

II-430 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE MICROCONTAMINANTES EM FILTROS LENTOS DE BAIXO CUSTO PARA O POLIMENTO DE EFLUENTES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Lucas Vassalle de Castro⁽¹⁾

Engenheiro ambiental. Doutorando em Engenharia Sanitária, Ambiental e Recursos Hídricos pela UFMG. Mestre em Engenharia Sanitária, Ambiental e Recursos Hídricos pela UFMG. Especialista em engenharia sanitária pela Universidade FUMEC, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Emanuel Manfred Freire Brandt⁽²⁾

Professor adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Mestre e Doutor em Engenharia Sanitária, Ambiental e Recursos Hídricos pela UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Alexandre Cristiano Vicente Campos⁽³⁾

Químico. Mestrando em Química pela Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

Robson José de Cássia Franco Afonso⁽⁴⁾

Professor Adjunto do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto. Doutor em Química pela *Royal Holloway College - University of London*, Londres, Inglaterra.

Cesar Rossas Mota Filho⁽⁵⁾

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. Doutor em Engenharia Civil e Ambiental pela *North Carolina State University*, EUA. Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela *University of Nevada*, EUA.

Endereço⁽¹⁾: Rua Cônego Rocha Franco, 235 - Gutierrez - Belo Horizonte - MG - CEP: 30441-045 - Brasil - Tel: (31) 99187-5731 - e-mail: lvassalle@hotmail.com

RESUMO

Este estudo avaliou a ocorrência de microcontaminantes - classificados como fármacos e/ou desreguladores endócrinos (DE) - no efluente final de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (ETE) (lodos ativados convencional) e o decaimento desses fármacos e DE em sistemas de polimento baseados em filtração/adsorção, alternativamente às tecnologias de tratamento avançadas comumente propostas para o abatimento de microcontaminantes. As unidades que compuseram o sistema de polimento proposto foram quatro colunas de areia misturada a proporção de 90%:10% em volume com materiais adsorventes, sendo: coluna 1 - composta apenas por areia, coluna 2 - composta por areia e vermiculita, coluna 3 - composta por areia e carvão vegetal não ativado e coluna 4 - composta por areia e carvão vegetal ativado. Essas unidades foram operadas com taxa de aplicação hidráulica de 16 m³/m².dia. Os compostos alvo dessa pesquisa foram: Estrona (E1); 17β-estradiol (E2); 17α-etinilestradiol (EE2); Bisfenol A (BPA); Diclofenaco (DCF) e Paracetamol (PCT). As amostras do efluente tratado pela ETE e pela unidade de polimento foram submetidas à extração em fase sólida (SPE) e analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) utilizando o equipamento GCMS-QP2010 plus, (Shimadzu®). Foi constatada a presença de todos os microcontaminantes alvo desse estudo no efluente tratado pela ETE. Em relação às colunas de polimento, observou-se uma elevada eficiência de remoção dos estrogênios, independentemente do meio filtrante testado. Para os demais microcontaminantes, os meios filtrantes utilizados foram parcialmente eficientes e também não se diferenciaram em relação ao nível de remoção dos fármacos e DE. Nenhuma coluna se destacou em relação ao desempenho de remoção dessas substâncias do efluente tratado pela ETE.

PALAVRAS-CHAVE: Desreguladores Endócrinos, Fármacos, Microcontaminantes e Sistema de polimento, Tratamento Terciário.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, ocorreu um importante acréscimo na concentração de microcontaminantes no meio ambiente, principalmente devido ao aumento do consumo e descarte indiscriminado de alguns produtos, tais como fármacos, agentes de limpeza, produtos de higiene pessoal e pesticidas. Os microcontaminantes estão presentes em efluentes domésticos e industriais, águas superficiais e subterrâneas, em sedimentos e até mesmo em água potável (CHANG *et al.*, 2011; GABET-GIRAUD *et al.*, 2010; BITTENCOURT *et al.* 2016; MOREIRA *et al.* 2011). Esses compostos possuem inúmeras vias de entrada no ambiente, sendo uma das principais os lançamentos dos efluentes sanitários, mesmo que tratados em nível secundário (LUNDSTROM *et al.*, 2010; GABET-GIRAUD *et al.*, 2010 ; NAKADA *et al.*, 2006; TAN *et al.*, 2007). Uma das maiores preocupações relacionadas a essas substâncias é a sua toxicidade, podendo produzir efeitos adversos em organismos expostos a concentrações extremamente baixas (LUO *et al.*, 2014). A ocorrência de microcontaminantes nos ambientes aquáticos tem sido frequentemente associada ao aumento de incidência de câncer, desregulação endócrina e a resistência de microrganismos aos antibióticos (PRUDEN *et al.*, 2006; WHO, 2013).

Em relação à degradação dos microcontaminantes, de acordo com Cirja *et al.* (2008), os principais mecanismos de remoção ocorrem por meio de volatilização, fotodegradação, degradação biológica e sorção (adsorção ou absorção). Dentro das ETE em operação no Brasil, inúmeras unidades utilizam destes mecanismos para promover o tratamento do esgoto bruto. Sendo assim, uma pequena parte dos microcontaminantes é removida por acaso nessas unidades (LUO *et al.*, 2014). Dentre os mecanismos supracitados, a sorção e a biodegradação têm grande destaque no tratamento dos microcontaminantes. Contudo, as vias de remoção não seguem uma regra geral. Isto ocorre, pois os mecanismos responsáveis pela degradação desse tipo de composto dependem das propriedades físico-químicas dos contaminantes, da origem e composição das águas residuárias, dos parâmetros operacionais da ETE (como tempo de detenção hidráulica e idade do lodo) e das características dos efluentes como, temperatura e pH (CIRJA *et al.*, 2008; LIU, Z.-H. *et al.*, 2015).

São inúmeras as unidade específicas para o tratamento dos microcontaminantes no efluente sanitário. Entretanto, nem todas são eficientes e viáveis. Como principais unidades de remoção dos microcontaminantes, tem-se os filtros com carvão ativado, os processos oxidativos avançados (POA), os biorreatores de membranas e filtros que proporcionem o crescimento de um biofilme aderido ao meio suporte (bioativos). Observa-se que tratamentos como os POA, filtros com carvão ativado e biorreatores de membranas são, na maioria das vezes, extremamente eficientes na remoção dos microcontaminantes. Contudo, unidades que utilizam desse tipo de tecnologia são onerosas e de complexa operação (BRANDT, 2012), o que as tornam de difícil implantação, principalmente nas ETEs do Brasil. As unidades que possuem leito bioativo proporcionam remoção biológica satisfatória dos microcontaminantes a um baixo custo de implantação, além de possuírem fácil operação (PAREDES *et al.*, 2016). Já os filtros de adsorção, proporcionam elevada remoção dos microcontaminantes, porém a um custo de implantação e operação bem maior (LUO *et al.*, 2014).

Com relação à legislação mundial atual, pode-se afirmar que não existem diretrizes ou normas que regulamentem a ocorrência em mananciais para a maioria dos microcontaminantes (LUO *et al.*, 2014). Alguns países possuem regulamentação para uma pequena parcela desses compostos. Como exemplo o Canadá, que por meio do *Canadian Environmental Protection Act, 1999*, reconheceu como tóxicas as substâncias nonilfenol e etoxilatos de nonilfenol dentre outras. Outro exemplo é a União Européia, que na Directiva 2008 / 105 / CE e suas atualizações adotou normas de qualidade ambiental a serem seguidas em relação a compostos como nonilfenol, bisfenol A e diuron. O Reino Unido já assinalou a regulamentação de limites de emissão para microcontaminantes como o diclofenaco, E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol). No Brasil, a legislação em vigor aplicável às águas de consumo humano e superficiais não versa a respeito de valores guia quando se refere aos fármacos e desreguladores endócrinos.

O presente trabalho propôs o estudo da degradação dos microcontaminantes por meio de uma unidade de polimento de efluentes domésticos projetada para a conjugação dos mecanismos de adsorção e remoção biológica, utilizando leitos bioativos e meios adsorventes de baixo custo. A hipótese em questão foi baseada na premissa de que um material suporte que proporcione o crescimento aderido de um biofilme rico em microrganismos e ao mesmo tempo proporcione a sorção dos microcontaminantes pode aumentar a biodisponibilidade dos microcontaminantes no biofilme e, conseqüentemente, a taxa de biodegradação desses compostos (PAREDES *et al.*, 2016).

OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de microcontaminantes em filtros de polimento de baixo custo, desenvolvidos para operar como tratamento terciário em ETE. Foi objetivo também verificar os níveis de ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos no efluente de uma ETE operada em escala real com sistema de lodos ativados convencional.

METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida em uma ETE projetada para tratar em final de plano uma vazão de 4,5 m³/s, o que equivale a uma população de 1,6 milhões de habitantes. A tecnologia utilizada por esta estação de tratamento é a de lodos ativados convencional.

Utilizou-se do efluente tratado por essa ETE para avaliar a ocorrência dos microcontaminantes alvo e o nível de remoção dos mesmos em colunas de acrílico projetadas para essa finalidade. Sendo assim, montou-se um aparato experimental, no final do fluxograma da referida ETE, desviando uma pequena parte da vazão do efluente tratado para alimentar as colunas. O desenho esquemático do aparato experimental está apresentado na Figura 1. O sistema foi composto por uma bomba de efluente tratado em nível secundário, um pré-filtro de plástico, um reservatório de PVC de 1.000 litros, uma bomba peristáltica com saídas múltiplas e quatro colunas de acrílico, como pode ser visto nas Figuras 2, 3 e 4.

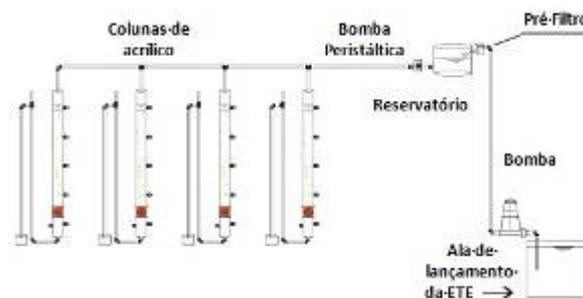


Figura 1: Desenho esquemático do aparato experimental.

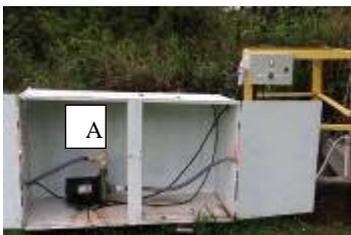


Figura 2: (A) Bomba de efluente tratado em nível secundário

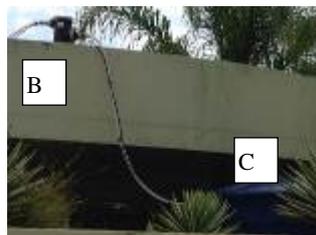


Figura 3: (B) Pré-Filtro e (C) Reservatório

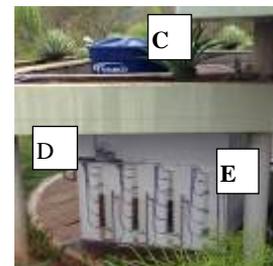


Figura 4: (C) Reservatório, (D) bomba peristáltica e (E) colunas

Cada uma das colunas foi preenchida com um meio filtrante diferente, sendo que a altura destes era a mesma para todas as colunas (30cm). Além disso, todos os meios filtrantes foram colocados sobre um meio suporte formado por brita nº1 e nº2, com 20 cm de altura. A primeira coluna foi preenchida apenas com areia, na segunda o preenchimento foi feito com uma mistura de areia com vermiculita na proporção 9:1 em volume ocupado do material. A mesma proporção foi utilizada para a terceira e quarta colunas, que tiveram como enchimento areia misturada com carvão vegetal e areia misturada com carvão ativado granular. A forma de empacotamento das colunas foi adaptada da literatura (ALVES 2008), que apresenta a mistura de materiais à areia como uma maneira de ganho na capacidade de remoção de alguns contaminantes.

O sistema funcionou continuamente com taxa de filtração de 16 m³/m².dia, o que corresponde a uma vazão de 0,07 L/min, durante aproximadamente 2 meses. A referida taxa de filtração foi escolhida para simular situação semelhante aos filtros lentos, propícios para o desenvolvimento de um biofilme ativo e para a sorção dos microcontaminantes no leito filtrante. É importante observar que, para o crescimento e estabilização do

biofilme dentro das colunas, o sistema foi operado durante 15 dias ininterruptamente, antes de iniciar as amostragens. Foram estabelecidos procedimentos operacionais repetidos duas vezes por semana, a fim de melhorar a eficiência de tratamento e aumentar a vida útil do meio filtrante. Sendo assim, estabeleceu-se que em todo período experimental, fosse dada descarga no fundo da caixa de 1.000 litros e feita a limpeza do pré-filtro instalado. Dessa forma foi possível minimizar o aporte de sólidos responsáveis por colmatar o meio filtrante.

Com relação à amostragem do sistema, as coletas do efluente tratado pela ETE (afluente das colunas) e do efluente tratado pelas colunas, foram realizadas três vezes por semana, totalizando 11 eventos de coleta. Foram coletados 800 mL por amostra em vidro âmbar.

Para caracterização do esgoto afluente e efluente à unidade de polimento proposta nesse trabalho, bem como contribuir para um melhor entendimento e interpretação dos resultados obtidos na remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos no sistema de polimento, foram monitorados os seguintes parâmetros físico-químicos: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, demanda química de oxigênio (DQO), Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Dissolvidos (SST e SD). Parte dessas análises foi realizada em campo e outra parte no laboratório de análises físico-químicas do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG (DESA/UFMG), em conformidade com o *Standard Methods* (APHA, 2005).

Para as análises de microcontaminantes, foi retirada uma alíquota de cerca de 300 mL, dos 800 ml coletados. Essa parte foi filtrada em filtro de 0,7 µm de fibra de vidro, para posterior procedimento de extração dos compostos de interesse. Para a extração dos fármacos e DE, utilizou-se de metodologia para extração em fase sólida adaptada do Método 1694 da USEPA (2007). A metodologia utilizada possibilita o isolamento e a concentração dos analitos de interesse, bem como promove a separação de compostos que possam interferir na análise. Dentre os interferentes, podem-se citar os alquilbenzenos sulfonados de cadeia linear (LAS) e os ácidos sulfonocarboxílicos, presentes em altas concentrações no efluente doméstico (QUEIROZ, 2011).

A extração em fase sólida envolve basicamente quatro etapas: (1) condicionamento do cartucho com o uso de solvente adequado para disponibilizar os sítios ativos e para ajustar as forças dos solventes de eluição com o solvente da amostra; (2) extração dos analitos da amostra com a passagem através de cartucho específico; (3) lavagem do cartucho para eliminar interferentes (4) eluição dos analitos de interesse pela passagem de solvente específico através do cartucho para análise. Para realizar a limpeza das amostras, eliminando compostos interferentes e concentrar os compostos alvo dessa pesquisa, utilizou-se de dois cartuchos específicos, o Strata SAX® (500 mg) e o Strata X® (500 mg), ambos da marca Phenomenex.

Para iniciar o processo de extração em fase sólida, o efluente já filtrado teve o pH ajustado para $2,0 \pm 0,5$ com HCl e foram acrescentados de 50 mg de EDTA, esse processo teve como finalidade acidificar as amostra e quelar metais pesados que poderiam interferir nas análises. Após a correção do pH e a adição do EDTA, colocou-se a amostra em repouso por duas horas. A extração dos microcontaminantes foi realizada em paralelo para cada cartucho específico, sendo utilizados 100 ml de cada amostra por cartucho. Os cartuchos utilizados foram previamente condicionados com 10 mL de metanol, 10 mL de água ultra pura e 6 mL de água ultra pura acidificada com HCl (pH 2,0) nesta ordem. A extração seguiu metodologia adaptada de SANSON *et.al.* (2014). Essa metodologia nos proporcionou realizar extrações de grandes volumes de amostra, através de aparato com positiva de nitrogênio. A Figura 5 mostra o aparato que foi montado no laboratório de análises físico-químicas do DESA/UFMG para realizar o processo de extração. A vazão utilizada para as extrações foi de aproximadamente 5 mL/min.



Figura 5: Montagem do aparato para extração das amostras

Para a recuperação dos compostos de interesse, os cartuchos Strata SAX foram eluídos com 10 mL de acetato de etila e, os cartuchos Strata X, previamente limpos com 10 mL de água ultra pura e eluídos com 10 mL de metanol e 6 mL de uma mistura metanol e acetona (1:1). Os extratos foram juntados e evaporados com fluxo de nitrogênio gasoso até atingirem volume de 1 mL. Esse volume foi transferido para vials.

O conteúdo dentro do vial foi totalmente seco com nitrogênio gasoso para posterior análise em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. É importante salientar que para a realização das análises feitas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, foi necessária, antes da inserção da fase orgânica seca no equipamento, a etapa de derivatização, que é a conversão das moléculas polares ou não voláteis da amostra em suas formas voláteis (XU *et al.*, 2010) através da adição de BSTFA (trifluoroacetamida)+1% TCMS (trimetilclorosilano).

Esse procedimento se fez necessário para tornar os analitos de interesse, passíveis de análise em GC. Os extratos orgânicos obtidos na fase de extração foram analisados no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (DEQUI/UFOP). O cromatógrafo utilizado para esse tipo de análise foi o QP2010S-Plus da marca Shimadzu®.

A Tabela 1 mostra as substâncias alvo desse trabalho, assim como os limites de detecção e quantificação e o índice de recuperação dos analitos para a metodologia de extração empregada.

Tabela 1: Microcontaminantes analisados de acordo com a classe e forma de análise.

Composto	Classe	R ²	LDM (ng/L)*	LQM (ng/L)*	Índice de recuperação (%)
Estrona	Hormônio natural	0,9903	2,66	8,88	34,3
17β-estradiol	Hormônio natural	0,9977	3,68	12,28	36,4
17α-etiniestradiol	Hormônio sintético	0,9968	6,06	20,19	32,5
Bisfenol A	Monômero usado na produção de diversos polímeros	0,9957	3,05	10,17	91,0
Diclofenaco	Anti-inflamatório	0,9576	3,58	11,94	60,0
Paracetamol	Analgésico	0,9917	1,03	3,44	60,7

* LDM= limite de detecção do método; LQM = limite de quantificação do método. LDM e LQM foram calculados pelo método da relação sinal/ruído (S/R = 3 para o LD e S/R = 10 para LQ) considerando um fator de concentração de 250, índice de recuperação.

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

As principais características físico-químicas do efluente tratado da ETE analisada (afluente dos filtros de polimento) e da unidade de polimento proposta estão apresentadas na Tabela 2. Adicionalmente, observa-se o total de chuvas acumuladas (24 h) na cidade onde o aparato experimental foi construído, durante o período de coleta das amostras (5 de novembro a 6 de dezembro de 2016).

Os dados da Tabela 2 mostram que o efluente tratado da ETE analisada apresentou características físico-químicas dentro dos padrões típicos esperados para esse tipo de matriz. Além disso, observa-se que a cidade esteve em período com chuvas intermitentes durante a campanha de coleta das amostras para as análises dos microcontaminantes. Esses resultados mostram uma possível diluição do esgoto com as águas das chuvas e ajudam a explicar as características físico-químicas do efluente tratado, verificadas durante o período de amostragem. É importante observar que os dados de chuva foram aferidos para todo o período de operação das fases (45 dias), o que explica maior espaço amostral.

Tabela 2: Características físico-químicas do efluente tratado pela ETE analisada, pela unidade de polimento e chuva acumulada no período de amostragem.

Dados físico-químicos analisados em laboratório						
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)						
Ponto de Coleta	N	Média ± DP	Mediana ^a	Mín.	Máx.	Média de remoção (%)
Afluente	11	18,8 ±12,67	14	5,5	36	-
Coluna 1	11	9,8 ±6,03	8	3	18,9	45,6
Coluna 2	11	9,2 ±6,48	6	2,5	19	52,6
Coluna 3	11	9,0 ±5,58	6,5	3	17,25	47,7
Coluna 4	11	8,5 ±7,57	5	2	20,9	60,5
Sólidos Dissolvidos (mg/L)						
Afluente	11	416,54± 117,20	420	246	578	-
Coluna 1	11	207 ± 55,81	192	132	340	48,3
Coluna 2	11	206,6 ± 68,80	200	118	318	49,2
Coluna 3	11	293,6 ± 73,16	300	203	411	27,8
Coluna 4	11	269,2 ± 81,05	254	167	412	34,4
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mgO ₂ /L)						
Afluente	11	61,82 ±10,29	62	44	81	-
Coluna 1	11	41,00 ±7,56	40	31	57	33,7
Coluna 2	11	24,18 ±5,76	24	17	38	61,0
Coluna 3	11	25,09 ±3,38	26	20	31	58,8
Coluna 4	11	36,64 ±5,50	36	27	45	40,2
Dados físico-químicos analisados <i>in loco</i>						
pH						
Ponto de Coleta	N	Média ± DP	Mediana	Mínimo	Máximo	
Afluente	11	7,5 ±0,31	7,6	7	8	
Coluna 1	11	7,4 ±0,29	7,6	7	7,7	
Coluna 2	11	7,4 ±0,32	7,6	7	7,7	
Coluna 3	11	7,5 ±0,33	7,5	7	7,9	
Coluna 4	11	7,4 ±0,36	7,5	7	7,9	
Oxigênio Dissolvido (mg/L)						
Afluente	11	2,07 ±0,59	2,02	1,44	3,62	
Coluna 1	11	2,32 ±0,87	1,80	1,15	3,98	
Coluna 2	11	1,84 ±0,68	1,52	1,12	2,90	
Coluna 3	11	2,08 ±0,93	1,93	1,07	3,99	
Coluna 4	11	2,29 ±0,56	2,18	1,12	3,19	
Temperatura (°C)						
Afluente	11	24,49 ±1,85	25,00	21,20	27,50	
Coluna 1	11	23,22 ±1,64	23,70	20,10	25,20	
Coluna 2	11	23,31 ±1,59	23,80	20,20	25,20	
Coluna 3	11	23,11 ±1,55	23,60	20,10	24,70	
Coluna 4	11	23,18 ±1,58	23,70	20,10	24,70	
Chuva acumulada (24h) mm*						
	N	Média ± DP	Mediana	Mínimo	Máximo	
	45	9,31 ±14,74	2,00	0,00	63,00	

* Dados fornecidos pelo INMET

Observa-se que, para a coluna 1, foi constatada uma média de remoção de 46% dos sólidos suspensos (SS), a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 53% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 48% e 61% respectivamente. Com relação ao nível de remoção dos sólidos suspensos as unidades propostas se mostraram homogêneas, não havendo discrepância aparente nos valores médios de remoção de sólidos entre elas. Entretanto, a aplicação do teste estatístico não-paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas, indicando que há diferença em remover os sólidos suspensos nos meios filtrantes testados nas condições de operação impostas. A análise dos SS é importante, pois pode explicar uma parte da remoção dos fármacos e DE. Os sólidos suspensos estão relacionados ao fenômeno da absorção. Nessa situação os grupos alifáticos e aromáticos dos poluentes presentes na fase líquida interagem com a membrana celular lipofílica dos microrganismos presentes nos sólidos suspensos, podendo ser removidos juntos com esses sólidos (SUÁREZ *et al.*, 2008).

Para os sólidos dissolvidos (SD), observou-se que a coluna 1 obteve uma média de remoção de 48% de remoção, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 49% enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 28% e 34% respectivamente. É importante observar que com o passar do tempo de operação as colunas foram perdendo a capacidade de remoção dos sólidos dissolvidos. Com relação ao nível de remoção dos sólidos dissolvidos as unidades propostas não se mostraram homogêneas, havendo discrepância nos valores médios de remoção de sólidos entre a coluna três e as demais. Contudo, a aplicação do teste estatístico não-paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas 1- 3 e 4 e 2 – 3 e 4, indicando que há diferença em remover os SD nos meios filtrantes testados nas condições de operação impostas. No que tange a degradação de fármacos e DE, os sólidos dissolvidos estão relacionados ao fenômeno da adsorção e biodegradação, não sendo possível diferenciar qual a parcela de atuação de cada mecanismo. (PAREDES *et al.*, 2016; BRANDT *et al.*, 2013).

Com relação à DQO, para a coluna 1 foi observada uma média de remoção de 34%, a coluna 2 apresentou uma média de remoção de 61%, enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram médias de 59% e 40%, respectivamente. Observa-se que, durante o período de operação, as colunas foram perdendo a capacidade de remoção da DQO. Isso ocorre devido à diminuição da capacidade adsorptiva e de filtração das unidades. Para verificar a diferença entre as colunas para remoção da DQO, foi aplicado o teste estatístico não-paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas. Esse teste apontou diferenças estatísticas significativas entre todas as colunas, excetuando as colunas 2 e 3, indicando que só não há diferença em remover DQO nas condições operadas para os meios com mistura de areia e vermiculita e areia e carvão vegetal não ativado. Para essa pesquisa, a análise da DQO foi importante, pois muitos fármacos e DE possuem grupos funcionais que podem interagir com grupos específicos da matéria orgânica sendo adsorvidos pelos mesmos e ficando biodisponíveis para biodegradação (BRANDT *et al.*, 2013). Além disso, com a análise da DQO, foi possível avaliar quesitos operacionais como colmatação e capacidade de tratamento dos filtros de polimento em relação à matéria orgânica.

A análise de parâmetro físico-químicos como oxigênio dissolvido (OD), pH e temperatura são de grande importância para verificar as condições em que as colunas de polimento estão operando além de estarem diretamente relacionados à taxa de degradação dos fármacos e desreguladores endócrinos no efluentes domésticos. A maior parte das experiências de biodegradação descritas na literatura foram realizadas principalmente em condições em que havia valores consideráveis de OD na matriz avaliada (condições aeróbicas). Sabe-se que alguns microrganismos oxidantes tais como os nitrificantes, possuem crescimento favorecido em ambientes nessas condições. Esses organismos têm o potencial de degradar alguns fármacos e desreguladores endócrinos. Sendo assim, quando a condição do efluente é favorável para o crescimento desse tipo de microorganismo, há uma maior probabilidade de degradação de microcontaminantes nessa matriz ambiental (GRANDCLÉMENT *et al.*, 2017).

O pH do efluente pode influenciar tanto na solubilidade dos microcontaminantes presentes na amostra como na atividade microbiana que ocorre na matriz. Especificamente, alterações no pH podem inativar algumas enzimas microbianas que são essenciais para a biodegradação de moléculas complexas, desnaturando proteínas dentro das células microbiana e conseqüentemente limitando a atividade desses microrganismos (GRANDCLÉMENT *et al.*, 2017).

As variações de temperatura em uma determinada matriz ambiental podem afetar a atividade microbiana, desnaturando ou ativando enzimas envolvidas nos processos de degradação de alguns microcontaminantes.

Além disso, a temperatura tem influência direta na solubilidade de moléculas complexas e em outras propriedades físico-químicas que envolvem os microcontaminantes. O aumento da temperatura do efluente pode diminuir a concentração de OD inibindo e estimulando o desenvolvimento de microorganismos específicos que podem estar envolvidos no processo de degradação de certos microcontaminantes (GRANDCLÉMENT *et al.*, 2017). Contudo, existem estudos que mostram que a remoção de microcontaminantes independe da variação da temperatura (SUÁREZ *et al.*, 2010).

Observa-se que, durante os eventos de amostragem, foram detectados pontos em que o oxigênio dissolvido (OD) das colunas foi maior que o do afluente. De acordo com Piveli (2005), o acréscimo de OD em matrizes ricas em matéria orgânica pode ser justificado pela presença de algas ou microalgas fotossintetizantes no sistema, o que foi constatado durante a operação do sistema de polimento, podendo ser uma justificativa para o acréscimo do OD no sistema proposto. Outra justificativa é a diminuição da temperatura do afluente em relação às colunas que também pode provocar o aumento do OD no efluente (FIORUCCI *et al.*, 2005).

Para se testar a hipótese de alteração do OD entre o afluente e o efluente das unidades de polimento, foi utilizado o teste estatístico não-paramétrico *U de Mann-Whitney* ($\alpha=5$) para amostras independentes. Nesse caso, fez-se a comparação dos dados de concentração de OD nos afluentes e efluentes das colunas de polimento, dois a dois. O resultado desse teste não apontou nenhuma diferença estatística considerável entre o afluente e o efluente das colunas, não podendo assim ser imputada a variação da degradabilidade dos microcontaminantes entre as colunas pela variação do OD para esse experimento.

Em relação à análise de pH, não ocorreram variações consideráveis entre o afluente e os efluentes das colunas. O teste estatístico de *U de Mann-Whitney* confirmou que não houve diferença estatística considerável entre o efluente e afluente das colunas na variação do pH durante a operação da unidade. Dessa forma, é possível refutar a influência da variação do pH em caso de diferença entre o nível de remoção de fármacos e DE das colunas de polimento propostas nesse trabalho.

Assim como ocorrido com o pH a temperatura não apresentou diferenças estatísticas consideráveis quando aplicado o teste de *U de Mann-Whitney*, refutando também a influência da variação da temperatura em caso de diferença entre o nível de remoção de fármacos e DE para as colunas de polimento propostas nesse trabalho.

Para os microcontaminantes investigados nesta pesquisa, a Tabela 3 apresenta a sua ocorrência no efluente tratado da ETE analisada em termos de concentração em ng/L.

Tabela 3 Concentrações (ng/L) médias, medianas, mínimas e máximas dos compostos investigados no efluente tratado da ETE analisada.

Composto	N	Frequência de detecção (%)	Média ± DP	Mediana	Mín.	Máx.
Estrona	20	30	<LQM	<LDM	<LDM	25,97
17 β -estradiol	20	25	<LQM	<LDM	<LDM	18,34
17 α -etinilestradiol	20	35	<LQM	<LDM	<LDM	68,45
Bisfenol A	20	75	11,91 ± 4,56	10,79	<LQM	23,54
Diclofenaco	20	85	16,43 ± 4,20	16,12	<LQM	28,96
Paracetamol	20	55	5,05 ± 5,47	3,49	<LQM	27,98

LDM= limite de detecção do método; LQM = limite de quantificação do método.

Para os hormônios E1, E2 e EE2, Nie *et al.*, (2012) encontraram valores médios de 0,3 ng/L, abaixo de 0,8 ng/L e abaixo de 4,0 ng/L, respectivamente, em efluentes domésticos provenientes de ETEs com tanques aerados na China. Esses valores foram semelhantes aos estimados nessa pesquisa. A baixa concentração desses hormônios no efluente tratado das ETEs pode ter ocorrido devido à degradação parcial desses estrogênios ao longo do tratamento (CAJTHAML *et al.*, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2010). Para o composto Bisfenol A, os

valores médios reportados por Nie *et al.*, (2012) foram de 3,7 ng/L, inferiores aos encontrados nesse trabalho de 11,91 ng/L. No norte da Grécia pesquisadores reportaram para essa mesma substância, em efluente de ETE com tecnologia de lodos ativados convencional, valores de 22 ng/L, se assemelhando em ordem de grandeza ao encontrado por essa pesquisa (POTHITOU; VOUTSA, 2008). Para estudo desenvolvido em ETEs na Coreia, Behera *et al.*, (2011) investigaram 20 microcontaminantes, sendo que os resultados mostraram concentrações semelhantes às encontradas nesta pesquisa para o diclofenaco, com valores máximos de 25ng/L.

Para o composto paracetamol, Ghiselli (2006) encontrou concentrações em efluentes domésticos tratados por lodos ativados no Brasil na ordem de 5,89 µg/L, o que é muito maior do que a encontrada para essa pesquisa, que foi de 5,05 ng/L. O principal fator para tal discrepância pode ser a diluição do efluente tratado pela ETE analisada durante as campanhas de coleta. Quando verificada a literatura internacional o mesmo ocorre. Kasprzyk-Hordern; *et al.*, (2009) encontraram concentrações entre 80 e 1575 ng/L de paracetamol em ETE com tecnologia semelhante à amostrada nessa pesquisa. Esses resultados corroboram com a teoria que o fator de diluição da matriz amostrada influenciou na detecção do paracetamol para essa pesquisa.

Para facilitar a compreensão dos dados, os resultados dos fármacos e DE no afluente e nos efluentes dos sistemas de polimento foram apresentados separados pelas classes pertencentes. Para o cálculo das eficiências de remoção dos microcontaminantes nos sistemas estudados, foram eliminados os valores nos quais as entradas e saídas estiveram simultaneamente abaixo do limite de detecção do método. Os valores detectados entre o LDM e o LQM foram mantidos para calcular o nível de remoção dos fármacos e DE nas colunas de polimento. Nos casos em que apenas um ponto (entrada ou saída) esteve abaixo do limite de quantificação ou detecção, a eficiência de remoção foi calculada considerando valores médios entre os limites de quantificação e detecção. A prática de substituição dos dados censurados por valores médios entre zero e os limites de detecção e quantificação é simples e pode ser adequada, em termos práticos (OLIVEIRA & GOMES, 2011).

A Figura 6 mostra as concentrações de estrona, em ng/L, encontradas para o afluente e os efluentes dos sistemas de polimento instalados ao final da ETE. A Figura 7 mostra o nível de remoção desse DE para os eventos em que houve detecção no afluente dos sistemas.

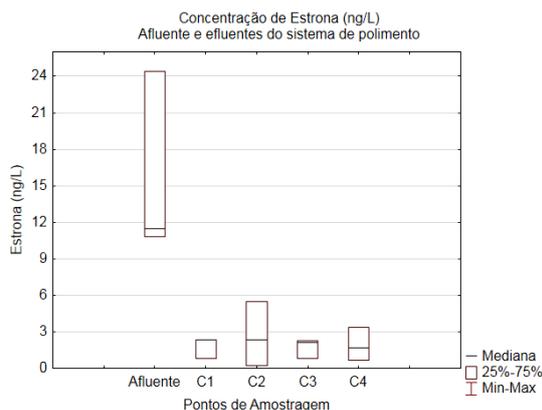


Figura 6: Concentração de E1 para o afluente e os efluentes dos sistemas de polimento

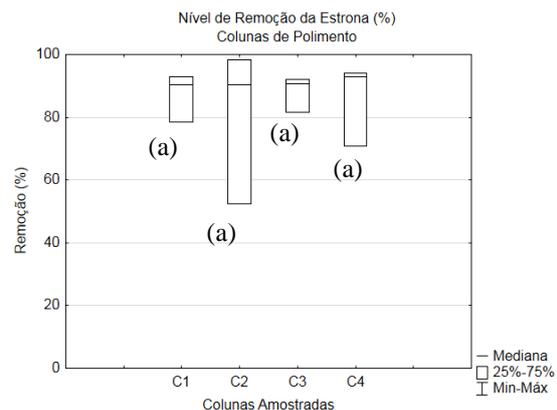


Figura 7: Nível de remoção do E1 nos sistemas de polimento

As letras indicam os valores estatisticamente iguais ou diferentes (teste estatístico t de Wilcoxon; $\alpha = 0,05$).

Para a coluna 1 foi observado um valor mediano de remoção de 87% da Estrona, a coluna 2 apresentou um valor mediano de remoção de 80%, enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram medianas de 88% e 86%, respectivamente. Para verificar a diferença entre as colunas para remoção da estrona foi aplicado o teste estatístico não-paramétrico t de Wilcoxon ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas. Esse teste não apontou diferenças estatísticas significativas entre todas as colunas, indicando que os meios filtrantes testados tiveram o mesmo desempenho em termos estatísticos de remoção para as quatro colunas.

O alto nível de remoção da Estrona nas colunas de polimento pode ser explicado pela biodegradação desse composto nas colunas. A estrona possui logKd (coeficiente de partição sólido-líquido) igual a 2,9, indicando alta tendência do contaminante a estar adsorvido à matriz sólida do tratamento. Aliado a isso, esse composto possui logKbio (coeficiente de biodegradação) maior que 100, o que indica que essa substância possui grande

potencial para remoção por biodegradação. Ao se adsorver nos sólidos, o E1 se torna biodisponível para degradação biológica nas colunas de polimento. De acordo com Joss *et al.*, (2006) compostos com $K_{bio} > 10$ possuem remoção biológica acima de 90 %, o que se confirma ao analisar o comportamento da Estrona nos sistemas de polimento propostos.

Para o Estradiol, as Figuras 8 e 9 mostram, respectivamente, as concentrações desse composto, em ng/L, encontradas para o afluente e os efluentes dos sistemas de polimento instalados ao final da ETE, bem como o nível de remoção desse DE para os eventos em que houve detecção no afluente dos sistemas. É importante observar que as concentrações apresentadas na Figura 8 para os efluentes das colunas estão abaixo do limite de quantificação do método, sendo esses valores estimados a partir das áreas cromatográficas dos métodos aplicados para quantificar o E2 nas amostras das colunas.

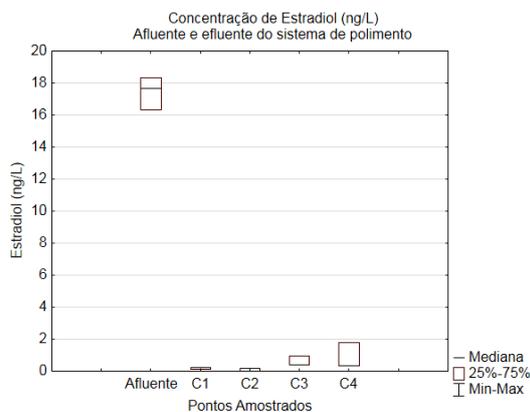


Figura 8: Concentração de E2 para o afluente e os efluentes dos sistemas de polimento

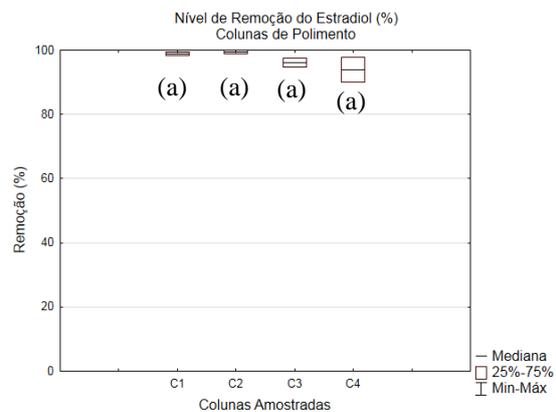


Figura 9: Nível de remoção do E2 nos sistemas de polimento

As letras indicam os valores estatisticamente iguais ou diferentes (teste estatístico t de Wilcoxon; $\alpha = 0,05$).

Nesse caso, a coluna 1 apresentou um valor mediano de remoção Estradiol de 99%, a coluna 2 apresentou uma mediana de remoção de 99%, enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram medianas de 97% e 95%, respectivamente. Para verificar a diferença entre as colunas na remoção do estradiol, foi aplicado o teste estatístico não-paramétrico t de Wilcoxon ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas. Esse teste não apontou diferenças estatísticas significativas entre o desempenho de todas as colunas.

Assim como a Estrona, o Estradiol possui características de elevada biodegradabilidade, o que explica o alto nível de remoção desse composto nas colunas de polimento testadas. Os materiais adsorventes fazem com que o E2 se mantenha biodisponível para ser biodegradado dentro do sistema (NAKADA *et al.*, 2006).

Para o Etilinilestradiol, foram construídos os mesmos gráficos apresentados para os demais estrogênios, representados nas Figuras 10 e 11. Observa-se que a coluna 1 apresentou uma mediana de remoção Estradiol de 99%, a coluna 2 apresentou uma mediana de remoção de 98%, enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram valores medianos de 97% e 98%, respectivamente.

É importante observar que as concentrações apresentadas na Figura 10 para os efluentes das colunas estão abaixo do limite de quantificação do método, sendo estes valores estimados a partir das áreas cromatográficas dos métodos aplicados para quantificar o EE2 nas amostras das colunas. O teste estatístico não-paramétrico t de Wilcoxon ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as eficiências de remoção das colunas, reforçando o fato de não haver diferença entre a utilização de apenas areia ou areia aditivada com materiais adsorventes para a degradação dos estrogênios avaliados.

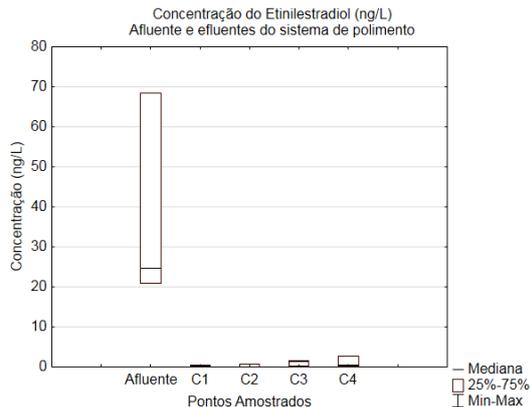


Figura 10: Concentração de EE2 para o afluente e os efluentes dos sistemas de polimento

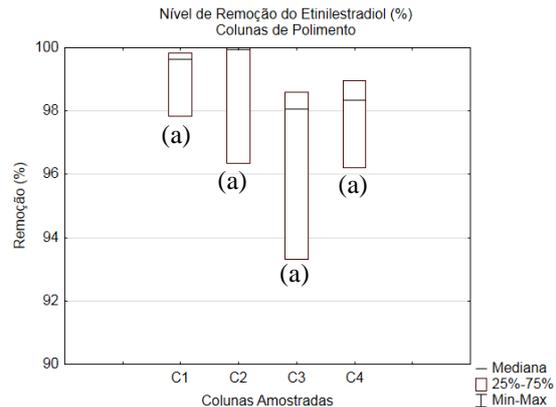


Figura 11: Nível de remoção do EE2 nos sistemas de polimento

As letras indicam os valores estatisticamente iguais ou diferentes (teste estatístico t de Wilcoxon; $\alpha = 0,05$).

Observa-se um comportamento muito semelhante entre os três estrogênios ao serem submetidos às unidades de polimento. Isso ocorre, pois, a conformação molecular e propriedades químicas deles são similares. Segundo Tadkaew *et al.*, (2011), as propriedades químicas de uma determinada substância está relacionada à sua taxa de degradação em um dado sistema, o que ocorreu no caso dos estrogênios avaliados nesse trabalho. Os três possuem estrutura semelhante, que os conferem elevada degradação na unidade de polimento proposta.

Além disso, as três substâncias apresentam $\log K_{ow} > 3,0$ (coeficiente de partição octanol/água), o que lhes conferem a característica de serem lipofílicas e possuem tendência moderada de estarem absorvidas nas matrizes sólidas. Outro fator importante é o $\log K_d > 2,7$ para os três compostos. Esse fator demonstra alta tendência do contaminante para a adsorção no lodo da ETE, que ficou retido nas colunas como foi observado pelos resultados das análises de SS. Com essas características, o contaminante se torna biodisponível para degradação biológica, que ocorre devido a uma terceira particularidade dos estrogênios, de possuírem o $K_{bio} > 10$.

Paredes *et al.*, (2016) chegaram à conclusão e resultados semelhantes aos apresentados nesse trabalho no que tange o comportamento dos estrogênios em filtros de areia. Os autores relacionaram o nível de remoção desses contaminantes em filtros de areia à biodegradação e chegaram a conclusão que apenas a sorção em areia não é o suficiente para promover a remoção dos estrogênios das matrizes que possuem essas substâncias.

O Bisfenol A é um plastificante e utilizado em resinas e são compostos persistentes à biodegradação. Com base nos valores de $\log K_{ow}$ (3,32), pode-se esperar que haja adsorção desse microcontaminante por materiais particulados adsorventes. Contudo, o K_{bio} de 0,14 indica que esse composto não possui potencial significativo para biodegradabilidade.

As Figuras 12 e 13 apresentam, respectivamente, as concentrações afluente e efluente e o nível de remoção do Bisfenol A nos sistemas de polimento. Apreende-se da Figura 12 que a coluna 1 apresentou uma mediana de remoção de Bisfenol A equivalente a 48%, a coluna 2 apresentou uma mediana de remoção de 47%, enquanto as colunas 3 e 4 apresentaram valores medianos de remoção de Bisfenol A de 53% e 49%, respectivamente. O teste estatístico não-paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para esses resultados não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas, indicando não haver diferença entre a utilização de apenas areia ou areia aditivada com materiais adsorventes para a degradação do Bisfenol A nas amostras avaliadas.

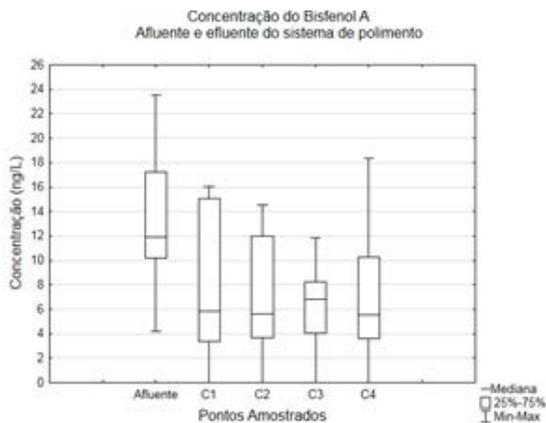


Figura 12: Concentração de BPA para o afluente e os efluentes dos sistemas de polimento

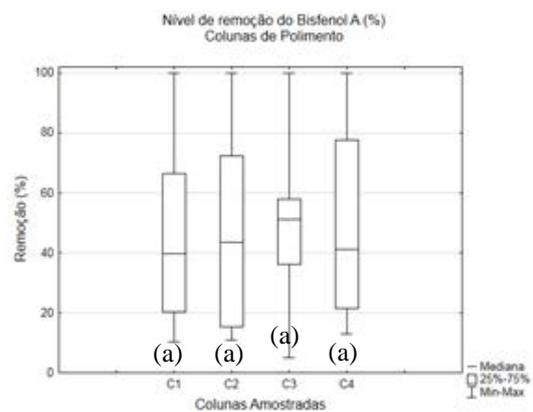


Figura 13: Nível de remoção do BPA nos sistemas de polimento

As letras indicam os valores estatisticamente iguais ou diferentes (teste estatístico t de Wilcoxon; $\alpha = 0,05$).

A respeito dos resultados apresentados para o Bisfenol A, observa-se, portanto, que houve uma moderada remoção dessa substância nas colunas de polimento. Essa remoção está relacionada apenas a adsorção do composto no meio filtrante, uma vez que o baixo valor de K_{bio} para o BPA não permite a afirmação de que há considerável biodegradação desse microcontaminante no sistema de polimento. Adicionalmente, como não foi observada diferença entre a aplicação dos diferentes materiais de enchimento, é possível que a sorção do BPA no biofilme formado no leito filtrante (ou seja, à matriz biológica) seja mais importante do que a adsorção aos próprios materiais adsorventes utilizados. Conclusão semelhante foi exposta por Lundström *et al.*, (2010) em trabalho que avaliou filtro de areia para remoção de alguns DE. Os autores encontraram níveis de remoção médios de 50% para o Bisfenol A em sistema terciário utilizando o filtro de areia como forma de tratamento.

Os fármacos alvo deste trabalho possuem conformação estrutural química semelhante entre si, sendo compostos por uma ligação de anéis aromáticos a um grupamento de ácido funcional. Contudo, existem diferenças entre as capacidades de biodegradabilidade e sorção desses fármacos. O Diclofenaco, por exemplo, possui de moderada a alta tendência de absorção nas matrizes sólidas de um determinado tratamento, enquanto o paracetamol possui baixa tendência devido ao seu $\log K_{ow}$ ser menor que 2,5 (neste caso 0,46). Quando analisado o aspecto de biodegradabilidade, o diclofenaco se diferencia pelo baixo K_{bio} ($<0,1$), conferindo a essa substância uma característica de baixa degradabilidade em relação ao Paracetamol. Baseado nessas premissas, são apresentados e discutidos os resultados para os fármacos Diclofenaco e Paracetamol analisados nesse trabalho. As Figuras 14 e 15 mostram a variação das concentrações do Diclofenaco, afluentes e efluentes aos filtros de polimento estudados, assim como os níveis de remoção para essa substância.

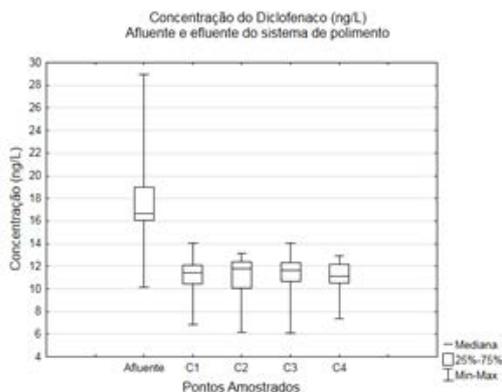


Figura 14: Concentração de DCF para o afluente e os efluentes dos sistemas de polimento

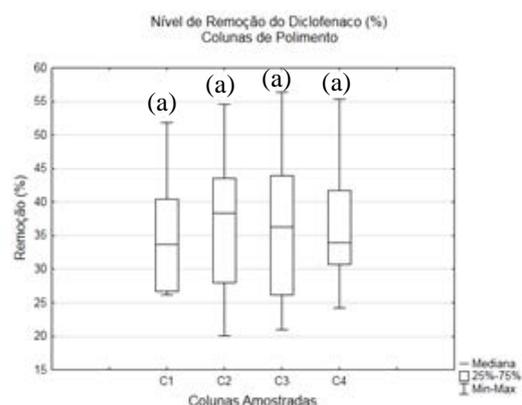


Figura 15: Nível de remoção do DCF nos sistemas de polimento

As letras indicam os valores estatisticamente iguais ou diferentes (teste estatístico t de Wilcoxon; $\alpha = 0,05$).

Os resultados mostrados para remoção do diclofenaco na Figura 15 apontaram valores medianos de remoção do DCF para a coluna 1 de 36%. Já para as colunas 2, 3 e 4 a remoção foi de 37% (em termos medianos). Confirmando a tendência observada na Figura 15, o teste estatístico não-paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as eficiências das colunas na remoção do DCF, indicando não haver diferença entre os meios filtrantes utilizados para a degradação do DCF

O DCF possui valores de pK_a e $\log K_{ow}$ de cerca de 4,2 e 4,51, respectivamente. Portanto, tem elevada tendência a ficar sorvido nos sólidos do tratamento, assim como no meio filtrante (elevado $\log K_{ow}$). Entretanto, encontram-se na forma de íons negativos sob o pH de operação (7,0) do sistema de tratamento devido aos seus valores de pK_a , podendo sofrer repulsão pela biomassa também carregada negativamente (SUÁREZ *et al.*, 2008). Esses fatores antagônicos podem ter sido decisivos nas taxas de remoção observadas. Ademais, o valor da K_{bio} para o DCF é menor do que 0,1 L·gSS-1·d-1, o que significa uma baixa biodegradabilidade desse composto. Pode-se afirmar assim, que a remoção do DCF nas colunas de polimento esteve mais relacionada à sua capacidade de sorção nos sólidos do que a biodegradabilidade da substância. Diversos resultados são apresentados pela literatura a respeito da remoção do DCF em filtros de areia. Erba *et al.*, (2012) e Nakada *et al.*, (2007) encontraram valores médios de 80% em relação ao nível de remoção do DCF em filtros de areia com taxa lenta e rápida de operação. Já Phu (2016) encontrou resultados para filtração lenta semelhantes aos reportados neste trabalho. A média de remoção apontada pelo autor foi de 30% para o fármaco.

Para o Paracetamol, as Figuras 16 e 17 mostram a variação das concentrações afluentes e efluentes aos filtros de polimento estudados, assim como os níveis de remoção para essa substância.

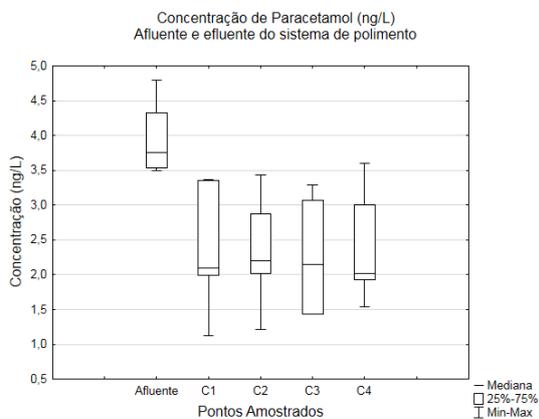


Figura 16: Concentração de PCT para o afluente e os efluentes dos sistemas de polimento.

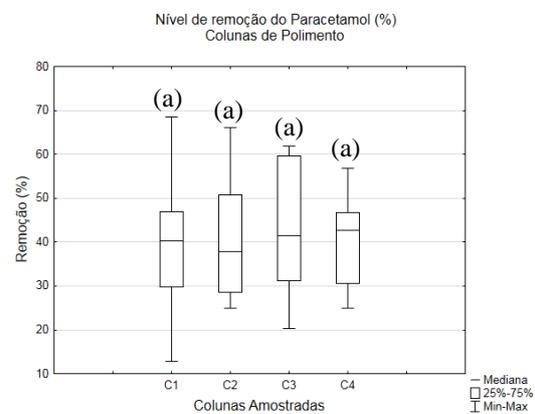


Figura 17: Nível de remoção do PCT nos sistemas de polimento.

Os resultados mostrados para remoção do paracetamol na Figura 17 apontaram uma mediana de remoção para a coluna 1 de 39%. Para a coluna 2 a remoção foi de 41% (em termos medianos). Já para as colunas 3 e 4, a remoção mediana foi de 42% e 41%, respectivamente. Confirmando a tendência observada na Figura 17, o teste estatístico não paramétrico *t de Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) aplicado para essas amostras não apontou diferenças estatísticas significativas entre as colunas, indicando não haver diferença entre os meios filtrantes utilizados para a degradação do PCT nas amostras avaliadas.

O PCT possui valor de $\log K_{ow}$ de 0,46. Portanto, tem baixa tendência a ficar sorvido nos sólidos do tratamento, assim como no meio filtrante. Entretanto, o valor elevado do K_{bio} (80) mostra uma grande tendência de biodegradação desse fármaco. Essas características podem explicar a remoção do paracetamol na unidade de polimento proposta, uma vez que com a baixa taxa de aplicação hidráulica há uma maior atividade biológica. Entretanto, o nível de remoção deste microcontaminante pode não ter sido mais elevado devido à complexidade de sua molécula, com a presença de anel benzênico e dupla ligação (SANTOS, 2003).

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, foi possível tecer algumas conclusões a respeito das condições do efluente tratado no sistema de lodos ativados, em relação à ocorrência dos microcontaminantes alvo desta pesquisa. Ademais, foi possível também avaliar as condições de degradabilidade desses compostos em unidades de polimento, fabricadas para promover a menores custos e complexidade de operação a remoção dessas substâncias do efluente tratado em nível secundário em ETEs. Sendo assim, além das conclusões parciais já apresentadas ao longo dos resultados, a seguir são expostas as conclusões gerais, atreladas aos objetivos deste trabalho.

Foram avaliadas duas classes diferentes de microcontaminantes no efluente tratado da ETE analisada. Entre elas estão os Desreguladores Endócrinos (estrogênicos e xenoestrogênicos) e os fármacos não classificados como xenoestrogênio (anti-inflamatório e analgésico). Em um total de 6 substâncias verificadas, todas foram detectadas no efluente tratado da ETE em escala real (que emprega tratamento em nível secundário, via lodos ativados). Dentre elas, a que em mais amostras foi detectada (85%) foi o Diclofenaco, provavelmente pelo elevado consumo da população e baixa biodegradabilidade. Os estrogênicos tiveram baixa recorrência de detecção, com variações de 25% para o E2 até 35% para o EE2. A baixa detecção do E1, E2 e do EE2 no efluente tratado pode ter ocorrido devido à degradação parcial desses estrogênicos ao longo do sistema de tratamento da ETE. O Bisfenol A foi detectado em 75% das amostras. Para o paracetamol, a recorrência foi de 55%.

Em relação ao desempenho das unidades de polimento propostas para remover os fármacos e DE encontrados no efluente tratado da ETE, é possível apreender dos resultados que, dentre as classes de substâncias avaliadas, os estrogênicos foram os que apresentaram maior nível de remoção. Esse fato pode ser explicado pela característica de elevada biodegradabilidade desses compostos, que possuem coeficiente de biodegradabilidade elevado.

Para o Bisfenol A, conclui-se que houve uma moderada remoção dessa substância nas colunas de polimento. Constatou-se também que os meios filtrantes comportaram de forma semelhante no que tange a remoção do BPA no sistema de polimento, sendo que para remoção desse composto não houve diferença na adição de materiais adsorventes à areia nos meios filtrantes. Apesar das diferentes características de degradabilidade, tanto o Diclofenaco quanto o Paracetamol apresentaram remoções semelhantes, muito provavelmente devido à estruturação química semelhante.

Observou-se a partir dos resultados que para todos os casos nenhuma das colunas se destacou em relação à outra para a remoção dos microcontaminantes, mostrando que nas condições em que foram operadas, a quantidade de material adsorvente adicionado foi insuficiente para causar ganho na eficiência no que tange o tratamento dos microcontaminantes.

RECOMENDAÇÕES

A avaliação por amostragem composta faz-se necessária tanto no efluente bruto quanto no efluente tratado da ETE avaliada. Assim poder-se-á junto a um histograma de vazões saber o comportamento e aporte dos microcontaminantes na estação, elaborar um panorama de variação dos contaminantes ao longo dos dias e, por fim, elaborar um diagnóstico preciso a respeito da remoção de fármacos e DE na ETE. Assim, será possível tomar uma decisão acertada quanto à necessidade de remoção dos microcontaminantes do efluente tratado, e qual a melhor tecnologia a ser empregada para tal fim.

Sabe-se que a remoção por biodegradação na unidade de polimento proposta foi fator fundamental para atingir o nível de remoção de determinados fármacos do efluente tratado em nível secundário. Dessa forma, recomenda-se avaliar e distinguir quais os micro-organismos presentes nos biofilmes formados nas colunas de polimento, para propiciar a estes organismos condições favoráveis ao crescimento com o intuito de aumentar a eficiência de remoção dos microcontaminantes em unidade semelhantes a essa proposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES Dilson Neander Botelho. *Remoção de Ferro em água de irrigação através de filtragem em areia e zeólita*. 2008. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2008.
2. BEHERA, S. K. et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4351–4360, 2011.
3. BENFENATI, E. et al. Emerging organic contaminants in leachates from industrial waste landfills and industrial effluent. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, p. 757–765, 2003.
4. BRANDT, Emanuel Manfred Freire. *Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores uasb seguidos de pós-tratamento)* 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2012.
5. BRANDT, E. M. F. et al. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 718–726, 2013.
6. CAJTHAML, T.; KRESINOVA, Z.; SVOBODOVA, K.; SIGLER, K.; REZANKA, T. Microbial transformation of synthetic estrogen 17 alpha-ethynylestradiol. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 12, p. 3325–3335, 2009.
7. CANADA (1999) Canadian Environmental Protection Act. Priority substances list assessment report, “nonylphenol and its ethoxylates”; 1999
8. CIRJA, M. et al. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Environmental Science and Biotechnology*. 2008.
9. Comissão das Comunidades Europeias, —Aplicação da Estratégia Comunitária em Matéria de Desreguladores Endócrinos – Substâncias Suspeitas de Interferir com os Sistemas Hormonais dos Seres Humanos e dos Animais, Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu, Relatório de Progresso, COM 262, 2001
10. DURHAN, E. J. et al. Identification of metabolites of trenbolone acetate in androgenic runoff from a beef feedlot. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, n. SUPPL.1, p. 65–68, 2006.
11. ERBA, C. M. et al. Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 2, p. 137–142, 2012.
12. FERNANDEZ, M. P.; IKONOMOU, M. G.; BUCHANAN, I. An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters. *Science of the Total Environment*, v. 373, n. 1, p. 250–269, 2007.
13. FIORUCCI, A. R.. BENEDETTI FILHO, E. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. *Química nova na escola*, n. 22, p. 10-16, 2005
14. GHISELLI, Gislaïne. *Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoas (PFHP)*. 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.
15. GRANDCLÉMENT, C. et al. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research*, v. 111, p. 297–317, 2017.
16. JOSS, A. et al. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1686–1696, 2006.
17. KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, v. 43, n. 2, p. 363–380, 2009.
18. KOLPIN, D. et al. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U. S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Journal of Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 6, p. 1202–1211, 2002.
19. LIU, Z.-H. et al. Removal of natural estrogens and their conjugates in municipal wastewater treatment plants: a critical review. *Environmental science & technology*, v. 49, n. 9, p. 5288–300, 2015.
20. LUNDSTRÖM, E. et al. Characterization of additional sewage treatment technologies: Ecotoxicological effects and levels of selected pharmaceuticals, hormones and endocrine disruptors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 73, n. 7, p. 1612–1619, 2010.

21. LUO, Y. et al. Science of the Total Environment A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, The, v. 473-474, p. 619–641, 2014.
22. NAKADA, N. et al. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, v. 40, n. 17, p. 3297–3303, 2006.
23. NAKADA, N. et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, v. 41, n. 19, p. 4373–4382, 2007.
24. NIE, Y. et al. Fate and seasonal variation of endocrine-disrupting chemicals in a sewage treatment plant with A/A/O process. *Separation and Purification Technology*, v. 84, p. 9–15, 2012.
25. PHU Nancy. *Evaluating Pilot Scale Slow Sand Filtration Columns to Effectively Remove Emerging Contaminants in Recycled Water*. 2016. 117 f. Thesis (Master of Science) Environmental Sciences University of California, Riverside, EUA, 2016
26. POTHITOU, P.; VOUTSA, D. Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere*, v. 73, n. 11, p. 1716–1723, 2008.
27. QUEIROZ, Fernanda Barbosa de. *Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas*. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2011.
28. PAREDES, L. et al. Science of the Total Environment Understanding the fate of organic micropollutants in sand and granular activated carbon bio filtration systems. *Science of the Total Environment*, The, v. 551-552, p. 640–648, 2016.
29. PETROVIĆ, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 10, p. 685–696, 2003.
30. PIVELI, R. P.; KATO, M. T.; *Qualidade das águas e poluição: Aspectos Físico-Químicos*, 1ª ed., ABES- Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, cap. 6 e 7. 2006
31. PRUDEN, A. et al. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: Studies in northern Colorado. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 23, p. 7445–7450, 2006. PRUDEN, A. et al. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: Studies in northern Colorado. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 23, p. 7445–7450, 2006.
32. RIBEIRO, A. R.; CARVALHO, M. F.; AFONSO, C. M. M.; TIRITAN, M. E.; CASTRO, P. M. L. Microbial degradation of 17-estradiol and 17-ethynylestradiol followed by a validated HPLC-DAD method. *Journal of Environmental Science and Health – Part B – Pesticides, food contaminants and agricultural wastes*, v. 5, n. 4, p. 265-273, 2010.
33. SANSON, A. L. et al. Equipamento de baixo custo para extração em fase sólida em amostras aquosas de grande volume utilizando pressão positiva de n2. *Química Nova*, v. 37, n. 1, p. 150–152, 2014.
34. SANTOS, L. O. *Estudo comparativo entre as técnicas de voltametria em pulso diferencial, espectrofotometria no ultravioleta e visível e cromatografia líquida de alta eficiência como metodologias analíticas no doseamento da substância química Paracetamol*. 2003. 105 f. Dissertação (Mestrado em Vigilância Sanitária)- Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2003.
35. SNYDER, S. et al. Disruptors in Water : Implications for the Water Industry. *Environmental Engineering Science*, v. 20, n. 5, p. 449–469, 2003.
36. SUÁREZ, S. et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 7, n. 2, p. 125–138, 2008.
37. TADKAEW, N. et al. Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties. *Water Research*, v. 45, n. 8, p. 2439–2451, 2011.
38. TAN, B. L. L. et al. Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*, v. 69, n. 4, p. 644–654, 2007.
39. TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 1-2, p. 91–99, 1999.
40. XU, L.; JIANG, M.; LI, G. Injection port derivatization following sonication-assisted ion-pair liquid-liquid extraction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Analytica Chimica Acta*, v. 666, n. 1-2, p. 45–50, 2010.