

I-402 - REMOÇÃO DE ETINILESTRADIOL DE ÁGUA POR PROCESSOS DE CLARIFICAÇÃO E PRÉ-OXIDAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Fábio José Bianchetti ⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela UFMG. Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG. Pesquisador do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estações Sustentáveis de Tratamento de Esgoto – INCT ETEs Sustentáveis.

Valter Lúcio de Pádua ⁽²⁾

Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Professor Associado do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais – DESA/UFMG.

Sergio Francisco de Aquino ⁽³⁾

Doutorado em Engenharia Química pelo *Imperial College Of Science Technology And Medicine*, Inglaterra. Professor Titular do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto – DEQUI/UFOP.

Danusa Campos Teixeira dos Santos ⁽⁴⁾

Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Professora do Centro Universitário UNA e da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.

Diego Roberto Sousa Lima ⁽⁵⁾

Mestrado em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto. Doutorando da Universidade Federal de Ouro Preto.

Endereço⁽¹⁾: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais - Av. Pres. Antônio Carlos, 6.627 – Sala 4400, Pampulha, Belo Horizonte - MG – Brasil - CEP: 31.270-901 - Tel: +55 (31) 3409-1946 - e-mail: fabiobianchetti@gmail.com

RESUMO

No presente trabalho, foi avaliada a remoção do hormônio sintético 17α -etinilestradiol (soluções-estoque de etinilestradiol foram preparadas a partir do composto puro e pílulas anticoncepcionais, e, em seguida, devidamente diluídas para preparar soluções de trabalho contendo 1 ou 7 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente), para duas águas de estudo ($10,0 \pm 0,5$ uT e 100 ± 5 uT), simulando, em escala de bancada: a) a clarificação da água com as etapas de mistura rápida, coagulação com sulfato de alumínio ou cloreto férrico, floculação e sedimentação, e b) a etapa de pré-oxidação com hipoclorito de sódio. Um total de 152 amostras foi coletado a partir desses estudos e, para detecção e quantificação de 17α -etinilestradiol, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS).

A sedimentação, para ambos os coagulantes e independente da turbidez da água bruta, não apresentou potencial de remoção do 17α -etinilestradiol. Por outro lado, a pré-oxidação se mostrou uma ferramenta eficiente, alcançando, para condições operacionais usuais em estações de tratamento de água (concentrações de hipoclorito de sódio de 1 e 3 mg.L^{-1} e tempos de contato de 5, 30 e 60 min), eficiências de remoção do 17α -etinilestradiol que variaram de 40,9 a 99,2%. Para as condições estudadas, a turbidez da água não se apresentou como fator interveniente no tratamento de águas com 17α -etinilestradiol.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de água, Cloração, Clarificação, Etinilestradiol, Perturbador Endócrino.

INTRODUÇÃO

São diversos os nomes reportados na literatura para os compostos que, segundo Wang *et al* (2005), “constituem uma classe de substâncias definidas não por sua química natural, mas pelos seus efeitos biológicos”. Alguns destes nomes são: Perturbadores Endócrinos (PE), Disruptores Endócrinos (DE), Desreguladores Endócrinos, Interferentes Endócrinos (IE), Agentes Hormonalmente Ativos (AHAs). Pela natureza mais abrangente do termo, optou-se pela adoção neste trabalho da nomenclatura Agentes Hormonalmente Ativos.

Os AHAs representam um grupo de compostos químicos que atuam sobre os organismos humanos e de animais, simulando ou alterando a atividade hormonal. Eles perturbam o sistema endócrino simulando a ação

de hormônios naturais, inibindo-os ou alterando as funções regulares normais dos sistemas imunológico, nervoso e endócrino (CASTRO, 2002).

Neste contexto, a perturbação endócrina dá-se como uma interferência na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais dos organismos. Esta perturbação pode ser através de um estímulo falso de forma exagerada ou fora de tempo, e é conhecida como efeito agonista. Ou ainda, ela pode bloquear um receptor, reduzindo ou anulando os estímulos, sendo conhecida como efeito antagonista. Segundo Veras (2006), baixos teores exógenos podem representar perigo, pois são necessárias concentrações pequenas, da ordem de partes por bilhão (ppb) ou mesmo partes por trilhão (ppt), para estimular o sistema hormonal.

Uma das características dos AHAs reside no seu potencial de alterar o sistema reprodutor de organismos aquáticos. Muitos são os relatos sobre os diversos impactos em organismos vivos (animais aquáticos e marinhos, répteis, mamíferos e aves) expostos a esses compostos, seja pela contaminação do ecossistema no qual habitam, seja por meio da alimentação. Vários dos impactos relatados foram detectados concomitantemente com verificação de poluições ambientais, sejam constantes (por exemplo: despejos de esgotos) ou até eventos isolados (grandes derramamentos acidentais). Há ainda relatos de perturbações evidenciadas após a realização de experimentos “*in vivo*”. Acredita-se, ainda, na possibilidade dessas substâncias estarem relacionadas com doenças como cânceres de mama, testicular e de próstata, e redução da fertilidade masculina. A revisão da literatura sobre o tema mostra a realização de um esforço internacional com o objetivo de investigar os efeitos destes compostos sobre os organismos vivos, como a possível relação entre sua presença em águas de abastecimento e o desenvolvimento de doenças como cânceres de mama e de próstata, anormalidades no desenvolvimento, queda da imunidade, alterações sexuais, neurocomportamentais e de glândulas (BILA E DEZOTTI, 2003; CASTRO, 2002; *COMMITTEE ON HORMONALLY ACTIVE AGENTS IN THE ENVIRONMENT*, 1999; DAMSTRA *et al.*, 2002; EERTMANS *et al.*, 2003; GREENPEACE BRASIL, 2004; PALANZA *et al.*, 1999; RAIMUNDO, 2007; SNYDER *et al.*, 2003).

A origem dos agentes hormonalmente ativos pode ser natural (fitoestrógenos produzidos por plantas) ou sintética (compostos químicos presentes em produtos de limpeza, pesticidas, plásticos, aditivos alimentares, fármacos, cosméticos, tintas, ou ainda, subprodutos dos processos industriais). Sendo assim, os seres vivos podem ser expostos aos AHAs pela alimentação e consumo de água potável, pelo contato com ar e solo contaminados, ou pelo consumo ou manuseio de produtos industrializados.

Dentre os compostos com grande potencial de atuar como AHA está o 17 α -etinilestradiol, hormônio sintético utilizado em tratamentos de reposição hormonal e como constituinte das pílulas anticoncepcionais. Há vários relatos de sua detecção em mananciais e, apesar da baixa prevalência, possui alta estrogenicidade. Relatos da literatura associam a exposição ao etinilestradiol com alterações na biota aquática, como mortalidade e declínio da reprodução de peixes e indução da vitelogenina em peixes-machos (BILA E DEZOTTI, 2007). Acredita-se na possibilidade deste composto afetar a saúde dos homens.

Os efluentes domésticos apresentam presença destes compostos químicos provenientes das atividades antrópicas e, caso os tratamentos de esgoto sanitário sejam insuficientes para removê-los, ocorrerá um aporte destes AHAs nos corpos receptores. Se as águas deste corpo receptor forem captadas para abastecimento humano, a jusante do ponto de lançamento, novas pessoas estarão expostas aos seus efeitos, no caso das estações de tratamento de água (ETAs) também não apresentarem remoção eficiente para os AHAs. Ou ainda, se o efluente ou o lodo de uma estação de tratamento de esgotos for utilizado para irrigação ou piscicultura, novas fontes de exposição estarão configuradas. Os excrementos animais também representam um veículo desses compostos, aumentando o risco de contaminação do solo e dos recursos hídricos.

O monitoramento dos AHAs no meio ambiente e os seus possíveis efeitos deletérios têm atraído o interesse da comunidade científica pelo fato de que muitas dessas substâncias são frequentemente encontradas, em concentrações na faixa de ng.L⁻¹ a μ g.L⁻¹, em águas naturais que recebem efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs) ou o esgoto “*in natura*”. Snyder *et al.* (2003) alertam para o aumento, nas últimas décadas, da variedade e das concentrações dos agentes hormonalmente ativos nos corpos d’água para abastecimento humano que recebem despejos industriais ou efluentes de estações de tratamento de esgotos.

Assim, o abastecimento público poderá representar uma via adicional e significativa de exposição da população aos efeitos nocivos dessas substâncias, caso as tecnologias existentes para tratamento de água para

consumo humano não consistirem em uma barreira eficaz de remoção ou redução da concentração afluente, em especial o tratamento convencional ou de ciclo completo, solução amplamente empregada.

Como há poucos relatos sobre a eficiência do tratamento convencional na remoção dos AHAs, faz-se necessária a avaliação de suas potencialidades, seja do processo completo ou de suas etapas.

Isto posto, através desse trabalho, objetivou-se avaliar a eficiência de duas etapas componentes do tratamento de água, em escala de bancada, na remoção do 17α -etinilestradiol. As etapas de processos de tratamento de água escolhidas foram a pré-oxidação e a clarificação da água por coagulação, floculação e decantação. A pré-cloração foi realizada com cloro, por meio do NaOCl (hipoclorito de sódio) e a coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico. As técnicas de tratamento e produtos químicos utilizados foram escolhidas pelo seu baixo custo e larga aplicação em nosso país.

METODOLOGIA UTILIZADA

Águas de estudo

Neste trabalho foram estudadas: a remoção do etinilestradiol, em escala de bancada, por meio da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico, floculação e decantação, com definição do pH de coagulação e dosagem ótima em termos da menor turbidez remanescente; a influência da pré-oxidação com hipoclorito de sódio e do tempo de contato na remoção do etinilestradiol; e a influência da turbidez na remoção do etinilestradiol por pré-oxidação e sedimentação.

Todos os ensaios de bancada foram realizados com água destilada e, de acordo com a necessidade, utilizou-se bicarbonato de sódio (NaHCO_3 comercial), caulim micronizado (comercial) para conferir alcalinidade e turbidez, respectivamente. Tais águas brutas foram ajustadas para simular um período de chuva, no qual, a água apresenta uma alta turbidez (100 ± 5 uT) e alta cor aparente (380 ± 30 uH), denominada de Água Tipo II, e para simular um período de seca, com baixa turbidez ($10 \pm 0,5$ uT) e baixa cor aparente ($39 \pm 4,0$ uH), denominada de Água Tipo I; sendo que ambas possuíam uma alcalinidade de 35 ± 5 mg/L de CaCO_3 e um pH inicial de $7,5 \pm 0,4$.

Para a introdução do 17α -etinilestradiol (EE2), o mesmo foi dissolvido em água destilada e devido sua baixa polaridade foi adicionado metanol (Grau HPLC) na concentração que variou de 0,5 a 1,0% v/v. Como fonte de etinilestradiol foi utilizado, em um primeiro momento, um anticoncepcional (marca Neovlar), cuja concentração do EE2 é 50 $\mu\text{g/g}$. Todavia, para maior garantia da presença e controle da quantidade inicial de EE2, passou-se a utilizar o hormônio puro (padrão adquirido em laboratório farmacêutico).

As águas brutas utilizadas nos experimentos iniciais de pré-oxidação foram preparadas dissolvendo 2 pílulas com 0,05 mg de EE2 em um reservatório com 14 litros de água destilada, resultando em uma concentração inicial teórica igual à $7,143\mu\text{g.L}^{-1}$, porém a média da concentração inicial medida do EE2 foi de $4,868 \pm 0,084$ $\mu\text{g.L}^{-1}$. Com a melhoria dos procedimentos experimentais, a adição do EE2 nas águas brutas dos experimentos de clarificação e pré-oxidação foi controlada a partir da inserção do hormônio puro, para se atingir uma concentração inicial do microcontaminante na ordem de $1,0$ $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Ensaio de tratabilidade

Os experimentos de bancada foram realizados no equipamento *Jartest* e ao término desses ensaios, para cada amostra eram realizados monitoramentos de parâmetros básicos como cor aparente e turbidez remanescente (espectrofotometria), e também o pH de coagulação.

Nos primeiros ensaios foram determinados, para as águas de baixa (Tipo I) e alta turbidez (Tipo II), os respectivos diagramas de coagulação, os quais permitiram visualizar as melhores condições experimentais a serem aplicadas em novos ensaios visando a avaliar a eficiência de remoção do EE2 no tratamento de clarificação.

Nos ensaios de remoção do EE2 por processo de clarificação, o qual é constituído das etapas de coagulação, floculação e sedimentação, foi utilizado o sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14 \text{ a } 18) \text{H}_2\text{O}$] P.A. e o cloreto

férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P.A. como agente coagulante. Para tais coagulantes foram testadas dosagens de 5 a 40 mg/L, determinando assim a melhor condição experimental de remoção de turbidez. Para o ajuste dos valores de pH de coagulação utilizou-se soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), ambas 0,1 M, de acordo com as necessidades de cada ensaio. Nesses primeiros ensaios foram estabelecidas as melhores condições experimentais como sendo aquelas de menor turbidez remanescente.

O coagulante e os produtos químicos utilizados para o ajuste dos valores de pH de coagulação eram dosados durante a etapa de mistura rápida a um gradiente de velocidade de 800 s^{-1} , durante 30 segundos. Após este tempo de coagulação, dava-se o início da etapa de floculação, na qual o gradiente de velocidade era reduzido para 30 s^{-1} e assim mantido durante 25 minutos. Por fim, era cessada a agitação e para a simulação da sedimentação, deixava-se o jarro em repouso até completados os tempos de coletas das amostras de 7 e 14 minutos para coleta dos sólidos com velocidade de sedimentação (vs) de 1,0 e 0,5 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente.

Em outro experimento, visando a avaliar a efetividade do cloro em auxiliar e favorecer a remoção do EE2 no tratamento de água, foi realizada, em escala de bancada, uma simulação da etapa de pré-oxidação, nas melhores condições previamente estabelecidas. Para tanto, foi utilizada uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO_4 4 a 6%) P.A. como fonte de cloro e, para cessar seu efeito nas amostras coletadas, adicionou-se o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) P.A. Nesses ensaios foram utilizadas soluções de hipoclorito resultando em concentrações em duplicatas de $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $3,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloro e distintos tempos de contato como 5, 30, 60 minutos, 6, 12 e 24 horas, e concentrações em triplicatas de $3,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloro e distintos tempos de contato como 5, 30, 60 minutos, 4, 8 e 12 horas.

Para fins de comparação da efetividade do tratamento, em todos os experimentos foram utilizadas também amostras colocadas sob as mesmas condições experimentais, porém isentas do parâmetro em avaliação (cloro ou coagulante), as quais foram chamadas de “brancos”.

Análises cromatográficas

Após a realização dos experimentos de remoção do EE2 das distintas águas em estudo, foi necessário quantificar tal microcontaminante para balizar sobre a eficiência de remoção do mesmo pelo tratamento de clarificação e pela pré-oxidação. Todas as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) seguido de uma redução do valor de pH das mesmas para $3,0 \pm 0,2$ desejando aumentar a afinidade do EE2 pelo cartucho de extração.

Para realizar as extrações do EE2 foram utilizados cartuchos C18, composto por octadecil silano ligado quimicamente à sílica porosa. A etapa de dessorção do microcontaminante do cartucho foi realizada de acordo com Wang *et al.* (2005) e Moreira (2008), em *manifold* utilizando-se para tanto o acetato de etila ($2 \times 5 \text{ mL}$) como solvente. Já as quantificações do EE2 foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas – HLPC-MS da Shimadzu® seguindo metodologia desenvolvida e validada por Moreira *et al.* (2009).

Tratamento estatístico dos dados

Foi realizado um tratamento estatístico dos dados experimentais para verificação se havia diferença significativa entre as amostras que receberam tratamento e os brancos do mesmo experimento; e entre duas amostras tratadas de ensaios distintos (tratamento de clarificação e pré-oxidação), resultando na utilização de testes não-paramétricos. Para a aplicação dos testes estatísticos não paramétricos nos dados gerados, foi utilizado o software STATISTICA 6.1 (STATSOFT, INC., 2003).

Na comparação das amostras tratadas e seus respectivos brancos em um mesmo ensaio foi aplicado o teste T de Wilcoxon para amostras pareadas. Quanto à comparação de amostras tratadas em ensaios diferentes, foi aplicado o teste de Mann e Whitney (Mann-Whitney U Test). Na análise estatística dos dados para as amostras pareadas e independentes foi adotado um nível de significância (α) igual a 5%.

RESULTADOS OBTIDOS

Tratamento de Clarificação

Para a definição da dosagem do sulfato de alumínio (SA) as águas de estudo apresentaram similaridade no comportamento independentemente da turbidez inicial. As melhores eficiências de remoção de turbidez foram obtidas para valores de pH de coagulação na faixa de 7,00 a 8,25 e dosagem de SA de 20 a 25 mg.L⁻¹. Assim, o ponto de dosagem ótimo, para coagulação com sulfato de alumínio, correspondeu à dosagem de 22,5 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 7,6. Como ocorrido com o SA, para definição da dosagem do cloreto férrico (CF), suas regiões de coagulação apresentaram homogeneidade no comportamento. As melhores eficiências de remoção de turbidez foram obtidas para valores de pH de coagulação na mesma faixa (7,00 a 8,25) e com valor de dosagem do CF de 22,0 mg.L⁻¹. Assim, o melhor ponto de dosagem, para coagulação com o cloreto férrico, correspondeu à dosagem de 22,0 mg.L⁻¹ e pH de coagulação de 7,4.

Após a determinação da dosagem ótima para ambos os coagulantes com relação à remoção de turbidez, foram realizados novos ensaios de clarificação, nos quais foram testadas duas velocidades de sedimentação (0,5 cm.min⁻¹ e 1,0 cm.min⁻¹). Devido aos bons resultados de remoção de turbidez e cor aparente de ambas as velocidades de sedimentação, optou-se em utilizar apenas a velocidade de sedimentação de 1,0 cm.min⁻¹, pois mesmo sendo a maior velocidade atingiu elevadas eficiências.

Determinados os melhores cenários para a remoção de turbidez para ambos os coagulantes, foram realizados os ensaios com a adição do EE2 para avaliar sua remoção no tratamento de clarificação otimizado. Na Figura 1 são apresentadas as concentrações médias de EE2 nas águas brutas, bem como as concentrações remanescentes do EE2 detectadas em cada coleta, de cada experimento nos ensaios de clarificação. Na Figura 2 são apresentados valores médios da concentração remanescente do EE2 e de eficiência de remoção calculadas, tendo sido desconsiderados dos cálculos das médias os *outliers*.

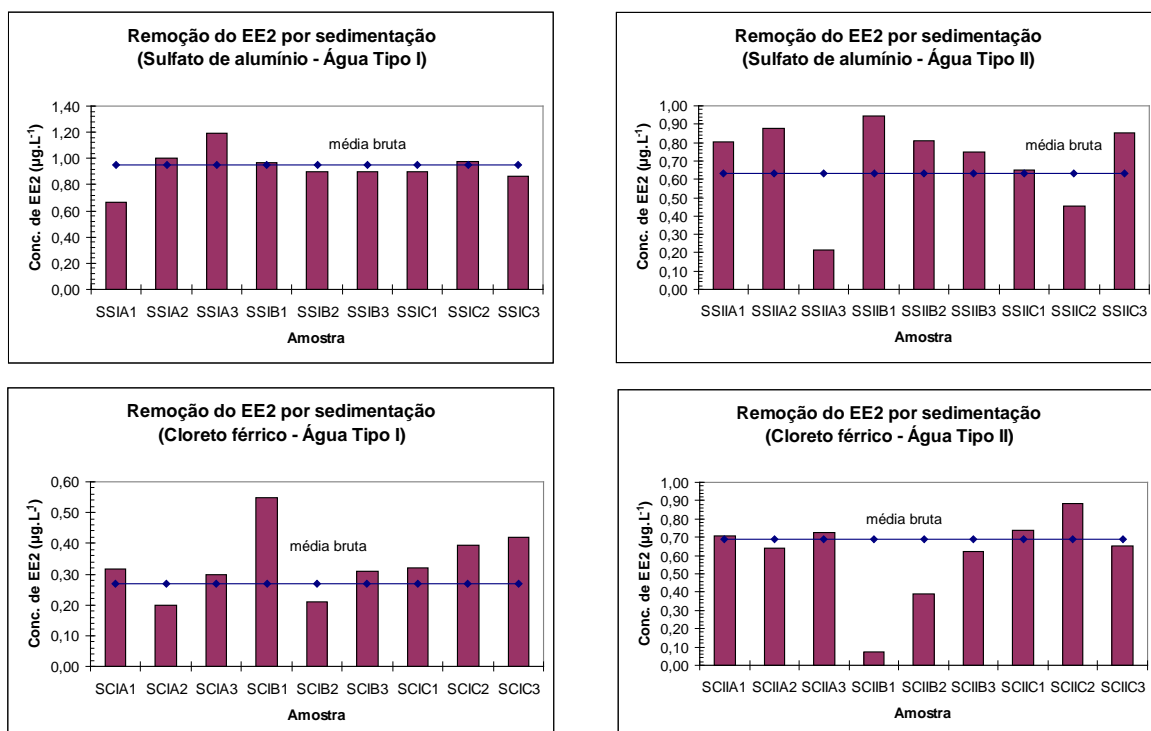


Figura 1: Concentração remanescente de EE2 (µg.L⁻¹) por amostra em relação à média da água bruta em cada experimento de sedimentação; Legenda: SS – Sedimentação com Sulfato de Alumínio, SC – Sedimentação com Cloreto Férrico, I – Água Tipo I, II – Água Tipo II, A – bruta, B – branco e C – coagulada / decantada, Amostras em triplicatas.

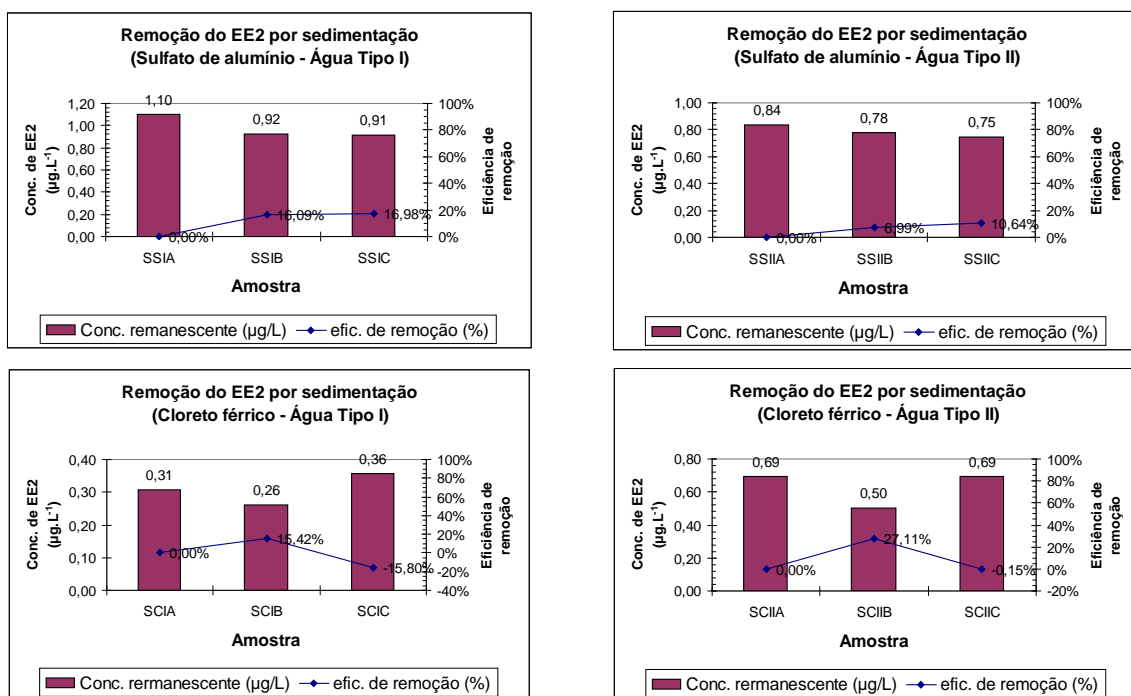


Figura 2: Médias das concentrações remanescentes e eficiências de remoção de EE2 ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) por amostra em relação à média da água bruta em cada experimento de sedimentação; Legenda: SS – Sedimentação com Sulfato de Alumínio, SC – Sedimentação com Cloreto Férrico, I – Água Tipo I, II – Água Tipo II, A – bruta, B – branco e C – coagulada / decantada.

Tratamento de pré-oxidação

Os primeiros ensaios de pré-oxidação (chamados de experimento-teste) foram realizados para a Água Tipo II, com EE2 obtido a partir do anticoncepcional da marca Neovlar e monitorados os valores do EE2 remanescente, após aplicação de cloro com concentração de $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e de $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para os tempos de contato de 5, 30 e 60 min e 6, 12 e 24 h, com amostras em duplicatas, conforme pode se observar na Figura 3.

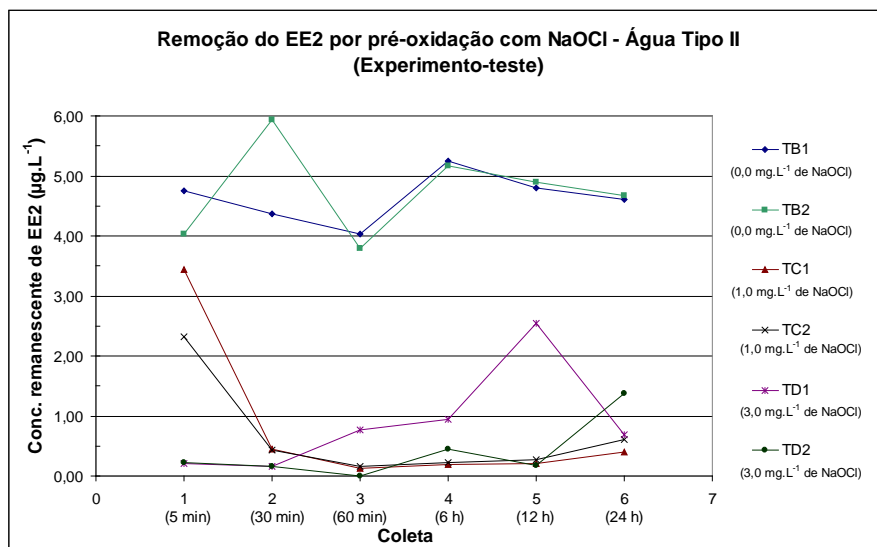


Figura 3: Concentração remanescente de EE2 ao longo do experimento-teste de pré-oxidação com hipoclorito de sódio, Água Tipo II: Concentração inicial do EE2 igual a $4,868 \pm 0,084\ (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$; Legenda: T – Experimento-teste, B – branco, C – $1,0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloro, D – $3,0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloro, Amostras em duplicatas.

A média das concentrações do EE2 nas águas brutas de estudos quantificadas no HPLC-MS foi $4,868 \pm 0,084$ ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

Com base nos resultados do experimento-teste de pré-oxidação, foram definidas importantes mudanças na pesquisa, como a substituição do anticoncepcional pelo composto puro como fonte do EE2, para maior garantia da incorporação do composto, e a realização dos ensaios em triplicatas ao invés de duplicatas para possibilitar melhor avaliação de resultados conflitantes.

Assim, ao longo dos ensaios seguintes de pré-oxidação foram monitorados os valores do EE2 remanescente, obtido a partir do composto puro, com concentração de cloro de 3 mg.L^{-1} , distintos tempos de contato (5, 30 e 60 min e 4, 8 e 12 h) e ensaios em triplicatas, conforme pode se observar na Figura 4.

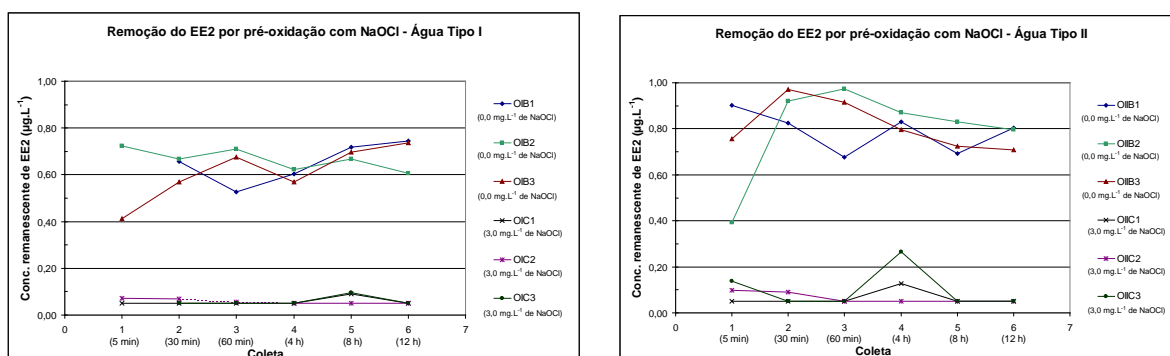


Figura 4: Concentração remanescente de EE2 ao longo do ensaio de pré-oxidação com hipoclorito de sódio: a) Água Tipo I Concentração inicial do EE2 igual a $0,599 \pm 0,030$ ($\mu\text{g.L}^{-1}$); e b) Água Tipo II Concentração inicial do EE2 igual a $0,786 \pm 0,104$ ($\mu\text{g.L}^{-1}$); Legenda: O – Pré-oxidação, I – Água Tipo I, II – Água Tipo II, B – branco e C – oxidada.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Tratamento de Clarificação

Em todos os experimentos, é possível perceber na Figura 1 que, de forma geral, os resultados situam-se próximos à concentração inicial, sendo interceptados pela linha que representa sua média, evidenciando a ausência de eficiência de remoção do EE2 pelo tratamento de clarificação. Tais resultados confirmam a necessidade de uma técnica complementar para a remoção do EE2.

Foram feitas comparações estatísticas entre as amostras “branco” e as amostras tratadas (tratamento de clarificação), aplicando o teste T de Wilcoxon, com um nível de significância (α) igual a 5%. Como todos os casos tiveram um valor de $p_{\text{valor}} < 0,05$, pode-se afirmar que, para o número de amostras coletados, não há diferença estatística da concentração do EE2, entre os brancos e as amostras tratadas. Evidenciando, mais uma vez, que o tratamento de clarificação não possui elevadas eficiências na remoção desse microcontaminante.

Desta maneira, a clarificação de águas de estudo tendo como coagulantes o sulfato de alumínio e o cloreto férrico não se mostrou eficaz no tratamento de águas contaminadas com etinilestradiol (Figura 2). Embora os experimentos com sulfato de alumínio (águas Tipo I e II) apresentem eficiência de remoção positiva, não há diferença entre as amostras B (brancos) e C (coaguladas), evidenciando a baixa eficiência do tratamento, com valores máximos de 17% (EE2 remanescente = $0,91 \mu\text{g.L}^{-1}$). Já para os experimentos com cloreto férrico, mesmo que não tenha havido semelhança entre os brancos e as amostras coaguladas, a qualidade da água nestes últimos não apresentou diferenças significativas em relação à da água bruta, com valor máximo de eficiência de remoção de 27% (EE2 remanescente = $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$), também evidenciando a reduzida eficiência de remoção do EE2.

Outra observação importante que reforça as evidências da baixa eficiência de remoção do EE2 nos experimentos de clarificação pode ser notada a partir da comparação do comportamento das amostras deste experimento (‘Brancos’ e ‘coaguladas’, Figura 1 e Figura 2) com os brancos dos ensaios de pré-oxidação

(Figura 3 e Figura 4). Nos ensaios de oxidação, as amostras que não receberam cloro tiveram seus valores de concentrações remanescentes de EE2 oscilantes em torno dos valores da água bruta, de forma similar, ao que ocorreu com todas as amostras do experimento de clarificação.

Uma das possíveis explicações para as baixas eficiências de remoção do EE2 alcançadas pode ser baseada na natureza hidrofílica das partículas de caulim, utilizadas para sintetizar a turbidez da água bruta. O caulim é composto por silicatos hidratados de alumínio, que são polares e, portanto, apresentam alta hidrofiliabilidade. Sendo o EE2 hidrofóbico, possui baixa afinidade com o caulim (turbidez) e, não sendo adsorvido por esse, não se sedimentaria com as partículas suspensas. Como os processos de coagulação, floculação e decantação removeram basicamente o material suspenso, não apresentaram eficiência em termos da remoção de EE2 dissolvido que tem baixa tendência de adsorção às partículas de caulim.

Tratamento de pré-oxidação

Observando a Figura 4 é possível perceber para as águas com baixa turbidez (Tipo I) uma pequena eficiência de remoção (< 6%) do EE2 nas triplicatas das amostras em branco - OIB1; OIB2 e OIB3 (ausência de cloro). Enquanto nas amostras com presença de cloro (OIC1, OIC2 e OIC3) é claramente demonstrada uma elevada remoção (93%) do EE2 com apenas 5 minutos de contato.

Para a Água Tipo II o comportamento é bem semelhante. Como pode ser observado na Figura 3, as amostras em duplicata submetidas à pré-oxidação no experimento-teste alcançaram elevadas eficiências de remoção do EE2 com 30 minutos de tempo de contato para a dosagem de 1,0 mg.L⁻¹ (90,9%) – TC1 e TC2 - e com 5 minutos de tempo de contato para a dosagem de 3,0 mg.L⁻¹ de cloro (95,7%) – TD1 e TD2. Para o segundo grupo de experimentos, como pode ser visto na Figura 4, com 3,0 mg.L⁻¹ – OIIC1, OIIC2 e OIIC3, a eficiência de remoção foi alta (93%), também, nos primeiros 5 minutos de contato, corroborando a eficiência do processo de oxidação com cloro.

Para comparar os resultados entre os brancos e as amostras tratadas por pré-oxidação de um mesmo ensaio, foi aplicado o teste estatístico T de Wilcoxon, no qual todos os valores de p_{valor} calculados foram inferiores a 0,05, reforçando a eficiência de redução da concentração do EE2 através da pré-oxidação com cloro. Já para realizar uma comparação entre as águas estudadas (I e II) foi efetuado um teste de Mann e Whitney, na qual, o valor do p_{valor} calculado, também foi inferior à 0,05, o que demonstra que existe diferença estatística na concentração do EE2 entre tais águas, dessa forma fica eliminada a possibilidade de avaliação da influência da turbidez na remoção do EE2.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Foi investigada a eficiência de remoção de etinilestradiol (EE2), em águas com baixa e elevada turbidez, dos tratamentos de clarificação, tendo como coagulantes o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, e de pré-oxidação a partir da aplicação de hipoclorito de sódio.

O processo de clarificação não se mostrou eficaz na remoção de EE2, que foi pobremente removido nos experimentos, independente da turbidez da água bruta ou do coagulante utilizado.

Por outro lado, a pré-oxidação com cloro, nas dosagens e tempos de contato utilizados usualmente nas ETA, apresentou um elevado potencial de contribuir na redução da concentração de EE2. Foram alcançadas eficiências de remoção de 93% do EE2 empregando 3 mg.L⁻¹ de cloro com 5 minutos de contato.

Complementarmente, foi possível observar que a turbidez da água bruta simulada com caulim não aparentou ser um fator significativo, na faixa de valores estudados, na remoção de EE2, uma vez que os resultados foram similares independentemente da turbidez inicial.

Todavia, não foi avaliada no presente trabalho a formação de subprodutos da oxidação do EE2, em especial de sua prevalência e estrogenicidade, recomendando-se estudos complementares. Outra recomendação é a verificação dos resultados deste estudo em escalas piloto e real, utilizando concentrações na água bruta similares às reportadas na literatura para amostras ambientais (ng.L⁻¹).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bila, D. M.; Dezotti, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, [S.l.], v. 26, n. 4, p. 523-530, [S.m.]. 2003.
2. BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, [S.l.], v.30, n.3, p.651-666, [S.m.], 2007.
3. CASTRO, C. M. B.; Perturbadores Endócrinos Ambientais: Uma Questão a Ser Discutida. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 7, n 1, p 4-5, Jan/Mar. 2002.
4. COMMITTEE ON HORMONALLY ACTIVE AGENTS IN THE ENVIRONMENT. *Hormonally Active Agents in the Environment*. Washington: National Academy Press, 1999. 452 p.
5. DAMSTRA, T.; BARLOW, S.; BERGMAN, A.; KAVLOCK, R.; KRAAK, G. V. *Exposure of Selected Potential EDCs in Humans and Wildlife*. In: DARMSTRA, T.; BARLOW, S.; BERGMAN, A.; KAVLOCK, R.; KRAAK, G. V. *Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disruptors*. [Geneva]: [S.e.], 2002. p. 89- 105. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/publications/new_issues/endocrine_disruptors/en/index.html>. Acesso em: 26 out. 2006.
6. EERTMANS, F.; DHOOGHE, W.; STUYVAERT, S.; COMHAIRE, F. Endocrine disruptors: effects on male fertility and screening tools for their assessment. *Toxicology in Vitro*, [S.l.], v.17, n.1, p.515-524, Mai. 2003.
7. GREENPEACE BRASIL. *Impactos na saúde humana de substâncias sintéticas*. Greenpeace Brasil, Campanha de Substâncias Tóxicas, fevereiro de 2004. Disponível em: <http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/pops_impactosauade.pdf>. Acesso em: 26 out. 2006.
8. MOREIRA, Davi Silva. *Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia/ espectrometria de massas para avaliação da ocorrência de perturbadores endócrinos em mananciais de abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte*. 2008. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental-Saneamento Ambiental) - Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.
9. MOREIRA, Davi Silva; AQUINO, S. F.; AFONSO, R. C. F.; Santos, E. P. P. C.; PÁDUA, Valter Lúcio de. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. *Environmental Technology*, v. 30, p. 1041-1049, 2009.
10. PALANZA, P.; MORELLINI, F.; PARMIGIANI, S.; VOM SAAL, F.S. Prenatal exposure to endocrine disrupting chemicals: effects on behavior and development, *Neuroscience and Biobehavioral Reviews*, [S.l.], v.23, n.1, p.1011-1027, [S.m.]. 1999.
11. RAIMUNDO, C. C. M. *Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*. 2007. 138 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
12. SNYDER, S.; BRETT, V.; PEARSON, R.; REXING, D. Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for Water Treatment. *American Water Works Association*, Boulder, [S.v.], [S.n.], p.1-16, [S.m.]. 2003.
13. STATSOFT, Inc., STATISTICA 6.1, Tulsa, USA, 2003.
14. VERAS, D. F. Remoção dos perturbadores endócrinos 17 β -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil - Avaliação em escala de bancada. 2006. 139f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Faculdade de Tecnologia Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
15. WANG, Y.; HU, W.; CAO, Z.; FU, X.; ZHU, T. Occurrence of endocrine-disrupting compounds in reclaimed water from Tianjin, China. *Anal Bioanal Chem*, [S.l.], v.383, [S.n.], p.857-863, [S.m.]. 2005.