

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO
ÁREA DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

Roberto Fernandes

**ESTUDOS DE REMOÇÃO DE 17α -ETINILESTRADIOL DE
ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO, UTILIZANDO DIÓXIDO DE
CLORO, HIPOCLORITO DE SÓDIO, CARVÃO ATIVADO EM
PÓ (CAP) E TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO**

**Campinas
2007**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO
ÁREA DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

Roberto Fernandes

**ESTUDOS DE REMOÇÃO DE 17α -ETINILESTRADIOL DE
ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO, UTILIZANDO DIÓXIDO DE
CLORO, HIPOCLORITO DE SÓDIO, CARVÃO ATIVADO EM
PÓ (CAP) E TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO**

Orientador: Ruben Bresaola Junior

Dissertação apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

**Campinas
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F391e Fernandes, Roberto

Estudos de remoção de 17 α -etinilestradiol de águas para abastecimento, utilizando dióxido de cloro, hipoclorito de sódio, carvão ativado em pó (cap) e tratamento físico-químico / Roberto Fernandes.-- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Ruben Bresaola Junior
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Hipoclorito de sodio. 2. Agua - Purificação. 3. Água potavel. 4. Água – Purificação - Floculação. 5. Agua – Purificação – Coagulação. 6. Carbono ativado. I. Bresaola Junior, Ruben. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Titulo em Inglês: Studies of 17 α -Etinilestradiol removal from supplying water, using chlorine dioxide, sodium hipoclorite, powder activated carbon (cap) and physicist-chemistry treatment

Palavras-chave em Inglês: Sodium hipochlorite, Chlorine dioxide, Powder activated carbon, Coagulation, Flocculation, water treatment, Oral contraceptive, Endocrine disruptor, 17 α -Etinilestradiol, HPLC

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Luis Antonio Daniel, Alexandre Nunes Ponesi

Data da defesa: 30/08/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

Roberto Fernandes

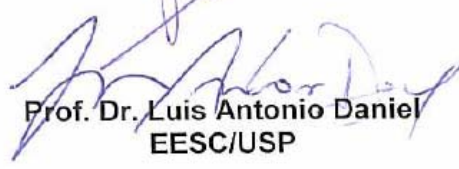
**ESTUDOS DE REMOÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL
DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO, UTILIZANDO
DIÓXIDO DE CLORO, HIPOCLORITO DE SÓDIO,
CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP) E TRATAMENTO
FÍSICO-QUÍMICO**

Dissertação apresentada a Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração Saneamento e Ambiente.


COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Ruben Bresaola Junior
Presidente e Orientador – FEC/UNICAMP



Prof. Dr. Luis Antonio Daniel
EESC/USP



Prof. Dr. Alexandre Nunes Ponesi
CPQBA/UNICAMP

Campinas, 30 de agosto de 2007

Dedicatória

“Este trabalho é especialmente dedicado
às famílias Fernandes e Cortezani”

AGRADECIMENTO

A Deus pelo privilégio de ter conhecido e poder conviver com pessoas brilhantes;

Aos meus pais Aurora e João pelo incentivo e confiança;

A minha esposa Marlene pelo companheirismo;

Ao mestre Prof. Dr. Ruben Bresaola pelos grandes momentos de convivência e pela lapidação do presente trabalho;

A 3M do Brasil Ltda pelo apoio irrestrito a elevação do nível de seus funcionários;

Aos amigos da 3M do Brasil, especialmente a Alice Ribeiro, Claudia Kashiwakura, Gislaine Silva e Rone Anselmo pelo apoio, discussões e idéias;

Aos amigos professores da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP pela dedicação e em especial aos professores Carlos Gomes, Edson Abdul Nour, Eglé Novaes Teixeira e José Roberto Guimarães, pelo excelente nível didático durante as aulas;

Aos meus amigos de mestrado: Ronei, Netto, Bruna, Nelson, Jane, Armando e Dirce pelo privilégio de tê-los conhecido;

A amiga Cassiana, do Instituto de Química da UNICAMP, pela fundamental participação na execução do presente trabalho;

Aos integrantes da banca examinadora: Prof. Dr. Alexandre Nunes Ponezi (CPQBA/UNICAMP) e Prof. Dr. Luis Antonio Daniel (EESC/USP) pelos pertinentes comentários na avaliação do presente trabalho;

Agradecimento especial aos amigos Prof. Dr. Vitor Hugo Polizel Pacces e Luiza Polizel por todo esse tempo de sólida amizade;

A EKA-Jundiaí pelo fornecimento do Dióxido de Cloro utilizado na pesquisa;

A toda a equipe de funcionários da Manutenção da UNICAMP, pelo auxílio nas coletas de água, especialmente ao amigo Marivaldo;

Agradecimento, com louvor, a ETECAP (Escola Técnica Estadual Conselheiro Antonio Prado) e a todos os seus mestres;

Agradecimento, com louvor, ao cursinho OBJETIVO de Campinas e a todos os seus mestres;

Agradecimento, com louvor, a UFSCar (Universidade Federal de São Carlos) e a todos os seus mestres;

A todas as pessoas que, de uma forma ou outra, contribuíram para a realização do presente trabalho.

RESUMO

FERNANDES, Roberto **Estudos de Remoção de 17α -Etinilestradiol de Águas para Abastecimento, utilizando Dióxido de Cloro, Hipoclorito de Sódio, Carvão Ativado em Pó (CAP) e Tratamento Físico-químico**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2007. p.150 Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP, 2007.

O 17α -Etinilestradiol é um princípio-ativo sintético presente na formulação dos contraceptivos utilizados por parcela expressiva da população feminina. Por ser um composto persistente, o 17α -Etinilestradiol não absorvido pelo organismo da mulher, fração que pode chegar a 80%, é eliminado pela usuária, principalmente pela urina. Na rede de esgotos, mesmo sobre a existência de tratamento, este não é removido completamente, alcançando, posteriormente, mananciais que podem ser utilizados para abastecimento público. Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo estudar as eficiências de remoção do 17α -Etinilestradiol de águas para abastecimento, quando empregadas as tecnologias: pré-oxidação com Hipoclorito de Sódio ou Dióxido de Cloro, adsorção em carvão ativado em pó (CAP) e tratamento físico-químico composto de coagulação, floculação, sedimentação e filtração rápida. A metodologia empregada para as determinações do estrogênio foi a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), aplicada após processo de extração em fase sólida (EFS) do analito presente na água. O cromatógrafo HPLC utilizado, possuía coluna cromatográfica modelo C18, de fase reversa e detector de arranjo de diodos com UV. O trabalho mostrou que o Hipoclorito de Sódio foi mais efetivo que o Dióxido de Cloro, na oxidação do 17α -Etinilestradiol. Sua maior ação foi observada sob dosagens de 5 e 10 mg/L e tempos de

oxidação entre 3 e 5 horas. Esta combinação de parâmetros experimentais impactou na redução da concentração do estrogênio na água, em níveis superiores a 97,5%. Este nível de remoção também foi observado, quando aplicado carvão ativado em pó, sob dosagens a partir de 50 mg/L e tempo de contato de 60 minutos.

O tratamento físico-químico apresentou melhores resultados quando aumentada a dosagem de carvão para 5 mg/L. Os resultados alcançados constituem-se de fundamental importância na formação de base para futuras soluções dedicadas ao problema, dada a escassez de estudos de remoção de fármacos contaminantes da água.

Palavras-chave: Hipoclorito de Sódio; Dióxido de Cloro; Carvão Ativado em Pó; Coagulação; Floculação; Tratamento de Água; Pílula Anticoncepcional; Disruptor Endócrino; 17 α -Ethinilestradiol; HPLC

ABSTRACT

FERNANDES, Roberto **Studies of 17α -Ethinylestradiol Removal from Supplying Water, using Chlorine Dioxide, Sodium Hypochlorite, Powder Activated Carbon (CAP) and Physical-chemical Treatment.** Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2007. p.150 Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP, 2007.

The 17α -Ethinylestradiol is a synthetic active pharmaceutical ingredient presents in the formulation of contraceptives used by a large amount of the female population. As a bio-accumulative molecule, the 17α -Ethinylestradiol is not completely absorbed by woman organism; up to 80% can be eliminated by user, mainly by urine.

Even after sewage treatment, the residual of 17α -Ethinylestradiol it is not totally removed reaching, later, water sources that can be used for public supplying.

In this direction, the present work has for objective the study of 17α -Ethinylestradiol removal efficiency in waters supplies, using different technologies such as: pre-oxidizing with Sodium Hypochlorite or Chlorine Dioxide, adsorption in powder activated carbon (CAP) and physic-chemical treatment composed by coagulation, flocculation, sedimentation and fast filtration.

The methodology used for the estrogen determination was the High Performance Liquid Chromatography (HPLC), applied after solid phase extraction process (SFE) of the hormone present in water. The HPLC equipment used was composed by a model C18 chromatographic column with reverse phase, and diodes arrangement detector, with UV. The work showed that the Sodium Hypochlorite was more effective than the Chlorine Dioxide, to the 17α -Ethinylestradiol oxidizing. Its higher action was observed when

applying 5 and 10 mg/L of oxidants in a time of reaction between 3 and 5 hours. This interaction between concentration of oxidant and time of reaction provided estrogen concentration reduction in water, in levels upper to 97.5%. This same removal level also was observed when applied powder activated carbon, mainly when 50 mg/L in a contact time of 60 minutes was performed.

The physic-chemical treatment presented better results when 5 mg/L of activated carbon was applied.

The present results consist of fundamental importance in the base formation for future solutions dedicated to the problem, due to lack of studies present now a days in pharmaceutical products removal from water.

Keywords: Sodium Hypochlorite; Chlorine Dioxide; Powder Activated Carbon; Coagulation; Flocculation; water treatment; oral contraceptive; endocrine disruptor; 17 α -Ethinylestradiol; HPLC

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	14
LISTA DE TABELAS	18
1 INTRODUÇÃO	119
2 ESTADO DA ARTE	21
3 OBJETIVO.....	27
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
4.1 A Pílula.....	28
4.1.1 Avaliação Sócio-mercadológica dos Anticoncepcionais no Brasil	28
4.1.2 Supressão hormonal da fertilidade: “a pílula”	29
4.1.3 Modos de administração dos contraceptivos orais	31
4.1.4 Sistema hormonal feminino	32
4.2 O Sistema Hormonal Humano	35
4.2.1 Coordenação das funções corporais por mensageiros químicos – o sistema endócrino humano.....	35
4.3 O princípio ativo 17 α -Ethinilestradiol (CAS 57-63-6)	38
4.3.1 O 17 α -Ethinilestradiol como um disruptor endócrino.....	38
4.3.2 Propriedades químicas e ocorrências	40
4.4 Os Sistemas Convencionais de Tratamento de Água	42
4.4.1 As principais tecnologias	42
4.4.2 O Sulfato de Alumínio como coagulante	45
4.4.2.1 O diagrama de coagulação do sulfato de alumínio	47
4.4.3 A pré-oxidação a partir de Hipoclorito de Sódio e Dióxido de Cloro	50
4.4.3.1 O Hipoclorito de Sódio	51
4.4.3.2 O Dióxido de Cloro.....	52

4.4.4 O carvão ativado e suas propriedades adsorptivas.....	53
4.5 A Cromatografia	57
4.5.1 A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	58
4.5.2 Funções de cada componente do CLAE	60
4.5.3 Vantagens e limitações do método CLAE	62
5 MATERIAL E MÉTODOS	64
5.1 Material.....	64
5.1.1 Equipamentos	64
5.1.1.1 Cuidados com a vidraria empregada na pesquisa	65
5.1.2 Reagentes	66
5.2 Metodologia.....	68
5.2.1 Etapas da pesquisa	68
5.2.1.1 Fonte de água bruta.....	69
5.2.1.1.1 Coleta e transporte das amostras de água	71
5.2.1.1.2 Planejamento dos ensaios para os estudos de cada tecnologia ..	71
5.2.1.2 Preparação dos ensaios para os estudos de cada tecnologia	73
5.2.1.2.1 Ensaios de pré-oxidação (Módulos 1 e 2)	73
5.2.1.2.2 Ensaios de adsorção em carvão ativado (CAP) – Módulo 3.....	75
5.2.1.2.3 Ensaios de coagulação e floculação (módulo 4)	77
5.2.1.3 A etapa de pré-concentração do 17 α - Etnilestradiol por extração em fase sólida.....	78
5.2.1.3.1 Validação do método de extração em fase sólida	78
5.2.1.3.2 A etapa de pré-concentração	79
5.2.1.4 Determinações do 17 α - Etnilestradiol via CLAE	83
5.2.1.5 Integração dos picos nos cromatogramas.....	86
5.2.1.6 Preparação das soluções padrão e construção da curva de calibração	88
5.2.1.7 Procedimentos para a caracterização das amostras de água de poço.....	89
5.2.1.8 Preparação de soluções empregadas na pesquisa	91
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
6.1 Caracterização da Água Bruta.....	93
6.2 Avaliação da precisão da metodologia CLAE.....	97
6.3 Construção da curva de calibração para a metodologia CLAE	98
6.3 Resultados experimentais dos estudos de remoção do 17 α - Etnilestradiol	101
6.3.1 Resultados obtidos para a pré-oxidação	101
6.3.1.1 Resultados obtidos para a pré-oxidação do 17 α - Etnilestradiol com Hipoclorito de Sódio (Módulo 1).....	101
6.3.1.2 Resultados obtidos para a pré-oxidação do 17 α - Etnilestradiol com Dióxido de Cloro (Módulo 2)	110
6.3.1.3 Análise dos resultados dos experimentos de pré-oxidação (Módulos 1 e 2).....	119
6.3.2 Resultados obtidos para a adsorção do 17 α - Etnilestradiol em CAP (carvão ativado em pó) (Módulo 3).....	120

6.3.3 Resultados obtidos para a remoção do 17 α -Etinilestradiol pelo tratamento físico-químico (Módulo 4).....	125
7 CONCLUSÕES	128
8 SUGESTÕES	130
9 ANEXO	131
10 REFERÊNCIAS	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O ciclo menstrual feminino. FONTE: < http://www.celsam.org.br >	34
Figura 2 Algumas das principais glândulas endócrinas do organismo humano.	37
Figura 3 Características físico-químicas do 17 α - Etinilestradiol	41
Figura 4: Diagrama de coagulação típico do Sulfato de Alumínio para a remoção de turbidez.	49
Figura 5 - Fotografia de uma microscopia de varredura da superfície de uma amostra de carvão ativado em pó.	54
Figura 6: Desenho que ilustra a superfície de um poro de carvão ativado.....	55
Figura 7: Esquema de possíveis pontos de aplicação de CAP em ETA convencionais.	56
Figura 8 - Diagrama esquemático do funcionamento de detecção de compostos A, B e C presentes em uma amostra pelo equipamento para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	59
Figura 9 Cromatograma ilustrativo típico obtido por cromatografia em coluna.....	60
Figura 10 Fluxograma esquemático empregado durante o trabalho do desenvolvimento da pesquisa	69
Figura 11: Foto ilustrativa dos reatores durante a realização de um dos experimentos de pré-oxidação.....	75
Figura 12: Foto ilustrativa de amostra e instrumento para filtração à vácuo empregando, membranas de polipropileno.	77
Figura 13 - Fluxograma esquemático do sistema empregado para a extração do analito de cada amostra de água através de extratores em fase sólida	80
Figura 14: Foto do aparato para extração do 17 α - Etinilestradiol em fase sólida	80

Figura 15: Foto do processo mostrando a secagem dos cartuchos extratores, por vácuo, com o devido equipamento.	81
Figura 16 - Processo de transferência do analito 17 α - Etnilestradiol retido na fase sólida do extrator para o meio alcoólico	81
Figura 17: Fotos dos equipamentos utilizados no processo de secagem de cada amostra analito/solvente, pelo Nitrogênio de alta pureza.	82
Figura 18: Foto do processo de eluição do analito 17 α - Etnilestradiol com Metanol, empregando pipeta automática.	83
Figura 19 - Cromatógrafo HPLC Waters, localizado no Laboratório Analítico Corporativo do CTC – 3M	83
Figura 20: Foto de uma injeção de amostra no cromatógrafo.	85
Figura 21: (a) pico referente ao 17 α - Etnilestradiol (b) pico referente ao 17 α - Etnilestradiol em três dimensões (c). Tela do “software” contido no HPLC, destinada à análise e integração dos picos cromatográficos de cada corrida de análise.	87
Figura 22: Curva de calibração para o método analítico correspondente à faixa de concentrações de 17 α - Etnilestradiol entre 0,30 a 1,00 mg/L	99
Figura 23: Curva de calibração para o método analítico, correspondente à faixa de concentrações de 17 α - Etnilestradiol entre 1,00 e 40,00 mg/L	100
Figura 24: Concentrações de 17 α - Etnilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 0,2 mg/L de Hipoclorito de Sódio, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)	102
Figura 25: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etnilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 0,2 mg/L	103
Figura 26: Concentrações de 17 α - Etnilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 2,0 mg/L de Hipoclorito de Sódio, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)	104
Figura 27: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etnilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 2,0 mg/L	105
Figura 28: Concentrações de 17 α - Etnilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 5,0 mg/L de Hipoclorito de Sódio, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)	106
Figura 29: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α -Etnilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 5,0 mg/L	107

Figura 30: Concentrações de 17 α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 10,0 mg/L de Hipoclorito de Sódio, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2).....	108
Figura 31: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 10,0 mg/L.....	109
Figura 32: Concentrações de 17 α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 0,20 mg/L de Dióxido de Cloro, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)	111
Figura 33: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 0,2 mg/L.	112
Figura 34: Concentrações de 17 α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 2,0 mg/L de Dióxido de Cloro, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)	113
Figura 35: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 2,0 mg/L.	114
Figura 36: Concentrações de 17 α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 5,0 mg/L de Dióxido de Cloro, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)	115
Figura 37: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 5,0 mg/L.	116
Figura 38: Concentrações de 17 α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 10,0 mg/L de Dióxido de Cloro, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)	117
Figura 39: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 10,0 mg/L.	118
Figura 40: Variação dos resultados inicial e final do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, após tempo de contato de 60 minutos e dosagem de CAP iguais a 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L. Primeira (1) e Segunda corrida (2).	121
Figura 41: Média dos resultados, da primeira e segunda carreira, dos estudos de adsorção do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando aplicadas dosagens iguais a 0,0 (controle) ; 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L de carvão ativado em pó (CAP), com tempo de contato de 60 minutos	122
Figura 42: Variação dos resultados inicial e final do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, após tempo de contato de 120 minutos e dosagem de CAP iguais a 0,0 (controle) ; 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L. Primeira (1) e Segunda corrida (2).	123

Figura 43: Média dos resultados da primeira e segunda carreira, dos estudos de adsorção do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando aplicadas dosagens iguais a 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L de carvão ativado em pó (CAP), com tempo de contato de 120 minutos 124

Figura 44: Variação dos resultados inicial e final do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, após adsorção em CAP, com dosagens de 1,0 mg/L e 5,0 mg/L, durante 60 min, e coagulação com 5,0; 25,0 e 50,0 mg/L de Sulfato de Alumínio. Primeira (1) e Segunda corrida (2)..... 126

Figura 45: Média dos resultados de remoção de 17 α -Ethinilestradiol quando aplicado o tratamento físico-químico em amostras de água pré-contaminadas 127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Glândulas endócrinas, hormônios e suas funções.....	38
Tabela 2: Parâmetros e equipamentos empregados na caracterização das amostras de água.	64
Tabela 3: Equipamentos complementares e aplicações no projeto.....	65
Tabela 4: Reagentes para caracterização das amostras de água bruta do poço	66
Tabela 5: Reagentes empregados durante a execução da parte experimental do projeto e seus fornecedores	67
Tabela 6: Especificações técnicas do carvão ativado Bcarbon 125	68
Tabela 7: Características do poço artesiano do Ginásio Multidisciplinar	70
Tabela 8: Parâmetros e métodos que foram empregados na caracterização da água bruta.	70
Tabela 9: Número de experimentos de pré-oxidação, tempo de reação e concentração de hipoclorito de sódio (NaClO) – Módulo 1.....	72
Tabela 10: Número de experimentos de pré-oxidação, tempo de reação e concentração de dióxido de cloro.(ClO ₂) - Módulo 2	72
Tabela 11: Concentração de carvão ativado em pó (CAP) utilizados nos ensaios de Adsorção para tempo de detenção de 1,0 e 2,0 horas - Módulo 3.....	73
Tabela 12: Concentração de CAP e de Sulfato de Alumínio utilizados nos diferentes ensaios de Adsorção seguidos de tratamentos físico-químico - Módulo 4.....	73
Tabela 13: Dados de temperatura, cor aparente, turbidez, pH e condutividade elétrica Resultados obtidos para as análises de monitoramento da qualidade da água bruta....	94
Tabela 14: Resultados para as análises de monitoramento da qualidade da água bruta: Ferro total, Manganês, dureza total e alcalinidade total	95
Tabela 15: Tamanho de partículas presentes nas amostras de água bruta do poço para as diferentes coletas, análises de partículas realizadas, com ênfase nos intervalos de tamanho de partícula, entre 2 e 100 µm.	96
Tabela 16: Valor de desvio-padrão originário de cinco determinações do analito 17α-Etinilestradiol, correspondente a amostra de dosagem 10 mg/L de CAP e 60 minutos de tempo de contato, no Módulo 3	97
Tabela 17: concentrações dos padrões secundários de 17α- Etinilestradiol e volumes de padrão inicial utilizados para a preparação de 100 mL	98

1 INTRODUÇÃO

O advento das pílulas anticoncepcionais, formuladas a partir de combinações de hormônios sintéticos, sem dúvida constituiu um extraordinário marco na história evolutiva humana, pois a partir de sua disposição no mercado a concepção, compreendida até então como um fenômeno natural e muitas vezes involuntário, passava a ser regida pelo livre arbítrio da mulher, a qual herdava, naquele momento, o direito de escolha com relação ao momento da gravidez. Pilar da revolução sexual dos anos 60, segundo FERRIANI (2001), a pílula representou um avanço científico da sociedade moderna, consolidando o poder da ciência no controle da natureza humana. Essa aparente conquista de direito, ao mesmo modo em que trazia a sensação de independência, gerava no âmbito social profunda polêmica pelo rompimento de paradigmas, costumes e tradições da época. Por outro lado, novos conceitos como planejamento familiar e liberdade sexual emergiam e passavam a representar mudanças no comportamento da sociedade. WANNMACHER (2003)

No cenário científico atual, após a consagração e popularização da técnica, em uso por aproximadamente 90.000.000 de mulheres no mundo, segundo OKKERMAN e GROSHART (2001), aspectos polêmicos podem ser sentidos sobre resultados pós-aplicação. Se por um lado, as pílulas anticoncepcionais trouxeram inúmeros benefícios

à população, como a possibilidade de planejamento familiar e a emancipação da mulher, por exemplo, por outro está trazendo do ponto de vista ambiental e de saúde pública, a preocupação com relação à presença de seus princípios-ativos, em quantidade cada vez maior nos efluentes domésticos, pela excreção do excesso não absorvido pelas usuárias. De acordo com MULROY (2001) entre 50 e 90% dos princípios ativos dos fármacos, onde podem ser incluídos os anticoncepcionais, são liberados pelo organismo através das fezes e urina. Na água, a presença dos princípios-ativos pode representar um risco tanto ao ambiente, quanto aos organismos vivos, por se tratarem de substâncias antropogênicas desconhecidas aos seus equilíbrios naturais. TERNES (1999)

Atualmente em nível mundial, existe um número reduzido de grupos de pesquisa, estudando a remoção dos diferentes grupos de fármacos presentes no esgoto e em águas de abastecimento. HUBER (2004), estudando os efeitos da pré-oxidação do 17 α - Etilnilestradiol pelo dióxido de cloro a 0,1 mg/L, obteve remoção superior a 99,85% para o composto em apenas 30 minutos de contato. Este mesmo autor relata que tratamentos oxidativos não devem apenas conduzir à degradação das moléculas dos compostos farmacêuticos, mas principalmente destruir seus efeitos biológicos e farmacológicos no ecossistema. Como a mineralização completa pode não ser alcançada com as doses de oxidantes comumente utilizados nas ETA (estações de tratamento de água), seria suficiente a inativação do princípio-ativo, fundamental para a percepção de seus efeitos.

A escassez de dados de eficiência dos processos de tratamento de águas de abastecimento e de esgoto, comumente empregados no Brasil, frente à redução da concentração dos fármacos contaminantes, onde pode-se incluir os estrogênios sintéticos, contribui com o reduzido grau de divulgação e discussão da questão, perante os diversos segmentos da população brasileira. A carência de informação também dificulta o posicionamento legislativo local, frente a elaborações de leis para a proteção, tanto do meio ambiente quanto da população exposta. A aquisição de dados intrínsecos às condições e realidade brasileiras é de vital importância na formação de base para futuras soluções dedicadas ao problema.

2 ESTADO DA ARTE

No Brasil, apesar de ainda serem raros os trabalhos publicados sobre os níveis do 17α -Etilnilestradiol nos mananciais, é cada vez mais relevante o uso de contraceptivos orais. De acordo com o CELSAM, (Comitê Científico do Centro Latinoamericano Salud y Mujer) o número de usuárias de anticoncepcionais orais em 2000, no Brasil, foi de aproximadamente 8.000.000 e o potencial brasileiro de consumidoras pode alcançar 45.000.000, segundo uma projeção realizada pelas indústrias do segmento brasileiro CHASSOT (2002). Mundialmente, é crescente o número de publicações sobre a presença de fármacos em mananciais e efluentes de estações de tratamento de esgotos. Especificamente, com relação ao 17α -Etilnilestradiol, os seguintes níveis foram identificados: 5 ng/L no esgoto brasileiro e 9 ng/L em efluente de ETE no Canadá TERNES (1999). KOLPIN (2002) quantificou 73 ng/L do composto em águas naturais dos Estados Unidos. BELFROID (1999) detectou concentrações de 17α -Etilnilestradiol superiores a 6 ng/L em águas superficiais na Holanda. RAIMUNDO (2007) em seu recente estudo, quantificou concentrações de 17α -Etilnilestradiol entre 106 e 4390 ng/L em amostras de água superficiais do Rio Atibaia, que abastece a cidade de Campinas, no Estado de São Paulo, Brasil.

Outros hormônios naturais também foram detectados nos efluentes da Itália por BARONTI (2000), o qual quantificou 132 ng/L do hormônio Estrona no esgoto

doméstico e 82 ng/L no efluente de ETE (estação de tratamento de esgotos). Demais grupos de fármacos foram quantificados em concentrações maiores (faixa de µg/L), como é o caso do anticonvulsivante Carbamazepina e o Antilipêmico Bezafibrato, detectado por TERNES (1998) no efluente de ETE da Alemanha sob concentração de 2,1 µg/L e 2,2 µg/L, respectivamente. STUMPF (1999) quantificou no esgoto bruto do Rio de Janeiro, concentrações de 1,2 µg/L do Antilipêmico bezafibrato; 1,0 µg/L do Ácido clofíbrico, metabólito oriundo de três antilipêmicos e 0,95 µg/L do antiinflamatório Indometacina.

Os efeitos da presença dos estrogênios sintéticos e de outros grupos de fármacos, sob o ecossistema aquático, já mencionados pela literatura científica são: disfunção do sistema hormonal, deformidades de nascimento, diminuição da fertilidade, anormalidades metabólicas e feminilização de aves, peixes e mamíferos aquáticos. SANTAMARTA (2001). GIMENO (1998) estudando o efeito do hormônio 17β- Estradiol sob concentrações entre 0,1 e 1,0 µg/L sobre um grupo de peixes *Cyprinus carpio*, observou aumento da incidência de alterações patológicas na espécie, como fibroses, atrofia do epitélio genital de peixes machos e redução na contagem de espermatozóides no grupo em estudo. IRWIN (2001) observou em sua pesquisa, realizada com tartarugas da espécie *Chrysemys picta*, em ambiente contaminado com 0,15; 1,5 e 15 ng/L de 17β- Estradiol, a redução do tamanho e número de ovos. KANG (2002) anotou redução do número de ovos, mudanças de coloração, atrofia das gônadas, degeneração dos espermatozóides e hemorragias sub-cutâneas na espécie de peixe *Oryzias latipes*, quando exposta ao 17β- Estradiol, sob concentrações entre 29,3 e 463 ng/L. LARSSON (1999) observou a presença do estrogênio 17α- Etilnilestradiol na bile dos peixes *Oncorhynchus mykiss*, após duas semanas de exposição em água contaminada com 50 µg/L do hormônio.

De acordo com HIRSCH (1998), TERNES (1998), BELFROID (1999); STUMPF (1999); SACKER (2001) e BUSER (1999) quando presentes no efluente doméstico os produtos sintéticos, grupo no qual se inclui o 17α- Etilnilestradiol, entendidos como materiais orgânicos bioacumulativos, contaminam mananciais que, posteriormente,

servem de fonte para abastecimento público. Quando na água bruta, estes compostos não são completamente extraídos nos processos de purificação empregados nas ETA. Mesmo em efluentes domésticos, passando por processos de degradação em ETE de diferentes níveis, estes compostos podem, também, não ser completamente degradados, perdurando entre 30 e 40% nos efluentes das ETE. Estudos realizados por BELFROID (1999) na Holanda, TERNES (1999) no Brasil, Canadá e Alemanha, LARSSON (1999) na Suécia e RODGERS-GRAY (2001) no Reino Unido revelaram, especificamente, insuficiência na redução do princípio-ativo das pílulas pelos tratamentos convencionais de água e esgoto.

Países em desenvolvimento tendem a sofrer mais com relação à exposição do meio-ambiente e da população aos sintéticos persistentes devido tanto à carência de ETA que atendam à necessidade de toda a população, quanto de ETE que minimizem a contaminação dos mananciais. O Brasil, nesse contexto, constitui típico exemplo. De acordo com os dados do último censo realizado pelo IBGE, (2000) (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) apenas 33,8% do total da população é assistida pela infraestrutura de tratamento de esgotos. Os remanescentes 66,2% dos habitantes têm seus efluentes sanitários lançados “in natura” nos corpos d’água. Em cidades maiores a situação tende a se agravar, tanto pela concentração de usuários presentes em uma dada bacia, quanto pela ocupação desordenada aos arredores dos mananciais empregados para captação de água de abastecimento. De acordo com ANCONA e LAREU (2004), a cidade de São Paulo constitui um exemplo; contando com uma população que ultrapassa 1.000.000 de habitantes residentes em favelas e ocupações irregulares aos arredores das represas Billings e Guarapiranga, lançam seus dejetos diretamente nesses corpos d’água, que constituem as principais fontes disponíveis para captação de água para consumo humano na cidade.

Mundialmente, são escassos os trabalhos acadêmicos publicados sobre a aplicação de tecnologias de remoção de fármacos, onde se inclui o hormônio sintético 17α -Ethinilestradiol, em águas destinadas ao abastecimento público. A maioria das pesquisas científicas publicadas atualmente, limitam-se ao estudo das metodologias analíticas de detecção e quantificação dos princípios-ativos desses compostos. Em

TERNES, (2004) é relatado um estudo para remoção dos seguintes fármacos, à partir de amostras de águas pré-contaminadas: Fenazona; Dimetilaminofenazona; Propilfenazona (antiinflamatórios); Cafeína (estimulante do sistema nervoso central); Carbamezapina (analgésico e antiepilético); Diazepam (ansiolítico); Ácido Clofíbrico e Bezafibrato e (antilipêmicos); Diclofenaco e Ibuprofeno (antiflogísticos); Indometacina e Naproxeno (antiinflamatórios). Em seu estudo, Ternes aplicou o pré-oxidante Hipoclorito de Sódio (NaClO) à 0,5 mg/L por 0,5 h, em água pré-contaminada com 1 µg/L de cada um dos compostos citados. Como resultado obteve eficiências médias de remoção de 100% para os compostos Fenazona; Dimetilaminofenazona; Propilfenazona e 90, 60 e 40%, respectivamente, para os compostos: Diclofenaco, Indometacina e Naproxeno. O mesmo estudo revela que o oxidante não apresentou ação nos seguintes fármacos: Cafeína; Carbamezapina; Diazepam (moléculas de caráter neutro) e Bezafibrato; Ácido Clofíbrico e Ibuprofeno.(moléculas de caráter ácido). TERNES também relata que, para os casos onde a pré-oxidação dos fármacos foi efetiva, atualmente são desconhecidos os sub-produtos formados na água.

HUBER (2004) estudou a remoção do 17 α - Etinilestradiol pela reação com o agente oxidante Dióxido de Cloro, com base em amostras de água coletadas à partir de um poço localizado em Duebenford (Suíça) pré-contaminadas em laboratório, com 17 α - Etinilestradiol. Para o estudo foi considerada concentração fixa de Dióxido de Cloro de 0,1 mg/L; concentração de 17 α - Etinilestradiol de 1 µg/L e tempos de reação de 0,08 h (5 minutos); 0,5h e 3h. Como resultado HUBER relata que o Dióxido de Cloro se mostrou muito reativo com este estrogênio sintético, bastando apenas 0,08 h (5 minutos) para observar sua redução no meio aquoso em 99,85% (limite de quantificação de 1,5 ng/L). HUBER atribui a reatividade entre os dois compostos devido o dióxido de cloro ter alto grau de afinidade pelos grupos fenol e amino-terciário, de alta densidade eletrônica, contidos nas extremidades da molécula do 17 α - Etinilestradiol.

TERNES (2004) obteve eficiência mínima de 90% de remoção para seis princípios-ativos de fármacos, a partir de um estudo de adsorção em carvão ativado (CAP), dosado em água natural sob concentração de 5 mg/L e 40 minutos de tempo de contato. O estudo contemplou concentrações iniciais de 1,0 µg/L para os seguintes

fármacos: Carbamazepina (analgésico e antiepilético), Diazepam (ansiolítico), Ibuprofeno (antitérmico e analgésico), Roxitromicina e Sulfametoxazol (antibióticos), e Iopromide (radiocontraste), os quais são agrupados e classificados pelo autor, da seguinte forma:

- Carbamazepina e Diazepam: fármacos formados por moléculas de característica neutra e $\log K_{ow}$ 2,45 e 2,42, respectivamente, facilmente adsorvíveis em carvão ativado em pó (CAP) por terem apresentado nível de remoção de 99%, pela aplicação de apenas 0,2 mg/L de CAP.
- Ibuprofeno, Roxitromicina, Sulfametoxazol e Iopromide: fármacos formados por moléculas de característica não-neutra e $\log K_{ow}$ 3,50; 2,75; 0,48-0,89 e -2,33, respectivamente, moderadamente adsorvíveis em carvão ativado em pó (CAP).

TERNES (2004) relata também que observou aumento da eficiência de remoção dos mesmos compostos para 99%, pela adição de 12 mg/L de carvão ativado em pó (CAP), estudado sob o mesmo tempo de contato (40 minutos).

O mesmo autor cita a observação de reduzidas eficiências de remoção para os fármacos Carbamazepina (analgésico e antiepilético), Diazepam (ansiolítico), Ibuprofeno (antitérmico e analgésico), Roxitromicina e Sulfametoxazol (antibióticos), e Iopromide (radiocontraste) quando estudados como contaminantes de água natural, em “jar test”, utilizando-se como coagulante, os compostos Cloreto Férrico e Sulfato Férrico. Este autor julga como inapropriado, com poucas exceções, o uso de tratamento físico-químico para a remoção dos fármacos estudados e não cita tempos de contato, gradiente de velocidade, concentrações iniciais de contaminante e volume de amostras para os testes que realizou.

CARBALLA (2005) avaliou a remoção de cinco princípios-ativos de fármacos através da aplicação da tecnologia de coagulação/floculação (tratamento físico-químico) em amostras de água natural, previamente contaminadas, sob concentrações não

citadas. Os compostos foram agrupados pelo autor, de acordo com a seguinte classificação:

- Compostos neutros: Diazepam (tranqüilizante); Carbamazepina (antiepilético)
- Compostos ácidos: Naproxeno Ibuprofeno e Diclofenaco (anti-inflamatórios)

O autor empregou como agente coagulante os seguintes compostos: Sulfato de Alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e o Cloreto de Alumínio FeCl_3 , sob concentrações idênticas e iguais a 50 g/L, relatando a seguinte sequência experimental para a execução dos ensaios de “jar test”:

1. Adição do coagulante na amostra de água pré-contaminada;
2. Acerto de pH para 7,0;
3. Mistura rápida sob rotação de 150 rpm por 3 minutos;
4. Mistura lenta sob rotação de 50 rpm por 5 minutos;
5. Sedimentação dos flocos por tempo correspondente a 1 h.

Como resultado, CARBALLA (2005) relata redução, em porcentagem, entre 50 e 70%, para o composto diclofenaco e remoção inferior a 25% para os demais compostos previamente dosados na água. Os fármacos foram quantificados através da técnica analítica CG/MS (cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massa).

3 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo avaliar e comparar as eficiências de remoção do 17 α -Ethinilestradiol da água quando utilizadas, sequencialmente, as seguintes operações unitárias: pré-oxidação com hipoclorito de sódio ou dióxido de cloro; adsorção em carvão ativado em pó (CAP) e tratamento físico-químico composto de coagulação; floculação; sedimentação e filtração.

A pesquisa realizada possui caráter exploratório, uma vez que são, em nível global, escassos os trabalhos publicados sobre a remoção deste hormônio sintético em águas para abastecimento.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A Pílula

4.1.1 Avaliação Sócio-mercadológica dos Anticoncepcionais no Brasil

De acordo com o jornal GAZETA MERCANTIL (2002) o mercado nacional contraria a tendência mundial e ganha 1 milhão de novas consumidoras a cada 4 anos. Segundo o jornal, o Brasil se tornou uma exceção no estagnado mercado mundial de pílulas anticoncepcionais. Desde 1998, o País apresenta taxa de crescimento anual próxima de 10% nesse segmento. A tendência global é de manutenção do número de usuárias, com esperança de ampliação de negócios no Japão, onde as pílulas anticoncepcionais, de uso oral, foram liberadas há poucos anos e somente 4% das mulheres em idade fértil as utilizam.

Os fabricantes europeus e norte-americanos não alcançam o mercado chinês, de grande volume e bem atendido pelos produtores locais de cópias, embora limitado a medicamentos antiquados. O Brasil, por outro lado, garante bons números de vendas para os produtores de anticoncepcionais orais e injetáveis do Ocidente e absorve as inovações em grandes quantidades.

Para ampliar suas margens de lucro, os laboratórios vem procurando substituir os produtos antiquados, com alta dosagem de hormônios (estrogênio e progestagênio), por medicamentos mais avançados, com menores quantidades de estrogênio, e com menores efeitos colaterais. No Brasil, o medicamento passou a dominar o mercado

nacional de vendas a partir de 2002. Na lista dos 40 produtos farmacêuticos mais vendidos do País, seis são anticoncepcionais de uso oral. O laboratório alemão Schering®, o maior fabricante mundial de pílulas anticoncepcionais e dono de quatro dessas seis marcas, investe cerca de R\$ 30 milhões por ano, desde 1996, em sua base produtiva brasileira, que já é a segunda maior do grupo. Sua fábrica em São Paulo produz cerca de cem milhões de cartelas do comprimido por ano. O mercado brasileiro mostra-se promissor, tanto pelo crescimento demográfico como pelo fato da idade média das mulheres ser baixa em comparação à Europa e a marca de pílula mais vendida do País é a Diane 35®. Com outros três produtos, (Femiane®, Gynera® e Microvlar®) foram faturados no Brasil, em 2002, US\$54 milhões. O aumento da venda de pílulas reflete uma evolução do planejamento familiar no País e é uma das causas da queda da natalidade e do número de filhos por família, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística IBGE (2000). Em 2000, foram comercializadas, no varejo, 46,1 milhões de unidades (embalagens com 21 pílulas) e em 2001 esse número alcançou 51,5 milhões de unidades, de acordo com o Instituto IMSHealth.

Além disso, os laboratórios dedicados à produção de hormônios contam com uma proteção natural - embora não haja proteção de patentes para contraceptivos orais, os custos de produção são impeditivos. A concorrência dos genéricos e das cópias se limita aos produtos de alta dosagem hormonal e baixo preço. São medicamentos acessíveis e que representam a maior parte do volume vendido no País. Os grandes laboratórios mantêm esses produtos em linha, mas estão realmente interessados em pílulas de maior valor. GAZETA MERCANTIL (2002)

4.1.2 Supressão hormonal da fertilidade: “a pílula”

Sabe-se, há muito, que a administração de estrogênio ou de progesterona, em quantidades apropriadas, durante a primeira metade do ciclo feminino mensal, pode inibir a ovulação. A razão disso é que a administração apropriada de qualquer um desses hormônios pode impedir o surto pré-ovulatório de secreção de LH (hormônio luteinizante) pela hipófise, que é essencial para se determinar a ocorrência da ovulação. A administração dos hormônios sexuais (estrogênios ou progesterona) poderia impedir

a depressão hormonal ovariana inicial, que constitui o sinal iniciador da ovulação. ZANINI (1985)

De acordo com este mesmo autor, o problema no planejamento de métodos de supressão hormonal da ovulação tem sido o desenvolvimento de combinações apropriadas de estrogênios e progestinas capazes de suprimir a ovulação sem causar outros efeitos indesejáveis desses dois hormônios. Por exemplo, esses hormônios, em quantidades excessivas, podem causar padrões anormais de sangramento menstrual. Entretanto, o uso de certas progestinas sintéticas em lugar da progesterona, como por exemplo, os 19-noresteróides, juntamente com pequenas quantidades de estrogênios, geralmente impede a ovulação, permitindo entretanto, um padrão quase normal de menstruação. Por conseguinte, quase todas as pílulas usadas no controle da fertilidade consistem em alguma combinação de estrogênios sintéticos e progestinas sintéticas. A principal razão para o uso desses sintéticos é que os hormônios naturais são quase totalmente degradados pelo fígado, dentro de um curto período de tempo após sua absorção pelo trato gastrointestinal. Entretanto, muitos dos hormônios sintéticos podem resistir a essa tendência destrutiva do fígado, permitindo assim sua administração oral.

Dois dos estrogênios sintéticos mais utilizados são o 17 α -Etinilestradiol e o Mestranol. Dentre as progestinas mais comumente usadas estão a Noretindrona, o Noretinodrel, o Etinodiol e o Norgestrel. A medicação costuma ser iniciada nos estágios iniciais do ciclo menstrual, sendo mantida além do tempo de ocorrência normal da ovulação. Em seguida a medicação é interrompida, permitindo a ocorrência da menstruação e o início de um novo ciclo. ZANINI (1985)

A história da contracepção hormonal inicia-se em 1921, quando Haberlandt, um pesquisador de origem austríaca, obtém esterilidade temporária pelo transplante de ovário animal prene a outro da mesma espécie. Posteriormente, foram identificados, como bloqueadores da ovulação, o estrogênio, a progesterona e a testosterona. Porém, no início, a supressão temporária da ovulação com estrogênios e androgênios exigia doses elevadas, fato relatado pelos trabalhos publicados na década de 50. Efeitos colaterais para o fígado, sinais de virilização e temor da ação cancerígena motivaram os

pesquisadores a trabalharem com os progestagênios. Nessa mesma década, inúmeros trabalhos foram realizados com o objetivo de testar a capacidade anovulatória de vários hormônios, tendo sido identificados três destes, como poderosos agentes anovulatórios: a Noretisterona, a Noretandrolona e o Noretrinodrel. Somente em 1955, com a divulgação da ação progestagênica dos 19-noresteróides é que se observa a entrada de substâncias sintéticas no ramo dos anovulatórios. ZANINI (1985)

As drogas anovulatórias foram empregadas pela primeira vez em mulheres no ano de 1956 em São João de Porto Rico, através da “pílula diária” administrada do 5º ao 24º dia do ciclo. Resultados muitos satisfatórios foram anotados por associação de 19-noresteróides com doses ínfimas de estrogênios, iniciando assim uma nova era da anticoncepção hormonal. MORRIS & VAN WAGENEN, em 1966, utilizando 5 a 50 mg de Etilbestrol ou 0,5 mg de Etinilestradiol durante 4 a 6 dias, na segunda fase do ciclo menstrual, conseguiram resultados anticoncepcionais em mulheres sadias.

Os anovulatórios orais podem ser usados através de 3 métodos:

- a. O método combinado estrogênio-progesterona, no qual os comprimidos são ingeridos de 20 a 22 dias por mês;
- b. O método seqüencial, que consiste na ingestão diária de pílulas com estrogênio por 21 dias, onde as pílulas dos últimos 5 a 7 dias contenham também um progestagênico em sua formulação;
- c. O método ininterrupto, que utiliza doses pequenas de progesterona, ingeridas diariamente, sem interrupção, durante a menstruação. ZANINI (1985)

4.1.3 Modos de administração dos contraceptivos orais

De acordo com ZANINI (1985), o esquema combinado utiliza a associação de progestagênio e estrogênio por via oral, durante 20 a 22 dias consecutivos, com um período de intervalo de 8 a 10 dias. Pela facilidade de utilização (um só tipo de comprimido) evita erros das usuárias durante as suas administrações. Este método

oferece grande segurança, pois, além de inibir a ovulação, modifica o endométrio e altera o muco cervical, dificultando a penetração dos espermatozoides.

O método sequencial utiliza o estrogênio em todos os comprimidos, mas os 5 a 7 últimos do ciclo contém, também, o progestagênio. Também apresenta escassas reações colaterais e mínima ação endometrial, porém aumenta a possibilidade de gestação e o erro da ingestão é mais comum, por apresentar dois tipos de comprimidos.

A ação contínua de progestagênio em microdose é outra opção, tendo sido verificado seguro efeito anticoncepcional. Deve ser ingerido diariamente e ininterruptamente, razão pela qual é de difícil utilização e aceitação pela paciente, sendo praticamente impossível erro em sua ingestão. Apresenta incidência maior de falha que os métodos anteriores e determina irregularidades menstruais com relativa frequência. ZANINI (1985)

A popularização da pílula foi e ainda está sendo alcançada tanto pela praticidade e segurança do método anticoncepcional quanto pelo acesso a informação. Após 50 anos no mercado o aperfeiçoamento trouxe novas vias de administração como os anéis vaginais, os injetáveis, os implantes sub-dérmicos, a intra-uterina e até mesmo a nasal FERRIANI (2001). O campo da reposição hormonal, cuja tecnologia é aplicada em pacientes pós-menopausa, antes inexistente, também foi contemplado e ganhou força na medida que atendeu aos anseios da área médica e dessa camada da população. LUBIANCA (2006)

4.1.4 Sistema hormonal feminino

O sistema hormonal feminino, à semelhança do masculino, segundo MURRAY (2002), é constituído por três hierarquias de hormônios:

- a. Um hormônio de liberação hipotalâmico, o hormônio de liberação das gonadotropinas (GnRH);

- b. Os hormônios sexuais da hipófise anterior, o hormônio folículo-estimulante (FSH) e o hormônio luteinizante (LH), ambos secretados em resposta ao hormônio de liberação GnRH do hipotálamo;
- c. Os hormônios ovarianos, estrogênio e progesterona, que são secretados pelos ovários em resposta aos dois hormônios sexuais femininos da hipófise anterior.

Esses hormônios naturais não são secretados em quantidades constantes durante todo o ciclo sexual mensal feminino, mas em intensidades drasticamente diferentes durante as diferentes etapas do ciclo. A Figura 1 mostra as concentrações variáveis aproximadas dos hormônios gonadotrópicos da hipófise anterior, FSH e LH (as duas curvas superiores) e dos hormônios ovarianos Estradiol (estrogênio) e Progesterona (as duas curvas inferiores). MURRAY (2002)

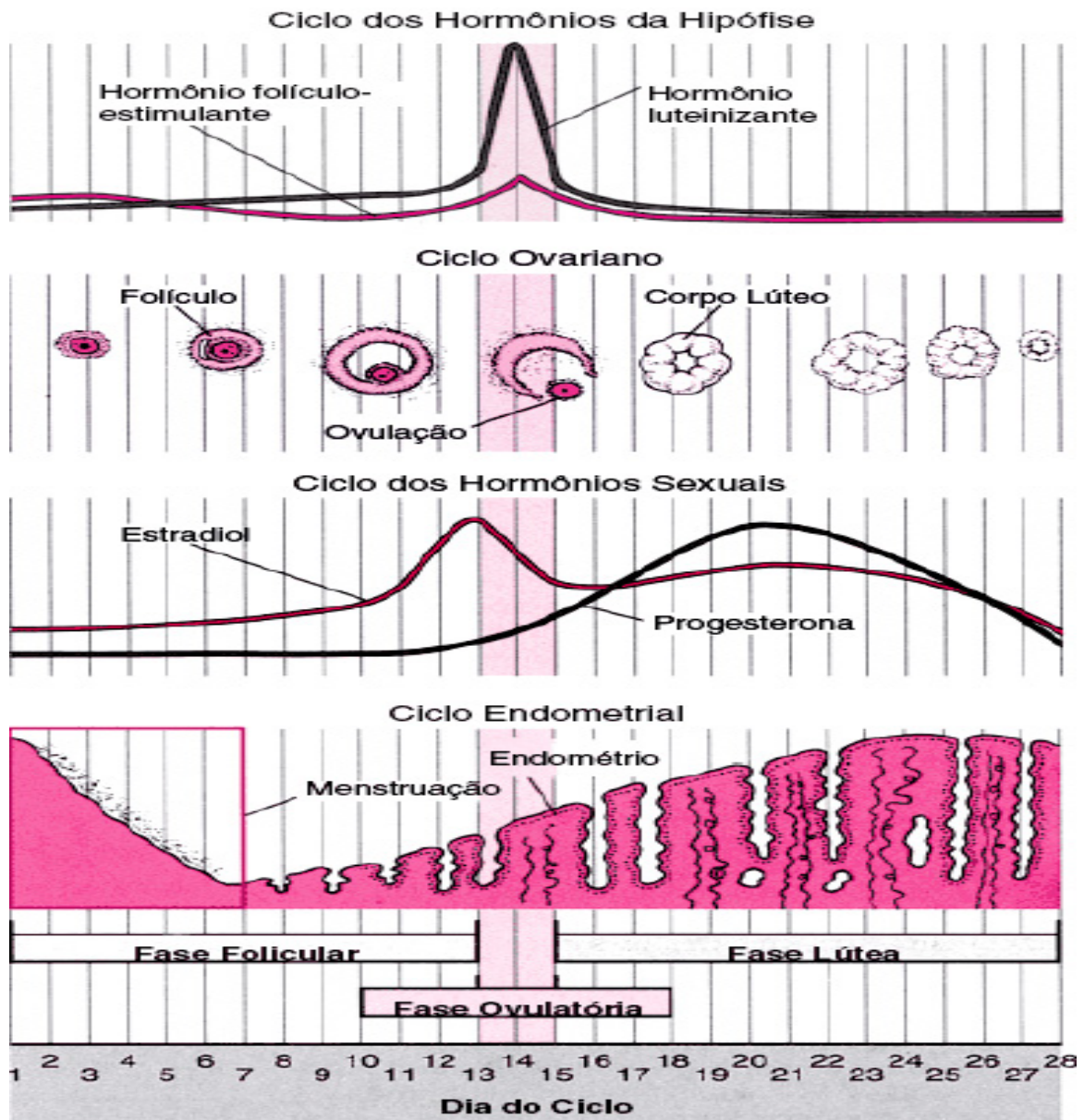


Figura 1 - O ciclo menstrual feminino. FONTE: <<http://www.celsam.org.br>>

O GnRH do hipotálamo aumenta e diminui bem menos durante o ciclo sexual mensal. É secretado em pequenos pulsos, uma vez a cada 90 minutos, em média, como ocorre no sexo masculino. A duração do ciclo é, em média, de 28 dias, podendo variar entre 20 e 45 dias, mesmo em mulheres sadias.

As alterações ovarianas, que ocorrem diretamente no ciclo sexual dependem totalmente dos hormônios gonadotrópicos, FSH e LH, secretados pela hipófise anterior.

Na ausência desses hormônios, os ovários permanecem inativos, como ocorre durante a infância feminina quando quase não há secreção de hormônios pela hipófise. Tanto o FSH quanto o LH são pequenas glicoproteínas, com peso molecular de cerca de 30.000. Durante cada mês do ciclo sexual feminino, tanto o FSH quanto o LH exibem aumento e diminuição cíclicos, conforme ilustrado na parte superior da Figura 1. Ambos estimulam suas células-alvo ao ligarem-se a receptores altamente específicos de FSH e LH nas membranas das células-alvo ovarianas. MURRAY (2002)

Este mesmo autor indica que os dois tipos de hormônios sexuais ovarianos são os estrogênios e as progestinas e que o mais importante dos estrogênios é o hormônio Estradiol, enquanto a progestina mais importante é a Progesterona. Os estrogênios, no organismo, promovem principalmente a proliferação e o crescimento de células específicas no corpo, que são responsáveis pelo desenvolvimento da maioria das características sexuais secundárias femininas. Os estrogênios na mulher não-grávida normal são secretados em quantidades significativas apenas pelos ovários, embora sejam também secretadas diminutas quantidades pelo córtex adrenal. MURRAY (2002)

Apenas três estrogênios naturais estão presentes em quantidades significativas no plasma da mulher: o β - Estradiol, a Estrona e o Estriol. O principal estrogênio secretado pelos ovários é o β - Estradiol. São também secretadas pequenas quantidades de Estrona. O Estriol é um estrogênio fraco; originado da oxidação do β -Estradiol e da Estrona. GUYTON (2002)

4.2 O Sistema Hormonal Humano

4.2.1 Coordenação das funções corporais por mensageiros químicos – o sistema endócrino humano

As múltiplas atividades das células, tecidos e órgãos do corpo humano são coordenadas pela inter-relação de vários tipos de sistemas de comunicação; dentre eles o endócrino e o neuro-endócrino.

O sistema endócrino, segundo GUYTON (2002) é um sistema de comunicação regido por glândulas ou células especializadas que liberam no sangue substâncias químicas, chamadas hormônios, atuantes nas células das demais partes do corpo.

Este autor informa que, o sistema neuro-endócrino, por sua vez, é um sistema regido pelos neurônios que secretam substâncias chamadas neuro-hormônios no sangue, também com capacidade de ação celular nas demais partes do corpo.

Os hormônios endócrinos são transportados pelo sistema circulatório para as células distribuídas por todo o corpo incluindo, em alguns casos, as que compõe o sistema nervoso, onde se ligam a receptores e iniciam várias reações. Alguns hormônios endócrinos afetam a maioria de nossas células; assim, por exemplo, o hormônio do crescimento (da hipófise anterior) é responsável pelo crescimento de todas as partes do corpo, enquanto a Tiroxina (da glândula tireóide) aumenta a velocidade de muitas reações químicas em quase todas as células do organismo.

Ainda segundo GUYTON (2002) outros hormônios afetam apenas tecidos específicos, denominados tecidos-alvo, visto apenas esses tecidos terem receptores para o hormônio. Por exemplo, o hormônio adrenocorticotrópico (ACTH), da hipófise anterior, estimula, especificamente, o córtex adrenal, causando a secreção de hormônios adrenocorticais, enquanto os hormônios ovarianos têm efeitos específicos sobre os órgãos sexuais da mulher, bem como sobre os caracteres sexuais secundários do corpo feminino. A Figura 2 ilustra a localização anatômica de algumas das principais glândulas endócrinas do organismo.

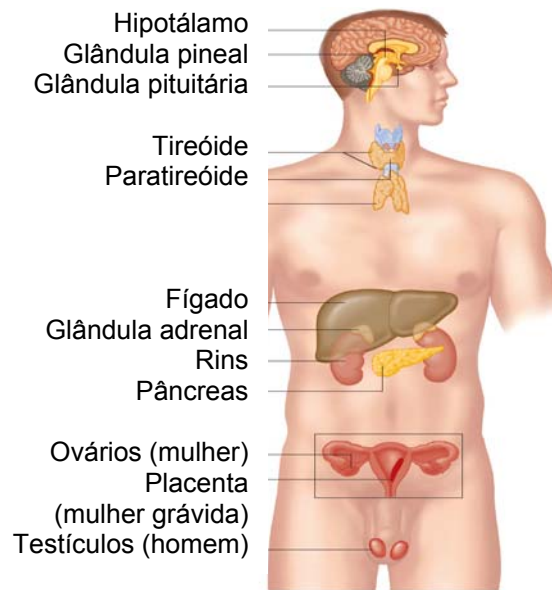


Figura 2 Algumas das principais glândulas endócrinas do organismo humano.
FONTE: Guyton (2002)

Os múltiplos sistemas hormonais do organismo desempenham papel-chave na regulação de uma série de funções do organismo, incluindo o metabolismo, o crescimento e o desenvolvimento, o equilíbrio hidroeletrolítico, a reprodução e o comportamento. Por exemplo, sem o hormônio do crescimento, o indivíduo se tornaria anão. Na ausência da Tiroxina e da Triiodotironina da glândula tireóide, quase todas as reações químicas do organismo ficariam lentas. Sem a Insulina do pâncreas as células do organismo apenas conseguiriam metabolizar uma pequena parcela dos carboidratos dos alimentos, como fonte de energia. Na falta dos hormônios sexuais, não haveria desenvolvimento sexual, e as funções sexuais se tornariam ausentes. GUYTON (2002)

A Tabela 1 correlaciona algumas glândulas endócrinas do organismo humano com os respectivos hormônios produzidos e suas funções.

Tabela 1: Glândulas endócrinas, hormônios e suas funções.

Glândula	Hormônios	Principais funções
Hipotálamo	Hormônio de liberação do hormônio do crescimento (GHRH)	Causa a liberação do hormônio do crescimento
	Hormônio inibitório do hormônio do crescimento (GHIH)	Inibe a liberação do hormônio do crescimento
	Hormônio de liberação das gonadotropinas (GnRH)	Induz a liberação de LH e de FSH
Supra-renal	Adrenalina (epinefrina)	Em momentos de estresse, secretam quantidades abundantes deste hormônio que prepara o organismo para grandes esforços físicos, estimula o coração e eleva a tensão arterial.
Tireóide	Tiroxina (T ₄) e triiodotironina (T ₃)	Promove a deposição de cálcio nos ossos
	Calcitonina	Aumenta o metabolismo corporal
Paratireóide	Hormônio paratireóideo (PTH)	Controla a concentração sérica de íons cálcio aumentando a absorção de cálcio pelo intestino e pelos rins e liberando o cálcio dos ossos.
Testículos	Testosterona	Promove o desenvolvimento do sistema reprodutor masculino e os caracteres sexuais secundários masculinos.
Ovários	Estrogênios	Promove o desenvolvimento do sistema reprodutor feminino, o crescimento das mamas e dos caracteres sexuais femininos
Coração	Pepitídio natriurético atrial	Aumenta a excreção de sódio pelos rins e reduz a pressão arterial

4.3 O princípio ativo 17 α - Etinilestradiol (CAS 57-63-6)

4.3.1O 17 α - Etinilestradiol como um disruptor endócrino

Os chamados disruptores ou interferentes endócrinos não se constituem venenos clássicos; eles interferem no sistema hormonal fraudando as comunicações e alterando os mensageiros químicos (hormônios naturais), que atuam naturalmente em

nosso organismo. Como resultado, nota-se que todos estamos sujeitos a um conjunto de efeitos maléficos à saúde, o que pode incluir anormalidades sexuais em crianças e adultos, redução no número de espermatozóides no sêmem, incidência de tumores malignos de próstata, útero, ovário e de mama, disfunção da tireóide, endometriose, deformidades de nascimento, desvios comportamentais (desmasculinização e feminilização e vice-versa), fragilização do sistema imunológico entre outras; todos já observados em aves, mamíferos, peixes e crustáceos. SANTAMARTA (2001)

Um grande número de substâncias químicas artificiais, que foram colocadas no meio ambiente, tem o potencial de perturbar o sistema endócrino humano. Dentre estas substâncias se encontra o 17 α -Etinilestradiol, substância sintética persistente e bioacumulativa presente nas pílulas anticoncepcionais como principal princípio ativo. SANTAMARTA (2001)

Recentemente, os pesquisadores BILLINGHURST (1998); CHRISTENSEN (1998); GIMENO (1998) e KANG (2002) investigaram um grupo de compostos químicos, presentes no meio ambiente, tidos como responsáveis por causar perturbações no sistema endócrino de organismos humanos e animais. Este grupo inclui com a presença dos estrogênios sintéticos empregados nos contraceptivos.

FAWELL (2001) e SUMPTER (1998) apud. BILLA e DEZOTTI (2003) relatam que, dependendo da dose e do tempo de exposição, é possível que essas substâncias estejam relacionadas com doenças como câncer de mama, testicular e de próstata, ovários e redução da fertilidade masculina.

GAGNÉ (2001) apud. BILLA e DEZOTTI (2003) examinou o efeito da atividade estrogênica dos efluentes de uma ETE na Suécia, sobre mexilhões da espécie *Elliptio complanata* em águas naturais. Os mexilhões foram expostos a um efluente de ETE (estação de tratamento de esgoto) por aproximadamente dois meses, sendo observado ao final do período anomalias de crescimento em suas conchas. Em um experimento com tartarugas da espécie *Chrysemys picta*, IRWIN (2001) observaram que as

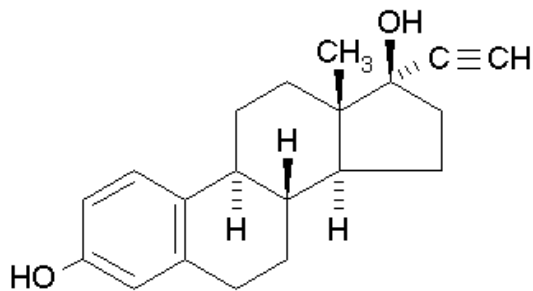
tartarugas fêmeas expostas a estrogênios podem ter seus sistemas reprodutivos alterados, comprometendo a produção de ovos.

No estudo de RODGERS-GRAY (2001) peixes jovens da espécie *Rutilus rutilus* foram expostos a concentrações gradativas de efluente de ETE (estação de tratamento de esgoto) por 150 dias. Os resultados mostraram que a exposição induziu a feminização de peixes machos. Após esse tempo, os mesmos peixes foram expostos por mais 150 dias em águas isentas do estrogênio, sendo observado ausência de nova alteração no sistema sexual feminizado dos peixes, indicando que a anomalia no sistema reprodutivo foi permanente.

4.3.2 Propriedades químicas e ocorrências

O 17 α -Ethinilestradiol, assim como os demais estrogênios sintéticos, possui baixa pressão de vapor e solubilidade na água. Seu coeficiente de partição água/óleo (Log K_{OW}) é 3,67, classificando-o como de moderado potencial de bioacumulação. Esteróide derivado do 17 β - Estradiol (natural), difere deste, pela presença de um grupo etinil na molécula de origem. É este grupo o principal responsável pelo aumento da estabilidade metabólica observada após a ingestão oral da substância. OKKERMAN (2001). O mesmo autor cita que produtos com valores de (Log K_{OW}) inferiores a 3,00 possuem baixo potencial bioacumulativo no ambiente. De acordo com a Convenção de Estocolmo (2001) compostos com (Log K_{OW}) iguais ou superiores a 5,00 possuem elevado potencial bioacumulativo.

Na Figura 3 encontram-se dispostas as principais características físico-químicas do composto.



Nomenclatura oficial:
 17 α - Etinilestradiol (CAS 57-63-6)
Fórmula elementar: C₂₀H₂₄O₂
Massa molecular: 296,44
Estado físico: pó branco e fino.
Log K_{ow}: 3,67 (moderado potencial bioacumulativo)
Solubilidade: 4,75 mg/L

Figura 3 Características físico-químicas do 17 α - Etinilestradiol

Os maiores produtores mundiais de 17 α - Etinilestradiol no mundo são os E.U.A., através da Warner-Lambert Corporation – Parke Davis Division.; a Alemanha, através da Schering e a Holanda, através da Diosynth. OKKERMAN (2001)

Dados divulgados pelo governo holandês mostraram que em 1998 aproximadamente 1,4 bilhões de pílulas foram comercializadas no país nesse ano. O mesmo estudo mostrou que em média a concentração do estrogênio sintético 17 α - Etinilestradiol, nas pílulas comercializadas, foi de 35 μ g/comprimido. Esses dados permitiram que RIWA (2000) apud OKKERMAN (2001) chegasse ao valor de 43g/dia do sintético excretados pelas usuárias de pílulas no país. O estudo contemplou a consideração de 70% do princípio ativo sendo excretado pelo organismo de usuárias da pílula, com idade entre 16 e 50 anos (1.760.000 de mulheres).

Na Alemanha, a prescrição anual da pílula em 1999 foi da ordem de 50 kg, com relação a seu princípio ativo. OKKERMAN (2001)

4.4 Os Sistemas Convencionais de Tratamento de Água

4.4.1 As principais tecnologias

Para que seja um produto de qualidade, a água distribuída passa, anteriormente, por diversos tratamentos físico-químicos, com o fim de torná-la própria para o consumo humano. SANEAMENTO DE GOIÁS (2006)

Os sistemas de tratamento de água são processos realizados na água bruta, visando obter um produto potável, ou seja, químico e bacteriologicamente seguro, para consumo humano. Para tanto, é necessário remover ou destruir quaisquer microorganismos nocivos, substâncias químicas prejudiciais, bem como materiais, sejam em suspensão ou em solução, prejudiciais à aparência ou ao aspecto estético da água.

O tratamento convencional da água é entendido como o tratamento composto pelos processos de coagulação, floculação, sedimentação e filtração seguidas pela desinfecção BENEFIELD (1982). O termo “coagular” provém do latim “coagulare”, que significa juntar; “flocular” origina-se de “flocculare”, que significa produzir flocos. As partículas dispersas que apresentam Potencial Zeta da ordem de -30 mV (ou maior, negativamente) têm estabilidade crescente com o valor do potencial; porém nota-se tendência de aglomeração, à medida que o Potencial Zeta atinge -10 mV. Os melhores resultados são conseguidos quando o Potencial Zeta se aproxima de zero. Assim sendo, coagular significa reduzir o Potencial Zeta a valores que permitam a posterior aglomeração de partículas possibilitando a produção de flocos, através da floculação. Desta explanação, vê-se a importância da estabilidade dos colóides, devido às suas cargas, no tratamento de água. AZEVEDO NETTO (1987)

Em tratamento de água a finalidade da coagulação e floculação é transformar impurezas que se encontram na forma de suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, bactérias, protozoários, e/ou plâncton, em partículas maiores para que possam ser removidas por sedimentação e/ou filtração, ou, em alguns casos, por flotação. A coagulação e a floculação constituem a parte mais delicada do tratamento convencional

de água para abastecimento, pois qualquer falha nessa fase pode acarretar grandes prejuízos na qualidade e no custo do produto distribuído à população. Na maioria das estações de tratamento de água em funcionamento, as unidades de coagulação e floculação precedem os decantadores. Quando a água bruta oferece condições apropriadas, a água floculada pode ser enviada diretamente aos filtros, dispensando-se as unidades de decantação (filtração direta). Uma estação de tratamento de água convencional, constituída por unidades de coagulantes, floculação (apenas com coagulantes primários, sem uso de auxiliares), decantação, filtração rápida e desinfecção com cloro, exerce muito pouco efeito na remoção de cloretos, fluoretos, sulfatos, sólidos dissolvidos, agrotóxicos de maneira geral, cianetos, boro, cromo, etc. Este fato exige do projetista cuidados especiais durante a concepção das instalações de tratamento na busca de processos e/ou operações complementares, ou ainda, de maior eficiência das partes componentes do sistema convencional. AZEVEDO NETTO (1987)

Geralmente as partículas coloidais presentes na água oferecem os maiores problemas quando se visa a remoção da cor e da turbidez. Isto se deve basicamente às propriedades eletrocinéticas dos colóides e também às características decorrentes da dimensão reduzida dessas partículas. O conhecimento das propriedades fundamentais dessas partículas aumenta a compreensão dos processos e técnicas de coagulação e de floculação. AZEVEDO NETTO (1987)

Segundo (EDWARDS e AMIRTHARAJAH (1985) a coagulação pode ser realizada de forma eficiente, através de dois mecanismos distintos: adsorção e varredura. No primeiro, a adsorção das espécies hidrolisadas solúveis causa a desestabilização das partículas coloidais e no segundo, ocorre o aprisionamento destas, nos hidróxidos precipitados. A varredura é mais efetiva para a posterior sedimentação.

Nas estações de tratamento de água, a aplicação do coagulante ocorre na unidade de mistura rápida. DI BERNARDO (1993) recomenda, como parâmetros de projeto para essa unidade, que o tempo de contato deve ser menor ou igual a 60 s e

que o gradiente de velocidade (G) deve estar entre 500 e 1200 s^{-1} . LETTERMAN (1973) recomenda valores de (G) variando de 1000 s^{-1} , para um tempo de contato de 20 s; a 700 s^{-1} , para tempo de contato superior a 40 s.

Após a mistura rápida ou coagulação, a água segue para os flocladores que podem ser mecânicos ou hidráulicos (chicanas), onde, sob efeito do coagulante, por agitação, as partículas juntam-se, formando os flocos. A floculação é um processo físico que visa promover encontros entre as partículas desestabilizadas na coagulação, e assim, formar os flocos que deverão sedimentar. Este processo ocorre em agitação relativamente lenta. DI BERNARDO (1993)

O mesmo autor relata que os valores de G na floculação dependem do tipo de coagulante usado. BENEFIELD (1982) sugere gradientes de velocidade entre 25 e 100 s^{-1} , quando utilizados sais de alumínio na coagulação. Para uma coagulação mais eficiente, é recomendável que G seja maior no primeiro estágio e diminua gradualmente durante a floculação. RICHTER E NETTO (1991), recomendam que em flocladores mecânicos sejam previstos pelo menos 3 compartimentos em série com gradiente de velocidade variando de 75 a 10 s^{-1} , sendo os valores mais comuns variando de 65 a 25 s^{-1} , do primeiro ao último compartimento. O tempo de detenção hidráulico nessas unidades pode variar de 20 a 30 min, segundo DI BERNARDO (1993)

Após passar pelos flocladores, a água “então floclada”, entra nos decantadores através de cortinas de distribuição, que regulam sua velocidade de entrada. Nos decantadores (tanques de decantação), os flocos, por diferença de peso específico, depositam-se no fundo formando uma camada de lodo, que periodicamente é removida através de lavagens ou descargas. Em seguida à decantação, a água passa pelos filtros, onde as partículas e microorganismos que não sedimentaram no decantador ficarão retidos no leito filtrante. Estes são constituídos por camadas de areia que fazem a filtração da água, apoiadas por camadas de pedregulhos e cascalhos com tamanhos variados (camada suporte). A água passa, por gravidade, pelo leito filtrante e é recolhida em um canal de água filtrada. Periodicamente os filtros são lavados para

remover as partículas retidas no leito filtrante, invertendo-se o fluxo da água. AZEVEDO NETTO (1987)

4.4.2 O Sulfato de Alumínio como coagulante

Segundo PAVANELLI (2001) a história da separação das impurezas, em dispersões coloidais, da água (coagulação) é antiga. No Egito antigo, farinha de favas e de amendoins já eram utilizadas para a remoção das partículas coloidais. Na Índia eram utilizadas nozes moídas e, na China, o alumem, um Sulfato duplo de Alumínio e Potássio. Esse último pode ser considerado o verdadeiro precursor dos modernos coagulantes minerais. Em 1853, na Inglaterra, J. Simpson fez as primeiras tentativas de coagulação, em grande escala, empregando Hidróxido de Alumínio. A primeira patente, no entanto, foi requisitada em 1885 por Isaiah Hyatt, nas instalações dos Departamentos de Água Potável das cidades de Somerville e Ravidan, em Nova Jersey.

A coagulação corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas coloidais, dotadas de cargas negativas, por meio da adição de produto químico apropriado, habitualmente com sais de Ferro, ou de Alumínio ou de polímeros sintéticos, seguidos por agitação rápida, com o objetivo de homogeneizar a mistura. Os principais mecanismos que atuam na coagulação são: compressão de camada difusa; adsorção e neutralização; varredura e adsorção e formação de pontes. PAVANELLI (2001)

- **Compressão da camada difusa:** esse mecanismo de coagulação ocasiona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de íons de carga contrária no meio. Segundo DI BERNARDO (1993), já em 1900, Schulzi e Hardy, por meio das teorias de Derjaguin, Landau, Verwey, e Overbeek-DLVO, mostraram que quanto maior a carga do íon positivo menor a quantidade requerida para a coagulação. Ao desestabilizar colóides negativos, as concentrações molares dos metais Na^+ , Ca^+ e Al^{3+} variam de 1000:10:1, respectivamente. A redução do Potencial Zeta ocorre em função da

compressão da camada difusa, pelo excesso de carga positiva, em seu interior, durante o processo de coagulação.

- **Adsorção e neutralização de cargas:** na dispersão coloidal, ao adicionar-se o coagulante, pode ocorrer tanto a interação coagulante-colóide; quanto as coagulante-solvente e colóide-solvente. Segundo MENDES (1989), algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas nas superfícies das partículas coloidais. Como tais espécies são de carga contrária à da superfície dos colóides, ocorrerá a neutralização de cargas, com a conseqüente desestabilização. Este fenômeno é causado pelo coagulante, em dosagens bem inferiores às utilizadas no mecanismo de compressão da dupla camada.

Segundo PAVANELLI (2001) são três as diferenças principais entre os mecanismos adsorção e neutralização de carga e o de compressão da camada difusa:

- a. A desestabilização dos colóides ocorre com dosagens bem inferiores de coagulante na adsorção;
- b. Existe uma relação estequiométrica entre a concentração dos colóides e a quantidade necessária de espécies desestabilizantes por adsorção;
- c. É possível a reversão de carga superficial das partículas coloidais através de superdosagem de espécies adsorvíveis.

Para DI BERNARDO (1993), este mecanismo deve ser utilizado em estações de tratamento de água cujo processo, após a coagulação, seja a filtração lenta, pois as partículas desestabilizadas ficarão retidas no interior, do meio filtrante, da unidade de filtração.

- **Varredura:** neste mecanismo, segundo DI BERNARDO (1993), conforme a quantidade de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons presentes na água, poderá ocorrer a formação de precipitados como $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Hidróxido de Alumínio) e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Hidróxido Férnico), ou outros, dependendo do coagulante empregado. O mecanismo da varredura é o processo de coagulação utilizado na maioria das estações de tratamento de

água do tipo convencional, completa, dotadas de sistemas de floculação/sedimentação antecedendo à filtração. Os flocos formados são maiores do que aqueles originados na coagulação por adsorção e neutralização de cargas, e, conseqüentemente, suas velocidades de sedimentação são maiores.

- **Adsorção e formação de pontes:** segundo MENDES (1989) este mecanismo é desenvolvido por intermédio da utilização de compostos orgânicos (polímeros) sintéticos ou naturais, utilizados como coagulantes, ou auxiliares de coagulação. Podem apresentar sítios ionizáveis ao longo de suas cadeias, ou não, sendo deste modo classificados como catiônicos, aniônicos ou anfóteros. Para o autor, o comportamento dos polímeros como coagulantes, pode ser explicado baseando-se na sua adsorção na superfície das partículas coloidais, seguida pela redução da carga ou pelo entrelaçamento das partículas nas cadeias do polímero.

4.4.2.1 O diagrama de coagulação do sulfato de alumínio

(EDWARDS e AMIRTHARAJH (1982) desenvolveram o diagrama de coagulação para o Sulfato de Alumínio, mostrado na Figura 4, considerando a variação das dosagens de $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \text{ H}_2\text{O}$ em função da variação do valor de pH da mistura. No diagrama podem ser notadas regiões distintas para diferentes mecanismos de coagulação, quer seja na adsorção e neutralização de cargas, na varredura ou na combinação de ambas.

Na região de coagulação por varredura ocorre excessiva formação de precipitados de hidróxido de alumínio, cujas partículas coloidais encontram se aprisionadas. Esta região é recomendada para ETA com tratamento completo (floculação/sedimentação antecedendo à filtração), pois os flocos tendem a ser mais densos, o que implica em maior velocidade de sedimentação e maior probabilidade de ficarem retidos no decantador, para a adequada taxa de escoamento superficial. PAVANELLI (2001)

Região 1: nesta região pode ocorrer a neutralização de carga das partículas coloidais pelas espécies hidrolisadas de alumínio, que são adsorvidas nas superfícies dos colóides. Com o pH no valor aproximado de 4,7, o Potencial Zeta se aproxima de zero e a dosagem de sulfato de alumínio pode variar entre 5 e 70 mg/L. PAVANELLI (2001)

Região 2: esta região com valor de pH maior que 4,7 tem o valor do Potencial Zeta positivo e também os colóides se tornam positivos, sendo esta zona caracterizada pela reestabilização. A delimitação superior da região de reestabilização inicia-se a região de desestabilização, que conforme cita DI BERNARDO (1993) tem sido atribuída a presença de íons SO_4^{2-} e ao aprisionamento dos colóides reestabilizados em complexos de sulfato do tipo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4^-$. PAVANELLI (2001)

Região 3: segundo AMIRTHARAJH (1982), esta região tem denominação de “corona”, com dosagens de coagulante variável entre 3 e 30 mg/L, sendo a zona ideal para coagulação quando se tem filtração direta. Nesta área, o Potencial Zeta atinge seu valor máximo. Quando o valor do pH atinge o valor de 6,9 e dosagem de coagulante de 10 mg/L, o valor do Potencial Zeta aproxima-se de zero. PAVANELLI (2001)

Região 4: nesta região, onde predomina a coagulação pelo mecanismo da varredura, com pH variando no intervalo entre 5,5 e 9,0 e dosagens acima de 30 mg/L, ocorre a precipitação de hidróxidos de alumínio, juntamente com as partículas coloidais aprisionadas aos mesmos. A tecnologia de tratamento para esta região é do tipo convencional que ocorre nas chamadas estações completas, ou seja, com decantadores antecedendo aos filtros, pois os flocos obtidos são de tamanho maior quando comparado aos das outras regiões, podendo ser mais adequadamente removidos nestas unidades. PAVANELLI (2001)

4.4.3 A pré-oxidação a partir de Hipoclorito de Sódio e Dióxido de Cloro

A desinfecção de uma água de abastecimento para fins de distribuição pública é um processo oxidativo em que se usa um agente químico, com o qual se tem por objetivo a eliminação de microrganismos patogênicos que possam estar presentes na água JANKOWSKA (1991) apud. TCHOBANOGLIOUS (1985)

Os desinfetantes mais comumente usados nas estações de tratamento de água são o Hipoclorito de Sódio, o Gás Cloro, o Dióxido de Cloro, as Cloraminas, o Ozônio e o Permanganato de Potássio; porém no Brasil o Cloro é o agente mais utilizado. Outras

formas de desinfecção/oxidação podem ocorrer através do uso de Radiação Ultravioleta (UV) e processos oxidativos avançados (POA). DI BERNARDO (1993).

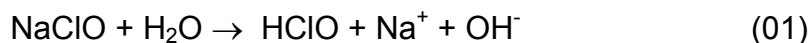
O Cloro é o desinfetante mais usado, pois é efetivo em concentrações variando de 1,0 mg/L a 15,0 mg/L e, quando comparado a outros compostos, seu custo torna-se economicamente mais viável, dependendo das características da água. Além disso, o cloro tem propriedades de manter residuais na água, qualidade necessária para a proteção de sistemas de distribuição pública. Além do cloro gasoso, segundo DI BERNARDO (1993), este pode ser empregado na desinfecção de água para consumo humano, sob a forma de compostos clorados tais como: Hipoclorito de Sódio, Hipoclorito de Cálcio e Dióxido de Cloro.

A pré-oxidação, em muitos casos citada como pré-cloração, é freqüentemente praticada nas estações de tratamento de água com o intuito de oxidar compostos de Ferro, Manganês, além de inibir o crescimento de algas e outros organismos (HUANG e YEY (2004) apud. SANTOS (2005). Recentes estudos indicam a pré-oxidação com Cloro como uma possibilidade na degradação de hormônios estrógenos dotados de anéis fenólicos em suas moléculas LEE (2004) apud. SANTOS (2005).

4.4.3.1 O Hipoclorito de Sódio

O Hipoclorito de Sódio, cujo potencial de oxidação é 1,49V, é obtido industrialmente pelo borbulhamento do Cloro, sob a forma de Cl_2 em solução de NaOH (Hidróxido de Sódio). O produto apresenta-se sob solução aquosa alcalina, contendo cerca de 12% de NaClO com coloração amarelada e odor característico. O hipoclorito de sódio tem propriedades de branqueamento, oxidantes e desinfetantes, dentre elas no tratamento de águas para consumo humano, além de utilizado em inúmeras aplicações. CARBOCLORO (2007)

Em meio aquoso a dissociação do Hipoclorito de Sódio na água produz o Ácido Hipocloroso, como indicado na equação 01:



Por sua vez, em função de condições de pH, o Ácido Hipocloroso pode se dissociar na água e produzir o íon Hipoclorito, através da reação expressa pela equação 02



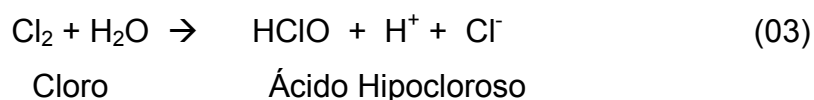
A ação desinfetante e oxidante do Cloro é controlada pelo Ácido Hipocloroso (HClO), um ácido fraco. Em solução aquosa e valores de pH inferiores a 6,0, a dissociação deste ácido é fraca, sendo predominante a forma não-dissociada (HClO). Sob esta forma, o Cloro é cerca de 100 vezes mais eficiente, na inativação de microrganismos, do que na forma dissociada (ClO^-). O cloro existente nas águas sob as formas de Ácido Hipocloroso (HClO) e de íon Hipoclorito (ClO^-) é definido como cloro residual livre. MEYER (1994)

4.4.3.2 O Dióxido de Cloro

O Dióxido de Cloro, cujo potencial de oxidação é 1,27V, portanto menor que o hipoclorito, foi descoberto por Sir Humphrey Davy em 1811, acidificando clorato de potássio com ácido sulfúrico e assim produzindo o gás. O dióxido de cloro à temperatura ambiente, é um gás verde-amarelado similar ao cloro na aparência e no odor. No estado gasoso é altamente instável e pode tornar-se explosivo se sua concentração no ar for superior a 10% em volume. Porém, ao contrário do Cloro, o ClO_2 não sofre hidrólise em contato com a água, permanecendo estável na solução como gás dissolvido sob condições de temperatura inferior a 25 °C e ambiente preservado da luz. Se essas condições não forem obedecidas haverá uma aceleração na decomposição do mesmo, formando como produtos Clorito e Clorato. O Dióxido de Cloro é altamente solúvel em água, até mesmo, mais que o Cloro e o Ozônio. Como ele é um gás relativamente instável, não pode ser comprimido ou liquefeito e deve, assim, ser gerado “*in situ*” e dissolvido em água. Existem muitos tipos de processos de produção de Dióxido de Cloro para aplicação em escala real. Em resumo, pode ser obtido pela oxidação do clorito ou por redução do clorato. LAPOLLI (2005)

Segundo CHERNICHARO (2001), a característica química mais destacada do Dióxido de Cloro é a capacidade de oxidar outras substâncias através de um mecanismo de transferência de um único elétron, onde o ClO_2 é reduzido a clorito (ClO_2^-), sem produção de Hipoclorito ou Cloro gasoso. Por não produzir Cloro nem Hipoclorito, quando oxida a matéria orgânica, o Dióxido de Cloro apresenta reduzido nível de formação de subprodutos organoclorados. Além disso, não reage com a Amônia, fato que evita a formação de Cloroaminas, potencialmente tóxicas. No entanto, Cloro e Clorato, potencialmente nocivos à saúde humana, e suspeitos de gerar anemia hemofílica e outros efeitos, são apontados como subprodutos da reação de obtenção do ClO_2 , embora em concentrações muito baixas (praticamente ausência de Cl_2 e menos que 5% de ClO_3^-) se o sistema gerador de ClO_2 é operado nas condições adequadas. As quantidades de haletos orgânicos absorvíveis e totais encontradas em águas tratadas com ClO_2 são mínimas, entre 1 e 25% das encontradas em águas tratadas com cloro. Estudos toxicológicos demonstraram que as dosagens de Dióxido de Cloro, empregadas no tratamento de águas de abastecimento, não apresentam riscos para a saúde humana. ZAVANETTA (1992)

Em meio aquoso a dissociação do Dióxido de Cloro produz o Ácido Hipocloroso, através da reação expressa na equação 03:



4.4.4 O carvão ativado e suas propriedades adsortivas

JANKOWSKA (1991) descreve o carvão ativado como um elemento oriundo de material carbônico, com uma estrutura porosa e desenvolvida que lhe confere grande área específica e a habilidade de adsorver substâncias de origens orgânica e inorgânica, tanto na fase gasosa, quanto na fase líquida. O carvão ativado em pó é constituído de 87 à 97% de Carbono, podendo conter outros elementos como o Hidrogênio, Oxigênio, Enxofre, Fósforo e Nitrogênio. A Figura 5 ilustra uma fotografia, feita em microscópio de varredura, da superfície de uma amostra de carvão ativado em

pó, onde podem ser detectados os sítios (sitios), que permitem a adsorção de moléculas.

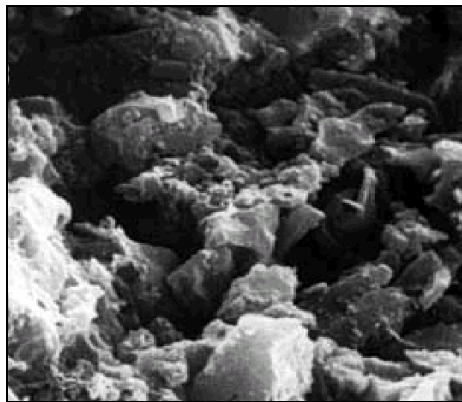


Figura 5 - Fotografia de uma microscopia de varredura da superfície de uma amostra de carvão ativado em pó. **Fonte:** (Norit, 2007)

Segundo TCHOBANOGLIOUS e SCHOROEDER (1985), o carvão ativado é obtido em duas etapas. A primeira é o tratamento térmico de um material de origem orgânica até a temperatura de 800 °C, por pirólise. A segunda é a oxidação dos resíduos, constituídos principalmente por hidrocarbonetos, por vapor e/ou ar, produzindo um material altamente poroso, com uma superfície ativada. O efeito da ativação na superfície de um poro do carvão ativado é ilustrado na Figura 6.

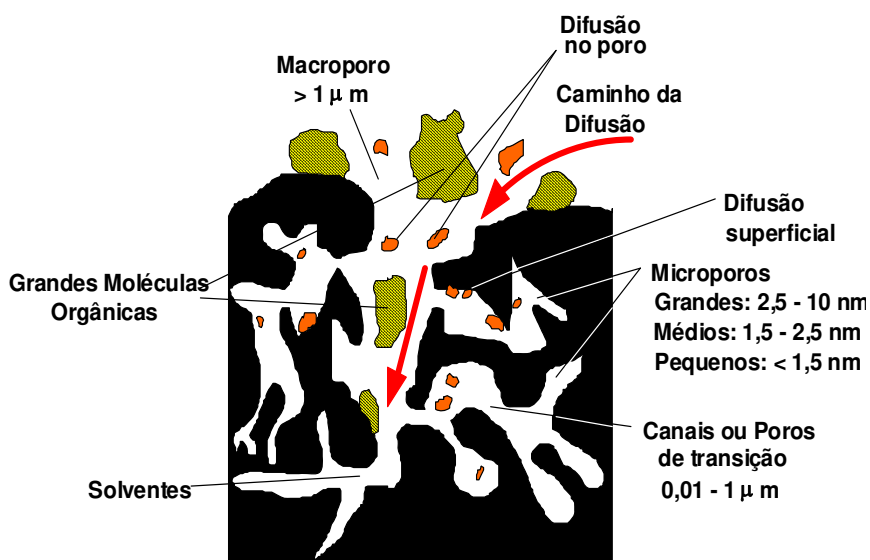


Figura 6: Desenho que ilustra a superfície de um poro de carvão ativado.

Fonte : (Stulgys, 1995)

OTAWA (1997) obteve um carvão ativado de alta área superficial através da mistura de vários materiais carbonáceos e um excesso de KOH (Hidróxido de Potássio). O processo de ativação do carvão em função de um tratamento de aquecimento em dois estágios. O primeiro é produzido em temperaturas em torno de 400 °C, com a finalidade de desidratação. No segundo estágio, o material é levado a uma temperatura entre 500 e 900°C, garantindo um aumento da área superficial com a abertura de poros. O produto é então lavado com água e, ocasionalmente, com solução de ácidos para remover o KOH remanescente e sais.

O carvão ativado em pó (CAP), segundo BANSAL (1993), apresenta uma granulometria fina, menor que 100 μ m. A taxa de adsorção é muito grande e são poucos os problemas relacionados com transporte de massa. Assim, são usados preferencialmente para adsorção na fase líquida, devido à sua pequena taxa de difusão. A capacidade do carvão ativado em adsorver substâncias é estimada pelas isotermas de adsorção da fase líquida, sendo medidas pela comparação dos resultados obtidos com diferentes adsorbatos como o Azul de Metileno, o Fenol e o Iodo. JANKOWSKA (1991).

Os testes de adsorção de fenol, segundo SALAME (2003), procuram qualificar o carvão quanto às suas propriedades químicas e porosidade. O índice de adsorção de lodo procura mensurar a área superficial específica do carvão, sendo definido como o número de miligramas de lodo adsorvido por grama de carvão ativado, em solução aquosa. ABE (2001); JANKOWSKA (1991) comentam que o teste de adsorção de azul de metileno é um indicador da capacidade do carvão em adsorver moléculas com dimensões lineares superiores a 1,5 nm.

Em ETA (estações de tratamento de água) do tipo convencional, cujo diagrama esquemático pode ser visto na Figura 7, os pontos mais indicados para adição de CAP são na captação, na entrada da ETA, que pode ser a montante ou a jusante da mistura rápida ou juntamente com o coagulante. MARCHETTO (2005).

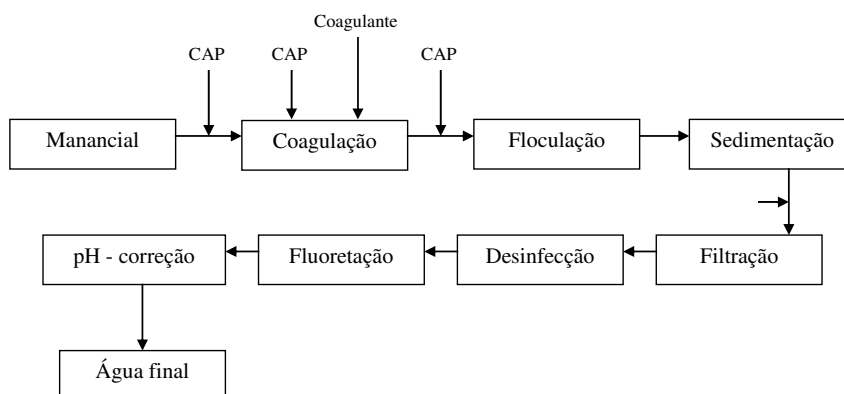


Figura 7: Esquema de possíveis pontos de aplicação de CAP em ETA convencionais.
Fonte: (Marchetto, 2005)

A adição de CAP diretamente na água bruta tem a vantagem de permitir maior tempo de contato entre ambos. No entanto, há a possibilidade do CAP adsorver CON (compostos orgânicos naturais) e estes diminuirão a quantidade de sítios de adsorção disponíveis para a remoção dos compostos causadores de gosto e odor. No entanto, sabe-se que a coagulação possui maior efetividade na remoção de CON com maior peso molecular, podendo não remover os de peso molecular reduzido, possibilitando, desta forma, que estes possam ser adsorvidos pelo CAP, e competirem pelos mesmos

sítios de adsorção, responsáveis pela remoção dos compostos causadores de gosto e odor. MARCHETTO (2005)

Para muitas ETA, a aplicação do carvão ativado em pó (CAP) diretamente na água bruta é muito difícil, seja pela inexistência de instalações adequadas, dosagem e controle do CAP junto à captação, ou seja, pelo baixo tempo de contato, que possa acontecer entre a captação e a unidade de mistura rápida. Deste modo, a adição de CAP imediatamente a montante da mistura rápida, junto a esta ou a jusante da mistura rápida, tem sido uma opção mais atrativa para muitas ETA. A maior desvantagem deste tipo de aplicação é que as partículas de CAP podem ser incorporadas aos flocos do hidróxido metálico produzidos durante o processo de coagulação, e conseqüentemente reduzir a eficiência da cinética de transferência dos compostos causadores de gosto e odor para o carvão ativado em pó (CAP). MARCHETTO (2005)

4.5 A Cromatografia

Dentre os métodos modernos de análise, a cromatografia ocupa um lugar de destaque devido à facilidade com que efetua a separação das espécies químicas e em conjunto com outras técnicas instrumentais de análise, como a espectrofotometria e a espectrometria de massas é capaz de identificar e quantificar uma serie de compostos.

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes em duas fases que estão em contato. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel pela fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, o que resulta em migrações diferenciais desses componentes.

Considerando o estado físico da fase móvel, a cromatografia pode ser classificada em líquida, gasosa ou supercrítica. Enquanto na cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás inerte, na líquida é um líquido que pode interagir com os solutos, participando da separação. A cromatografia supercrítica emprega como fase móvel um

vapor pressurizado, em temperatura e pressão acima de seu ponto crítico. COLLINS (2006)

A cromatografia líquida em coluna pode ser subdividida em:

- Clássica (CLC): quando emprega colunas de vidro, pressão atmosférica e fluxo da fase móvel devido à força da gravidade;
- De Alta Pressão ou de Alta Velocidade (CLAE): quando emprega colunas metálicas e pressões de fase móvel elevadas, obtidas com o auxílio de uma bomba de alta pressão.

Essa última modalidade é conhecida no Brasil como *Cromatografia Líquida de Alta Eficiência* (CLAE) e mundialmente, pela expressão inglesa *high performance liquid chromatography* ou, simplesmente, pela sigla HPLC e caracteriza-se pela elevada eficiência atingida na separação. COLLINS (2006)

4.5.1 A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência utiliza uma elevada pressão para forçar a passagem do solvente pela coluna, que contém partículas muito finas para proporcionar separações eficientes. Um típico sistema de CLAE segue o diagrama da Figura 8:

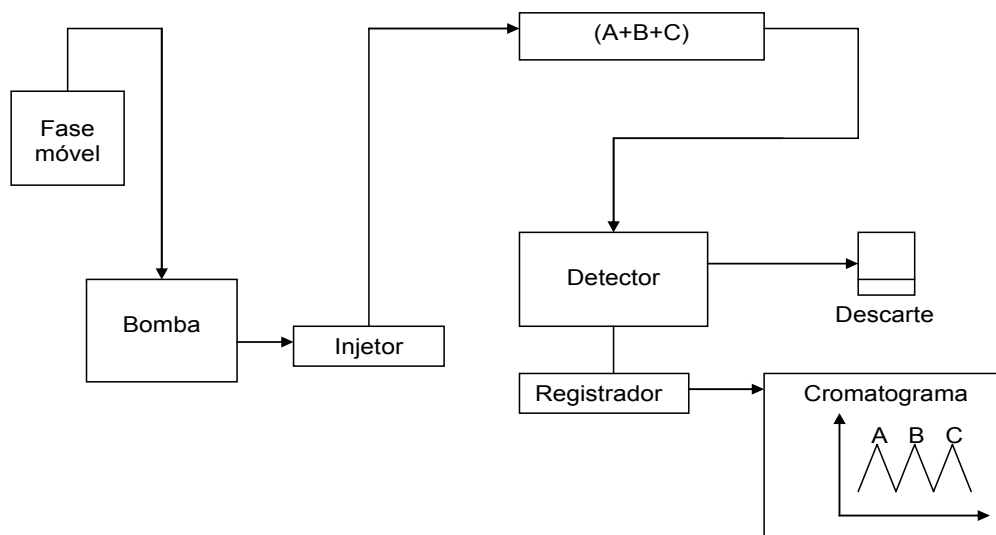


Figura 8 - Diagrama esquemático do funcionamento de detecção de compostos A, B e C presentes em uma amostra pelo equipamento para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Como observado na figura 8 o equipamento CLAE é composto, basicamente, por um sistema de distribuição de solvente (fase móvel), composto de uma bomba para eluição; uma válvula de injeção de amostra; uma coluna empacotada por partículas muito pequenas e uniformes de alta pressão; um detector e um computador acoplado para monitoramento do sistema e aquisição/tratamento dos dados. De uma forma simplificada tem-se no processo de análise o seguinte panorama: a amostra contendo a mistura de componentes é injetada no sistema, sob alta pressão, e arrastada através da coluna de separação pela fase móvel. Na coluna os compostos são separados em função de sua afinidade pela fase móvel e a fase estacionária que a compõe. Em seguida o detector, acoplado ao equipamento, identifica o componente de interesse e emite um sinal elétrico absorvido pelo software gerenciador. O resultado é expresso em monitor de microcomputador sob forma de pico, cuja área ou altura é proporcional à concentração do componente em estudo. Através de uma curva analítica preparada com o analito puro obtém-se, através de padronização externa, os valores das áreas dos picos, diretamente relacionadas com a concentração do analito de interesse. Um software interno contém um programa que fornece a concentração do composto em análise, de forma direta. HARRIS (2001)

A Figura 9 ilustra a forma de resposta da análise, sob forma de cromatograma.

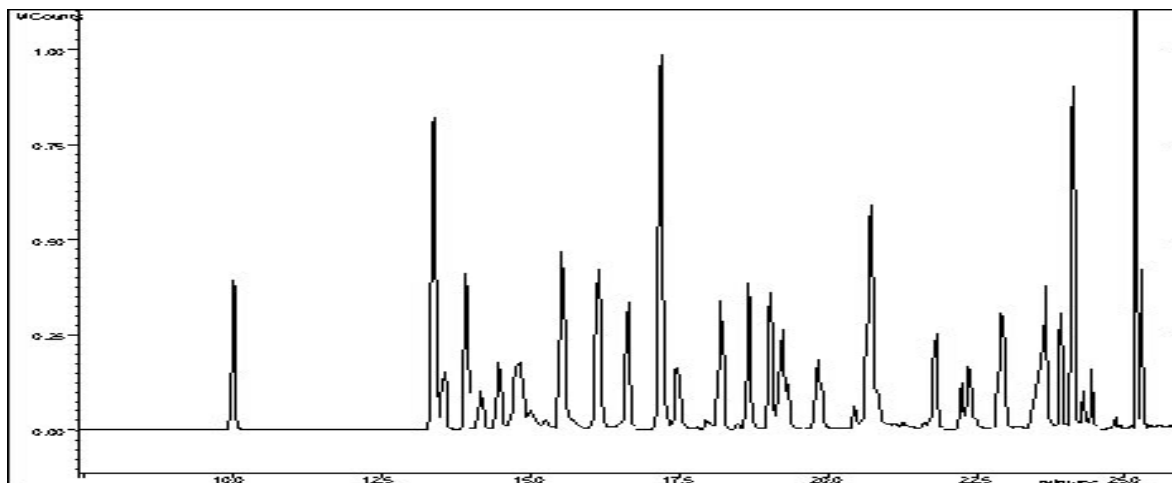


Figura 9 Cromatograma ilustrativo típico obtido por cromatografia em coluna. Fonte: VIDAL, 2004

4.5.2 Funções de cada componente do CLAE

Podem ser anotadas as seguintes funções, para cada componente do sistema CLAE:

Fase móvel: está ligada tanto no processo de arraste dos componentes da amostra, através do sistema cromatográfico, quanto na participação do processo de separação;

Fase estacionária: sua função é reter e separar os componentes da amostra, através de processo de adsorção. Este processo é limitado a apenas dois tipos de adsorventes, que recheiam a coluna: a sílica ou a alumina, ambas empregadas em função da porosidade específica de suas partículas. Enquanto a sílica apresenta caráter ácido, área superficial entre 100 e 500 m²/g, silanóis como grupos ativos ($\equiv\text{Si-OH}$) e resistem a agressão de acidez, ou basicidade do meio, em valores de pH variável entre o intervalo de $2 < \text{pH} < 8$, a alumina possui caráter básico, área superficial entre 70 e 90 m²/g e maior estabilidade química no intervalo $2 < \text{pH} < 12$.

Bomba de alta pressão: transporta a fase móvel através da coluna sob vazão constante. As bombas de alta pressão são necessárias para vencer a pressão exercida pelas partículas do material de recheio das colunas cromatográficas, que, devido ao tamanho reduzido, 1 a 10 μm , apresentam uma certa resistência à passagem da fase móvel. Além disso, as bombas de alta pressão permitem que as análises sejam realizadas em tempo curto, pela alta e constante vazão que impõe ao sistema.

Injetor: local de entrada da amostra no sistema. A amostra pode ser injetada no sistema através de válvula manual, via micro-seringas ou automaticamente, auto-injetor.

Detector: o detector é o componente mais caro do sistema cromatográfico. Ele mede de forma contínua alguma propriedade física ou físico-química da amostra e envia um sinal para registro, geralmente, diretamente proporcional à concentração do componente na amostra. Esse sinal é gerado assim que o efluente sai da coluna e chega ao detector. Um detector pode ser universal ou seletivo, segundo a sua capacidade de trabalhar com todos os tipos de amostra ou com uma classe ou tipo de substância, respectivamente.

A classe de detectores mais usada na técnica CLAE é a óptica, que engloba os de absorvância (fotométrico de comprimento de onda fixo, espectrofotométrico de comprimento de onda variável, espectrofotométrico de arranjo de diodos), índice de refração, fluorescência e espalhamento de luz. Os detectores por arranjo de diodos e infra-vermelho são considerados tanto qualitativos como quantitativos e os demais destinam-se a fins somente quantitativos. COLLINS (2006)

Coluna cromatográfica de separação: É considerada o coração do sistema cromatográfico, uma vez que é responsável pela separação dos componentes presentes na amostra. As colunas são constituídas de um pedaço de tubo de material inerte, de diâmetro interno uniforme, capazes de resistir às pressões a que serão submetidas. O aço inoxidável é o mais usado dentre todos os materiais e a capacidade de uma coluna é determinada pelas suas dimensões, comprimento, diâmetro interno e

pelo material de recheio empacotado, que é inserido no interior da coluna, através de uma suspensão em solvente apropriado.

Registrador de dados: para registrar ou manipular os dados obtidos pelos detectores do sistema CLAE pode ser usado, simplesmente, um registrador, ou, de uma maneira mais sofisticada, um integrador ou um microcomputador. Além do tempo de retenção para cada pico, o integrador fornece a área para cada um dos picos e a área total de todos eles, ligadas diretamente a concentração dos componentes presentes na amostra. O microcomputador é usado tanto para processar os dados obtidos pelo detector, armazenando-os, como para controlar a composição da fase móvel para separações que empregam a eluição isocrática ou por gradiente, a vazão da bomba, a injeção da amostra, a temperatura da coluna, etc. Uma vantagem do microcomputador é que o mesmo monitora, continuamente, todos os parâmetros da separação e diagnostica problemas, o que facilita muito o serviço do operador. COLLINS (2006)

4.5.3 Vantagens e limitações do método CLAE

Como toda técnica analítica, o CLAE apresenta vantagens e limitações. As principais vantagens observadas na técnica são:

- **Versatilidade:** é a mais importante das vantagens. A técnica CLAE pode ser aplicada tanto para compostos orgânicos como inorgânicos; as amostras podem ser líquidas ou sólidas; iônicas ou covalentes; de baixa ou alta massa molar; os gases são as únicas amostras que não podem ser analisadas;
- **Tempo de análise:** conseguem-se separações realizadas em poucos minutos e até horas, devido à alta eficiência da coluna e à alta vazão da fase móvel. Uma análise por cromatografia líquida clássica pode consumir dias ou ser impossível;
- **Alta resolução:** é possível analisar misturas complexas, nas quais se podem separar e identificar centenas de compostos diferentes;

- **Resultados quantitativos:** análises quantitativas são de fácil execução e grande precisão, sendo comuns desvios relativos dos resultados inferiores a 0,5%.

Como desvantagens podem ser citados:

- **Alto custo da instrumentação:** A aquisição da instrumentação representa um alto investimento;
- **Alto custo de operação:** os custos das fases móveis de alta pureza, das fases estacionárias ou colunas cromatográficas e a manutenção periódica do equipamento são elevados;
- **Necessidade de experiência de manuseio:** para se maximizar o aproveitamento do sistema é necessário que o operador seja experiente; para um operador atingir este nível de vivência, necessita de pelo menos alguns meses de experiência. COLLINS (2006)

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Material

5.1.1 Equipamentos

Os parâmetros e os equipamentos utilizados na caracterização das amostras de água encontram-se dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros e equipamentos empregados na caracterização das amostras de água.

Parâmetro	Equipamento
pH	<i>pHmetro digital de bancada marca ORION, modelo ATI, com sensor de temperatura acoplado</i>
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$); Teor de sólidos dissolvidos (mg/L)	<i>Condutivímetro HACH, modelo C0150</i>
Cor aparente (uH); Turbidez (uT); Alcalinidade Total (mg/L); Dureza Total (mg/L); Ferro Total (mg/L); Manganês (mg/L); cloro livre (mg/L) (1)	<i>Espectrofotômetro UV-visível HACH, modelo DR4000 (1)</i>
Contagem de partículas (partículas/mL)	<i>Contador de partículas Hiac/Royco, modelo 8000A com amostrador ABS e sensor HRLD400</i>

(1) O espectrofotômetro DR4000 contém em seu software, curvas de calibração específicas para a determinação de cada um dos parâmetros citados.

Na Tabela 3 são indicados os equipamentos complementares e suas aplicações para a realização da parte experimental da pesquisa.

Tabela 3 Equipamentos complementares e aplicações no projeto

Equipamentos/ materiais	Aplicação
Balança semi-analítica Modelo BP6100 (Sartorius)	Quantificação de reagentes
Balança analítica Modelo: BP210S (Sartorius)	Quantificação de reagentes
Estufa de secagem e esterilização Modelo:(QUIMIS)	Secagem de vidrarias
Osmose reversa Modelo: HP600, linha Water Factory System (CUNO)	Obtenção de água osmolisada para preparação das soluções, composição da fase móvel para as análises cromatográficas e lavagem de vidraria e equipamentos
Cronômetro manual digital precisão 0,01s	Controle de tempo das reações de pré-oxidação e dos ensaios “jar test”
Micropipeta automática Modelo: Ellectronic Pipettor – 1 mL – 3M Calibra 822 - 10 à 100 \pm 1 μ L (Orion)	Dosagem do padrão 17 α - Etinilestradiol
Bomba de vácuo com funil de vidro acoplado Modelo: Diapump (Fanem)	Filtração à vácuo de amostras de água pós-tratamento com CAP e pós-tratamento físico-químico
Bomba de deslocamento positivo Modelo: 7553-80 de 1 à 100 rpm - MasterFlex L/S (Coler-Palmer Ind. Instrumentos)	Bombeamento das amostras de água através dos cartuchos, para extração em fase sólida do 17 α - Etinilestradiol
Balões volumétricos Modelo: Pyrex – 2L	Reatores para pré-oxidação
Meios filtrantes de éster de celulose e polipropileno Modelos: Zetapor 0,45 μ m (47 mm) – (CUNO) BetaFine 1; 5; 20 e 40 μ m (47 mm) – (CUNO)	Filtração de amostras de água pós- tratamento com CAP e pós-tratamento físico-químico
Extratores em fase sólida Modelo: Strata-X (Phenomenex) - 3mL/200mg	Extração do padrão 17 α - Etinilestradiol das amostras de água
Mangueiras de Tygon – Saint Goban Modelos: MasterFlex precision tubing 06429-25 MasterFlex precision tubing 06429-35	Bombeamento das amostras de água através dos cartuchos, para extração em fase sólida do 17 α - Etinilestradiol

5.1.1.1 Cuidados com a vidraria empregada na pesquisa

Todo material de vidro empregado na presente pesquisa foi adquirido exclusivamente para sua execução, evitando-se com isso possíveis desvios de

resultados pela presença de interferentes. Entre as corridas, os materiais de vidro que necessitassem de lavagem, eram lavados triplamente com água de torneira e detergente e em seguida, enxaguados, também triplamente, com água osmolisada.

5.1.2 Reagentes

Na Tabela 4 são indicados os reagentes para a caracterização das amostras de água

Tabela 4 - Reagentes para caracterização das amostras de água bruta do poço

Determinação	Reagente
pH	Solução tampão pH 4 Solução tampão pH 7
Alcalinidade Total	Sulfuric acid titration cartridge – HACH Phenolphthalein indicator powder pillow – HACH Bromcresol green-methyl red indicator powder pillow - HACH
Dureza Total	EDTA titration cartridge - HACH Buffer solution hardness 1 - HACH Manver 2 hardness indicator powder pillow - HACH
Cloro Livre	DPD free chlorine - HACH
Manganês Total	Ácido clorídrico 1:1 v/v Hidróxido de sódio 5M Alkaline-cyanide reagent – HACH Ascorbic acid powder pillow – HACH PAN indicator solution 0,1% - HACH
Ferro Total	Ácido clorídrico 1:1 v/v Hidróxido de sódio 5M FerroVer iron reagent powder pillow - HACH

Na Tabela 5 são indicados os reagentes empregados durante as etapas de pré-oxidação, adsorção, coagulação/floculação e determinações do 17 α -Ethinilestradiol via CLAE.

Tabela 5 - Reagentes empregados, durante a execução da parte experimental do projeto e seus fornecedores

Reagente	Fornecedor
Padrao 17α- Etinilestradiol (98% de pureza) CAS (Chemical Abstract Service): 57-63-6	Sigma-Aldrich Co.
Solução de Dióxido de cloro com concentração próxima a 500 mg/L	ECA (Estação de captação de água) da cidade de Jundiaí - SP
Solução de Hipoclorito de Sódio 12%	Sidquim Artigos para Laboratório
Sulfato de Alumínio P.A.	Indústrias Químicas Cataguases Ltda
Ácido Nítrico P.A.	Synth Indústria Química Ltda
Ácido Clorídrico P.A.	F. Maia Indústria e Comércio Ltda
Hidróxido de Sódio	Synth Produtos para laboratório Ltda.
Carvão ativado em pó	Bahiacarbon Agroindustrial Ltda
Acetonitrila grau HPLC	JT Baker
Metanol nanograu	JT Baker

O carvão ativado empregado nos experimentos de adsorção e tratamento físico-químico foi fornecido pela empresa Bahiacarbon Agroindustrial Ltda. Sua origem é vegetal (100% casca de côco), tendo o mesmo sofrido o processo de ativação física por vapor d'água sob temperatura de 960 °C. A Tabela 6 lista as principais especificações técnicas, obtidas junto ao produtor.

Tabela 6: Especificações técnicas do carvão ativado Bcarbon 125

Característica	Valor
Número de iodo	min 750 mg/g
Adsorção de azul de metileno	min 12 g/100g
pH	7,0 a 9,0
Densidade aparente	0,40 a 0,65 g/ cm ³
Granulometria (retido na malha 325 mesh)	máx 8%
Ferro	máx 0,01%
Umidade ao embalar	máx 8%
Solubilidade	Insolúvel em água e solventes orgânicos

5.2 Metodologia

5.2.1 Etapas da pesquisa

A pesquisa proposta foi desenvolvida, em sua totalidade, no Laboratório Analítico Corporativo do Centro Técnico de Clientes da 3M do Brasil Ltda, sede de Sumaré – SP e no LABPRO – UNICAMP (Laboratório de Protótipos da Engenharia Civil) e contemplou as atividades descritas no fluxograma da Figura 10.

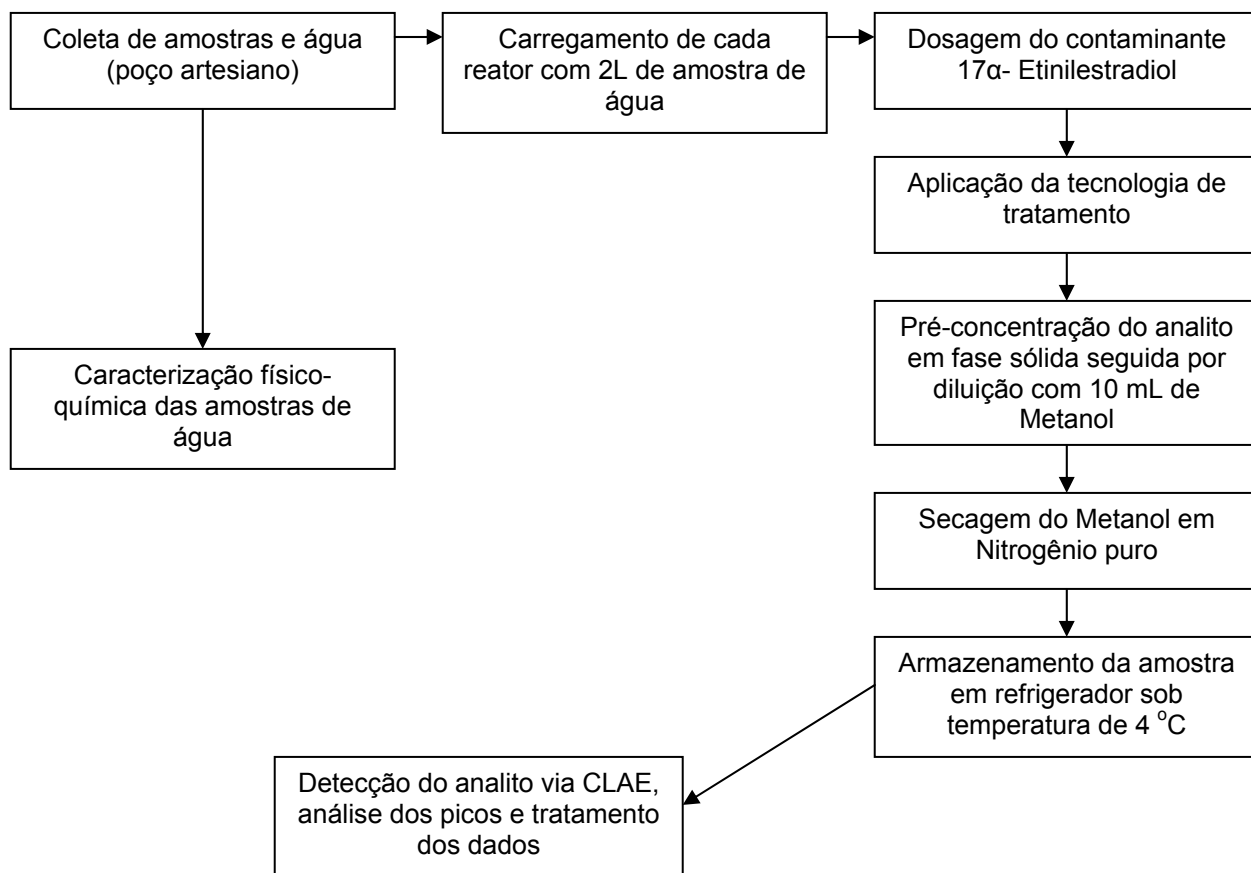


Figura 10 Fluxograma esquemático empregado durante o trabalho do desenvolvimento da pesquisa

5.2.1.1 Fonte de água bruta

A água bruta utilizada na pesquisa teve como origem o poço artesiano localizado no Ginásio Multidisciplinar da Unicamp. O mesmo é empregado como uma das fontes de abastecimento de água do campus de Barão Geraldo, da Universidade Estadual de Campinas. Esta escolha se deu em função da prática localização do mesmo e em consideração a resultados de trabalhos anteriores de MARMO (2005) e SANTOS (2005), cujas caracterizações qualitativas da água se mostraram constantes ao longo do período de 18 meses. As características do poço são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7: Características do poço artesiano do Ginásio Multidisciplinar

Características do poço:	
Profundidade	200 m
Vazão mínima	11,3 m ³ /h
Diâmetro	6 polegadas
Revestimento	tubo de aço preto
Nível estático	21 m
Nível dinâmico	120 m
Tipo de bomba	EBNARA BHS 412-14, 10 HP

Durante a execução do estudo foram realizados ensaios de caracterização da água da fonte escolhida, quanto aos seguintes parâmetros: temperatura, pH, condutividade, teor de sólidos dissolvidos, cor aparente, turbidez, alcalinidade total, dureza total, Manganês Total, Ferro total e Contagem de partículas, Cloro livre e contagem de partículas. A Tabela 8 contém a relação destes parâmetros, com os respectivos métodos analíticos empregados.

Tabela 8: Parâmetros e métodos que foram empregados na caracterização da água bruta.

Determinação	Método
pH	SM 4500 H ⁺ B ⁻ - Eletrometric Method
Alcalinidade Total	HACH Method 8203
Dureza Total	HACH Method 8030 (Calmagite Colorimetric Method)
Cloro Livre	HACH Method 8021 (DPD Method)
Manganês	HACH Method 8149 (PAN Method) adaptado de Goto, K. et al.; Talanta, 24, 752-3 (1977)
Ferro Total	HACH Method 8147 (Ferrozine Method) – USEPA 206, 4
Cor Aparente	HACH Method 8025 (APHA Platinum – Cobalt Standard Method)
Turbidez	HACH Method 8237 (Attenuated radiation method direct reading adaptado de ISO Method 7027)
Condutividade	SM 2510B – Laboratory Method

5.2.1.1.1 Coleta e transporte das amostras de água

As amostras de água foram coletadas e transportadas pelo uso de 24 frascos de vidro, dotados de tampa plástica e capacidade de 2,3 litros, adquiridos exclusivamente para este fim. Entre uma coleta e outra, os frascos eram triplamente lavados, com a água do próprio local de coleta (poço), sem adição de detergentes ou outros agentes de limpeza, que pudessem, de alguma forma, gerar resíduos interferentes às detecções posteriores. No início de cada coleta programada, o poço era mantido em fluxo por aproximadamente 5 minutos, antes dos enchimentos dos frascos com a água. Tal procedimento foi adotado buscando-se obter, sempre que possível, amostras de água homogêneas e representativas das reais condições da qualidade da água do poço. Todas as coletas foram agendadas para o início do período matinal, entre 06h e 30 min e 07 horas. No laboratório de destino (Laboratório corporativo da 3M do Brasil Ltda) uma alíquota de água, representativa de cada dia de coleta, era separada e caracterizada quanto aos parâmetros relatados na Tabela 2, anteriormente ao processamento, de cada batelada de água, nos experimentos. As amostras não utilizadas, de imediato, permaneciam armazenadas à temperatura ambiente até suas utilizações, porém protegidas em ambiente isento de luz.

5.2.1.1.2 Planejamento dos ensaios para os estudos de cada tecnologia

O desenvolvimento dos experimentos da pesquisa foram subdivididos em módulos de testes, os quais foram executados em duplicata. Cada módulo foi dimensionado em função do número de variáveis inerentes ao estudo de cada tecnologia. Dessa forma, o trabalho no laboratório seguiu a ordem de execução conforme características presentes nas Tabelas 9, 10, 11 e 12. Nestas tabelas, a coluna experimento contém, entre parênteses, o primeiro experimento como (1) e a duplicata como (2). A segunda coluna contém o tempo de reação de oxidação, enquanto a terceira indica a concentração usada do oxidante (pré-oxidante). A coluna com o número de ensaios, na verdade indica que foram feitos cinco ensaios, um para cada concentração de oxidante.

Tabela 9 - Número de experimentos de pré-oxidação, tempo de reação e concentração de hipoclorito de sódio (NaClO) – Módulo 1

Experimentos	Tempo de reação (h)	Concentração do pré-oxidante (mg/L)	Número de ensaios
(1)	0,5	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(2)	0,5	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(1)	1	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(2)	1	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(1)	3	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(2)	3	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(1)	5	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(2)	5	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5

Tabela 10: Número de experimentos de pré-oxidação, tempo de reação e concentração de dióxido de cloro.(ClO₂) - Módulo 2

Experimentos	Tempo de reação (h)	Concentração do pré-oxidante (mg/L)	Número de ensaios
(1)	0,5	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(2)	0,5	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(1)	1	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(2)	1	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(1)	3	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(2)	3	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(1)	5	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5
(2)	5	0; 0,20; 2,00; 5,00; 10,00	5

Tabela 11: Concentração de carvão ativado em pó (CAP) utilizados nos ensaios de Adsorção para tempo de detenção de 1,0 e 2,0 horas - Módulo 3

Experimentos	Tempo de reação (h)	Concentração de CAP (mg/L)	Número de ensaios
(1)	1	0; 2,00; 10,00; 50,00; 100,00	5
(2)	1	0; 2,00; 10,00; 50,00; 100,00	5
(1)	2	0; 2,00; 10,00; 50,00; 100,00	5
(2)	2	0; 2,00; 10,00; 50,00; 100,00	5

Tabela 12: Concentração de CAP e de Sulfato de Alumínio utilizados nos diferentes ensaios de Adsorção seguidos de tratamentos físico-químico - Módulo 4

Experimentos	Tempo de mistura (h)	Concentração de CAP (mg/L)	Concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Número de ensaios
(1)	0,5	1,00	5,00	1
(2)	0,5	1,00	5,00	1
(1)	0,5	1,00	25,00	1
(2)	0,5	1,00	25,00	1
(1)	0,5	1,00	50,00	1
(2)	0,5	1,00	50,00	1
(1)	0,5	5,00	5,00	1
(2)	0,5	5,00	5,00	1
(1)	0,5	5,00	25,00	1
(2)	0,5	5,00	25,00	1
(1)	0,5	5,00	50,00	1
(2)	0,5	5,00	50,00	1

5.2.1.2 Preparação dos ensaios para os estudos de cada tecnologia

5.2.1.2.1 Ensaios de pré-oxidação (Módulos 1 e 2)

Os ensaios de pré-oxidação foram executados à temperatura ambiente, empregando-se procedimentos idênticos para os dois reagentes estudados. Primeiramente, com o auxílio de uma bureta de vidro, enchia-se cada reator (béquer de 2L de vidro) com 2L de amostra de água de poço e em seguida dosava-se, em cada

reator, 200 µL do contaminante padrão 17 α -Ethinilestradiol à 50 mg/L (obtido à partir do padrão sólido), com o auxílio de pera e pipeta graduada de vidro. Este volume de contaminante correspondia à concentração teórica de 5 µg/L de 17 α -Ethinilestradiol, fixada como concentração inicial para todas as etapas do presente estudo. Este valor de concentração foi pré-estabelecido por pertencer a uma faixa estatisticamente confiável, com relação ao limite de detecção do método escolhido e também por ter sido próxima a adotada como referência por outros autores, em trabalhos recentes sobre o assunto. HUBER (2004); TERNES (2004).

Após a adição da alíquota do contaminante em cada um dos 5 reatores que compunham cada ensaio, também com o auxílio de pera e pipeta graduada de vidro, foram adicionadas as dosagens pré-calculadas dos oxidantes em cada um dos reatores. As referidas dosagens contemplariam as concentrações de interesse (0; 2; 5 e 10 mg/L) e a amostra de cada reator era então submetida à agitação branda através do uso de agitadores eletromagnéticos ajustados para a posição 3 do aparelho, em escala de 0 a 10. Nesse momento, iniciava-se a marcação do tempo de reação através de cronômetro digital. Os reatores, após a adição do contaminante e dos reagentes, em cada ensaio, eram vedados com filme plástico e permaneciam dessa forma, durante todo o tempo de execução dos mesmos. Os valores de concentração de Hipoclorito de Sódio e Dióxido de Cloro e os tempos de contato adotados no trabalho pertenceram à mesma faixa descrita na metodologia de HUBER (2004), em pesquisa semelhante.

Ao atingir-se o tempo de reação de interesse em cada experimento cessava-se, imediatamente, as reações de oxidação pela adição do agente inibidor Tiosulfato de Sódio (Na₂S₂O₃) a 3%, em cada amostra, de acordo com a quantidade descrita pelo procedimento de descloração de amostras de água descrito no método 9060 (Standard Methods), também utilizado por HUBER (2004). O procedimento indica 0,1 mL do reagente para cada 120 mL de água clorada a 10 mg/L. A verificação da efetividade de inibição de cada reação era obtida, realizando-se imediatamente após a adição do Tiosulfato, uma quantificação de Cloro Livre, por espectrofotometria. Nos casos onde a alíquota do inibidor não tivesse sido suficiente para o interrompimento da reação,

promovia-se novas adições de alíquotas de 0,5 mL de ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a 3%, até não ser mais detectada a presença do Cloro livre nos testes de quantificação realizados.

A Figura 11 ilustra uma sequência de 3 béqueres de 2L, denominados “reatores”, sob agitação, durante a execução de um dos experimentos de pré-oxidação.



Figura 11: Foto ilustrativa dos reatores durante a realização de um dos experimentos de pré-oxidação.

Após o interrompimento programado de cada reação de pré-oxidação, as amostras de água foram disponibilizadas para a fase seguinte: a extração em fase sólida.

5.2.1.2.2 Ensaio de adsorção em carvão ativado (CAP) – Módulo 3

A eficiência de remoção do 17α -Ethinilestradiol, pela aplicação de carvão ativado em pó (CAP), foi avaliada sob 5 dosagens: 0; 2; 10; 50 e 100 mg/L, coerentes à metodologia adotada por TERNES (2004). Os ensaios foram executados com o mesmo volume de água de poço descrito nos módulos de pré-oxidação e mesma concentração inicial do contaminante 17α -Ethinilestradiol: 5 $\mu\text{g/L}$. O módulo de estudo da adsorção em CAP foi realizado em equipamento de “jar-test” considerando-se gradiente de velocidade constante de 30 s^{-1} e dois diferentes tempos de contato: 60 e 120 minutos.

Os processos de carregamento dos jarros do equipamento “jar-test” com a água do poço e as dosagens do contaminante 17α -Ethinilestradiol foram realizados através do mesmo procedimento descrito dos Módulos 1 e 2 (pré-oxidação). As massas de carvão ativado em pó (CAP) foram quantificadas em balança analítica e dosadas, imediatamente após a contaminação da amostra de água de cada jarro. Os tempos de contato do carvão com as amostras de água pré-contaminadas, para cada experimento, eram inicialmente monitorados no ato da ligação da agitação do aparelho “jar-test”, o qual era previamente programado para gradiente de velocidade constante de 30 s^{-1} .

Ao final de cada experimento, cada amostra foi submetida a um processo de filtração a vácuo, para a remoção de todo o carvão ativado anteriormente adicionado, evitando assim sua interferência no processo subsequente (extração do contaminante em fase sólida). A qualidade da filtração realizada era monitorada no decorrer da extração em fase sólida, devido ao fato do extrator possuir fase estacionária de coloração branca. Então, a eventual presença de traços de carvão ativado, além de serem perceptíveis visualmente, poderia contribuir, em casos extremos, para o entupimento do cartucho extrator, impedindo dessa forma, a continuidade da extração. Além disso, a presença de resquícios de carvão ativado na fase sólida do extrator poderia representar também um falso-positivo na etapa de extração do analito com o metanol, pois a porção de massa de carvão contaminante, por mais ínfima que fosse, previamente tinha adsorvido uma certa quantidade de 17α -Ethinilestradiol, que seria contabilizada erroneamente na extração com o solvente. A alíquota de metanol, quando adicionada ao cartucho extrator para o arraste do analito, percolava sua fase estacionária sem diferenciar se o mesmo tinha, ou não, sofrido prévia contaminação com carvão ativado.

Para as filtrações foram empregadas, sequencialmente, meios filtrantes de éster de celulose na forma de discos de 47 mm com as seguintes distribuições médias de diâmetro de poro: 40, 20, 5 e $1\text{ }\mu\text{m}$. O polimento final da água foi obtido pela aplicação do meio filtrante de polipropileno de $0,45\text{ }\mu\text{m}$, também na forma de discos de 47 mm. A Figura 12 ilustra o processo de filtração à vácuo.



Figura 12: Foto ilustrativa de amostra e instrumento para filtração à vácuo empregando, membranas de polipropileno.

Após a etapa de filtração as amostras de água foram armazenadas em frascos de vidro de 2L, ficando assim disponíveis para a extração em fase sólida.

5.2.1.2.3 Ensaio de coagulação e floculação (módulo 4)

O tratamento físico-químico da água foi realizado empregando-se diferentes combinações de carvão ativado em pó (CAP) com o agente coagulante Sulfato de Alumínio PA - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em cada jarro do equipamento “jar test”. As dosagens de carvão ativado neste módulo foram 1; 5; 25 e 50 mg/L e as do coagulante pré-determinadas foram: 5; 25 e 50 mg/L; faixa coerente com a metodologia descrita por CARBALLA (2005). Os experimentos deste módulo, executados em “jar-test”, também foram compostos por ensaios simultâneos, empregando-se o mesmo volume de água de poço pré-contaminada, como descrito nos módulos anteriores. As massas de carvão ativado e Sulfato de Alumínio empregadas no estudo foram previamente quantificadas em balança analítica. Neste módulo foi admitido um único valor de gradiente de velocidade de 30 s^{-1} , aplicado na mistura durante 30 minutos aos reatores, após a adição do carvão e do coagulante. Ao término deste tempo aguardava-se 40 minutos

para submeter as amostras de água à filtração à vácuo, tempo suficiente para a sedimentação dos flocos.

Identicamente ao procedimento utilizado no módulo anterior, ao final de cada experimento, cada amostra foi individualmente filtrada através de vácuo, para a remoção dos flocos e partículas de carvão ativado, evitando assim sua interferência no processo subsequente (extração do contaminante em fase sólida). Após a etapa de filtração, as amostras eram disponibilizadas para a extração em fase sólida.

Os experimentos das etapas de adsorção em carvão ativado (CAP) e tratamento físico-químico (Módulos 3 e 4, respectivamente) foram realizados em equipamento “jar test” localizado no LABPRO – Unicamp. Este equipamento, fabricado pela NOVA ÉTICA Instrumentos Científicos S/A, modelo 218-E, possuía seis agitadores mecânicos, sendo cada agitador constituído por eixo vertical de 12 mm de diâmetro e o rotor, tipo turbina, constituído por paleta de aço inox de 7,0 x 2,5 cm. Como reatores, empregou-se béqueres de vidro de 2L .

5.2.1.3 A etapa de pré-concentração do 17 α -Etinilestradiol por extração em fase sólida

5.2.1.3.1 Validação do método de extração em fase sólida

A eficiência do processo de extração em fase sólida foi previamente avaliada, através de testes de recuperação, que consistiram da preparação e análise de amostras de água de poço, com três diferentes dosagens do padrão 17 α -Etinilestradiol: 1; 3 e 5 μ g/L. Em seguida, cada uma das três amostras foi submetida ao processo completo de extração e ao final quantificado a concentração do analito de interesse. A relação entre a concentração inicial teórica e a quantificada via CLAE ($X_{\text{obtido}} / X_{\text{pré-dosado}}$) fornece o nível de recuperação do processo de extração. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de compostos em concentrações-traço estão entre 70 e 120 %, com precisão de até 20 %, de acordo com GARP (1999).

5.2.1.3.2 A etapa de pré-concentração

Para as quantificações do 17α -Ethinilestradiol, presente nas amostras de água, foi necessário aplicar uma técnica de pré-concentração do analito, numa escala de 4.000 vezes, através de extração em fase sólida, devido as concentrações do líquido de trabalho serem reduzidas e variáveis nas faixas entre $\mu\text{g/L}$ e ng/L .

A preparação das amostras para as análises via CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) consistiu de duas etapas: extração e pré-concentração do analito de interesse.

A extração do 17α -Ethinilestradiol em fase sólida (EFS) foi realizada através de cartuchos extratores, compostos da fase octadecil sílica (C_{18}) com carbono grafitizado. São inúmeras as publicações científicas que apontam essa técnica como apropriada para a extração de hormônios em meio aquoso, na faixa de concentração de $\mu\text{g/L}$ e ng/L e que destacam o elevado grau de seletividade do extrator. HU (2005); ALDA (2001); INGERSLEV (2003). Anteriormente ao processo de extração, cada cartucho extrator foi condicionado pela passagem de 10 mL de Metanol nanograu e 3 mL de água osmolisada, antes de ser conectado ao aparato extrator. Este procedimento foi realizado em capela, devido à toxicidade do solvente.

Na Figura 13 é mostrado um fluxograma do sistema contendo um cartucho extrator de fase sólida (EFS), cujo modelo foi empregado durante a execução dos experimentos. Na sequência, a Figura 14 ilustra, em foto, o sistema real montado no laboratório para a extração do analito de interesse (17α -Ethinilestradiol). Devido à fase sólida ser altamente compactada, foi necessário o emprego de uma bomba de deslocamento positivo para pressurizar cada um dos sistemas, facilitando assim a passagem da amostra de 2L de água pela fase sólida do cartucho extrator.

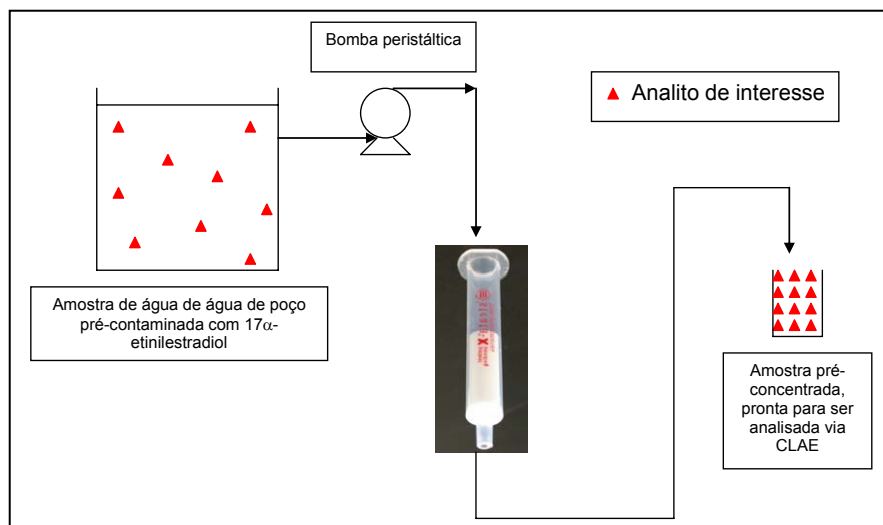


Figura 13 - Fluxograma esquemático do sistema empregado para a extração do analito de cada amostra de água através de extratores em fase sólidas

Como pode ser visualizado na Figura 14, cada cartucho pré-condicionado pelo metanol, era conectado na extremidade de uma mangueira e a amostra de água era forçada a passar pela fase sólida por ação da força motriz da bomba de deslocamento positivo.



a.

Figura 14: Foto do aparato para extração do 17 α -Etinilestradiol em fase sólida.

Ao final do processo, cada cartucho era então secado via pressão negativa (vácuo) por aproximadamente 2 minutos, conforme ilustrado na Figura 15.



Figura 15: Foto do processo mostrando a secagem dos cartuchos extratores, por vácuo, com o devido equipamento.

Na seqüência, cada cartucho extrator seco recebia 10 mL de Metanol nanograu, solvente apropriado para análises em CLAE, numa taxa de 0,3 mL/min, alcançada por pressão atmosférica. Este procedimento, ilustrado na foto da Figura 16, garantia a transferência de massa quantitativa do analito retido, na fase sólida do extrator, para a fase do solvente, devido sua maior afinidade pela fase alcoólica. Raimundo (2007)



Figura 16 - Processo de transferência do analito 17 α - Etinilestradiol retido na fase sólida do extrator para o meio alcoólico

O volume de Metanol percolante ao extrator era então acondicionado em frascos de vidro com capacidade para 10 mL, dotados de tampa plástica e em seguida, sofria um processo de completa secagem em ambiente inerte com gás Nitrogênio de alta pureza, como mostrado na foto da Figura 17.



Figura 17: Fotos dos equipamentos utilizados no processo de secagem de cada amostra analito/solvente, pelo Nitrogênio de alta pureza.

Após a completa evaporação do solvente, finalmente, cada amostra era então eluída em 0,5 mL de Metanol, adicionado ao frasco através de pipeta automática. O eluato, nesta fase, encontrava-se isento de interferentes e em concentração apropriada para a análise via CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência). A Figura 18 ilustra um processo de eluição de amostra com metanol, através do uso de pipeta automática.



Figura 18: Foto do processo de eluição do analito 17α -Etinilestradiol com Metanol, empregando pipeta automática.

5.2.1.4 Determinações do 17α -Etinilestradiol via CLAE

A metodologia CLAE constitui-se de uma consagrada metodologia analítica para a quantificação de hormônios sintéticos na água, tendo sido descrita por autores como: HU (2005); ALDA (2001); INGERSLEV (2003). As quantificações do 17α -Etinilestradiol foram obtidas através de análise em cromatógrafo de fase líquida, mostrado na foto da Figura 19.



Figura 19 - Cromatógrafo HPLC Waters, localizado no Laboratório Analítico Corporativo do CTC – 3M

As determinações do 17α -Etinilestradiol foram realizadas em equipamento cromatográfico HPLC marca Waters, dotado da seguinte configuração: coluna C-18 de

fase reversa de 150 mm de comprimento e 3,9 mm de diâmetro; bomba modelo Waters pump 51S; refratômetro diferencial modelo Waters 410 e arranjo de diodos com UV modelo Waters 996 de injeção manual. Este equipamento encontra-se no Laboratório Corporativo do Centro Técnico de Clientes (CTC), da sede da empresa 3M do Brasil Ltda.

As condições operacionais para as análises quantitativas foram ajustadas sob as seguintes condições de trabalho:

- “Looping” de 20 μ L: alíquota admitida pelo equipamento em cada análise;
- Composição da fase móvel: mistura binária de 40% Acetonitrila grau HPLC / 60% água osmolisada;
- Eluição isocrática: uso de concentrações fixas para os dois componentes da fase móvel;
- Vazão de 0,6 mL/min para a fase móvel, através do equipamento;
- Tempo de corrida de 12 minutos: tempo no qual o equipamento permanecia em operação para cada análise de amostra;
- Pico de absorção do 17 α -Ethinilestradiol: 280 \pm 2 nm;
- Varredura entre 200 e 360 nm: intervalo de detecção em função do comprimento de onda de absorção dos compostos.

Todos os ajustes descritos foram mantidos registrados em um programa específico de apoio, contido no software de gerenciamento de análises do próprio equipamento.

Anteriormente às análises das amostras, o equipamento HPLC era ligado e em seguida era selecionado o programa específico. Outros procedimentos preliminares às quantificações eram:

- Degaseificação da fase móvel em equipamento ultra-som por 10 minutos, para a eliminação de eventuais bolhas de ar no sistema;

- Monitoramento da linha-base do sistema (em vídeo), com o objetivo de verificar a existência de ruídos no equipamento, passíveis de causar erros durante as corridas e integração dos picos.

Após as verificações descritas, uma a uma as amostras eram injetadas aleatoriamente no cromatógrafo, empregando-se uma microseringa de vidro de capacidade 100 μ L. Entre uma amostra e outra, para evitar possíveis contaminações cruzadas, tanto o “looping” do sistema, quanto a microseringa eram lavados com cerca de 400 μ L de Metanol. Ao final de cada seqüência, de cinco amostras analisadas, era injetada, aleatoriamente, uma das amostras-padrão de 17 α -Etinilestradiol para a construção da curva de calibração do equipamento. As concentrações-padrão analisadas, que serviram de base para a construção da curva foram: 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 10,00; 30,00 e 40,00 mg/L.

A presença do 17 α -Etinilestradiol em uma dada amostra era caracterizada por um pico característico no cromatograma, coincidente, temporalmente, com padrões do analito, previamente injetados para a construção da curva de calibração do método. Cada cromatograma concluído era, automaticamente, armazenado no “software” gerenciador do sistema e disponível para posterior análise e tratamento. A Figura 20 mostra uma foto de uma amostra sendo injetada, manualmente no cromatógrafo, pelo emprego de uma microseringa.

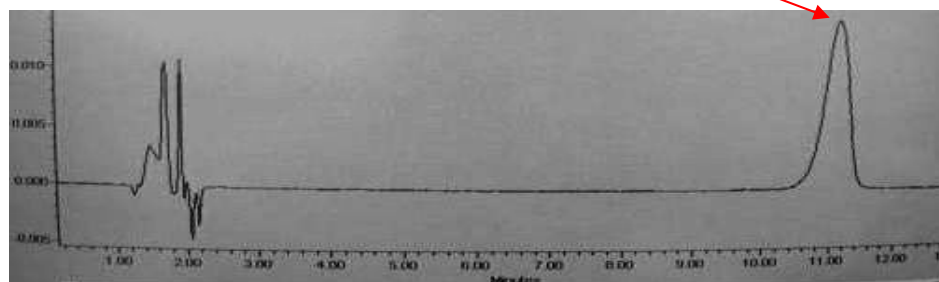


Figura 20: Foto de uma injeção de amostra no cromatógrafo.

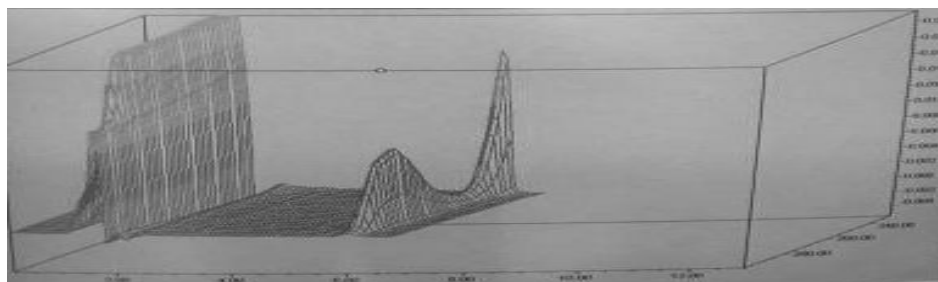
5.2.1.5 Integração dos picos nos cromatogramas

O próprio “software”, controlador do cromatógrafo, possui um programa destinado à integração dos picos e ao tratamento dos dados referentes às análises. Este programa, dotado de diversos recursos analíticos e estatísticos, proporciona corrigir imperfeições na linha de base do cromatograma, eliminar e distinguir ruídos de picos e identificar o analito em estudo, permitindo a integração de seu pico e posterior quantificação da presença do analito, em estudo em cada amostra. A Figura 21 mostra a tela do “software” destinada ao tratamento dos cromatogramas e à integração dos picos cromatográficos. A Figura 21 (a) enfatiza o pico característico de determinação do hormônio de interesse.

Pico característico do 17 α -Ethinilestradiol



(a)



(b)



(c)

Figura 21: (a) pico referente ao 17 α -Ethinilestradiol (b) pico referente ao 17 α -Ethinilestradiol em três dimensões (c). Tela do “software” contido no HPLC, destinada à análise e integração dos picos cromatográficos de cada corrida de análise.

Tanto a altura quanto a área do pico podem ser empregadas na determinação da concentração do analito em uma dada amostra, bastando apenas a interpolação de seu

valor numérico à curva de calibração previamente construída. Para a construção da curva de calibração, optou-se pelo emprego da altura do pico cromatográfico do 17 α -Etinilestradiol.

5.2.1.6 Preparação das soluções padrão e construção da curva de calibração

O analito de interesse foi quantificado por padronização externa. A curva de calibração que correlaciona as alturas dos picos cromatográficos correspondentes ao composto 17 α -Etinilestradiol, com suas concentrações, foi construída a partir da preparação de um padrão inicial, mais concentrado, constituído do padrão PA sólido do fármaco em estudo. A concentração do padrão inicial preparado foi de 50 mg/L e este, pela aplicação de diluições apropriadas com metanol, originou a série de padrões secundários, que serviram de base para a construção da curva de calibração: 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 1,00; 5,00; 10,00; 30,00; 40,00 mg/L.

É importante ressaltar que as concentrações dos padrões secundários foram especificamente escolhidas para a faixa de trabalho da pesquisa, ou seja, ampla o suficiente para conter tanto as águas pré-contaminadas, com 5 μ g/L de 17 α -etinilestradiol (condição inicial da pesquisa), quanto suas concentrações inferiores, obtidas após a aplicação de cada tecnologia em estudo.

Para a preparação dos padrões secundários empregou-se a relação mássica indicada na equação (04) onde, o índice 1 correspondia à solução concentrada de 50 mg/L de 17 α -Etinilestradiol e o índice 2 à solução diluída dos padrões, os quais seriam

$$C_1.V_1 = C_2.V_2 \quad (04)$$

preparados. O parâmetro C representava a concentração do padrão em mg/L e o parâmetro V, o volume necessário para a preparação de 100 mL de cada padrão.

A aplicação dessa relação fornecia o volume de padrão concentrado (em mL) a ser pipetado, para a preparação de 100 mL de cada um dos padrões secundários, cujo

solvente também era o Metanol nanograu. Os padrões foram preparados com o auxílio de pipeta graduada de 10 mL e balões volumétricos de 100 mL. Após o preparo das soluções padrões, em balão volumétrico, estas foram transferidas para frascos estéreis de vidro âmbar para armazenagem em refrigerador, com temperatura controlada a 4,0 °C.

Os padrões preparados foram injetados no HPLC para a construção das curvas de calibração do método analítico. Os picos correspondentes ao 17 α -Ethinilestradiol possuíam intensidades de altura proporcionais às concentrações injetadas e serviram de base para a construção da curva (concentração de padrão x altura do pico), chamada curva de calibração.

A precisão da metodologia de quantificação CLAE empregada na pesquisa foi avaliada em termos de repetibilidade, através do cálculo do desvio-padrão absoluto para um número de cinco repetições, para cada concentração de padrão analisada.

5.2.1.7 Procedimentos para a caracterização das amostras de água de poço

a. Contagem de partículas

A contagem de partículas foi realizada à temperatura ambiente, segundo indicações do fabricante do contador Hiac Hoyco, modelo 8000A. A cada troca de amostra enxaguou-se o sensor do aparelho, com volume de água destilada, correspondente à 3 vezes o volume amostrado e eventuais presenças de bolhas de ar nas amostras de água foram eliminadas pela aplicação de 10 minutos de ultra-som. O volume de água de poço amostrado em cada análise foi de 20 mL, com vazão através do sensor do contador de 25mL/min. O sensor empregado para a análise de contagem de partículas foi o HRLD 400 – Hiac-Hoyco e os resultados apresentados na pesquisa representam uma média de duas leituras consecutivas em cada amostra.

b. Turbidez

A leitura da turbidez das amostras foi feita diretamente em turbidímetro HACH, modelo 2100AN, previamente calibrado com padrões específicos, introduzindo-se cubetas de vidro, com capacidade de 30 mL da água a ser analisada, diretamente no aparelho.

c. Ferro e Manganês

A técnica utilizada para a determinação do teor de Ferro consistiu em método colorimétrico cuja avaliação foi realizada através do uso do espectrofotômetro da HACH DREL 4000, utilizando o método pré-calibrado para o metal e reagentes da própria HACH. Primeiramente digeriu-se 100 mL de cada amostra de água de poço com ácido clorídrico PA 1:1, em béquer de 200 mL. O procedimento de digestão consistiu além da adição de 5 mL do Ácido Clorídrico 1:1 (v/v), evaporação branda em chapa de aquecimento, até redução do volume de amostra a $\frac{1}{4}$ do inicial (25 mL). Ainda como parte da preparação da amostra para posterior análise, ajustou-se o pH de cada amostra em 4,0 através da adição de soluções de Ácido Clorídrico 1:10 (v/v) e Hidróxido de Sódio 5M. Em seguida, diluiu-se a amostra de pH ajustado com água destilada à 100 mL, em balão volumétrico. Essa porção de água pré-condicionada foi utilizada como base para as quantificações de ferro total e manganês. A quantificação do ferro total demandou apenas 10 mL da água pré-condicionada, onde foi adicionado um sachê do reagente específico HACH FerroVer Iron Reagent, observando proporcionalidade entre a intensidade de coloração alaranjada e a concentração do ferro total na amostra. Como branco, empregou-se água destilada que recebera também um sachê do reagente HACH FerroVer Iron Reagent.

A determinação dos teores de Manganês demandou o uso de reagentes específicos para este metal: alkaline-cyanide reagent; ascorbic acid powder pillow (uma unidade de sachê de cada composto) e em seguida, 1 mL do reagente PAN indicator solution 0,1% - HACH. Ambas as análises foram executadas em comprimentos de onda específicos para a quantificação de cada um dos metais, de acordo com métodos do próprio espectrofotômetro.

d. pH

A leitura de pH de cada amostra de água foi avaliada através de medida direta via eletrodo, empregando-se pHmetro da marca Orion, com eletrodo combinado e compensação de temperatura automática.

e. Condutividade e TDS

A condutividade e o teor de sólidos dissolvidos (TDS) também foram avaliados por medidas diretas feitas em cada amostra de água, pelo uso do eletrodo do condutivímetro HACH CO150.

f. Dureza

A técnica utilizada para a determinação da dureza consiste em método titulométrico que emprega 100 mL de amostra de água e reagentes específicos da marca HACH. À cada amostra adicionou-se um sachê do indicador ManVer 2 Hardness Indicator seguido de titulação com solução específica de EDTA, observando-se ponto de equivalência na mudança da cor do indicador de rosa para azul. O volume de titulante dispendido em cada titulação era correlacionado com a concentração de dureza total de cada amostra, de acordo com metodologia específica do próprio equipamento.

5.2.1.8 Preparação de soluções empregadas na pesquisa

As soluções utilizadas na pesquisa foram preparadas com água destilada, evitando-se quaisquer interferentes que pudessem prejudicar ou interferir na obtenção de resultados. A vidraria de laboratório e os frascos utilizados para preparo das soluções e armazenamento foram previamente lavados com água e detergente seguido de triplo enxágüe com água destilada. As particularidades do preparo das soluções utilizadas na pesquisa são descritas nos sub-itens que seguem:

a. Tiossulfato de Sódio

A solução de Tiossulfato de Sódio foi preparada com água destilada e com o padrão PA do próprio sal. Com o auxílio de uma balança analítica pesou-se 6 g do sal em vidro de relógio e em seguida transferiu-se quantitativamente a massa pesada para um balão volumétrico de 200 mL, pelo uso de um funil de vidro. Na sequência completou-se o balão com a água destilada até a altura do menisco, seguido de agitação para dissolução completa do sal. A solução foi armazenada em embalagem de vidro transparente.

b. Sulfato de Alumínio

Foi utilizado o sulfato de alumínio PA, da marca Vetec. A solução foi preparada adicionando-se 5 g do composto em um balão de 500 mL preenchido com água deionizada. Obteve-se dessa forma uma solução de Sulfato de Alumínio a 1 %, ou seja, na concentração de 10 g/L. O Sulfato de Alumínio, antes de ser pesado para o preparo da solução, foi colocado em estufa, à 103 °C, por duas horas, para evitar a possível presença de massa de água no mesmo.

c. Carvão ativado em pó

Preparou-se uma suspensão de carvão ativado em pó a 1 %, com o mesmo procedimento utilizado para a preparação do sulfato de alumínio. O carvão utilizado foi o Bcarbon 125 FM, da Bahia Carbon, que foi mantido em estufa, à 103 °C por duas horas antes da pesagem. No desenvolvimento do trabalho de pesquisa, quando foi empregado o CAP, a suspensão era agitada constantemente devido à facilidade de sedimentação das partículas do carvão.

d. Fase móvel utilizada nas análises em CLAE

A fase móvel utilizada na pesquisa foi uma mistura binária dos solventes Acetonitrila PA (40% v/v) e água destilada (60% v/v) preparada em bureta de vidro de 1L.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos em todas as etapas da pesquisa, estando incluídos: os do estudo de caracterização da água do manancial escolhido, para os diferentes dias de coleta; as curvas de calibração da metodologia em CLAE para a quantificação do 17 α -Ethinilestradiol. Também estão contidos os de eficiência obtida para os diferentes procedimentos utilizados para a remoção do fármaco em questão: pré-oxidação com hipoclorito de sódio ou dióxido de cloro, seguido de adsorção em carvão ativado em pó e posterior tratamento físico-químico de coagulação/floculação/sedimentação e filtração.

6.1 Caracterização da Água Bruta

A qualidade da água bruta do poço foi avaliada em todos os dias de coleta e sua caracterização perdurou durante todo o tempo de execução prática da pesquisa, ou seja, entre os meses de abril e julho de 2007. Os seguintes parâmetros físico-químicos foram quantificados durante as avaliações: temperatura, pH, cor, turbidez, condutividade elétrica, teor de sólidos dissolvidos Ferro total, Manganês, dureza total, alcalinidade total, contagem de partículas entre 2 e 100 μ m e temperatura. Na tabela 13 são apresentados os resultados obtidos no laboratório para os primeiros cinco parâmetros citados, de acordo com os respectivos dias de coleta da água, juntamente com suas respectivas médias, valores máximos e mínimos e desvio padrão.

Tabela 13: Dados de temperatura, cor aparente, turbidez, pH e condutividade elétrica
Resultados obtidos para as análises de monitoramento da qualidade da água bruta

Data da coleta	Temperatura (°C)	Turbidez (uT)	Cor (uC)	pH	Condutividade elétrica (mS/cm)
5/4/2007	22,1	0,115	< LQ	7,8	195,1
13/4/2007	21,9	0,062	< LQ	8,0	206,0
18/4/2007	21,8	0,234	1	7,9	202,2
23/4/2007	22,3	0,089	1	7,9	202,5
9/5/2007	21,2	0,089	< LQ	8,0	204,5
15/5/2007	20,8	0,112	< LQ	8,1	199,0
21/5/2007	20,9	0,119	< LQ	8,2	199,5
29/5/2007	20,6	0,198	< LQ	8,0	199,9
7/6/2007	21,1	0,214	< LQ	8,0	197,8
13/6/2007	20,4	0,107	< LQ	7,8	198,7
17/6/2007	18,0	0,181	< LQ	8,0	196,4
25/6/2007	17,4	0,199	< LQ	8,0	200,8
4/7/2007	17,5	0,214	< LQ	7,9	201,4
14/7/2007	17,9	0,088	< LQ	8,0	199,9
22/7/2007	18,2	0,167	< LQ	7,9	203,0
Mínimo	17,5	0,062	< LQ	7,8	195,1
Média	20,0	0,141	1	8,0	200,1
Máximo	22,3	0,234	1	8,2	206,0
Desvio Padrão	1,9	0,059	< LQ	0,1	2,9

A tabela 14 apresenta os resultados obtidos no laboratório para os parâmetros Ferro total, Manganês, dureza total e alcalinidade total, de acordo com os respectivos dias de coleta da água, juntamente com suas respectivas médias, valores máximos e mínimos e desvio padrão.

Tabela 14: Resultados para as análises de monitoramento da qualidade da água bruta: Ferro total, Manganês, dureza total e alcalinidade total

Data da coleta	Ferro total (mg/L)	Manganês (mg/L)	Dureza total (mg CaCO ₃ /L)	Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	TDS (teor de sólidos dissolvidos) (mg/L)
5/4/2007	0,085	0,014	68,0	90,0	93
13/4/2007	0,063	0,014	79,0	88,0	97
18/4/2007	0,099	0,013	81,0	104,0	92
23/4/2007	0,104	0,013	82,0	108,0	91
9/5/2007	0,109	0,013	84,0	107,0	91
15/5/2007	0,116	0,014	86,0	105,0	90
21/5/2007	0,103	0,015	87,0	105,0	98
29/5/2007	0,090	0,017	89,0	104,0	99
7/6/2007	0,095	0,011	88,0	102,0	97
13/6/2007	0,078	0,012	87,0	99,0	94
17/6/2007	0,078	0,011	87,0	99,0	95
25/6/2007	0,079	0,011	88,0	98,0	94
4/7/2007	0,065	0,009	84,0	99,0	93
14/7/2007	0,089	0,009	81,0	97,0	93
22/7/2007	0,055	0,009	81,0	94,0	93
Mínimo	0,055	0,009	68,0	88,0	91
Média	0,085	0,012	82,5	99,2	94
Máximo	0,116	0,017	89,0	108,0	97
Desvio Padrão	0,019	0,002	6,4	6,5	3

A Tabela 15 indica os resultados obtidos para as análises de partículas realizadas à partir das amostras de água, com ênfase nos intervalos de tamanho de partícula, entre 2 e 100 µm.

Tabela 15: Tamanho de partículas presentes nas amostras de água bruta do poço para as diferentes coletas, análises de partículas realizadas, com ênfase nos intervalos de tamanho de partícula, entre 2 e 100 μm .

	Partículas 2 a 4 micra	Partículas 4 a 5 micra	Partículas 5 a 10 micra	Partículas 10 a 15 micra	Partículas 15 a 25 micra	Partículas 25 a 50 micra	Partículas 50 a 100 micra	Total de partículas 2-100 micra
5/4/2007	36	10	12	5	5	2	0	70
13/4/2007	25	6	6	2	1	0	0	39
18/4/2007	38	10	14	5	2	0	0	69
23/4/2007	36	11	13	5	2	0	0	67
9/5/2007	53	12	13	6	2	0	0	86
15/5/2007	44	10	10	5	3	1	0	73
21/5/2007	48	12	10	5	2	1	0	78
29/5/2007	34	9	11	6	2	1	0	63
7/6/2007	38	9	7	5	3	0	0	62
13/6/2007	36	9	6	5	1	1	0	58
17/6/2007	28	7	6	5	3	2	0	51
25/6/2007	29	7	6	4	3	1	0	50
4/7/2007	28	6	5	5	2	1	0	47
14/7/2007	51	16	8	5	2	1	0	83
22/7/2007	44	11	5	5	2	1	0	68
Mínimo	25	6	5	2	1	0	0	39
Média	38	10	9	5	2	1	0	64
Máximo	53	16	14	6	5	2	0	83
Desvio Padrão	9	3	3	1	1	1	0	13

Os resultados das análises realizadas, presentes nas tabelas 13 a 15 demonstraram que a qualidade da água se manteve, praticamente, constante para os parâmetros avaliados, no período de realização da parte prática da pesquisa.

Comparando-se os resultados obtidos nas análises, com os respectivos valores máximos estipulados pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, percebe-se que a água em questão pode ser considerada como potável, para os parâmetros analisados. A Portaria estipula como valor máximo permitido 5 uT para a água potável, enquanto a água analisada apresentou turbidez média de 0,141 uT. O limite para o parâmetro cor é 15 uC; e neste quesito a água analisada apresentou cor máxima correspondente a 1 uC. A condutividade máxima permitida pela Portaria é 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$; a condutividade da água do manancial analisado não ultrapassou o valor máximo de 206,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Os parâmetros Ferro total, Manganês e dureza total possuem os seguintes valores máximos permitidos pela Portaria nº 518: 0,3; 0,1 e 500 mg/L, respectivamente. Os valores máximos encontrados para esses parâmetros, no período de análise considerado, alcançaram os seguintes valores máximos: 0,116; 0,017 e 89,0 mg/L, respectivamente.

A Portaria nº 518 não cita os parâmetros temperatura, TDS (teor de sólidos dissolvidos, alcalinidade total e contagem de partículas).

6.2 Avaliação da precisão da metodologia CLAE

A precisão da metodologia de quantificação CLAE, empregada na pesquisa, foi avaliada em termos de repetibilidade, através do cálculo do desvio-padrão absoluto para um número de cinco repetições para cada ponto experimental da duplicata. A Tabela 16 mostra o maior valor de desvio-padrão, calculado durante a pesquisa.

Tabela 16 Valor de desvio-padrão originário de cinco determinações do analito 17 α -Ethinilestradiol, correspondente a amostra de dosagem 10 mg/L de CAP e 60 minutos de tempo de contato, no Módulo 3

Número de determinações	Concentrações de EE2 obtidas na Corrida 1 (mg/L)
1	2,5046
2	2,4874
3	2,5286
4	2,6242
5	2,4552
Média	2,5200
Desvio-padrão	0,0641

A eficiência do processo de extração em fase sólida, previamente avaliada através de testes de recuperação, sob dosagens do padrão 17 α -Ethinilestradiol de 1,0; 3;0 e 5 μ g/L. forneceram níveis de recuperação de: 89,5; 92;5 e 98,4%, respectivamente. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de compostos em concentrações-traço estão entre 70 e 120 %, com precisão de até 20 %, de acordo com GARP (1999).

6.3 Construção da curva de calibração para a metodologia CLAE

A curva de calibração para a metodologia aplicada na pesquisa foi construída com base em soluções-padrão secundárias do 17 α -Ethinilestradiol referentes às seguintes concentrações: 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 10,00; 5,00; 10,00; 30,00; 40,00 mg/L. O volume do padrão inicial de 50 mg/L empregado na preparação de cada padrão secundário foi obtido conforme descrito no capítulo 5 (item 5.2.1.6). A Tabela 17 relaciona as concentrações dos padrões secundários com os respectivos volumes de padrão inicial de 50 mg/L, demandado para a preparação de 100 mL de cada solução padrão secundário.

Tabela 17: concentrações dos padrões secundários de 17 α -Ethinilestradiol e volumes de padrão inicial utilizados para a preparação de 100 mL

Concentrações dos padrões secundários (mg/L)	Volumes correspondentes de padrão inicial (mL)
0,30	0,60
0,50	1,00
1,00	2,00
2,00	4,00
3,00	6,00
4,00	8,00
5,00	10,00
10,00	20,00
30,00	60,00
40,00	80,00

Os padrões secundários preparados foram injetados no HPLC para a construção da curva de calibração do método analítico. Os picos correspondentes ao 17 α -Ethinilestradiol possuíam intensidades de altura proporcionais às concentrações injetadas e serviram de base para a construção da curva (concentração de padrão x altura do pico), chamada curva de calibração. Devido à elevada discrepância nos valores de concentração das soluções-padrão, optou-se por dividir a curva de calibração em duas partes distintas. Uma correspondente às concentrações de 17 α -Ethinilestradiol variando entre 0,30 e 1,00 mg/L e presente na Figura 22 e outra para a concentração variando de 1,00 a 40,00 mg/L e cuja curva se encontra na figura 23. A

nomenclatura EE2, empregada nos eixos x e y das figuras, é mundialmente utilizada para designar o estrogênio 17 α -Ethinilestradiol.

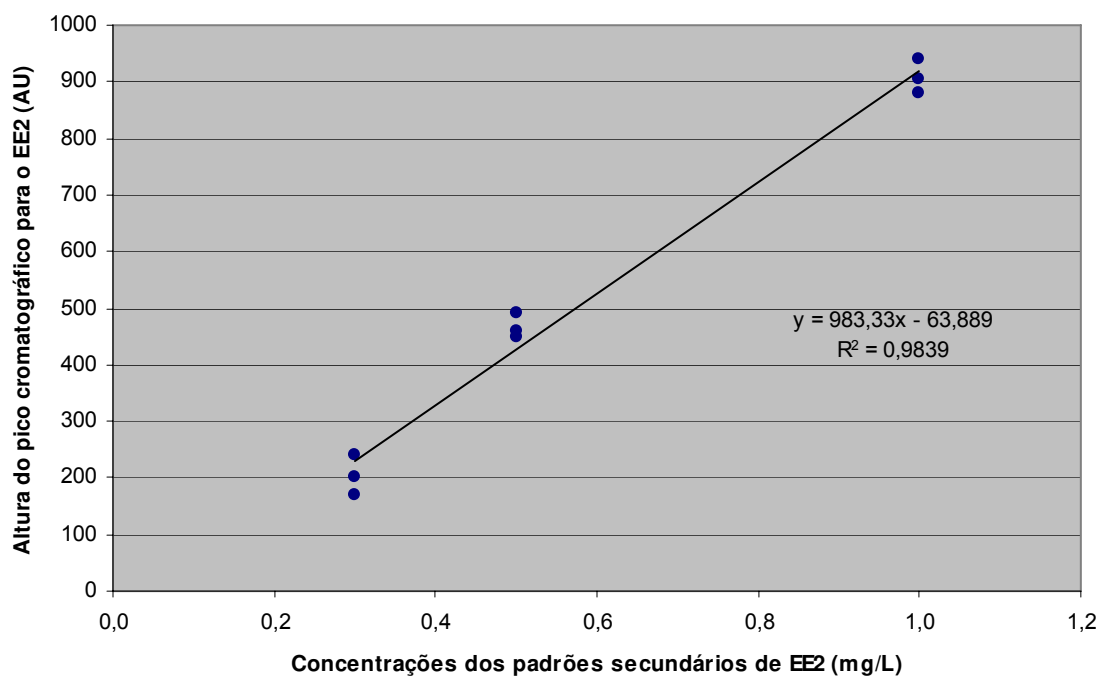


Figura 22: Curva de calibração para o método analítico correspondente à faixa de concentrações de 17 α -Ethinilestradiol entre 0,30 a 1,00 mg/L

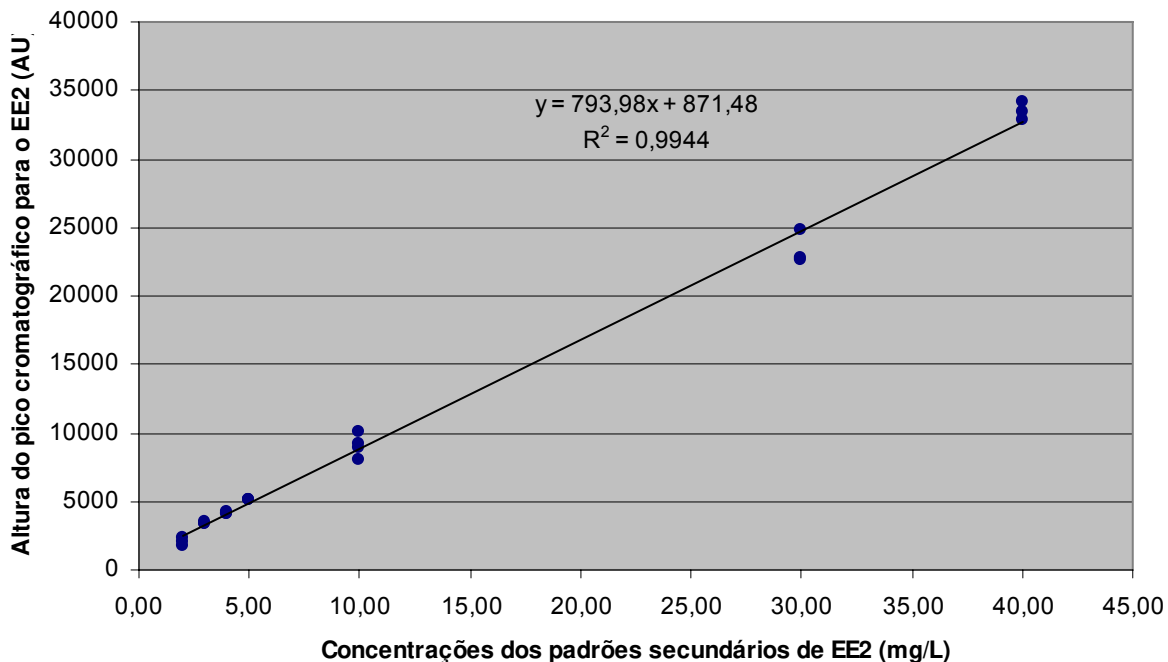


Figura 23: Curva de calibração para o método analítico, correspondente à faixa de concentrações de 17 α -Ethinilestradiol entre 1,00 e 40,00 mg/L

Os gráficos contidos nas Figuras 22 e 23 representam uma média entre duas curvas originais, geradas por determinações em duplicata, em cada ponto experimental.

O valor de coeficiente de correlação (R^2) obtido para a curva de calibração, visualizada na Figura 22 (0,9839), significa que 98,39% dos pontos experimentais obtidos para os padrões injetados no cromatógrafo, podem ser correlacionados pelo modelo de equação linear proposto. O valor de R^2 acima de 96,00% obtido para o intervalo de valores de concentração de 17 α -Ethinilestradiol entre 0,3 e 1,0 mg/L, também denota que a metodologia admitida para a pesquisa se mantém robusta, mesmo para leituras de altura de pico cromatográfico próximas ao limite de detecção do cromatógrafo, obtidas, principalmente, nos casos de elevada eficiência da tecnologia de remoção em teste, ou seja, baixas concentrações de 17 α -Ethinilestradiol, no efluente tratado. O modelo estatístico linear também se mostrou robusto para o intervalo de

concentração de 17 α -Ethinilestradiol entre 1,0 e 40,0 mg/L, conforme esquema da curva exibida na Figura 23, tendo apresentado uma correlação de 99,44% dos pontos experimentais, ajustados ao modelo.

6.4 Resultados experimentais dos estudos de remoção do 17 α -Ethinilestradiol

Para melhor visualização dos resultados experimentais obtidos, optou-se por designar por pontos em azul-marinho as concentrações iniciais do composto em estudo e por barras em azul claro suas concentrações finais, ou seja, concentrações medidas após a aplicação de cada tecnologia em estudo. As figuras (24 a 45) também contemplam, em linha horizontal vermelha, o limite mínimo de quantificação do contaminante, pela metodologia empregada e os valores iniciais e finais de concentração para cada experimento. As concentrações do 17 α -Ethinilestradiol, quantificadas na etapa experimental da pesquisa, tiveram origem nas duas regressões lineares contidas nas Figuras 22 e 23. As regressões lineares correlacionam a altura do pico cromatográfico característico do composto, com sua concentração.

6.4.1 Resultados obtidos para a pré-oxidação

6.4.1.1 Resultados obtidos para a pré-oxidação do 17 α -Ethinilestradiol com Hipoclorito de Sódio (Módulo 1)

Nas Figuras 24 a 31 são mostrados os resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 0; 0,20; 2,00; 5,00 e 10,00 mg/L. O eixo x está relacionado com o tempo de reação em horas e os índices 1 e 2 com as duas corridas realizadas (duplicata).

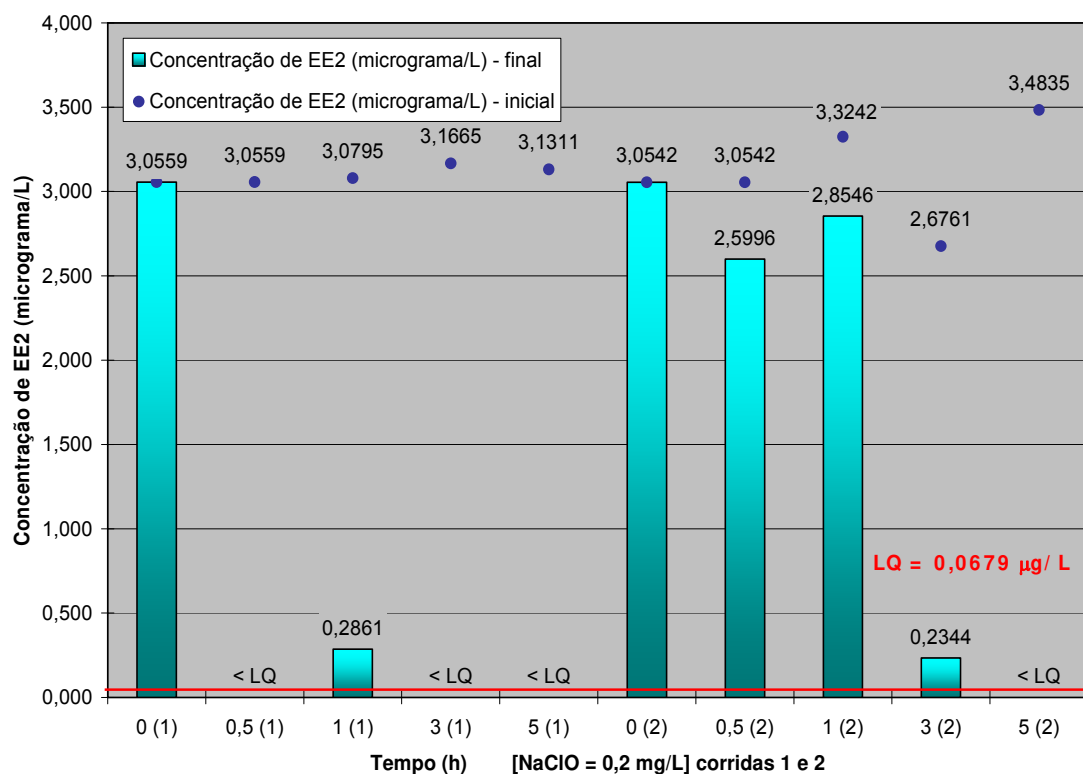


Figura 24: Concentrações de 17α -Ethinylestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 0,2 mg/L de Hipoclorito de Sódio, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)

O resultado da primeira corrida apresentou melhor eficiência para a remoção do 17α -Ethinylestradiol, com o tempo de contato de 3 h, pois com este foi observado redução na concentração do hormônio, para valor inferior ao limite de quantificação do método. Apesar disso, dada a escassez de dados experimentais, não se pode desprezar os resultados da segunda corrida, com menor grau de eficiência de remoção. Dessa forma, o estudo permite concluir, de modo seguro, que em tempo de contato superior a 5 horas a concentração do 17α -Ethinylestradiol é reduzida à valores inferiores ao limite de quantificação do método.

A Figura 25 mostra os resultados contidos na Figura 24 condensados, sob forma de média, entre as duas corridas. Nesta mesma figura são destacadas, por barras verticais em preto, os dois valores originais do estudo realizado em duplicata, que geraram as médias na presente figura.

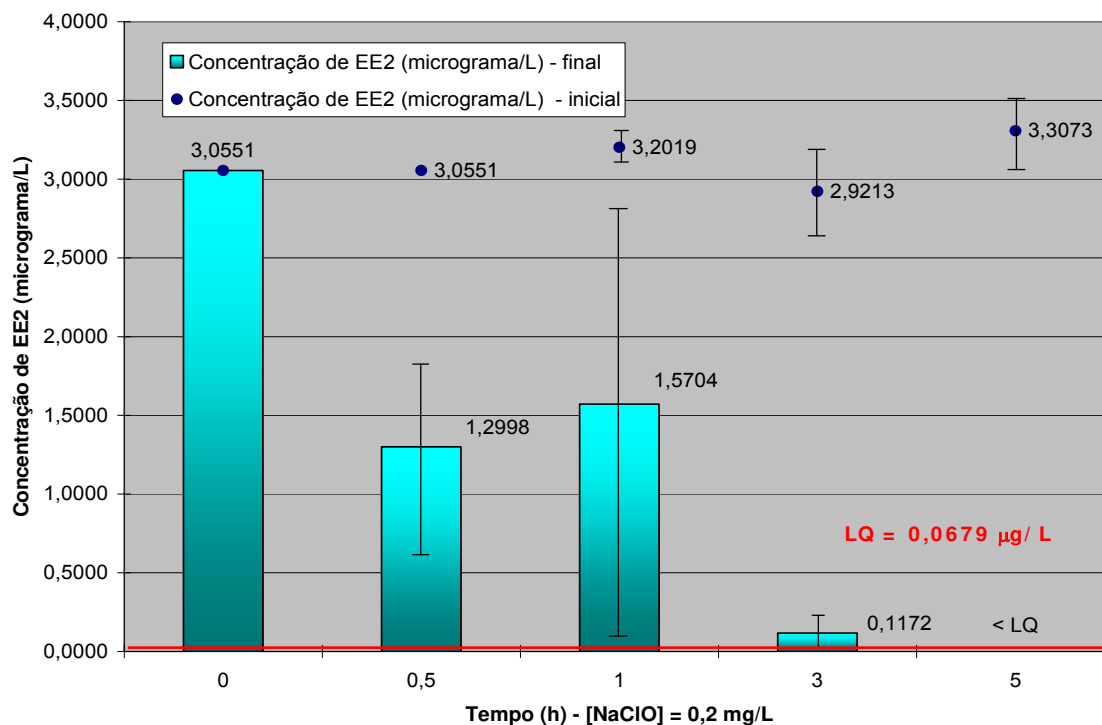


Figura 25: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 0,2 mg/L.

A observação da Figura 25 permite concluir que, para o tempo de contato de 5 horas, a redução média observada na concentração do hormônio pré-dosado na água do poço, foi superior a 97,9%, valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio (3,3073 µg/L) e o limite de quantificação do método (0,0679 µg/L).

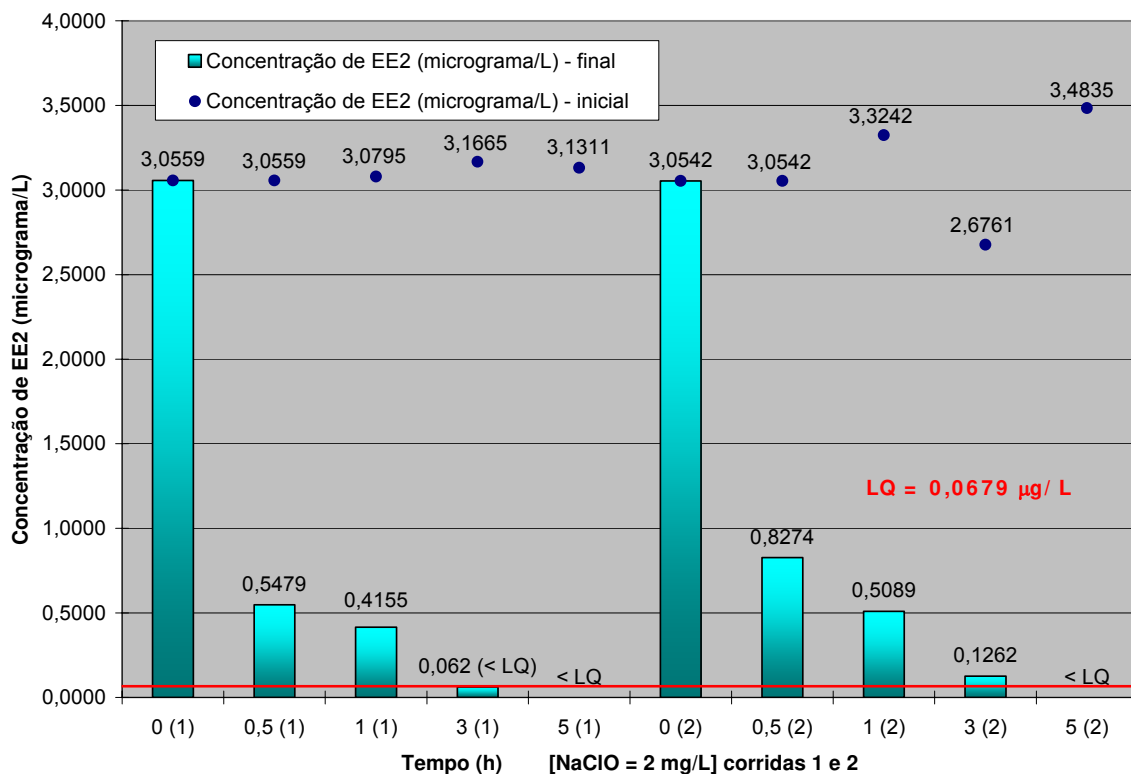
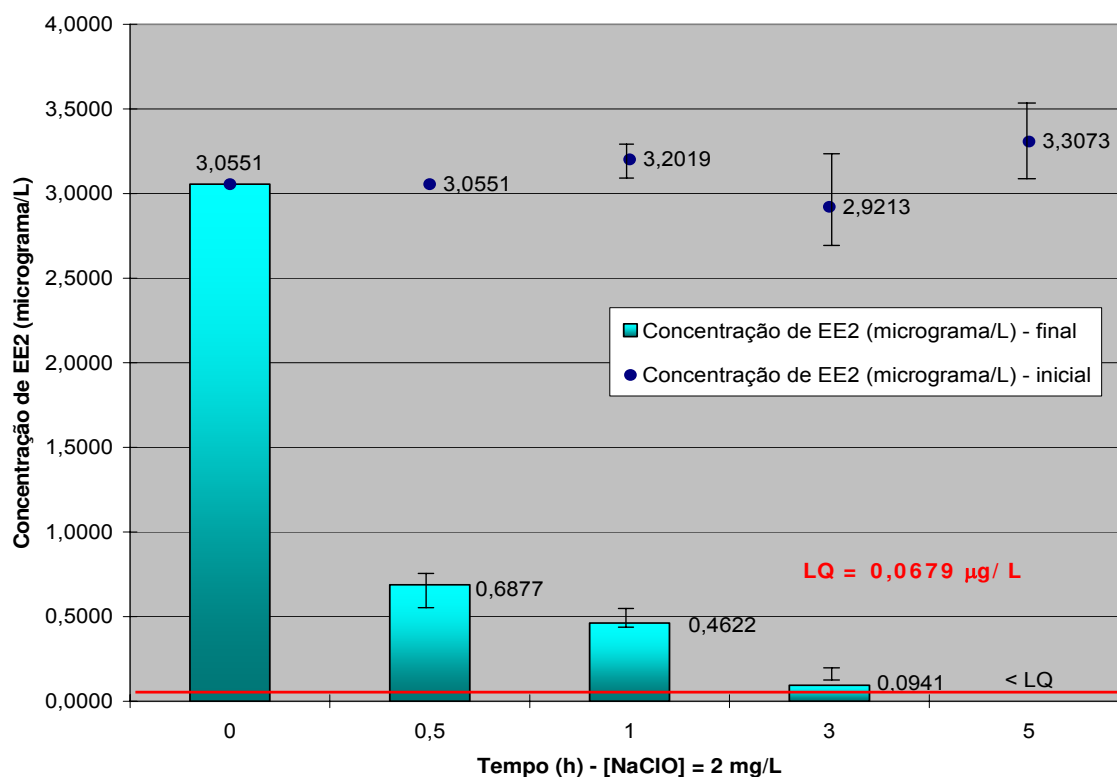


Figura 26: Concentrações de 17 α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 2,0 mg/L de Hipoclorito de Sódio, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)

O resultado da primeira corrida, deste ensaio, apresentou melhor eficiência para a remoção do 17 α - Etinilestradiol, pois com tempo de contato de 3h foi observado redução na concentração do hormônio, para valor inferior ao limite de quantificação do método. Apesar disso, dada a escassez de dados experimentais, não se pode desprezar os resultados da segunda corrida, com menor grau de eficiência de remoção. Dessa forma, o estudo permite concluir que, em tempo de contato superior a 3 horas a concentração do 17 α - Etinilestradiol é reduzida à valores próximos ou inferiores ao limite de quantificação do método, quando a concentração do Hipoclorito de Sódio foi de 2,0 mg/L.

A Figura 27, similarmente ao apresentado na figura 25, mostra os resultados contidos na Figura 26, quando condensados sob forma de média entre as duas corridas. Na mesma figura são destacadas, por barras verticais em preto, os dois valores originais do estudo realizado em duplicata, que geraram as médias.

Figura 27: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 2,0 mg/L.



A observação do gráfico da Figura 27 permite concluir que para o tempo de contato de 5 horas, a redução média observada na concentração do hormônio foi idêntica à taxa de redução observada na dosagem anterior do oxidante. (3,3073 µg/L para 0,0679 µg/L). Dessa forma, o aumento da dosagem do oxidante não impactou em redução no tempo de oxidação.

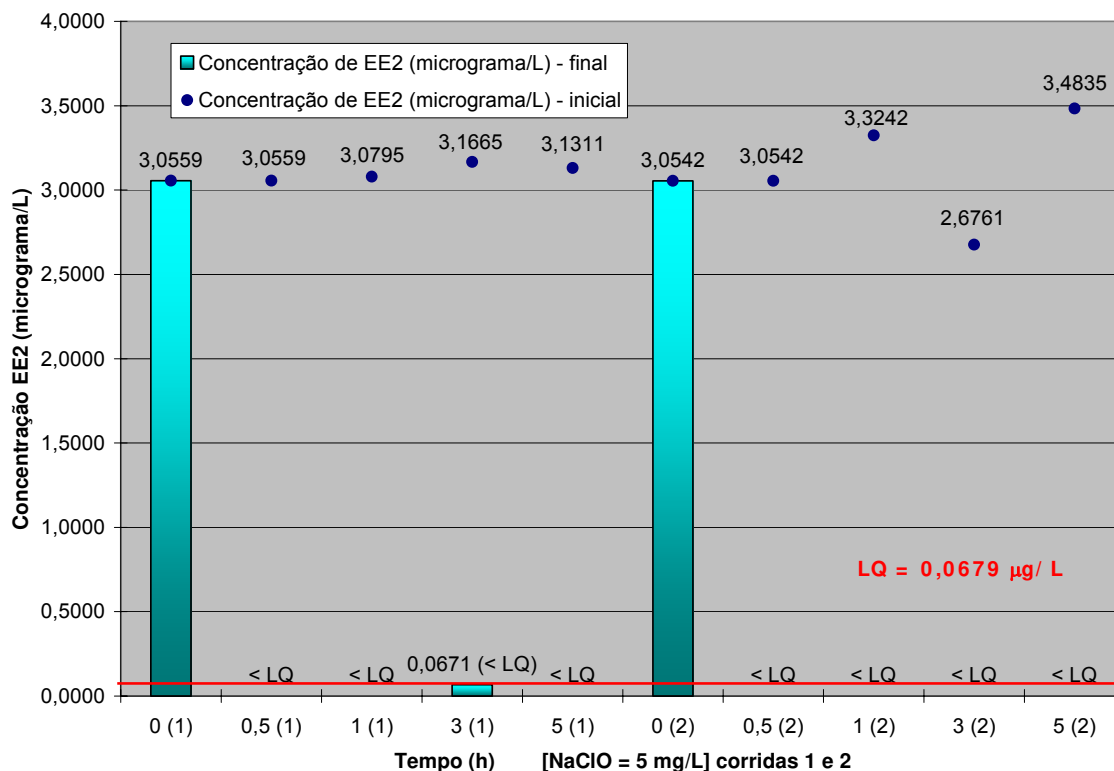


Figura 28: Concentrações de 17α -Ethinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 5,0 mg/L de Hipoclorito de Sódio, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)

A análise da Figura 28 revela que a concentração do 17α -Ethinilestradiol seguiu tendências de taxa de redução semelhantes, em ambas as corridas. Os dados experimentais demonstram que o hipoclorito de sódio, dosado sob concentração de 5,0 mg/L, demandou o tempo de apenas 0,5 h para reduzir, à valores inferiores ao LQ (limite de quantificação), a concentração do 17α -Ethinilestradiol nas amostras de água.

A Figura 29 mostra os resultados contidos na Figura 28 condensados sob forma de média entre as duas corridas. Nesta mesma figura são destacadas, por barras verticais em preto, os dois valores originais do estudo realizado em duplicata, que geraram as médias na presente figura.

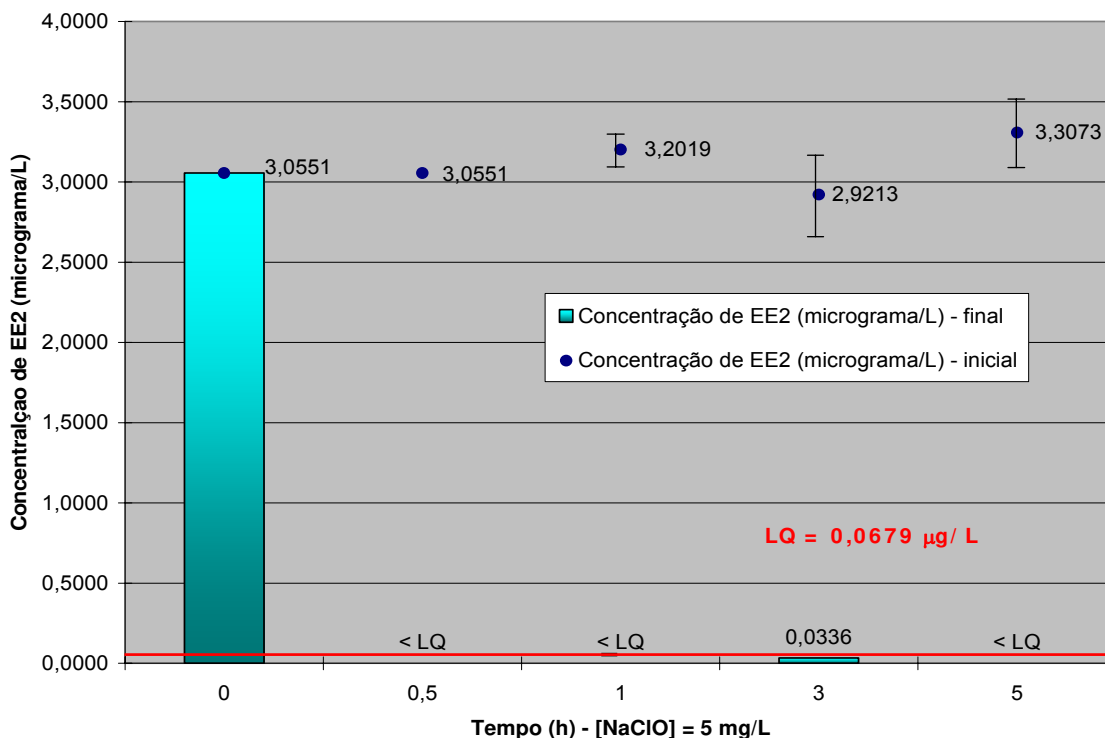


Figura 29: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 5,0 mg/L.

A observação da Figura 29 permite concluir que, para o tempo de contato de 0,5 horas, a redução média observada na concentração do hormônio pré-dosado na água do poço, foi superior a 97,8%, valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio (3,0551 $\mu\text{g/L}$) e o limite de quantificação do método (0,0679 $\mu\text{g/L}$).

Como mostrado na Figura 30, o resultado da segunda corrida, empregando 10,0 mg/L de hipoclorito de sódio como oxidante, apresentou melhor eficiência para a redução do 17 α -Ethinilestradiol, pois nesta, não foram encontrados valores superiores do composto, ao limite de quantificação do método. A Figura 31 mostra os resultados contidos na Figura 30 condensados sob forma de média entre as duas corridas.

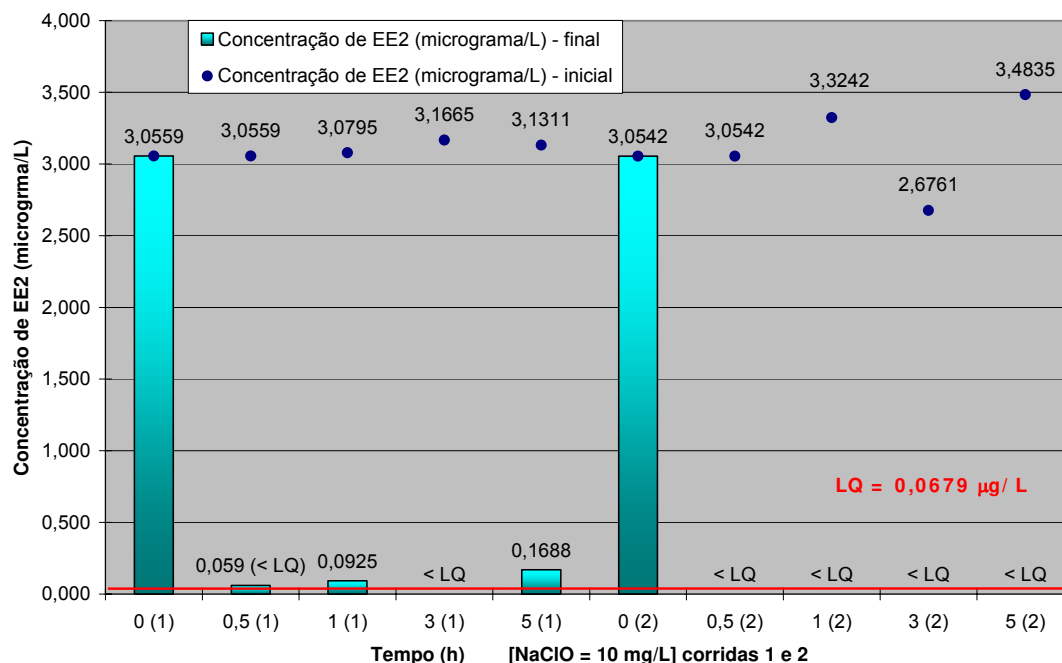


Figura 30: Concentrações de 17α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 10,0 mg/L de Hipoclorito de Sódio, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)

A observação da Figura 31 permite concluir que para o tempo de contato de 3 horas, a redução média observada na concentração do hormônio pré-dosado na água do poço, foi superior a 97,7%, valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio, para este tempo, (2,9213 $\mu\text{g/L}$) e o limite de quantificação do método (0,0679 $\mu\text{g/L}$).

Uma análise global da aplicação do Hipoclorito de Sódio, aplicada aos valores médios de redução do fármaco, revela melhores resultados de eficiência para concentrações de 5,0 e 10,0 mg/L de oxidante. Em função do número de dados desenvolvidos no experimento pode ser direcionado o tempo de oxidação entre 3 e 5 h, como mais seguro.

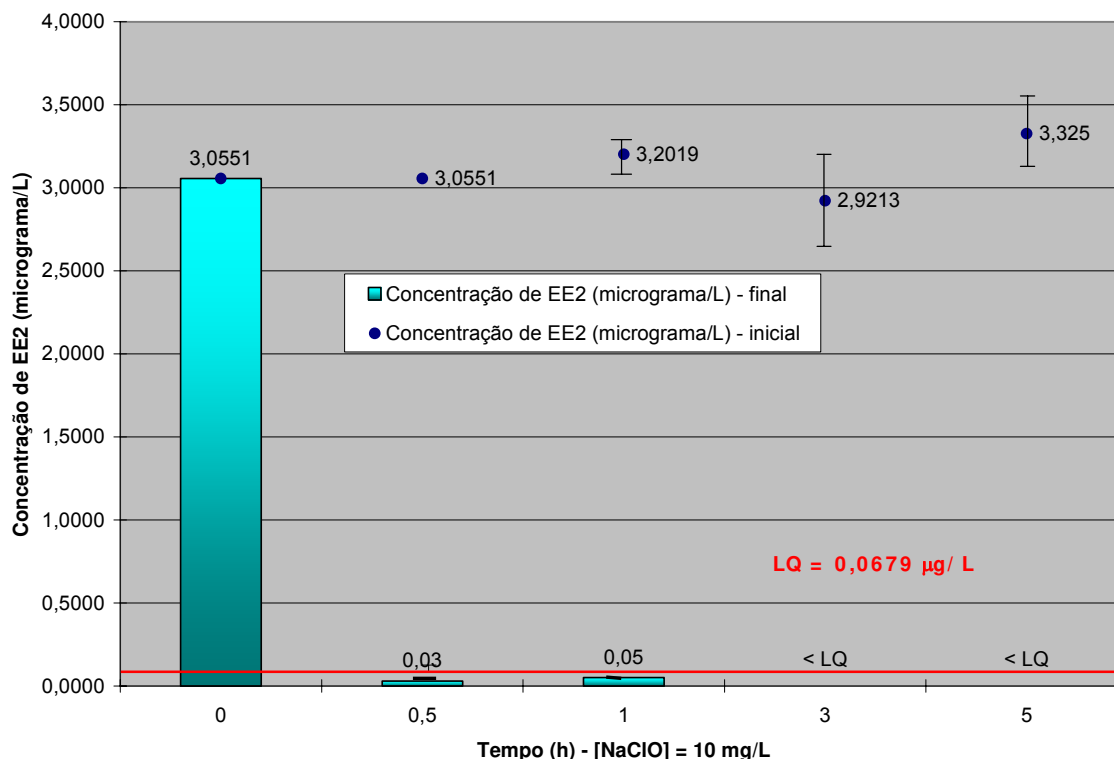


Figura 31: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 10,0 mg/L.

Em TERNES (2004) é relatado um estudo para remoção dos seguintes fármacos, à partir de amostras de águas pré-contaminadas: Fenazona; Dimetilaminofenazona; Propilfenazona (antiinflamatórios); Cafeína (estimulante do sistema nervoso central); Carbamezapina (analgésico e antiepilético); Diazepam (ansiolítico); Ácido Clofíbrico e Bezafibrato e (antilipêmicos); Diclofenaco e Ibuprofeno (antiflogísticos); Indometacina e Naproxeno (antiinflamatórios). Em seu estudo, Ternes aplicou o pré-oxidante Hipoclorito de Sódio (NaClO) à 0,5 mg/L por 0,5 h, em água pré-contaminada com 1 µg/L de cada um dos compostos citados. Como resultado obteve eficiências médias de remoção de 100% para os compostos Fenazona; Dimetilaminofenazona; Propilfenazona e 90, 60 e 40%, respectivamente, para os compostos: Diclofenaco, Indometacina e Naproxeno. O mesmo estudo revela que o oxidante não apresentou ação para os seguintes fármacos: Cafeína; Carbamezapina; Diazepam (moléculas de caráter neutro) e Bezafibrato; Ácido Clofíbrico e Ibuprofeno.(moléculas de caráter ácido). Ternes também relata que, para os

casos onde a pré-oxidação dos fármacos foi efetiva, atualmente são desconhecidos os sub-produtos formados na água. A análise dos dados experimentais do presente trabalho, e sua comparação com o estudo de TERNES (2004), revela a necessidade de uma maior demanda de dosagem de Hipoclorito de Sódio no processo de oxidação do 17 α -Etinilestradiol, numa escala de 10 a 20 vezes, à empregada pelo autor. O tempo de contato, para maior eficiência do processo oxidativo, demandado no presente estudo, também foi superior, numa escala de 10 a 20 vezes, ao empregado por TERNES em seu trabalho, com as classes farmacológicas estudadas.

6.4.1.2 Resultados obtidos para a pré-oxidação do 17 α -Etinilestradiol com Dióxido de Cloro (Módulo 2)

O trabalho de estudo, envolvendo o Dióxido de Cloro como pré-oxidante do 17 α -Etinilestradiol, foi idêntico ao desenvolvido para o Hipoclorito de Sódio, podendo ser visto nas Figuras 32 a 38.

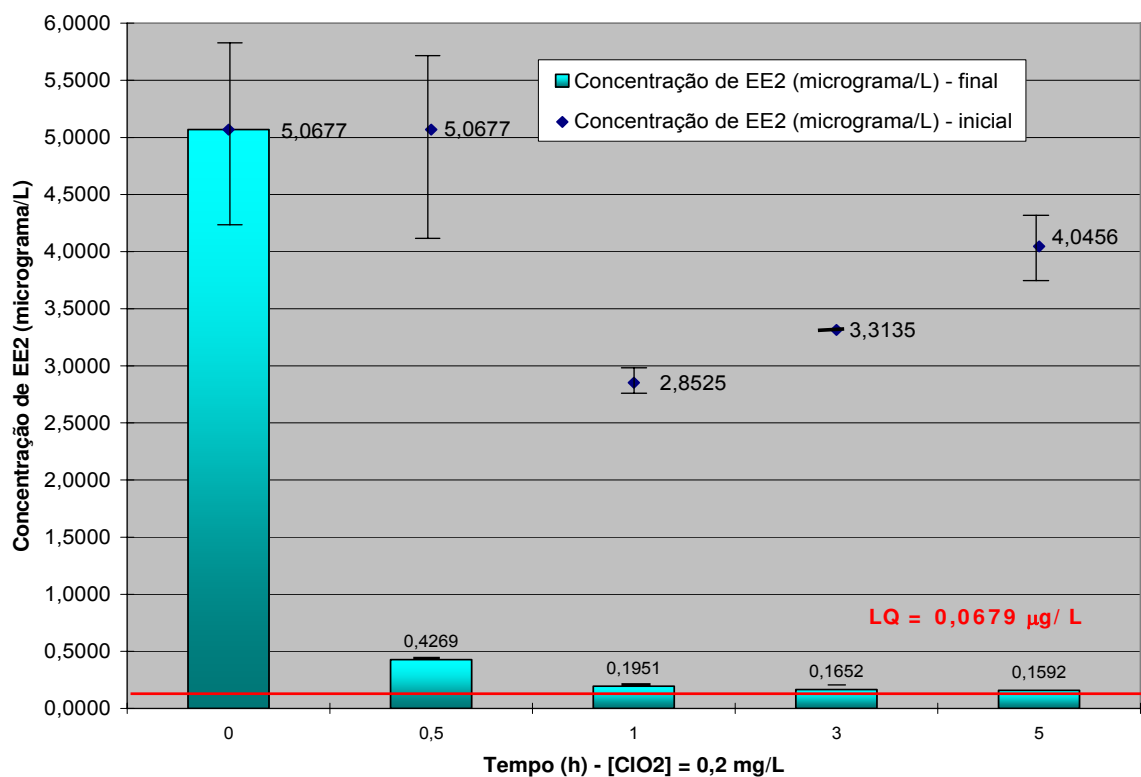


Figura 32: Concentrações de 17 α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 0,2 mg/L de Dióxido de Cloro, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)

A observação da Figura 32 revela redução média, para o fármaco, de 96,1%, portanto, acima do limite de quantificação do método.

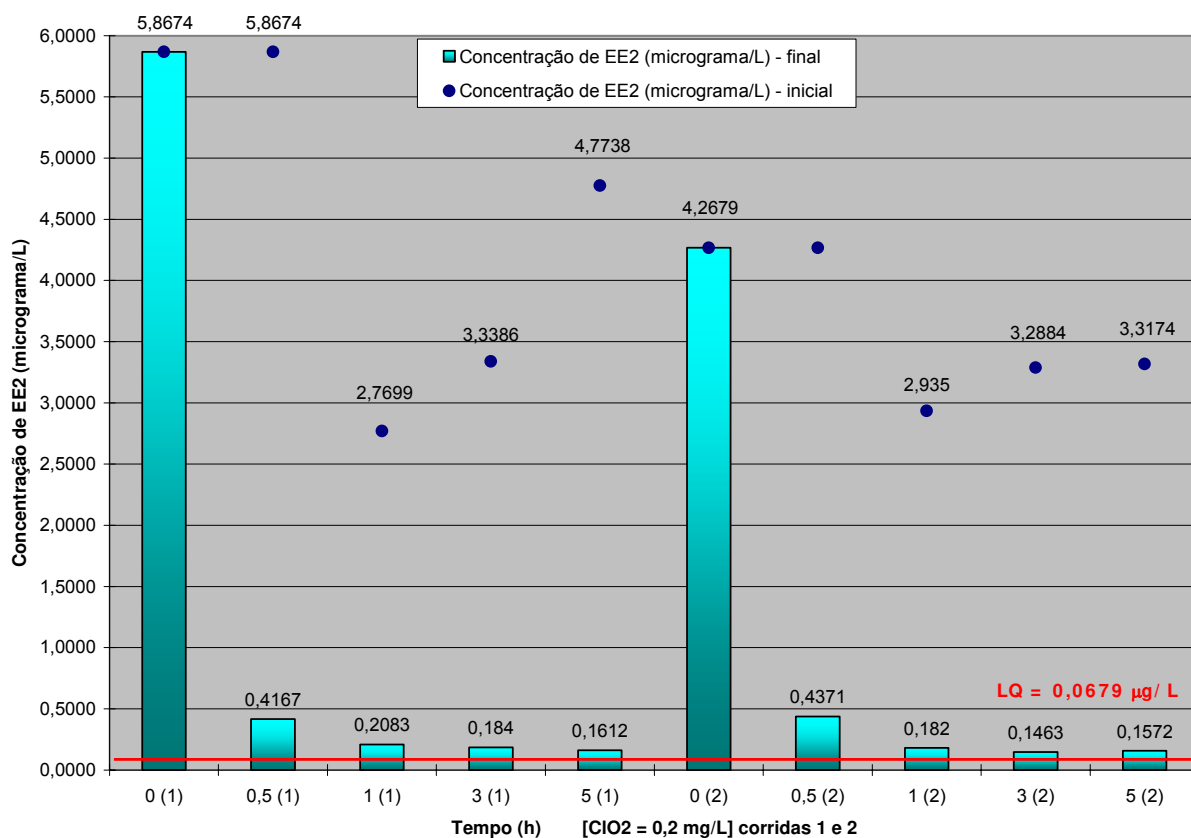


Figura 33: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 0,2 mg/L.

A Figura 33 revela similaridade na ação do Dióxido de Cloro na redução do fármaco nas duas corridas, entretanto, mesmo no maior tempo de oxidação considerado, não se observou valores finais, para o contaminante, inferiores ao L.Q. (limite de quantificação).

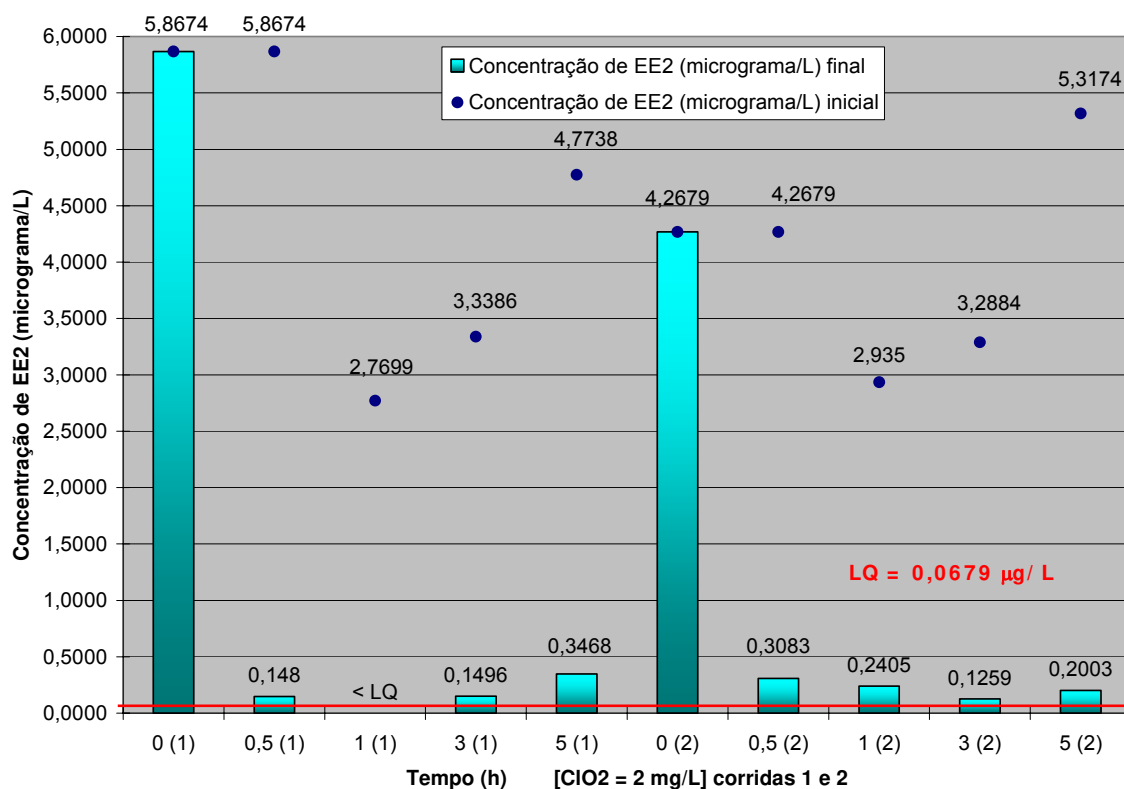


Figura 34: Concentrações de 17 α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 2,0 mg/L de Dióxido de Cloro, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)

A observação da Figura 34 revela traços do princípio ativo do fármaco, mesmo após 5 h de oxidação, em valores superiores ao L.Q. (limite de quantificação). Para este valor de tempo, a maior eficiência de redução, do 17 α - Etinilestradiol, anotada foi de 95,0%

A Figura 35 mostra os resultados contidos na Figura 34 condensados sob forma de média entre as duas corridas. Nesta mesma figura são destacadas, por barras verticais em preto, os dois valores originais do estudo realizado em duplicata, que geraram as médias na presente figura.

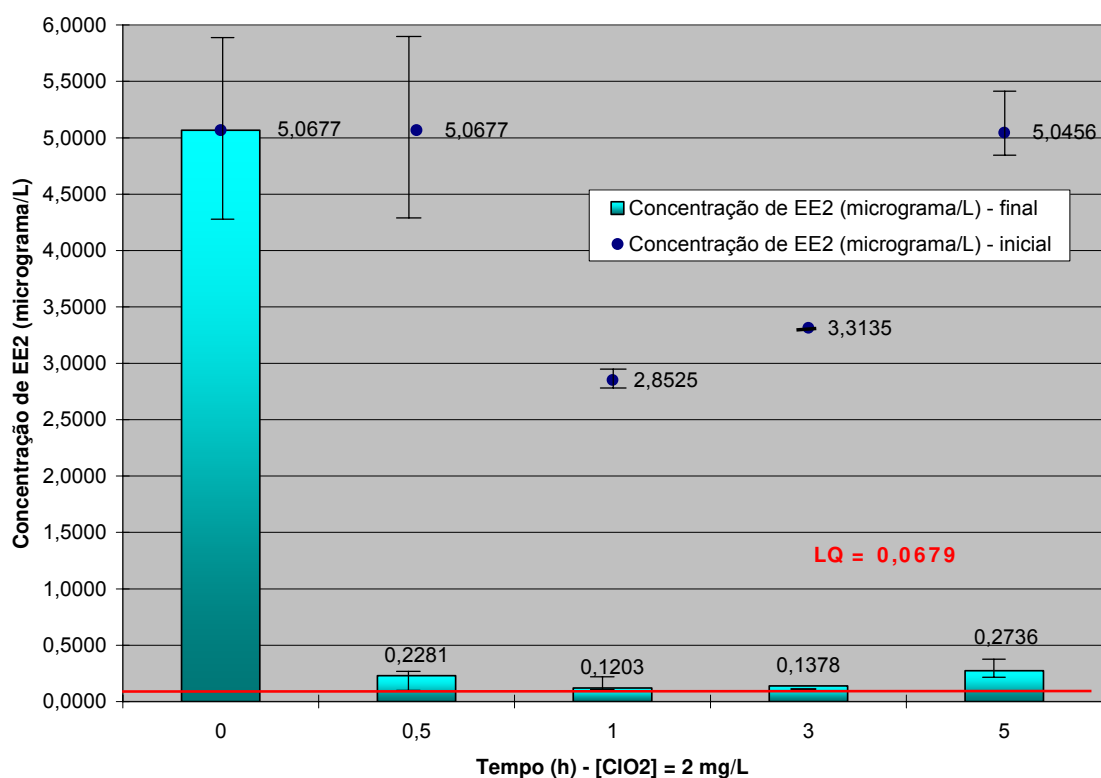


Figura 35: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 2,0 mg/L.

A observação da Figura 35 revela residual do princípio ativo do contaminante, sob concentração média de 0,2736 mg/L, quantificada após o tempo de contato de 5 h.

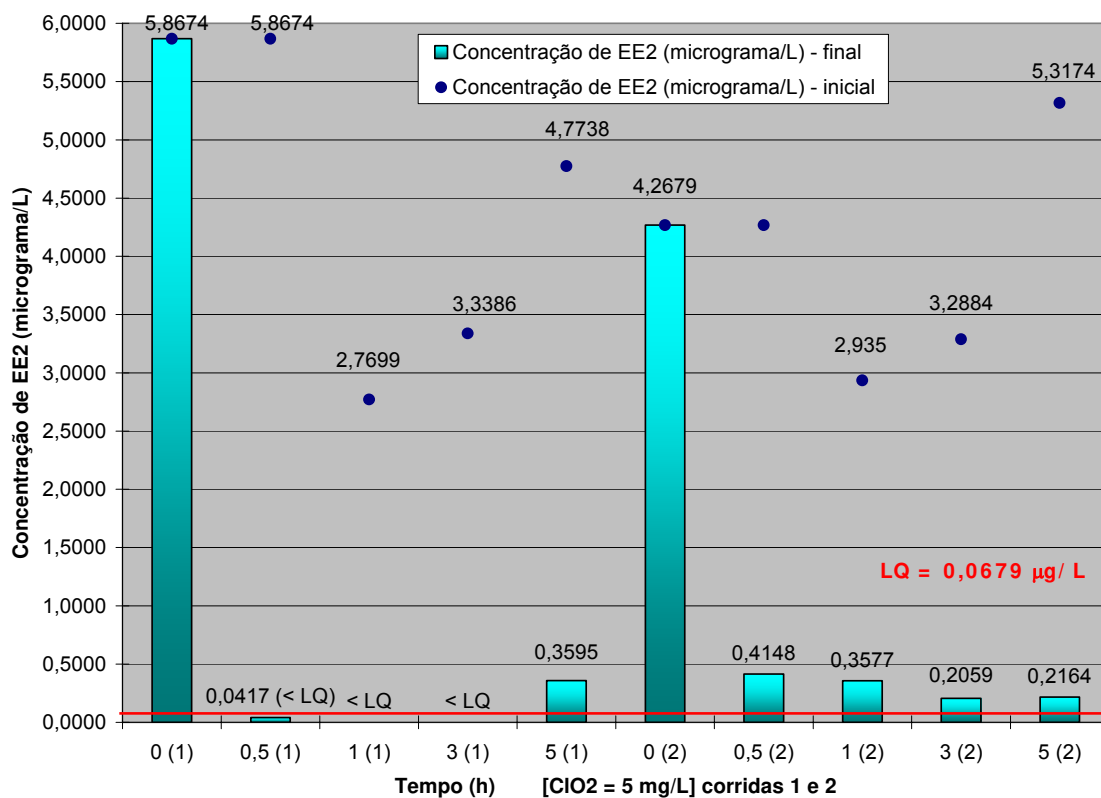


Figura 36: Concentrações de 17 α -Ethinylestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 5,0 mg/L de Dióxido de Cloro, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)

A análise da Figura 36 revela residual do princípio ativo do fármaco, mesmo após 5 h de reação com o oxidante.

A Figura 37 mostra os resultados contidos na Figura 36, condensados sob forma de média entre as duas corridas. Nesta mesma figura são destacadas, por barras verticais em preto, os dois valores originais do estudo realizado em duplicata, que geraram as médias na presente figura.

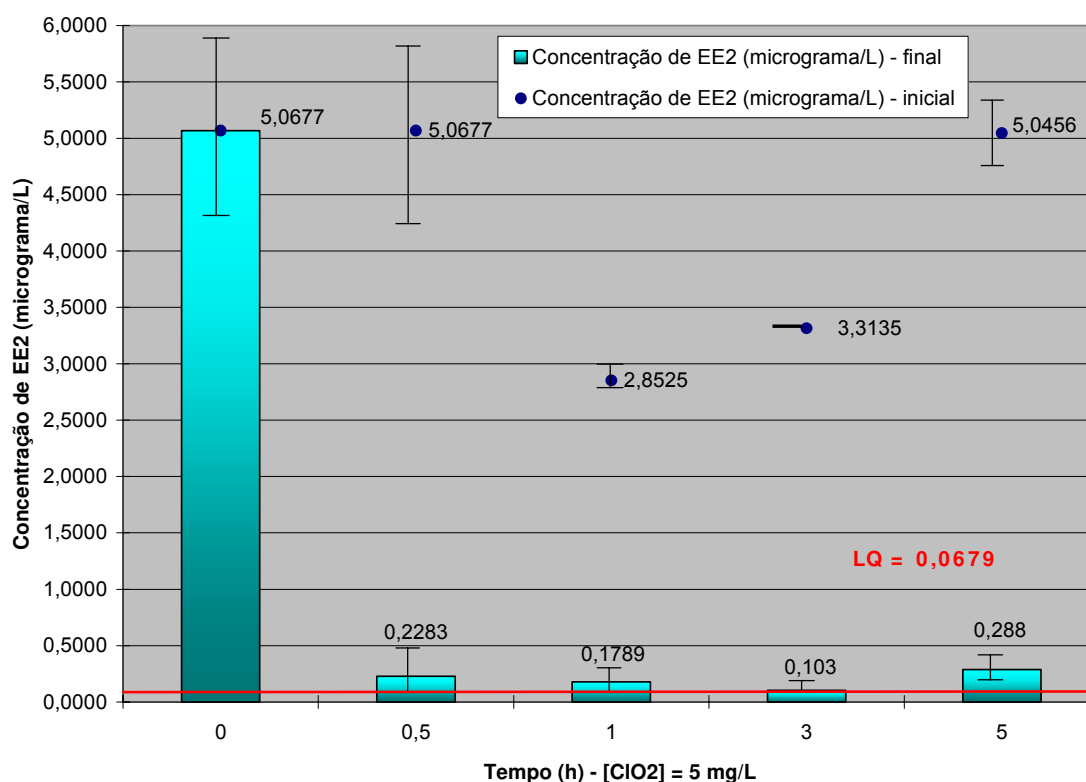


Figura 37: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 5,0 mg/L.

A observação da Figura 37 permite concluir que para o tempo de contato de 5 horas, a redução média observada na concentração do hormônio pré-dosado na água do poço, foi de 94,3%, valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio (5,0456 $\mu\text{g/L}$) e a concentração final alcançada, após o tempo descrito (0,2880 $\mu\text{g/L}$).

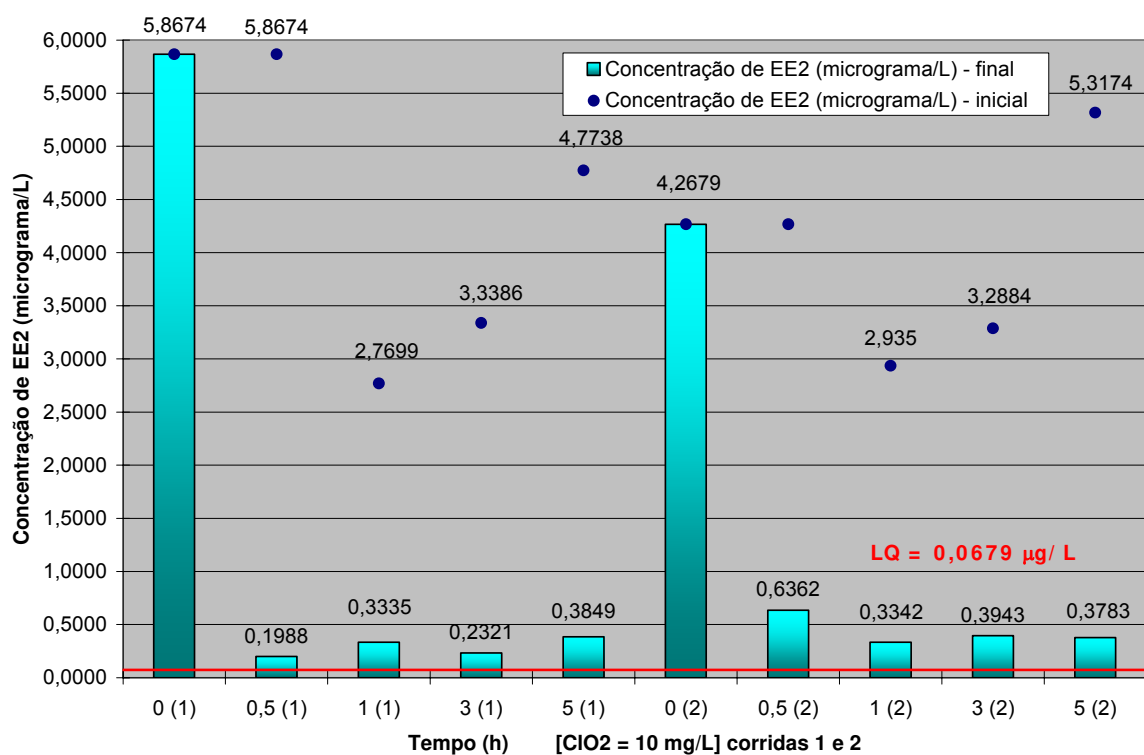


Figura 38: Concentrações de 17 α - Etinilestradiol no meio aquoso, analisadas em período pré e pós dosagem de 10,0 mg/L de Dióxido de Cloro, sob diferentes tempos de contato. Primeira (1) e Segunda corrida (2)

A análise da Figura 38 revela residual elevado do princípio ativo do fármaco, mesmo após 5 h de reação com o oxidante, em valores superiores ao L.Q. (limite de quantificação).

A Figura 39 mostra os resultados contidos na Figura 38 condensados sob forma de média entre as duas corridas. Nesta mesma figura são destacadas, por barras verticais em preto, os dois valores originais do estudo realizado em duplicata, que geraram as médias na presente figura.

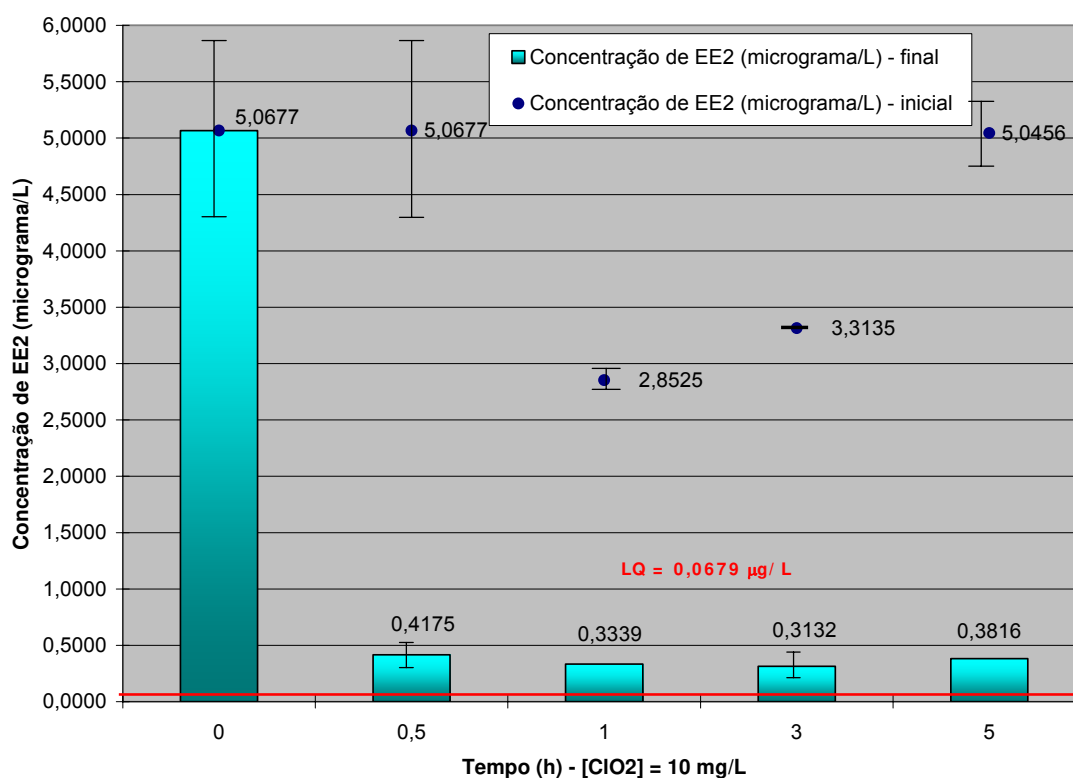


Figura 39: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 10,0 mg/L.

A observação da Figura 39 revela elevados valores remanescentes, do princípio ativo, mesmo para o tempo de 5 h e concentração de oxidante de 10,0 mg/L. A redução média observada para o 17- α etinilestradiol foi de 92,4%, para essa combinação; valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio (5,0456 μ g/L) e a concentração final alcançada, após o tempo descrito (0,3816 μ g/L).

HUBER (2004), em estudo semelhante, avaliou a redução do 17 α -Etinilestradiol pela reação com o agente oxidante Dióxido de Cloro. Em seu estudo considerou concentração fixa de dióxido de cloro de 0,1 mg/L; concentração de 17 α -Etinilestradiol de 1 μ g/L e tempos de reação de 0,08 h (5 minutos); 0,5h e 3h. Como resultado este autor relata que o Dióxido de Cloro se mostrou muito reativo com este estrogênio sintético, bastando apenas 0,08 h (5 minutos) para observar sua redução no meio aquoso em 99,85% (limite de quantificação de 1,5 ng/L). HUBER atribui a reatividade entre os dois compostos devido o dióxido de cloro ter alto grau de afinidade pelos grupos fenol e amino-terciário, de alta densidade eletrônica, contidos nas extremidades da molécula do 17 α -Etinilestradiol.

Uma análise global da aplicação do Dióxido de Cloro, com relação aos valores médios de redução do fármaco, revela resultados de redução inferiores a 95% para todas as dosagens e tempos de oxidação estudados. Além disso, pode ser destacado também que, para o tempo de oxidação de 5 h, nenhum experimento gerou amostras de água com concentrações finais inferiores ao L.Q. (limite de quantificação) do método analítico. Este fato pode indicar menor segurança de ação oxidativa deste produto, perante o 17 α -Etinilestradiol.

6.4.1.3 Análise dos resultados dos experimentos de pré-oxidação (Módulos 1 e 2)

O emprego de agentes oxidantes para a remoção dos fármacos presentes na água, mesmo em reduzidas concentrações, deve ser empregado com cautela, tendo em vista a existência da possibilidade de formação de sub-produtos da reação de oxidação. Os sub-produtos formados são função, tanto dos grupos químicos funcionais de cada molécula de fármaco, quanto das propriedades físico-químicas da água e do oxidante empregado. Mundialmente, ainda são escassos os trabalhos que visam a detecção, qualificação e quantificação desses sub-produtos na água.

Comparando-se a eficiência de ação dos dois agentes oxidantes, percebe-se que o Hipoclorito de Sódio apresentou melhores resultados na redução do 17 α -

Etinilestradiol. O fato pode ser explicado, entre outros fatores, pelo seu maior valor de potencial de oxidação, quando comparado com o Dióxido de Cloro.

6.4.2 Resultados obtidos para a adsorção do 17 α - Etinilestradiol em CAP (carvão ativado em pó) (Módulo 3)

Nas Figuras 40 a 43 são mostrados os resultados dos estudos de adsorção do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, sob temperatura ambiente, quando em contato com carvão ativado em pó (CAP), sob concentrações de 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L. O eixo x está relacionado com os dois tempos de reação avaliados (em horas) e os índices 1 e 2 com as duas corridas realizadas (duplicata).

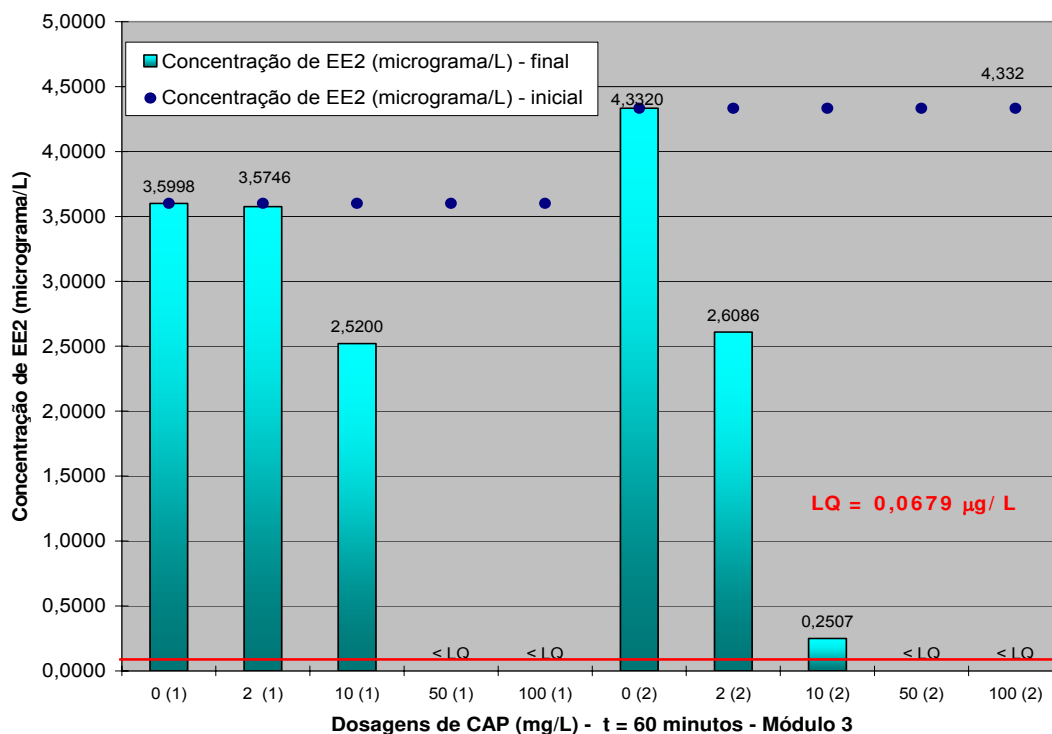


Figura 40: Variação dos resultados inicial e final do 17α -Ethinylestradiol em meio aquoso, após tempo de contato de 60 minutos e dosagem de CAP iguais a 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L. Primeira (1) e Segunda corrida (2).

A análise da Figura 40 revela que a adição de 50,0 mg/L de CAP, sob tempo de contato de 60 minutos, foi suficiente para a redução da concentração de 17α -Ethinylestradiol na água, a níveis inferiores ao L.Q. (limite de quantificação do método).

A Figura 41 mostra os resultados contidos na Figura 40 condensados sob forma de média entre as duas corridas. Nesta mesma figura são destacadas, por barras verticais em preto, os dois valores originais do estudo realizado em duplicata, que geraram as médias na presente figura.

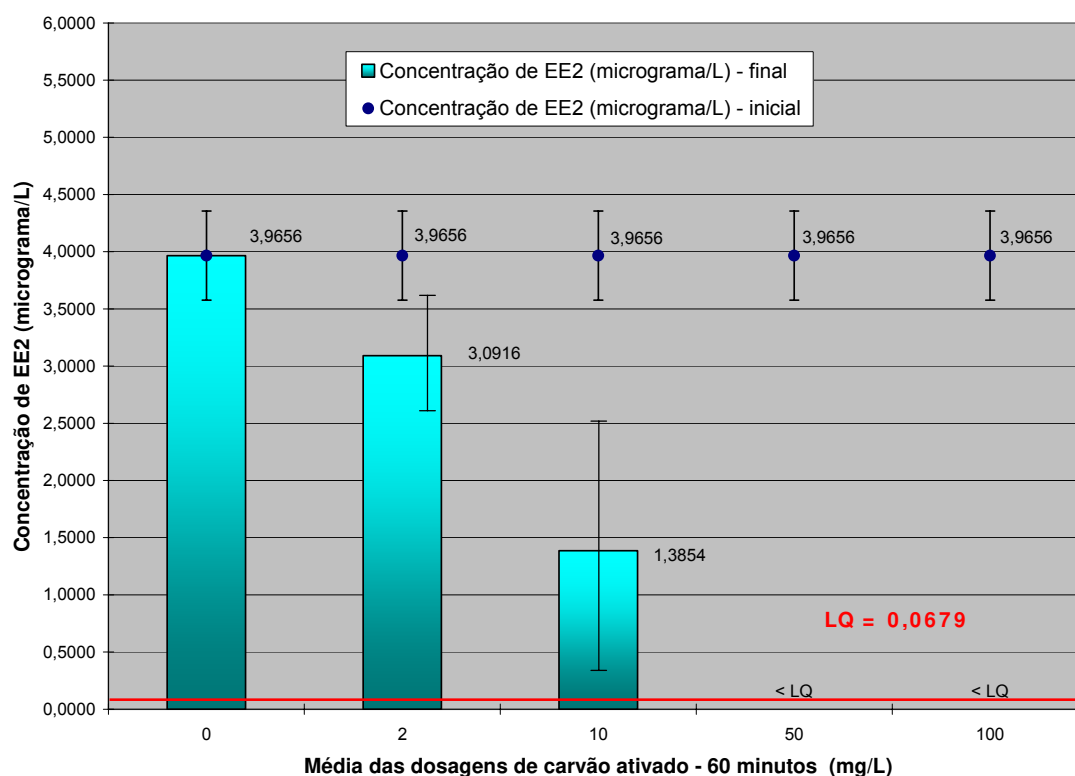


Figura 41: Média dos resultados, da primeira e segunda carreira, dos estudos de adsorção do 17α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando aplicadas dosagens iguais a 0,0 (controle) ; 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L de carvão ativado em pó (CAP), com tempo de contato de 60 minutos

A observação da Figura 41 permite concluir que 50,0 mg/L de CAP, sob tempo de contato de 600 minutos e $G = 30 \text{ s}^{-1}$, foram suficientes para a redução do hormônio pré-dosado na água do poço, a valores inferiores ao limite de quantificação.

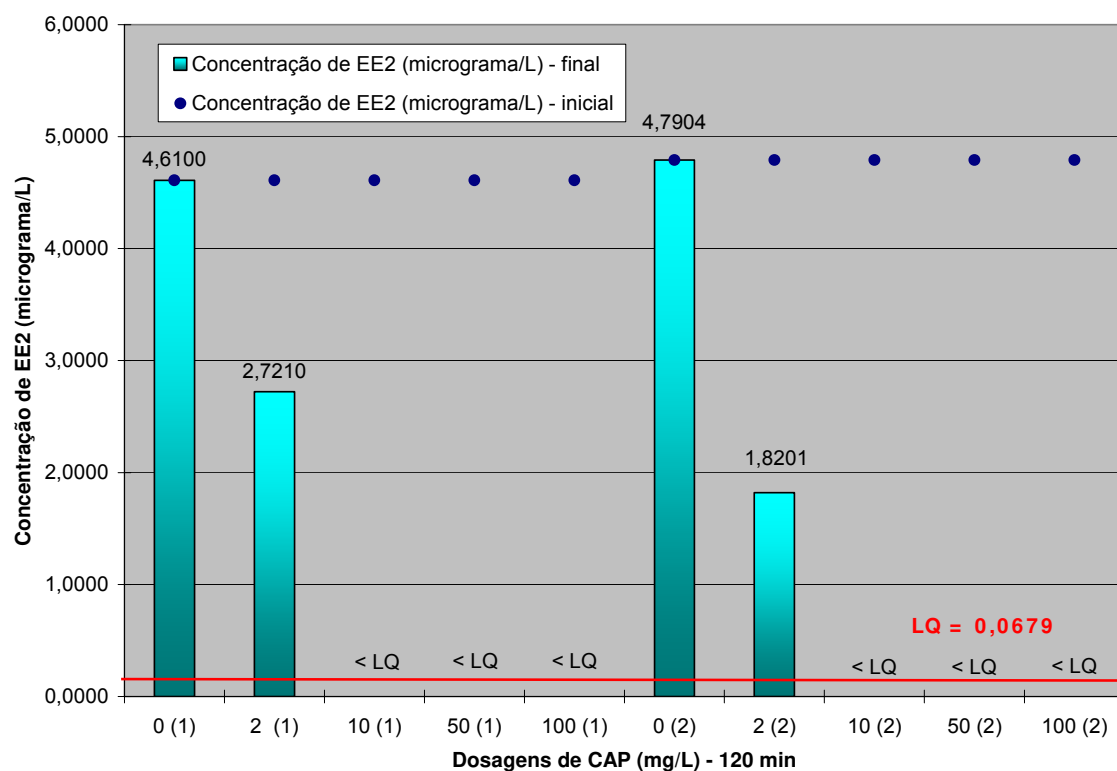


Figura 42: Variação dos resultados inicial e final do 17α -Ethinylestradiol em meio aquoso, após tempo de contato de 120 minutos e dosagem de CAP iguais a 0,0 (controle) ; 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L. Primeira (1) e Segunda corrida (2).

Na Figura 42 são mostrados os resultados dos estudos de adsorção do 17α -Ethinylestradiol em meio aquoso, quando em contato com carvão ativado em pó (CAP), sob concentrações de 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L e tempo de contato de 120 minutos. O eixo x está relacionado com os dois tempos de reação avaliados (em horas) e os índices 1 e 2 com as duas corridas realizadas (duplicata).

A análise da Figura 42 revela que a adição de 10,0 mg/L de CAP, sob tempo de contato de 120 minutos, foi suficiente para a redução da concentração de 17α -Ethinilestradiol na água, a níveis inferiores ao L.Q. (limite de quantificação do método), nas duas corridas.

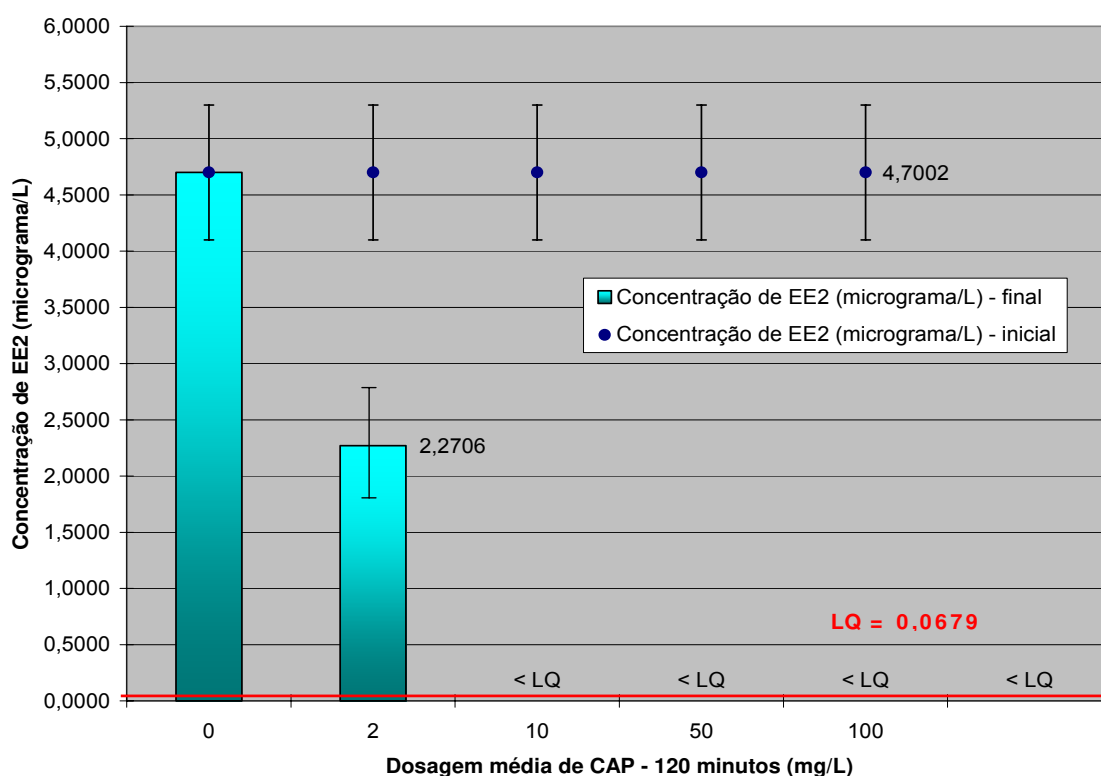


Figura 43: Média dos resultados da primeira e segunda carreira, dos estudos de adsorção do 17α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando aplicadas dosagens iguais a 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L de carvão ativado em pó (CAP), com tempo de contato de 120 minutos

A observação da Figura 43 permite concluir que apenas 10,0 mg/L de CAP, sob tempo de contato de 120 minutos e $G = 30 \text{ s}^{-1}$, foram suficientes para a redução do hormônio pré-dosado na água do poço, a valores inferiores ao limite de quantificação. Esse dado é fundamental para operações em escala real em ETA, principalmente, nas que produzem elevados volumes de água tratada.

TERNES (2004) estudou a remoção de seis tipos de fármacos da água: Carbamazepina (analgésico e antiepilético), Diazepam (ansiolítico), Ibuprofeno (antitérmico e analgésico), Roxitromicina e Sulfametoxazol (antibióticos), e Iopromide (radiocontraste), sob concentração de $1\mu\text{g/L}$, pela aplicação da adsorção em CAP a 5 mg/L e tempo de contato de 40 minutos, obtendo eficiências mínimas de remoção de 90%. O mesmo autor relata que observou aumento da eficiência do processo para 99%, apenas pelo incremento de dosagem de CAP para 12 mg/L , sob o mesmo tempo de contato. O estudo da adsorção em CAP contemplado no presente trabalho, apresentou para a dosagem de 50 mg/L e tempo de contato de 60 minutos, redução da concentração de 17α -Ethinilestradiol da água, a valores inferiores ao L.Q. (limite de quantificação) do método. Quando dobrado o tempo de contato, apenas 10 mg/L de CAP foram suficientes para a redução do princípio ativo original, a valores inferiores ao L.Q. (limite de quantificação)

A maior demanda tanto de CAP, quanto do tempo de contato para a adsorção observada no presente trabalho, em comparação com TERNES (2004), pode ter origem tanto na diferença de propriedades físico-químicas entre os fármacos estudados, quanto no tipo de CAP e gradiente de velocidade de mistura, utilizados nos dois trabalhos.

6.4.3 Resultados obtidos para a remoção do 17α -Ethinilestradiol pelo tratamento físico-químico (Módulo 4)

Nas Figuras 44 e 45 são mostrados os resultados dos estudos do 17α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando submetido ao tratamento físico-químico proposto. As combinações de dosagens do carvão ativado e do coagulante empregadas no estudo foram: $1,0$ e $5,0\text{ mg/L}$ (CAP) e $5,0$; $25,0$ e $50,0\text{ mg/L}$ Sulfato de Alumínio. O eixo x está relacionado com as combinações efetuadas e os índices 1 e 2 com as duas corridas realizadas (duplicata).

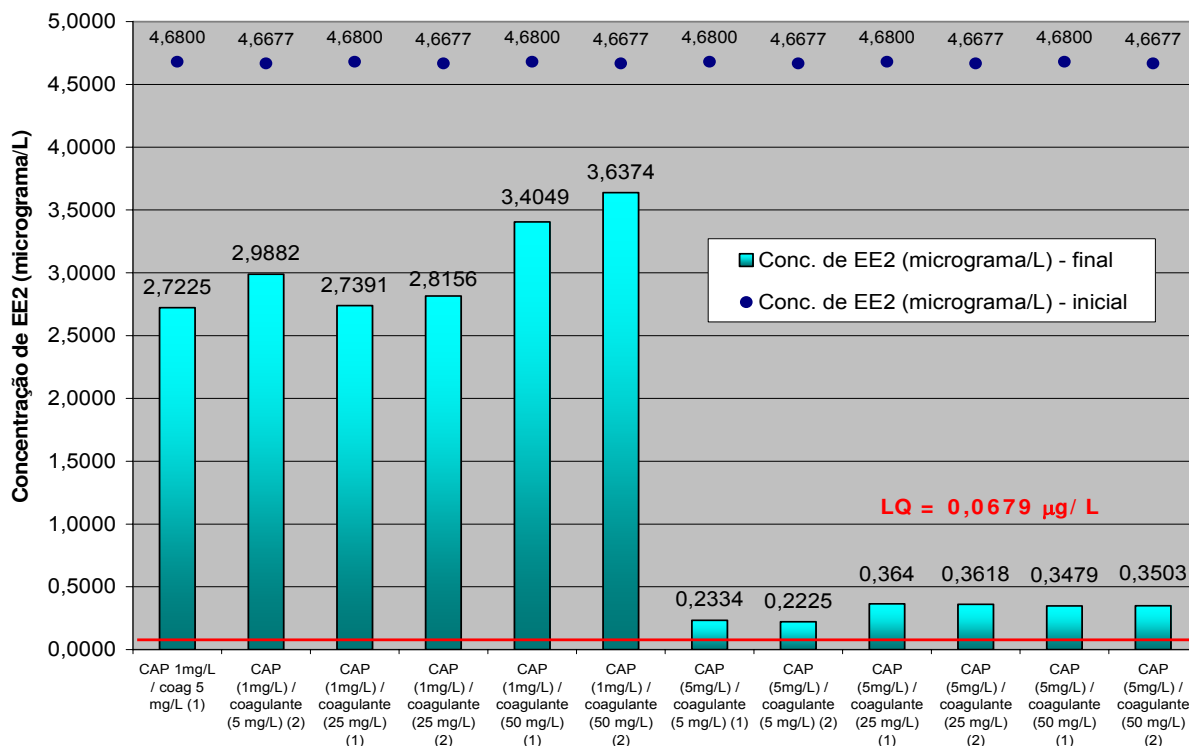


Figura 44: Variação dos resultados inicial e final do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, após adsorção em CAP, com dosagens de 1,0 mg/L e 5,0 mg/L, durante 60 min, e coagulação com 5,0; 25,0 e 50,0 mg/L de Sulfato de Alumínio. Primeira (1) e Segunda corrida (2)

A análise da Figura 44 revela sensível aumento de eficiência de redução do fármaco em estudo, pelo aumento de concentração de CAP, de 1,0 para 5,0 mg/L no meio, sob as condições de teste descritas na metodologia. Porém, nas duas concentrações de CAP estudadas (1 e 5 mg/L), não se observaram quantificações inferiores ao L.Q. (limite de quantificação) para o 17 Ethinilestradiol. A melhor combinação de dosagens obtidas para o tratamento da água foi 5,0 mg/L de CAP e 5,0 mg/L de coagulante.

A Figura 45 mostra os resultados contidos na Figura 44 condensados sob forma de média entre as duas corridas. Nesta mesma figura são destacadas por barras verticais em preto, a amplitude dos dois valores originais do estudo em duplicata.

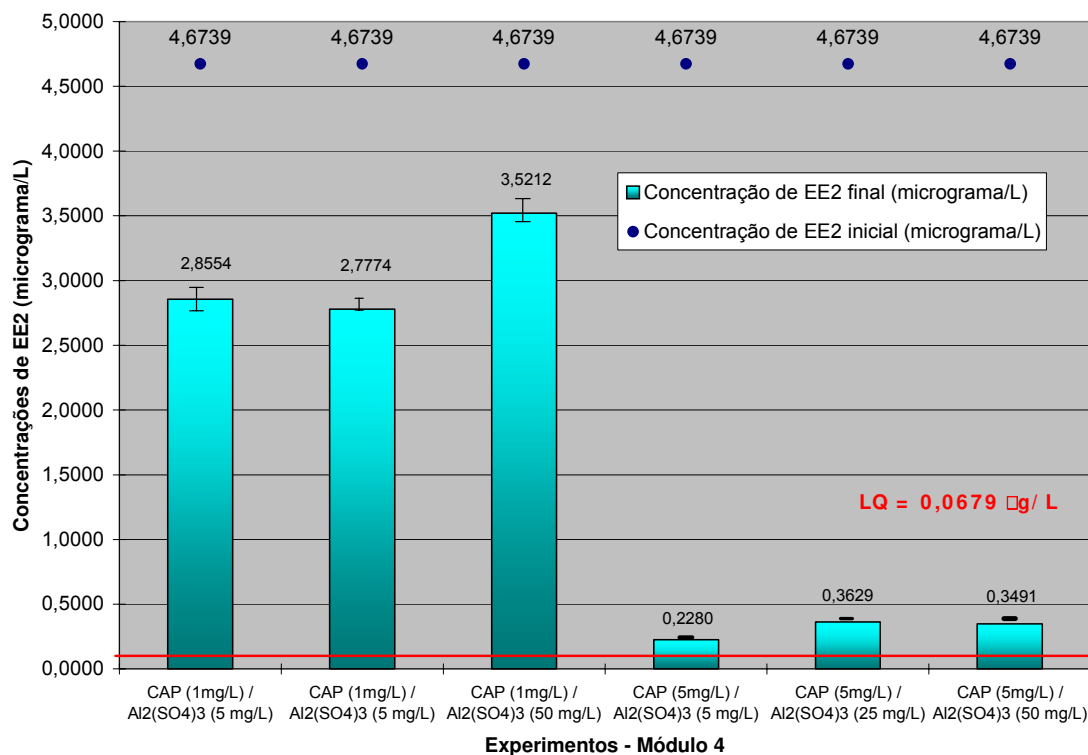


Figura 45: Média dos resultados de remoção de 17 α -Ethinilestradiol quando aplicado o tratamento físico-químico em amostras de água pré-contaminadas

A melhor combinação de dosagens obtidas para o tratamento da água foi 5,0 mg/L de CAP e 5,0 mg/L de coagulante. Essa combinação forneceu redução média na concentração do fármaco de 95,1%.

Comparando-se os resultados da presente pesquisa, com os trabalhos de TERNES (2004) e CARBALLA (2005), que também empregaram o tratamento físico-químico na água, para a redução de outros grupos de fármacos, observa-se melhores resultados de eficiência de remoção. CARBALLA (2005), empregando sulfato e cloreto férrico como coagulantes, obteve redução média dos fármacos que estudou, entre 25 e 70%. Em TERNES (2004) É relatada a observação de reduzidas eficiências de remoção para os fármacos que estudou, empregando como coagulante, os compostos Cloreto e Sulfato Férrico.

7 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho, pode-se concluir que:

1. O Hipoclorito de Sódio se mostrou mais efetivo do que o Dióxido de Cloro, quando aplicado como oxidante do 17α Etinilestradiol;
2. O Hipoclorito de Sódio apresentou maior ação oxidativa sobre a molécula do princípio ativo sobre dosagens de 5,0 e 10,0 mg/L e tempos de oxidação entre 3 e 5 horas;
3. O tratamento da água com Dióxido de Cloro, mesmo sob as maiores dosagens estudadas, apresentou residuais significativos de 17α Etinilestradiol;
4. É necessário cautela no emprego da tecnologia de pré-oxidação, para a remoção de traços de fármacos na água, tendo em vista a possibilidade de formação de subprodutos da reação de oxidação;
5. O CAP apresentou maior efetividade na adsorção do princípio ativo, sob concentração a partir de 50,0 mg/L, com tempo de contato de 60 minutos;
6. O aumento do tempo de contato entre a água bruta e o CAP para 120 minutos impactou na redução de demanda de CAP para 10,0 mg/L, sem interferir na eficiência do processo;
7. O tratamento físico-químico estudado apresentou melhor eficiência de remoção do 17α Etinilestradiol, para a combinação de dosagem: 5,0 mg/L de CAP e 5,0 mg/L de coagulante;

8. Em função das concentrações de coagulante estudadas e dos valores de pH da água do manancial, o mecanismo de coagulação da etapa de tratamento físico-químico foi regido, principalmente, por varredura nas dosagens maiores de coagulante;
9. Entre as tecnologias estudadas destaca-se a adsorção em CAP, não apenas pela elevada eficiência de remoção apresentada no estudo, mas também por ser um material inerte, de simples remoção e por não demandar a adição de produtos químicos na água;
10. A atenção para a disposição do CAP saturado (após o processo) se mostra fundamental. Estudos tecnológicos e econômicos devem ser realizados na tentativa de aproveitamento ou recuperação dos princípios ativos adsorvidos nos sítios ativos do CAP;
11. As metodologias de extração em fase sólida; pré-concentração do analito e quantificação por CLAE se mostraram robustas para todas as amostras de água processadas durante a execução experimental do trabalho.

8 SUGESTÕES

1. Ampliação e aprofundamento do presente estudo, tanto com relação aos contraceptivos orais, quanto para as demais classes de fármacos, com prioridade aos princípios ativos com maior volume de uso pela população: antibióticos, antiinflamatórios, analgésicos, ansiolíticos, antilipêmicos, etc.
2. Aprofundamento no estudo das cinéticas de reação entre os produtos oxidantes tradicionais e os princípios ativos, presentes na água;
3. Desenvolvimento de estudos para avaliação quali e quantitativa dos sub-produtos gerados durante os processos de pré-oxidação;
4. Estudo da aplicação de outras tecnologias empregadas ao tratamento de água, frente aos princípios ativos;
5. Estudos de remoção de fármacos específicos ou grupos, a partir de amostras contaminadas no próprio manancial.

9 ANEXO

TABELA A1: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Hipoclorito de Sódio por 0,5h

Hipoclorito de Sódio		
Tempo de Contato: 0,5h		
C _{NaClO} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE2} (µg/L)
Corrida 1		
0	10501	3,0320
0	10525	3,0400
0	10704	3,0960
0,2	0	0
0,2	0	0
2	2631	0,5540
2	2592	0,5417
5	0	0
5	0	0
10	0,004	0,1179
10	0	0
Corrida 2		
0	10856	3,1438
0	10412	3,0040
0	10446	3,0147
0,2	9050	2,5752
0,2	9205	2,6240
2	2816	0,8027
2	2989	0,8520
5	0	0
5	0	0
10	0	0
10	0	0

TABELA A2: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Hipoclorito de Sódio por 1,0h

Hipoclorito de Sódio		
Tempo de Contato: 1,0h		
C _{NaClO} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE2} (µg/L)
Corrida 1		
0	11063	3,2089
0	10241	2,9501
0,2	1488	0,2614
0,2	1769	0,3108
2	1971	0,3462
2	2343	0,4633
2	2259	0,4368
5	0	0
5	0	0
10	0	0
10	0,0007	0,1687
Corrida 2		
0	12063	3,5239
0	12234	3,5777
0	9990	2,8711
0,2	9885	2,8381
0,2	10000	2,8711
2	2313	0,5169
2	2241	0,5009
5	0	0
5	0	0
10	0	0
10	0	0

TABELA A3: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Hipoclorito de Sódio por 3,0h

Hipoclorito de Sódio		
Tempo de Contato: 3,0h		
C _{NaClO} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE2} (µg/L)
Corrida 1		
0	11159	3,2392
0	10697	3,0937
0,2	2654	0,5613
0,2	2326	0,4580
2	0,0036	0,1179
2	0	0
5	0,00045	0,1342
5	0	0
10	0	0
10	0	0
Corrida 2		
0	9415	2,6900
0	9326	2,6621
0,2	1414	0,1708
0,2	1818	0,2980
2	0,00043	0,1262
5	0	0
5	0	0
10	0	0
10	0	0

TABELA A4: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Hipoclorito de Sódio por 5,0h

Hipoclorito de Sódio		
Tempo de Contato: 5,0h		
C _{NaClO} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE2} (µg/L)
Corrida 1		
0	11691	3,4067
0	12103	3,5364
0,2	0	0
0,2	0	0
2	0	0
2	0	0
2	0	0
5	0	0
5	0	0
10	0	0
10	0	0
Corrida 2		
0	11994	3,5021
0	11876	3,4650
0	0	0
0,2	0	0
0,2	0	0
2	0	0
2	0	0
5	0	0
5	0	0
10	0	0
10	0	0

TABELA A5: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Dióxido de Cloro por 0,5h

Dióxido de Cloro		
Tempo de Contato: 0,5h		
C _{ClO₂} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE₂} (µg/L)
Corrida 1		
0	19195	5,7742
0	19802	5,9606
0,2	0,0001	0,0416
0,2	0,0006	0,2544
2	0,0011	0,2959
2	0	0
5	0,0004	0,1179
5	0	0
10	0,0015	0,3976
10	0	0
Corrida 2		
0	14648	4,3378
0	14204	4,1980
0,2	2106	0,3887
0,2	2413	0,4854
2	946	0,3054
2	968	0,3112
5	1399	0,4206
5	1353	0,4089
10	5522	0,6411
10	5490	0,6312

TABELA A6: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Dióxido de Cloro por 1,0h

Dióxido de Cloro		
Tempo de Contato: 1,0h		
C _{ClO₂} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE₂} (µg/L)
Corrida 1		
0	9482	2,7112
0	9852	2,8280
0	9670	2,7706
0,2	711	0,1970
0,2	0,0008	0,2196
2	0	0
2	0	0
5	0	0
5	0	0
10	703	0,3320
10	710	0,3350
Corrida 2		
0	10126	2,9140
0	10128	2,9146
0	10324	2,9763
0,2	1040	0,1523
0,2	1054	0,2117
2	810	0,2709
2	570	0,2101
5	1151	0,3577
10	750	0,3542
10	775	0,3142

TABELA A7: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Dióxido de Cloro por 3,0h

Dióxido de Cloro		
Tempo de Contato: 3,0h		
C _{ClO2} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE2} (µg/L)
Corrida 1		
0	11656	3,3957
0	11293	3,2814
0,2	626	0,1753
0,2	694	0,1927
2	554	0,1571
2	495	0,1421
5	0	0
5	0	0
10	914	0,2486
10	831	0,2275
Corrida 2		
0	11198	3,2515
0	11432	3,3252
0,2	414	0,1845
0,2	396	0,1080
2	179	0,1104
2	301	0,1414
5	534	0,2008
5	574	0,2109
10	1037	0,3900
10	1060	0,3986

TABELA A8: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Dióxido de Cloro por 5,0h

Dióxido de Cloro		
Tempo de Contato: 5,0h		
C _{ClO₂} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE₂} (µg/L)
Corrida 1		
0	16778	5,0085
0	15286	4,5390
0,2	445	0,1632
0,2	434	0,1592
2	903	0,2959
2	1015	0,3976
5	967	0,3468
5	1038	0,3722
10	896	0,3213
10	1251	0,4484
Corrida 2		
0	11216	3,3306
0	11127	3,3042
0,2	438	0,1608
0,2	418	0,1536
2	180	0,1100
2	887	0,2906
5	574	0,2108
5	620	0,2222
10	867	0,3109
10	1243	0,4456

TABELA A9: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Carvão Ativado em Pó sob tempo de contato de 60 minutos

Carvão Ativado em Pó		
Tempo de Contato: 1,0h		
C _{CAP} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE2} (µg/L)
Corrida 1		
0	12444	3,6376
0	12170	3,5576
0	12318	3,6042
2	12302	3,5991
2	12146	3,5500
10	8777	2,4892
10	8973	2,5509
50	0	0
50	0	0
100	0	0
100	0	0
Corrida 2		
0	14645	4,3369
0	14615	4,3271
2	8888	2,5242
2	9424	2,6929
10	892	0,2430
10	952	0,2583
50	0	0
50	0	0
100	0	0
100	0	0

TABELA A10: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado Carvão Ativado em Pó sob tempo de contato de 120 minutos

Carvão Ativado em Pó		
Tempo de Contato: 2,0h		
C _{CAP} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE2} (µg/L)
Corrida 1		
0	15111	4,4836
0	15914	4,7364
2	9131	2,6007
2	9895	2,8412
10	0	0
10	0	0
50	0	0
50	0	0
100	0	0
100	0	0
Corrida 2		
0	16092	4,7925
0	16066	4,7882
2	6640	1,8163
2	6664	1,8239
10	0	0
10	0	0
50	0	0
50	0	0
100	0	0
100	0	0

TABELA A11: Correlação entre os valores experimentais de altura de pico obtidos durante os experimentos e concentrações de 17 α -Ethinilestradiol no meio aquoso, quando aplicado tratamento físico-químico com Carvão Ativado em Pó e Sulfato de Alumínio como coagulante

Corridas	C _{CAP} (mg/L)	C _{Al₂(SO₄)₃} (mg/L)	Altura do pico	C _{EE2} (µg/L)
1	0	0	15612	4,6413
	0	0	15872	4,7187
1	1	5	8166	2,5584
	1	5	9214	2,8866
2	1	5	9157	2,8867
	1	5	9801	3,0897
1	1	25	9473	2,7084
	1	25	9226	2,7690
2	1	25	9668	2,7698
	1	25	9507	2,8622
1	1	50	12031	3,5138
	1	50	11285	3,2960
2	1	50	12185	3,6841
	1	50	11876	3,5907
2	0	0	15845	4,7186
	0	0	15503	4,6168
1	5	5	802	0,2246
	5	5	865	0,2422
2	5	5	853	0,2422
	5	5	714	0,2028
1	5	25	1270	0,3669
	5	25	1250	0,3611
2	5	25	1254	0,3611
	5	25	1255	0,3625
1	5	50	1197	0,3573
	5	50	1134	0,3385
2	5	50	1341	0,3572
	5	50	1289	0,3434

10 REFERÊNCIAS

ABE, I.; FUKUHARA, T. et.al. Preparation of carbonaceous absorbents for removal of chloroform from drinking water. **Carbon**, v. 39, p. 1069-1073, 2001

ALDA, M.J.L. Review of analytical methods for the determination of strogens and progestogens in waste water, **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 371, p. 437-447, 2001

AMIRTHARAJH, A.; MILLS, K.M. Rapid mix design for mechanisms of alum coagulation **Journal AWWA**, v. 74, n. 4, p. 210-216, 1982

ANCONA, A.L.; LAREU, S. Avaliação do Programa Guarapiranga – Custos e componentes de infra-estrutura – Prefeitura do Município de São Paulo- Secretaria da Habitação e Desenvolvimento Urbano **IPT Instituto e Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo**, São Paulo, p. 52, 2002

AZEVEDO, G.D. Prevenção e tratamento da osteoporose na pós-menopausa: consenso atual, **SOBRAGE – Sociedade Brasileira de Ginecologia Endócrina**, n. 10, ano III, p. 6,7, set, 2001

AZEVEDO NETTO J.M., PARLATORE, C.A. **Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água** São Paulo - SP.: CETESB/AECETESB, v. 2; p. 91; 95, 1987

AWWA; APHA; WEF. **Standard methods for the examination of water and waste water**. Método 6090, p.9-19, 20^a ed. Baltimore, Maryland, 1998.

BANSAL, R.C.; DONNET, J.B.; *et al.* **Carbon black: science and technology**, 2^a ed. New York, 1993

BARONTI, C. *et al.* **Environmental Science Technology** v.34, p. 5059, 2000

BELFROID A.C.; VAN DER HORST, A.; VETHAAK, A.D.; *et al.* Analysis and occurrence of strogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands **Science of the Total Environment** v. 225, n. 101, p. 101-108, 1999

BENEFIELD, L.D.; JUDKINS JR, J.F.; WEAD, B.L. **Process chemistry for water and wastewater treatment**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, p. 510, 1982

BILLA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente **Química Nova** v. 26 n. 4 p.5 23-530, 2003

BILLINGHURST, Z.; CLARE, A.S.; FILEMAN, T. *et al.* Inhibition of barnacle settlement by the environmental estrogen 4 nonylphenol and the natural estrogen 17 β - oestradiol **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n. 10, p. 833-839, 1998

BIOLOGIA y GEOLOGIA 3^o ESO – unidade 7: **La reproducción humana**. Disponível em <[http:// www.santillana.es](http://www.santillana.es)>. Acesso em 03 jun 2006

BRADLEY, J.T.; GRIZZLE, J.M. Vitellogenin induction by estradiol in channel Catfish, *Ictalurus punctatus* **General and Comparative Endocrinology** v. 73 p. 28-39, 1998

BUSER, H.R.; POIGER, T.; MULLER, M.D. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug Ibuprofen in surface waters and in wastewater **Environmental Science Technology** v. 33, p. 2529, 1999

CARBALLA, M. *et al.* Renoval of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment **Water Research** v. 39, p. 4790 – 4796, 2005

CARBOCLORO S/A Produtos: hipoclorito de sódio. Disponível em: <<http://www.carbocloro.com.br>> Acesso em 28 jul 2007

CELSAM - Centro Latinoamericano de Salud y Mujer La anticoncepción en America Latina. Disponível em: <<http://www.celsam.org.br>>. Acesso em 24 jul 2006

CHERNICARO, C.A.L., Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios **Projeto PROSAB-FINEP**, Belo Horizonte, 2001

CHRISTENSEN, F.M. Pharmaceuticals in the Environment – a human risk? **Regulatory Toxicology and Pharmacology** v. 28, p. 212-221 1998

COLLINS, C.H.; BRAGA, L.B.; BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia** Campinas S.P.: Editora Unicamp, p. 1, 22-23; 274-387, 2006

CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO SOBRE POLUENTES ORGÂNICOS BIOACUMULATIVOS – DAI – Divisão de atos internacionais. Disponível em: <http://www2.mre.gov.br/dai/m_5472_2005.htm>. Acesso em 19 ago 2007

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro R.J.: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES), v. 1 e 2, 1993

EDWARDS, G.A.; AMIRTHARAJAH A. Removing color caused by humic acids. **Journal of the American Water Works Association**, v. 77, n. 3, p. 50-57, 1985

FERRIANI, R. A revolução silenciosa. **SOBRAGE – Sociedade Brasileira de Ginecologia Endócrina**, n. 10, ano III, set, 2001

JORNAL GAZETA MERCANTIL Sessão Indústria & Serviços Brasil lidera crescimento de vendas, publicado em 08/set/2002

GARP - Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas; **Manual de resíduos de pesticidas em alimentos**; 1999.

GIMENO, S., KOMEN, H., JOBLING, S. Demasculinization of sexually mature male common carp, *Cyprinus carpio*, exposed to 4-tert-pentylphenol during spermatogenesis **Aquatic Toxicology**, v. 43, p. 93-109, 1998.

GUYTON, A.C., HALL, J.E. **Tratado de fisiologia médica** Rio de Janeiro R.J.: Editora Guanabara Koogan, p. 782-785, 869-881, 2002

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa** Rio de Janeiro, R.J.: LTC – Livros técnicos e científicos editora, 5ª edição, p. 613, 2001

HIRSCH, R.; TERNES, T.A.; HABERER, K. *et al.* Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography **Journal of Chromatography** v. 815, p. 213-223, 1998

HU, J.; ZHANG, H.; CHANG, H.; Improved method for analyzing estrogens in water by liquid chromatography electrospray mass spectrometry **Journal of Chromatography**, n. 1070, p. 221-224, 2005

HUBER, M.M. Elimination of pharmaceuticals during oxidative treatment of drinking water and wastewater: application of ozone and chlorine dioxide 170 p., 2004. **Tese de doutorado** Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2004

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acessado em 27 jun 2006

INGERSLEV, F.; HALLING-SORENSEN, B. Evaluation of analytical chemical methods for detection of strogens in the environmental **Danish Environmental Protection Agency** – Working Report number 44; 2003

IRWIN, L.K. *et al.* Vitellogenin induction in painted turtle, *Chrysemys picta*, as a biomarker of exposure to environmental levels of estradiol **Aquatic Toxicology** v. 55, p. 49-60, 2001

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon**, Warsaw: Simon & Schuster International Group, ed. 1, p. 279, 1991

JORNAL GAZETA MERCANTIL Brasil lidera crescimento de vendas, Sessão Indústria & Serviços, publicado em 08/set/2002

KALBFUS, W.; SHORE, C.S. *et al.* apud CHRISTENSEN, F.M. Pharmaceuticals in the Environment – a human risk? **Regulatory Toxicology and Pharmacology** v. 28, p. 212-221, 1998

KANG, I.J.; YOKOTA, H.; OSHIMA, Y. MAEDA, M.; Effect of 17 β -estradiol on the reproduction of japanese medaka (*Oryzias latipes*) **Chemosphere** v. 47, p. 71-80, 2002

KOLPIN, D.W., *et al.* **Environmental Science Technology** v.36, p. 1202, 2002

LAPOLLI, F.R.; HASSEMER, M.E.N.; CAMARGO, J.G.; LOBO-RECIO, M.A. Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro **Engenharia Sanitária Ambiental** v. 10, n.3, p. 200-208, 2005

LARSSON, D.G.J.; ADOLFSSON-ERICI, M. *et al.* Ethinyloestradiol – an undesired fish contraceptive? **Aquatic Toxicology** v. 45, p. 91-97, 1999

LETERMANN, R.D.; QUON, J.E.; GEMMEL, R.S. Influence of rapid-mix parameters on flocculation. **Journal of the American Water Works Association**, v. 65, n. 11, p. 716-722, 1973

LUBIANCA, J.N. Estrógenos e progestógenos na menopausa. Disponível em: <<http://www.lunbianca.com.br>>. Acesso em 24 jul 2006

MARCHETTO, M., Ferreira Filho S. S. Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó **Engenharia Sanitária e Ambiental** v.10 n.3, p. 243-252, 2005

MARMO, C.R. Formação e remoção de trihalometanos em águas de abastecimento tratadas na pré-oxidação com cloro. 2005. 235 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, arquitetura e urbanismo – UNICAMP, Campinas, 2005

MENDES, C.G.N. Estudo de coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis. 144 p. **Tese** (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade do Estado de São Paulo, São Carlos, 1989

MEYER, T.M. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 10, n. 1, p. 99-110

MONTEIRO, A.M.O.A. Novos métodos contraceptivos - Dossier planejamento familiar, **Revista Portuguesa de Clínica Geral**, v. 21 p. 475-483, 2005

MULROY A. When the cure is the problem **Water Environment & Technology**, v.13 p. 32-36, 2001

MURRAY, R.K.; GRANNER, D.K.; MAYES. P.A.; RODWELL, V.W. **Harper: bioquímica** São Paulo - SP: Atheneu Editora São Paulo, 9ª edição, 2002

NORIT. Measuring adsorptive capacity of powdered activated carbon. Disponível em: <<http://www.norit.com>>. Acesso em: 27 jul 2007.

OKKERMAN, P.C., GROSHART, C.P. Chemical study on strogens **MINISTERIE VAN VERKEER EN WATERSTAAT**. GB Delft, Alemanha., p. 17-19, 24, jul, 2001

PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada. 2001. 233 p. **Dissertação** (Mestrado em Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2001

OTAWA, T.; NOJIMA, Y.; MIYAZAKI, T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1315-1319, 1997

PORTARIA nº 518 do Ministério da Saúde Brasil, 2004

Raimundo, C.C.M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do Rio Atibaia, 2007. **Dissertação** (Mestrado em Química), Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2007.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo-SP: Edgard Blucher Ltda, p. 332, 1991

RIBEIRO, J.T. Estudo de remoção de precursores de THMs para águas de abastecimento. 1998. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia Civil, arquitetura e urbanismo, Unicamp, Campinas, 1998.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo-SP: Edgard Blucher Ltda, p. 332, 1991

RODGERS-GRAY, T.P. *et al.* Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish **Environmental Science Technology** v. 34, p. 1521-1528, 2001

SACKER, F.; LANGE, F.T.; *et al.* Pharmaceuticals in groundwater: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg – Germany **Journal of Chromatography** v. 938, n. 199, 2001

SALAME, I.I.; BANDOSZ, T.J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 307-312, 2003

SANEAMENTO DE GOIÁS S/A Cartilha da água – água tratada é saúde. Disponível em: <<http://www.saneago.com.br>> Acesso em 25 ago 2006

SANTAMARTA, J.; A ameaça dos disruptores endócrinos – **Agroecologia e desenvolvimento rural sustentável**. Porto Alegre - RS, v. 2; p. 3; 2001

SANTOS, B.V.A.P. Formação e remoção de THM em ETA utilizando permanganato de potássio na pré-oxidação. 2005. 181 p. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, arquitetura e urbanismo – UNICAMP, Campinas, 2005

STULGYS, P. **Apostila de filtração - CUNO**, v.1, 1995

STUMPF, M.; TERNES, T.A.; WILKEN, R. *et al.* Polar drugs residues in sewage and natural waters in state of Rio de Janeiro, Brazil **Science of the Total Environment** v. 225, n. 135-141, 1999

TCHOUBANOGLIOUS, G.; e SCHROEDER, E.D. **Water Quality**. Addison-Wesley Publishing Company, Califórnia, 1985

TERNES, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers **Water Research** v. 32, p. 3245-3260, 1998

TERNES, T.A.; STUMPF, M.; MUELLER, J. *et al.* Behavior and occurrence of strogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil **Environmental Science Technology** v. 225, p. 81-90, 1999

TERNES, T. Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect

potable water reuse **Poseidon Project - Federal Institute of Hydrology** – Wiesbaden, Alemanha, 2004

VIDAL, J.L.M Estudio de la contaminación por pesticidas en aguas ambientales de la provincia de Almería **Ecosistemas: Revista científica y técnica de ecología y medio ambiente**, n. 3, 1697-2473, 2004

WANNMACHER, L. Anticoncepcionais orais: o que há de novo? **Uso racional de medicamentos: temas** , v. 1 n. 1, p. 1-4, 2003

ZANINI, A.C.; OGA, S. **Farmacologia Aplicada** , São Paulo – SP: Atheneu Editora, 3ª edição, 1985

ZAVALETTA, O. Chlorine dioxide risk assessment for drinking water – **Second Int. Symposium – Chlorine Dioxide: Drink Water Issues** – Houston, USA, 1992