



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

*“Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e  
17 $\beta$ -estradiol em águas por adsorção em carvão ativado  
granular”*

**LISANDRA LIMA**

Ilha Solteira – SP  
Fevereiro/2014

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

*“Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e  
17 $\beta$ -estradiol em águas por adsorção em carvão ativado  
granular”*

**LISANDRA LIMA**

**Orientador:** Prof. Dr. Marcelo Libânio

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Área de conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais.

Ilha Solteira – SP

Fevereiro/2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

L732a Lima, Lisandra.  
Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 $\beta$ -estradiol em águas por adsorção em carvão ativado granular / Lisandra Lima. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2014  
78 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Recursos Hídricos Tecnologia Ambientais, 2014

Orientador: Marcelo Libânio  
Inclui bibliografia

1. Tratamento de água. 2. Adsorção. 3. Carvão ativado granular. 4. Fármacos.



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

### CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

**TÍTULO:** Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e estradiol em águas por carvão ativado granular

**AUTORA:** LISANDRA LIMA

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. MARCELO LIBÂNIO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL , Área: RECURSOS HIDRICOS E TECNOLOGIAS AMBIENTAIS, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. MARCELO LIBÂNIO  
Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos / Universidade Federal de Minas Gerais

Profa. Dra. LILIANE LAZZARI ALBERTIN  
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. SERGIO FRANCISCO DE AQUINO  
Departamento de Química / Universidade Federal de Ouro Preto

Data da realização: 26 de fevereiro de 2014.

À minha mãe, Maria Rita.

## Agradecimentos

Agradeço a Deus, em primeiro lugar, pelo sentido da minha existência, por guiar-me os passos, por elevar-me o pensamento em sua direção, sobretudo, pela presença em forma de exímias pessoas, belos cenários e nobres sentimentos.

À minha família: minha mãe Maria Rita, meu pai Manoel, meus irmãos Giovana e Glauber, minha sobrinha Lorena pelo amor incondicional, esteio e proteção, ainda que sob as penas da distância física.

Ao Eduardo, amor da minha vida e meu maior companheiro, pelos cuidados e segurança em seus braços, por todo o suporte e compreensão, especialmente nos momentos em que mais precisei.

À minha amiga Brígida, pelo encorajamento e por todas as experiências que tivemos juntas ao longo de uma temporada extraordinária em Ouro Preto ao lado das amigas Cris, Débora e Ágatha com quem dividimos não só uma casa e as dificuldades do cotidiano, mas especialmente as alegrias de nossas vidas.

Ao responsável por todas as dignas oportunidades que tive e vivi ao longo de um período tão breve, porém intenso, que foi o meu mestrado. Ao meu dileto e generoso orientador, Marcelo.

Ao professor Sérgio por me acolher e incluir como membro de seu seletivo e estimado grupo de alunos; pelas portas sempre abertas e pela disposição em amparar-me desde o primeiro instante.

À professora Liliane, pela presteza e delicadeza em contribuir para a conclusão deste trabalho.

À UNESP Ilha Solteira, onde, mais uma vez, eu venho agradecer por permitir-me construir a minha própria história desde 2007 neste mesmo cenário, com muito orgulho. Aos meus amigos de graduação e aos irmãos da VI Turma de Ciências Biológicas, *Las Ticas* e *Los Matadores* pelos laços eternos. Ao bibliotecário João, pela dedicação e agilidade com as correções.

À UFOP e aos meus amigos e colegas de trabalho do Laboratório de Controle Ambiental, onde eu fui acolhida com carinho fraterno, especialmente pelos amigos: Marina, Diego, Bruno e Leandro. Muito obrigada pela amizade e apoio técnico ao longo dos memoráveis 13 meses na bela e saudosa Ouro Preto.

À toda a equipe do Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas da UFOP, Amanda e Ananda pela colaboração valiosa; especialmente à Júlia, quem sempre encontrou um jeito amável de me ajudar com os experimentos.

E ao CNPQ pelo apoio financeiro.

## RESUMO

LIMA, L. *Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e estradiol em águas por adsorção em carvão ativado granular*. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2014.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar, em escala de bancada, a remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 $\beta$ -estradiol em águas destilada e natural através de adsorção em dois tipos de carvão ativado granular (CAG). O método utilizado foi o Teste Rápido de Coluna em Pequena Escala (ou RSSCT – *Rapid Small Scale Column Test*), que foi empregado com o intuito de diminuir os custos e o tempo despendido nos ensaios de adsorção. Testou-se, portanto, a capacidade de remoção de um carvão provindo de material betuminoso (mineral) e outro originário de casca de coco de dendê (vegetal). Foi testada a capacidade de adsorção em água destilada, individualmente para cada um dos microcontaminantes e em água natural de baixa e elevada turbidez, previamente fortificadas com a solução dos microcontaminantes. As águas naturais foram submetidas ao tratamento por clarificação e aplicado o pós tratamento em coluna. Os resultados obtidos através dos ensaios com água destilada revelaram que a melhor eficiência de remoção deu-se através dos ensaios com diclofenaco, em seguida com sulfametoxazol e 17 $\beta$ -estradiol. No tratamento de clarificação, observou-se eficácia na remoção da turbidez, bem como na remoção dos microcontaminantes. No pós tratamento com CAG, observou-se melhor desempenho na remoção de microcontaminantes em água natural de baixa turbidez. O melhor desempenho observado foi do CAG mineral, obtendo porcentagens de remoção e capacidade de adsorção superiores ao CAG vegetal em todos os ensaios. Isto pode estar relacionado ao fato do CAG mineral apresentar maior área superficial e maior volume total de poros em relação ao CAG vegetal, o que resulta em mais espaços livres na superfície do carvão, permitindo a acomodação das moléculas de adsorvatos.

**Palavras chave:** Tratamento de água. Adsorção. Carvão ativado granular. Fármacos e disruptores endócrinos.

## ABSTRACT

LIMA, L. *Evaluating removal of sulphamethoxazole, diclofenac and 17 $\beta$ -estradiol on water by adsorption on granular activated carbon*. 2014. Masters Thesis (Masters in Civil Engineering) – School of Engineering, University of São Paulo State “Júlio de Mesquita Filho”, 2014.

This study aimed to evaluate removing of sulphamethoxazole, diclofenac and 17 $\beta$ -estradiol on distilled and natural waters by adsorption on two kinds of granular activated carbon (GAC) in a bench scale. Method used was Rapid Small Scale Column Test (RSSCT), which has chosen in order to reduce costs and time spent for adsorption tests. Therefore, we have tested the ability of bituminous coal (mineral) and another one made by skin of coconut palm (vegetal). Adsorption capacity was tested individually in distilled water for each microcontaminant and in natural water (low and high turbidity) previously fortified with a solution of microcontaminants associated. Natural waters were previously treated by clarification treatment and afterwards, it was applied a post treatment in GAC columns. Results obtained from distilled water tests has shown that better removal efficiency occurred firstly to diclofenac, secondly to sulphamethoxazole and thirdly to 17 $\beta$ -estradiol. Clarification treatment has been effective to removal of turbidity, as well as microcontaminants and GAC columns have had a better performance to removal of microcontaminants in low turbidity natural water. The best performance has observed to mineral CAG, which obtained higher removal efficiency and higher adsorption capacity than vegetal GAC in all tests. This may be due to that mineral CAG has a greater surface area and greater total pore volume than vegetal one, which results in more free spaces on the carbon surface, allowing accommodation of adsorbates molecules.

**Keywords:** Water treatment. Adsorption. Granular activated carbon. Pharmaceutical compounds and hormonal disruptors.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Rotas de exposição de fármacos no ambiente .....	17
<b>Figura 2-</b> Estrutura interna do carvão ativado: múltiplas camadas de placas de grafite em arranjos aleatórios .....	28
<b>Figura 3-</b> Classificação das isotermas de BET .....	29
<b>Figura 4-</b> Adsorção em coluna (a) com ZTM (b) sem ZTM .....	33
<b>Figura 5-</b> Curvas de ruptura para leito fixo .....	34
<b>Figura 6-</b> Fluxograma das etapas desenvolvidas neste trabalho.....	40
<b>Figura 7-</b> Esquema do ensaio de adsorção em leitos fixos de CAG em paralelo.....	42
<b>Figura 8-</b> Esquema das camadas do leito de CAG .....	44
<b>Figura 9-</b> Ilustração de amostragem nos pontos afluente e efluente das colunas.....	45
<b>Figura 10-</b> Aparelho espectrofotômetro BEL Photonics® .....	46
<b>Figura 11-</b> Locais de captação das águas naturais: A- água natural superficial; B- água natural subterrânea.....	47
<b>Figura 12-</b> Equipamento Jartest utilizado para simular o tratamento por clarificação..	48
<b>Figura 13-</b> Cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado à espectrometria de massas .....	51
<b>Figura 14-</b> pH versus massa de CAG na determinação do PCZ.....	55
<b>Figura 15-</b> Espectroscopia no infravermelho para CAG mineral e CAG vegetal, respectivamente .....	55
<b>Figura 16-</b> Curvas de ruptura do sulfametoxazol em AD para os leitos de CAG mineral e CAG vegetal .....	57
<b>Figura 17-</b> Curvas de ruptura do diclofenaco em AD para os leitos de CAG mineral e CAG vegetal .....	59
<b>Figura 18-</b> Curvas de ruptura do 17 $\beta$ -estradiol em AD para os leitos de CAG mineral e CAG vegetal .....	61
<b>Figura 19-</b> Box splot da porcentagem de remoção dos carvões nos ensaios com água destilada.....	62
<b>Figura 20-</b> Cromatograma da amostra de solução afluente às colunas, contendo os picos dos três microcontaminantes .....	66
<b>Figura 21-</b> Eficiências de remoção do sistema total 1 (clarificação de AN10 + CAG)	67
<b>Figura 22-</b> Eficiências de remoção do sistema total 2 (clarificação de AN200 + CAG) .....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Características físico químicas dos microcontaminantes .....	20
<b>Tabela 2-</b> Concentrações médias e ocorrência dos microcontaminantes estudados detectados no ambiente.....	22
<b>Tabela 3-</b> Vantagens e desvantagens do uso dos carvões ativados .....	26
<b>Tabela 4-</b> Parâmetros de dimensionamento das colunas RSSCT de acordo com os dados da coluna em grande escala .....	41
<b>Tabela 5-</b> Parâmetros e metodologias utilizadas na caracterização das águas naturais.	47
<b>Tabela 6-</b> Parâmetros operacionais utilizados para os ensaios de clarificação com PAC .....	49
<b>Tabela 7-</b> Condições de coagulação para remoção de turbidez.....	49
<b>Tabela 8-</b> Tempo de análise e o gradiente de concentração da fase móvel .....	51
<b>Tabela 9-</b> Características de fabricação dos CAGs.....	53
<b>Tabela 10-</b> Área superficial específica e distribuição de porosidade dos carvões mineral e vegetal.....	54
<b>Tabela 11-</b> Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de médias de remoção de microcontaminantes em todos os ensaios ( $\alpha=0,05$ ).....	56
<b>Tabela 12-</b> Capacidades de adsorção de sulfametoxazol obtidas a partir dos ensaios realizados com AD e CAGs vegetal e mineral .....	58
<b>Tabela 13-</b> Capacidades de adsorção de diclofenaco obtidas a partir dos ensaios realizados com AD e CAGs vegetal e mineral .....	59
<b>Tabela 14-</b> Capacidades de adsorção de $17\beta$ -estradiol obtidas a partir dos ensaios realizados com AD e CAGs vegetal e mineral .....	61
<b>Tabela 15-</b> Resultados das análises físico-químicas das amostras de águas naturais deste estudo (n=6).....	65
<b>Tabela 16-</b> Valores de turbidez e microcontaminantes após tratamento de clarificação e após tratamento em coluna com AN10.....	66
<b>Tabela 17-</b> Remoção de turbidez e microcontaminantes após tratamento de clarificação e após tratamento em coluna com AN200.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

AD	Água destilada
AN	Água natural
AN10	Água natural de baixa turbidez
AN200	Água natural de elevada turbidez
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BET	Brunauer, Emmet e Teller (autores do método para análise de adsorção física de gases e vapores de hidrocarbonetos porosos)
CAG	Carvão ativado granular
CAP	Carvão ativado em pó
CAS	<i>Chemical Abstract Service</i>
DC	Difusividade constante
DCF	Difusividade proporcional
DE	Disruptor endócrino
DP	Difusividade proporcional
EBCT	<i>Empty bed contact time</i>
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
E2	17 $\beta$ -Estradiol
HPLC-MS	<i>High performance liquid chromatography – mass spectrometry</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K <sub>bio</sub>	Constante de Biodegradabilidade
K <sub>d</sub>	Coefficiente de distribuição sólido-líquido
Log K <sub>ow</sub>	Coefficiente de partição octanol/água
L <sub>ZTM</sub>	Comprimento da zona de transferência de massa
M.M.	Massa molar
PAC	Cloreto de polialumínio
PCZ	Potencial carga zero
pH	Potencial hidrogênio
pKa	Constante de acidez
POA	Processo oxidativo avançado
RSSCT	<i>Rapid small scale column test</i>
SMX	Sulfametoxazol

UEPB	Universidade Estadual da Paraíba
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
UNESP	Universidade Estadual Paulista
ZTM	Zona de transferência de massa

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1 Objetivos específicos .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
3.1 Fármacos e disruptores endócrinos no meio ambiente .....	16
3.2 Efeitos ecotoxicológicos dos fármacos para a saúde humana e animal .....	18
3.3 Microcontaminantes estudados nesta pesquisa.....	19
3.4 Tratamento convencional e remoção de microcontaminantes .....	22
3.5 Utilização do CAG no tratamento de água.....	25
3.5.1 Vantagens e desvantagens do uso do carvão ativado no tratamento de água.....	26
3.6 Produção, ativação e caracterização do carvão ativado granular.....	26
3.6.1 Área superficial específica, distribuição de porosidade e número de iodo .....	28
3.6.2 Densidade aparente, teor de umidade e teor de cinzas .....	30
3.6.3 pH e PCZ.....	30
3.6.4 Espectroscopia no infravermelho .....	31
3.7 Adsorção: mecanismos e teorias .....	31
3.7.1 Zonas de transferência de massa e curva de trespasse .....	32
3.8 Fatores que afetam o equilíbrio da adsorção em CAG .....	34
3.9 Teste Rápido de Coluna em Pequena Escala.....	35
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
4.1 Etapas do trabalho.....	39
4.2 Caracterização dos carvões.....	40
4.3 Dimensionamento das colunas de CAG .....	41
4.5 Instalação experimental .....	42
4.5.1 Preparo do CAG.....	43
4.5.2 Montagem das colunas de adsorção .....	43
4.6 Ensaios com água destilada.....	44
4.6.1 Preparo das soluções de alimentação e amostragem.....	44
4.6.2 Análises espectrofotométricas .....	45

<b>4.7 Ensaio com água natural</b> .....	46
<b>4.7.1 Caracterização das águas naturais</b> .....	46
<b>4.7.2 Preparo das soluções de alimentação e amostragem</b> .....	48
<b>4.7.3 Tratamento por clarificação seguido de coluna de CAG em águas naturais</b> .....	48
<b>4.7.4 Análises cromatográficas e espectrometria de massas</b> .....	49
<b>4.8 Determinação da capacidade de adsorção</b> .....	51
<b>4.9 Análise estatística dos dados</b> .....	52
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>52</b>
<b>5.1 Caracterização dos carvões</b> .....	53
<b>5.2 Resultados das análises estatísticas</b> .....	56
<b>5.3 Resultados dos ensaios de adsorção em água destilada</b> .....	56
<b>5.4 Caracterização das águas naturais de estudo</b> .....	64
<b>5.5 Resultados dos ensaios de clarificação e adsorção em águas naturais</b> .....	65
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>70</b>
<b>7 RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>71</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>72</b>
<b>APÊNDICE 1 – Cálculos de dimensionamento das colunas de CAG (mineral e vegetal)</b> .....	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e o crescimento industrial resultam em grandes vantagens para as sociedades em todo o mundo. Todavia, as desvantagens advêm de impactos ambientais negativos ocasionados especialmente pelo descarte incorreto de resíduos no meio ambiente aquático, afetando tanto a qualidade de vida da biota aquática, quanto a qualidade da água que poderia destinar-se ao abastecimento público.

O desafio para obtenção de água potável cresce: os mananciais superficiais estão cada vez mais poluídos devido à disposição inadequada dos resíduos sólidos e à falta de tratamento adequado aos efluentes domésticos, concorrendo para que contaminantes químicos lançados indevidamente no corpo hídrico.

Nessa vertente, destaca-se o aporte de substâncias farmacologicamente ativas no ambiente, que advêm do uso intenso e extensivo no tratamento de doenças em seres humanos e animais. Após a administração, uma parte significativa dos fármacos é excretada por humanos no esgoto doméstico. Estudos demonstram que várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE).

De acordo com Kümerer (2001), os antibióticos são um grupo de fármacos que merecem atenção especial, pelo fato de que seu uso extensivo acarreta a resistência que alguns microrganismos criam em relação a este composto, normalmente as bactérias, que o fazem a partir de sucessivas mudanças no seu material genético. Assim, uma bactéria presente em um corpo hídrico que contenha traços de antibióticos pode adquirir resistência a essas substâncias.

Outro amplo grupo a ser destacado são os hormônios ou disruptores endócrinos (DE). Os DEs são agentes exógenos que interferem no sistema endócrino, o qual sumariamente pode ser descrito como o mecanismo responsável pela manutenção de funções biológicas normais dos organismos por meio da síntese e secreção de hormônios (Lintelmann *et al.*, 2003). Sanderson *et al.* (2004) estudaram a toxicidade de algumas substâncias e demonstraram que os hormônios sexuais encontram-se como os mais tóxicos para uma série de organismos aquáticos, tais quais, os cladóceros, os peixes e as algas. Esses hormônios sintéticos são compostos que agem como sinais e desencadeiam suas funções mesmo em concentrações extremamente baixas, portanto, representam um perigo potencial para a biota aquática residente nos locais de despejo de efluentes ou esgotos *in natura*.

Sabendo-se que o tratamento convencional de água de abastecimento tipicamente não remove microcontaminantes residuais, tais quais os fármacos, menciona-se a importância da realização do pós tratamento para uma efetiva remoção desses microcontaminantes nas Estações de Tratamento de Água (ETA). O reconhecimento da existência dessas limitações promoveu o desenvolvimento de tecnologias específicas no tratamento de água, com destaque para a adsorção em carvão ativado que tem sido utilizada devido à elevada eficiência na melhoria da qualidade da água. O emprego do carvão ativado isoladamente ou em complemento ao tratamento convencional nas ETAs tem sido considerado efetivo na remoção de diversos contaminantes orgânicos (GUERRA, 2012). A remoção ocorre através do processo de adsorção, em que o adsorvato acumula-se na superfície do adsorvente através de forças de natureza física ou química.

O carvão ativado pode ser empregado de duas formas, sendo em pó (CAP) ou granular (CAG). O CAP é comumente aplicado nas unidades de mistura rápida ou floculação com a finalidade de controlar sabor e odor. O CAG pode ser utilizado em leito fixo e vem demonstrando resultados expressivos na adsorção de diversos microcontaminantes, como pesticidas e fármacos. Para sua efetiva utilização, é necessário identificar, por meio de testes em unidades piloto ou em escala de bancada, o tipo de carvão mais eficiente para a adsorção dos compostos que se deseja remover.

É nessa perspectiva que o presente estudo busca avaliar, em escala de bancada, a eficiência de CAG na remoção de microcontaminantes, sendo dois fármacos e um disruptor endócrino, em águas destilada e natural.

## **2 OBJETIVOS**

Avaliar, em escala de bancada, a eficiência de adsorção de dois tipos de CAG, vegetal e mineral, na remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 $\beta$ -estradiol em água destilada e em água natural.



## 2.1 Objetivos específicos

- Determinar a capacidade de adsorção dos carvões na remoção dos microcontaminantes;
- Avaliar a influência das características das águas naturais na remoção dos microcontaminantes partindo do tratamento de clarificação seguido pelo pós tratamento em coluna.

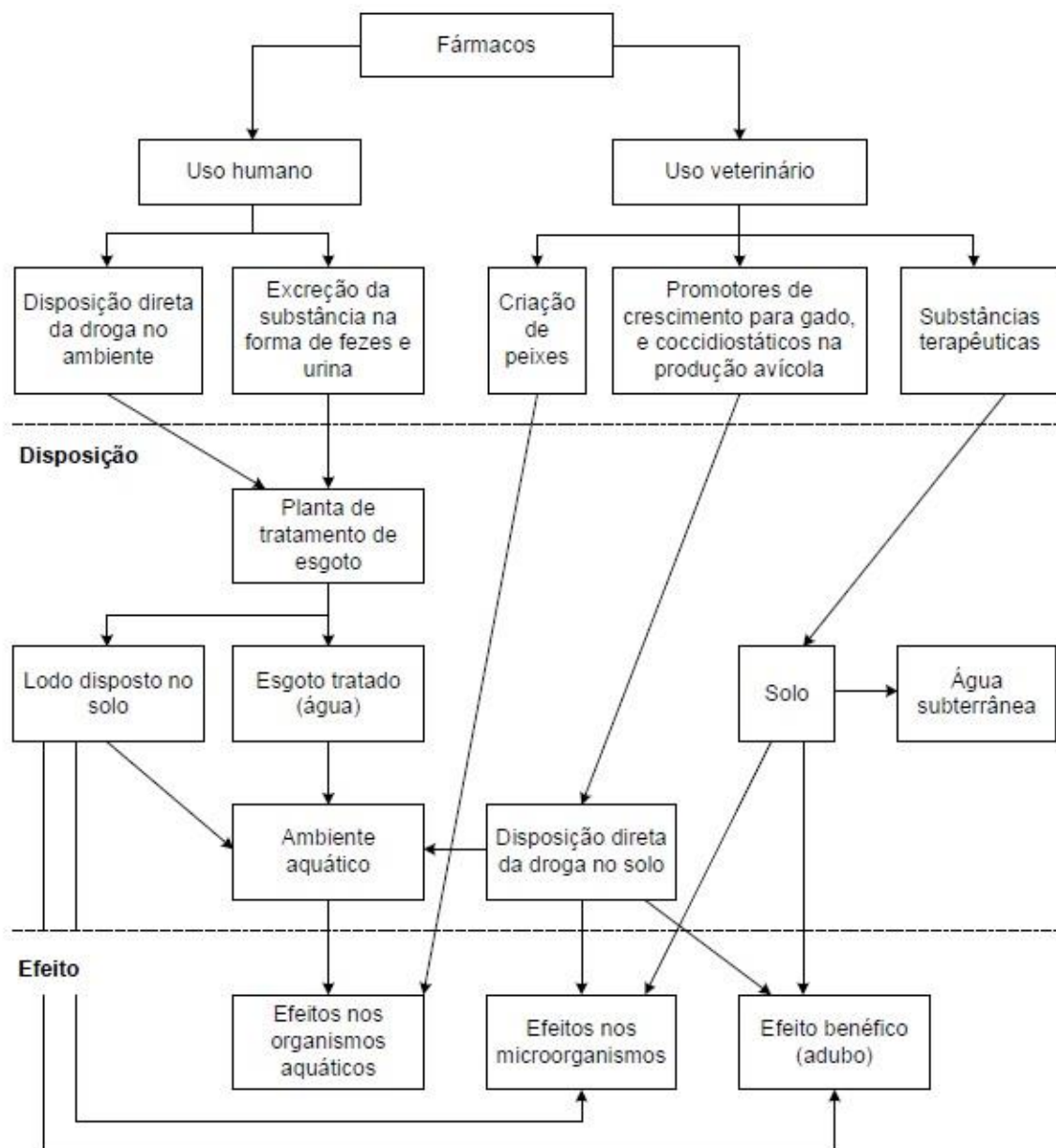
## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Fármacos e disruptores endócrinos no meio ambiente

Os fármacos são desenvolvidos para ser persistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante para servir a um propósito terapêutico. Dentre a variedade de fármacos com estruturas, funções e atividades diferentes, os principais grupos são: antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, antidepressivos, anti hipertensivos e analgésicos.

Geralmente, os fármacos são absorvidos pelo organismo e estão sujeitos a reações metabólicas. Entretanto, uma quantidade significativa dessas substâncias originais e seus metabólitos são excretados na urina, fezes ou esterco animal, sendo frequentemente encontrados no esgoto doméstico.

Há várias fontes possíveis e rotas para a ocorrência de fármacos no ambiente aquático. De acordo com Halling-Sørensen *et al.* (1998), as principais vias de exposição ao ambiente para os diferentes tipos de fármacos podem ser mostrados na Figura 1.

**Figura 1-** Rotas de exposição de fármacos no ambiente

Fonte: Halling-Sørensen *et al.* (1998) *apud* Tambosi (2008)

Para fármacos de uso humano, drogas não-prescritas e algumas prescritas são consumidas em casa, e outras prescritas consumidas em hospitais e clínicas. Essas drogas são parcialmente metabolizadas e excretadas na urina e fezes e vão para o sistema de coleta de esgoto. Algumas drogas não utilizadas, excedentes, ou fora do prazo de validade podem ser eliminadas em instalações sanitárias, embora este tipo de prática não seja recomendada atualmente. Efluentes de hospitais podem ser tratados

separadamente ou combinados com efluentes municipais e, em seguida, tratados em ETEs (HEBERER, 2002).

De acordo com Tambosi (2008), em efluentes de ETEs, em geral, uma série de compostos farmacêuticos e DEs diferentes ocorrem em concentrações no intervalo de  $\text{ng.L}^{-1}$  para  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , enquanto que a concentração deles na água superficial, subterrânea e potável se encontra na ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$ .

De acordo com Richardson *et al.* (1985), nas ETEs há três destinos possíveis para qualquer fármaco individual: (1) pode ser biodegradável, ou seja, mineralizado a gás carbônico e água, como por exemplo, o ácido acetilsalicílico; (2) pode passar por algum processo metabólico ou ser degradado parcialmente, como as penicilinas; (3) pode ser persistente como o clofibrato, que é um antilipêmico.

### **3.2 Efeitos ecotoxicológicos dos fármacos para a saúde humana e animal**

Os fármacos são fabricados para atingir órgãos ou rotas metabólicas e moleculares específicas tanto em seres humanos quanto em animais, mas também possuem efeitos colaterais importantes. Quando introduzidos no meio ambiente, eles podem afetar os animais pelas mesmas rotas e atingir órgãos, tecidos, células ou biomoléculas com funções semelhantes a dos humanos. É importante reconhecer que para muitos fármacos, o efeito específico ou o modo de ação não é bem conhecido e, muitas vezes, ocorrem em modos de ação variados (TAMBOSI, 2008).

Atualmente, os ensaios ecotoxicológicos são desenvolvidos com sistemas teste estabelecidos com microrganismos tradicionais, com o objetivo de determinar a mortalidade. Isto significa que a ecotoxicologia testa somente o efeito agudo, ou seja, a exposição a curto prazo desses compostos em organismos vivos de diferentes níveis tróficos. Raramente os testes são conduzidos a exposições crônicas ou a longo prazo (TAMBOSI, 2008).

Jørgensen e Halling-Sørensen (2000) relataram em seus estudos que o desenvolvimento de resistência bacteriana é favorecido pela exposição a baixas concentrações de compostos antibióticos. De acordo com Halling-Sørensen *et al.* (1998), 30 a 90% da dose da maior parte dos antibióticos administrados aos seres humanos e animais, são excretados na urina como substância ativa. Mills e Chichester (2005) relataram 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 policísticos e redução da fertilidade masculina.

De acordo com Jørgensen e Halling-Sørensen (2000), os impactos de substâncias químicas como os fármacos, podem incluir qualquer nível de hierarquia biológica: células, órgãos, organismos, populações e ecossistemas. Efeitos sutis podem incluir seleção genética, rompimento endócrino, genotoxicidade e subsequentemente alterar o comportamento metabólico e funções da espécie no ecossistema. Os peixes são um dos grupos de organismos mais completamente estudados em termos de efeito de substâncias com atividade estrogênica no desenvolvimento de anomalias no sistema reprodutivo (TAMBOSI, 2008).

Atualmente, dois tópicos sobre o efeito desses fármacos no meio ambiente são os mais abordados: o desenvolvimento de resistência bacteriana aos antibióticos e as avaliações de perturbações no sistema endócrino por substâncias como estrogênios. Outros efeitos possíveis têm sido pouco discutidos.

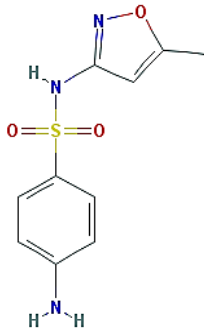
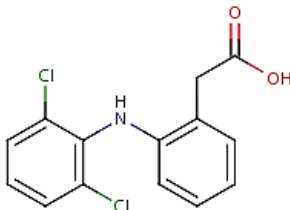
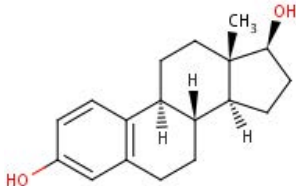
### **3.3 Microcontaminantes estudados nesta pesquisa**

Foram escolhidos dois tipos de fármacos e um desregulador endócrino (DE) em função da expressiva ocorrência em águas superficiais e por pertencerem a classes de compostos distintas:

- Sulfametoxazol (Antibiótico);
- Diclofenaco (Antiinflamatório);
- 17 $\beta$ -Estradiol (Disruptor endócrino ou hormônio sintético).

Na Tabela 1 estão representadas as características físico químicas de cada composto estudado.

**Tabela 1-** Características físico químicas dos microcontaminantes

	Sulfametoxazol	Diclofenaco	17β-Estradiol
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
<b>Estrutura molecular</b>			
<b>Sigla</b>	SMX	DCF	E2
<b>C.A.S.</b>	723-46-6	15307-86-5	50-28-2
<b>M.M.</b>	253,277	296,150	272,382
<b>pK<sub>a</sub></b>	1,6 e 5,7	4,15	10,20
<b>Log K<sub>ow</sub></b>	0,89	4,51	4,01
<b>K<sub>bio</sub></b>	5,9 – 7,6	0,1	550 – 950
<b>K<sub>d</sub></b>	0,37-4,6	0,72	115,8

CAS: Chemical Abstract Service; M.M.: massa molar; pK<sub>a</sub>: Constante de acidez; Log K<sub>ow</sub> Coeficiente de Partição octanol/água; K<sub>bio</sub> Constante de Biodegradabilidade; K<sub>d</sub> coeficiente de distribuição sólido-líquido  
Fonte: Toxnet (2013)

O sulfametoxazol, denominado pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (4-amino-N-(5-methyl-1,2-oxazol-3-yl) benzenesulfonamide) é um antibiótico bacteriostático do grupo das sulfonamidas. A atividade principal deste fármaco é o tratamento de infecções por bactérias susceptíveis ao seu efeito, tais como determinadas espécies de *Streptococcus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Haemophilus influenzae*. Este fármaco é vastamente utilizado no tratamento de doenças inflamatórias humanas e animais.

O diclofenaco, denominado pela IUPAC (sodium 2-[2-(2,6-dichloroanilino) phenyl]acetate) representa a classe dos antiinflamatórios, é uma molécula pequena e de baixa lipofilicidade. É amplamente utilizado para o tratamento de inflamações e doenças reumáticas e dolorosas de origem não reumática, e tem sido detectado em efluentes de muitas ETEs (TERNES, 1998).

O 17 $\beta$ -estradiol denominado pela IUPAC ((8R,9S,13S,14S,17S)-13-methyl-6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-decahydrocyclopenta[a]phenanthrene-3,17-diol) é o principal estrogênio bioativo produzido pelos ovários, popularmente conhecido como hormônio sexual feminino. De acordo com a Environmental Protection Agency, os hormônios ou desreguladores endócrinos são definidos com agentes exógenos que interferem com síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos. São produzidos em níveis elevados durante a gravidez, sendo excretados pelas mulheres grávidas por volta de 7  $\mu\text{g}$ / dia de estrona e 2,4  $\mu\text{g}$ / dia de 17 $\beta$ -estradiol (VELICU *et al.*, 2009). Este hormônio é produzido sinteticamente pelas indústrias farmacêuticas como principal substância bioativa que compõe as pílulas anticoncepcionais.

Em trabalhos atuais, como de Al-Odaini *et al.* (2013) o diclofenaco foi detectado em águas superficiais (Rio Langat, Malásia) em concentrações próximas de 300ng/L.

Na Alemanha foram encontradas as concentrações mais elevadas de fármacos, conforme estudaram Ternes *et al.* (1999), sendo detectada a presença de diclofenaco e sulfametoxazol em concentrações de 1200, 480ng/L, respectivamente. Já na França, estes mesmos fármacos foram detectados em concentrações de 430, 41 e 133ng/L, respectivamente.

Em águas superficiais brasileiras, no Estado de São Paulo, Raimundo *et al.* (2007) monitoraram a presença de 14 compostos dentre fármacos e desreguladores endócrinos, em especial nos rios da bacia do Atibaia, responsável pelo abastecimento de Campinas. Foram realizadas 34 coletas em 10 pontos distintos e em condições de baixa e elevada pluviosidade. Dentre os compostos determinados com maior frequência, estavam o estradiol (0,106 – 6,8 $\mu\text{g}$ /L) e o diclofenaco (0,01 – 0,115 $\mu\text{g}$ /L). Os autores destacaram que as maiores concentrações foram encontradas em regiões com elevada densidade populacional e durante os períodos de estiagem.

Outros pesquisadores, como Moreira, *et al.* (2009), realizaram monitoramento em águas mineiras durante um ano nos principais mananciais de abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte (Vargem das Flores, Morro Redondo e Rio da Velhas). Neste estudo foi observada a presença de estradiol em 15% das amostras na concentração de 1,5 ng/L.

A Tabela 2 apresenta as concentrações médias encontradas no ambiente dos três microcontaminantes estudados.

**Tabela 2-** Concentrações médias e ocorrência dos microcontaminantes estudados detectados no ambiente

Substância	Classe	Concentrações médias no ambiente	Condições
Sulfametoxazol	Antibiótico	30 – 85 ng/L	Água superficial/Alemanha
		300±12 - 1500±320 ng/L	Efluente de ETE/Alemanha
		0,006 - 0,15 µg/L	Água natural/EUA
		410 ng/L	Água de subsolo/Alemanha
		0,4 µg/L	Efluente de ETE/Alemanha
Diclofenaco	Antiinflamatório	0,03 µg/L	Água superficial/Alemanha
		0,02 a 0,06 µg/L	Água superficial/Brasil
		0,81 µg/L	Efluente de ETE/Alemanha
		0,15 µg/L	Água superficial/Alemanha
		200-370 ng/L	Efluente de ETE/Suécia
17β-Estradiol	Hormônio	<1-12ng/L	Água superficial/Suécia
		6,2 ng/L	Água superficial/Mar do Norte
		0,015 µg/L	Esgoto doméstico/Alemanha
		0,006 µg/L	Efluente de ETE/Canadá
		0,021µg/L	Esgoto doméstico/Brasil
		0,009 - 0,16 µg/L	Água natural/EUA
		2-12 µg//mulher/dia	Naturalmente excretado por mulheres
		<0,5 – 17 ng/L	Esgoto doméstico/Itália e Holanda
		<0,5 – 7 ng/L	Efluente de ETE/Itália e Holanda
2,7 – 48 ng/L	Efluente de ETE/Inglaterra		
1,1 ng/L	Esgoto doméstico/Suécia		
0,5 ng/L	Efluente de ETE/Suécia		

Fonte: Bila e Dezotti (2003)

Conforme observado, as concentrações médias variam de ng a µg/L, seja em efluentes de ETEs, domésticos, bem como em águas naturais e superficiais internacionais e brasileiras.

### 3.4 Tratamento convencional e remoção de microcontaminantes

O tratamento convencional é a tecnologia de tratamento de água predominantemente utilizada no Brasil. Segundo dados do IBGE (2008), há cerca de 2.817 municípios dotados de estações de tratamento convencional em todas as regiões brasileiras, dentre os quais 104 no Norte, 851 no Nordeste, 1.087 no Sudeste, 545 no Sul e 230 no Centro-oeste do país. Neste cenário, considerando que diversos municípios dispõem de mais de uma unidade de tratamento, estima-se que mais 3.500 estações convencionais estejam em operação no País.

A etapas do tratamento convencional podem ser resumidas basicamente por coagulação/floculação, sedimentação/flotação e filtração.

A coagulação é o processo no qual produtos químicos (geralmente sais de alumínio e ferro) são adicionados à água, causando redução das forças que tendem a manter as partículas separadas. Como as partículas presentes na água estão em condição estável, o propósito da coagulação é desestabilizá-las de modo a permitir que se aglutinem e alcancem peso específico superior ao da água (flocos), favorecendo a remoção nos processos subsequentes (VALENCIA, 1972; DI BERNARDO e DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010). Esse processo geralmente ocorre na unidade de mistura rápida, tem início segundos após a adição do coagulante, com a formação de espécies hidrolisadas, que por atração eletrostática reúnem as partículas com cargas opostas.

Uma vez agregadas, as impurezas presentes na água seguirão para a floculação, etapa que ocorre como consequência da coagulação. A oportunidade de contato entre as partículas da água desestabilizada pela ação do coagulante aumenta muito nessa etapa, a qual deriva de três mecanismos distintos: a interação pericinética, decorrente da energia térmica das partículas (movimento Browniano); a interação ortocinética, que resulta do movimento da água induzido pela mistura, gerando um gradiente de velocidade entre as partículas, e assim provocando o encontro entre elas; e a sedimentação, mecanismo que ocorre geralmente nos decantadores, onde partículas com diferentes velocidades de sedimentação podem se encontrar (LIBÂNIO, 2010).

A sedimentação ocorre após a desestabilização das partículas e posterior formação de flocos nas etapas de coagulação e floculação. Se as etapas de coagulação e floculação se apresentarem ineficientes, as demais estarão comprometidas.

Em decorrência das dificuldades apresentadas pela sedimentação na remoção de algas e cianobactérias em águas eutrofizadas, tem-se em muitos casos optado pelo uso da flotação. O tratamento desse tipo de água por sedimentação, normalmente requer dosagens elevadas de coagulante e em consequência, são produzidas elevadas quantidades de lodo nos decantadores, dificultando sua disposição final. Das estimadas 3.500 Estações de Tratamento Convencional existentes no Brasil, apenas cerca de 21 apresentam o sistema de flotação por ar dissolvido.

A flotação pode ser descrita como um processo físico de separação gravitacional, em que bolhas de gás (geralmente do ar atmosférico, em decorrência do baixo custo e segurança operacional) entram em contato com as partículas em suspensão, resultando em um aglomerado de densidade inferior à do líquido. A densidade diferencial causa



aumento da força de empuxo do aglomerado, que flutua até a superfície do líquido, onde se acumula na forma de lodo para posteriormente ser removido.

A água decantada é encaminhada às unidades filtrantes onde é efetuado o processo de filtração em um filtro constituído de meio poroso granular, normalmente areia, de uma ou mais camadas, instalado sobre um sistema de drenagem. A filtração é o processo que tem como principal função a remoção de partículas suspensas e coloidais. Ocorre geralmente no final do tratamento, sendo portanto uma etapa fundamental na garantia da qualidade da água, podendo ser realizada com baixa (filtros lentos) ou alta (filtros rápidos) taxa de filtração, em meios porosos (papel de filtro) ou em meios granulares (areia, antracito), por escoamento ascendente, descendente ou misto (ascendente/descendente) (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

A potabilização para fins de consumo humano, tradicionalmente tem como função essencial adequar a água bruta aos limites físicos, químicos e biológicos estabelecidos pela norma em vigor no Brasil, tornando o efluente da estação incapaz de transmitir qualquer malefício à população abastecida (PÁDUA *et al.*, 2009).

Sendo assim, vigora no Brasil a Portaria MS 2914/2011, a qual estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Almejando atender às exigências desta portaria, as ETAs possuem programas rotineiros de monitoramento de parâmetros químicos e biológicos, mas não de monitoramento para microcontaminantes, como os fármacos. Desta forma, a adequação da água natural aos padrões exigidos pela Portaria MS 2914/2011 não assegura intrinsecamente que outras substâncias como os fármacos e desreguladores endócrinos passíveis de causar danos à saúde, possam ainda estar presentes nas águas tratadas e distribuídas à população (PÁDUA *et al.*, 2009).

Neste contexto, dados da literatura internacional indicam que o tratamento convencional aplicado nas ETAs em vários países possui baixa eficiência de remoção para vários microcontaminantes emergentes como fármacos, DEs e seus metabólitos (ONESIOS, 2009; WESTERHOFF, *et al.*, 2005; STACKELBERG, 2004)

Dessa forma, dentre as diversas técnicas de tratamento de água que podem complementar o tratamento convencional na remoção de microcontaminantes, destacam-se a adsorção em carvão ativado, a filtração em membranas e os processos oxidativos avançados (POA). O carvão ativado em pó já é utilizado em ETAs para a remoção de cianotoxinas e compostos capazes de conferir odor e sabor, e é

relativamente mais barato quando comparado ao uso e manutenção de membranas ou com a energia utilizada nos POAs (TAMBOSI, 2008).

Em corrobora a esta afirmativa, Aquino *et al.* (2013) apontaram que a obtenção de elevadas eficiências (>90%) de remoção de fármacos e DEs em sistemas de tratamento de esgoto passa pela adoção de sistemas de tratamento terciário, que empregam processos físico-químicos, tais como a adsorção em carvão ativado e a oxidação química (convencional e avançada). A adoção de tais sistemas complementares de tratamento envolve, entretanto, análise de custo-benefício, o que depende ainda de avaliação criteriosa dos riscos causados por tais contaminantes no ambiente, principalmente para a saúde humana, tema ainda controverso na literatura.

### **3.5 Utilização do CAG no tratamento de água**

A utilização do CAG no tratamento de água, deve-se em particular em situações quando as fontes de água são altamente poluídas. O CAG recentemente tem sido utilizado como substituto do filtro granular ou como um sistema complementar ao processo convencional. Em ambos, o CAG objetiva a remoção de compostos orgânicos, incluindo subprodutos da desinfecção, agrotóxicos e outros orgânicos sintéticos (MASSCHELEIN, 1992; KAWAMURA, 2000).

Mais recentemente, o CAG tem sido apontado como a melhor alternativa de remoção de microcontaminantes tais quais os fármacos.

Existem três opções básicas disponíveis para a localização do CAG na sequência do tratamento convencional:

- 1) Pré filtro adsorvente – à montante dos processos convencionais de coagulação/ floculação, sedimentação e filtração;
- 2) Pós filtro adsorvente – após o processo de filtração tradicional;
- 3) Filtro adsorvente – após o processo de sedimentação com dupla função de filtração e adsorção. Sendo esta última, a opção mais usual.

Caso haja necessidade de alterar fatores como a carreira de filtração e a capacidade de adsorção do soluto, deve-se optar pelo arranjo das unidades em série ou paralelo. As colunas em série são usuais para adsorções contínuas e para situações em que a profundidade do leito requerido é excessiva para uma coluna padrão. Quanto ao arranjo em paralelo, este não aumenta a profundidade, mas fornece uma maior flexibilidade para trocas e regenerações do adsorvente (MASSCHELEIN, 1992).

Em relação aos possíveis tipos de configurações para as unidades de CAG, tem-se leito fixo com escoamento ascendente e descendente, leito expandido com escoamento ascendente e leito pulsante.

O meio granular pode possibilitar o desenvolvimento da atividade biológica, que consiste em mais um mecanismo de remoção de compostos orgânicos, principalmente daqueles que apresentam maior capacidade de biodegradação quando comparada à capacidade de adsorção. Alguns exemplos desses compostos são os fenóis, ácidos salicílicos, amônia, MIB (2-metilisoborneol) e geosmina (SNOEYINK, 1990).

### 3.5.1 Vantagens e desvantagens do uso do carvão ativado no tratamento de água

Além do carvão ativado granular, existe a forma do carvão ativado em pó (CAP) no tratamento de água. Na Tabela 3 estão listadas as suas principais vantagens e desvantagens, originalmente descritas por Snoeying e Summers (1990).

**Tabela 3-** Vantagens e desvantagens do uso dos carvões ativados

	<i>CAG</i>	<i>CAP</i>
<i>Vantagens</i>	Regeneração; Recomendável na presença contínua de microcontaminantes.	Menor custo inicial comparado ao CAG; Possibilidade de alteração na dosagem e emprego sazonal; Dificuldade de regeneração; Eventual dificuldade na disposição do lodo;
<i>Desvantagens</i>	Maior custo comparado ao CAP.	Eventuais sobredosagens quando aplicado na captação ou na unidade de mistura rápida.

Fonte: o próprio autor

### 3.6 Produção, ativação e caracterização do carvão ativado granular

O carvão ativado consiste em um material carbonáceo altamente poroso dotado de grande área superficial adsorvente ( $>500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). É um dos adsorventes mais

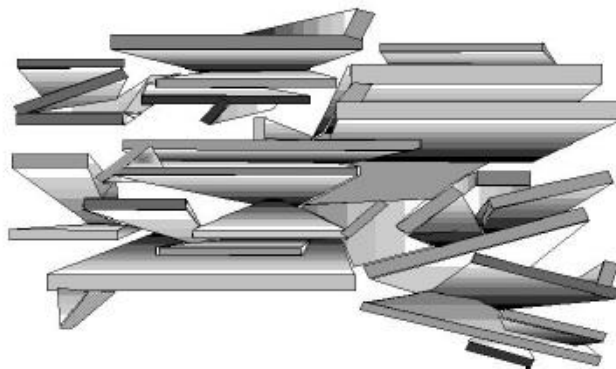
utilizados no tratamento de água potável para abastecimento público e residuária (AKTAS e ÇEÇEN, 2007).

Além de carbono (85 a 95%), um carvão ativado típico apresenta em sua composição outros elementos como o hidrogênio (0,5%), nitrogênio (0,5%), enxofre (1%) e oxigênio (7%). Estes heteroátomos são derivados da matéria prima que o constitui ou se associam a este durante a ativação e/ou nos procedimentos de preparação subsequentes. O teor de oxigênio do carvão ativado pode variar entre 1 e 20%, dependendo do material e da preparação. Todo material carbonáceo pode ser convertido em carvão ativado, apenas as propriedades do produto final serão diferentes, dependendo da natureza da matéria-prima utilizada e das condições do processo de ativação (BANSAL e GOYAL 2004).

Os materiais mais comumente utilizados incluem carvão betuminoso, lignite, casca de coco e madeira. Essas matérias primas são queimadas na ausência de oxigênio, num processo denominado carbonização. O processo de ativação que procede a carbonização é cuidadosamente controlado e o carvão é aquecido a temperaturas extremamente altas (315 a 925°C) na presença de dióxido de carbono ou vapor. Esta ativação interrompe o processo de arranjo ordenado das placas de grafite de carbono, criando uma vasta rede de poros de formas e tamanhos diferentes (SMITH, 2011). Isso ocorre porque durante a carbonização a maioria dos elementos como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre são eliminados por volatilização. O residual de carbono se organiza de forma aleatória e irregular deixando interstícios livres que podem ser preenchidos parcialmente com os produtos da decomposição dando origem aos poros.

O carvão produzido após carbonização apresenta baixa capacidade de adsorção devido à estrutura porosa pouco desenvolvida. Durante a ativação esta estrutura é reforçada e um maior número de poros é distribuído de várias formas e tamanhos (NEWCOMBE *et al.*, 2006). A Figura 2 apresenta um esquema da estrutura interna do carvão ativado.

**Figura 2-** Estrutura interna do carvão ativado: múltiplas camadas de placas de grafite em arranjos aleatórios



Fonte: Calgon Carbon Corporation *apud* Smith (2011)

Sendo assim, as principais características do carvão ativado dependerão da origem da matéria prima, se vegetal, animal ou mineral e do tipo de ativação escolhida, se física, química ou plasma, durante a sua produção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). Em relação à sua capacidade de adsorção, esta é determinada pela sua estrutura física altamente porosa, sendo, porém, fortemente influenciada pela sua estrutura química superficial (BANSAL e GOYAL, 2005), além das características do adsorvato e da água a ser tratada.

### 3.6.1 Área superficial específica, distribuição de porosidade e número de iodo

Área superficial específica é definida como a área total porosa do carvão ativado por unidade de massa do adsorvente, normalmente expressa por  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e está diretamente ligada com a distribuição de porosidade do carvão (ROZÁRIO, 2012).

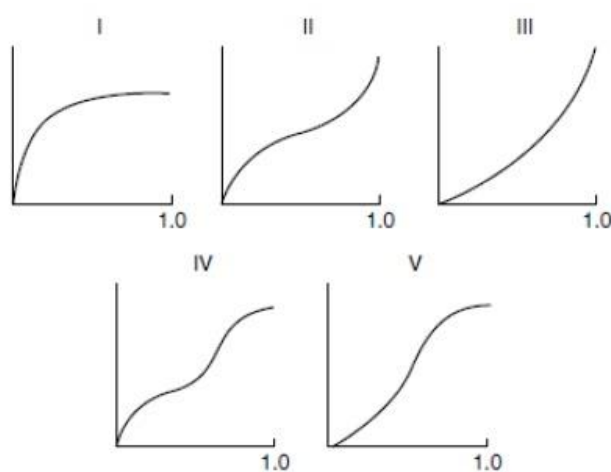
A área superficial e a distribuição do volume dos poros são parâmetros fundamentais para avaliar a eficiência de adsorção do carvão ativado, visto que a adsorção é proporcional ao tamanho da área superficial no interior dos poros que estão acessíveis à molécula do adsorvato (JULIANO, 2010).

A distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativos é de fundamental importância na avaliação do desempenho de um processo adsorvativo (EBIE *et al.*, 2001). A IUPAC classifica os poros de acordo com seus diâmetros médios em três grupos: microporos, mesoporos e macroporos. Os microporos possuem diâmetros inferiores a 2 nm, os mesoporos de 2 a 50 nm e os macroporos maiores que 50 nm. Os microporos constituem cerca de 95% da superfície total do carvão, sendo de fundamental

importância ao se estudar a adsorção, desde que as moléculas do adsorvato tenham dimensões que possibilitem o acesso aos microporos (BANSAL e GOYAL, 2005).

Para a obtenção da porosidade de um adsorvente, faz-se uso de vários métodos desenvolvidos com base em modelos empíricos e teóricos. Um deles é o modelo BET, desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller, muito importante na análise de adsorção física de gases e vapores de hidrocarbonetos porosos (BANSAL e GOYAL, 2005). As isotermas de BET são classificadas em cinco tipos, segundo a IUPAC (ROZÁRIO, 2011), sendo apresentadas na Figura 3.

**Figura 3-** Classificação das isotermas de BET



Fonte: Rozário (2012)

Nos gráficos, o eixo x representa pressão relativa ( $P/P_0$ ) e o eixo y representa volume adsorvido por massa de carvão.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, assim a do tipo I é característica de adsorventes microporosos; a do tipo II, de adsorventes pouco porosos ou macroporosos; a do tipo III é características dos adsorventes não porosos; a do tipo IV é de adsorventes com variada distribuição de tamanho dos poros e por fim, a do tipo V, na qual as moléculas do adsorvente têm maior interação entre elas do que com as moléculas do adsorvato.

Número de iodo é um parâmetro definido como a quantidade de moléculas de iodo adsorvida pelo carvão, em miligramas de iodo por gramas de adsorvente (SAKA *et al.*, 2012). Está diretamente relacionado com a distribuição de poros do carvão,

especificamente com os microporos, visto que a molécula de iodo, com seu tamanho molecular próximo de 10 Å consegue ser adsorvida pelos microporos do carvão.

Consequentemente, é um parâmetro que pode ser considerado na adsorção de moléculas de dimensões inferiores ou próximas à molécula de iodo.

Segundo Saka *et al.* (2012), o número de iodo dos carvões ativados varia de 500 a 1200 mg.g<sup>-1</sup>. Segundo a norma EB-2133 da ABNT (1991), o limite mínimo recomendado para carvões a serem utilizados no tratamento de água é de 600 mg.g<sup>-1</sup>.

### **3.6.2 Densidade aparente, teor de umidade e teor de cinzas**

A densidade aparente é utilizada para se determinar a massa exata de carvão necessária para preencher um volume fixo de um leito adsorativo. Representa a massa de carvão ativado por unidade de volume ocupado da partícula. No seu cálculo, não é levado em conta o volume total dos poros do carvão ativado (ROZÁRIO, 2012). Di Bernardo e Dantas (2005) citaram que a densidade aparente em carvões ativados varia de 0,35 a 0,50 g.cm<sup>-3</sup> e a AWWA (2005) recomenda que este valor não possa ser inferior a 0,25 g.cm<sup>-3</sup>

Teor de umidade é um indicativo da hidrofilia do carvão ativado, com possibilidade da existência de grupos químicos oxidativos na superfície do adsorvente, de acordo com o valor deste parâmetro. Para tanto, a AWWA (2005) recomenda que este valor não poderá ser superior a 8%.

O teor de cinzas está relacionado com a pureza do carvão e pode conter cálcio, magnésio, ferro e sílica. O tipo de matéria prima do carvão e seu processo de fabricação influenciam consideravelmente neste parâmetro. Para os carvões com alta qualidade, como os betuminosos, o teor de cinzas fica na faixa de 5 a 8%. Carvões sub betuminosos possuem teor entre 10 e 15%. E carvões com baixa qualidade, tais como o de lignina, possuem alto teor de cinzas, em torno de 20%. O teor de cinzas em carvões ativados granulares não pode ser superior a 4% (AWWA, 2005). Porém, para Jaguaribe *et al.* (2005), o teor deve ser de até 15%.

### **3.6.3 pH e PCZ**

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção de um adsorvato em solução, uma vez que determina a carga de superfície do carvão ativado assim como governa as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente. O Potencial de Carga Zero (PCZ) pode ser interpretado como o pH cuja carga é igual a zero. Acima do pH considerado de carga zero a superfície do carvão se apresentará negativa, enquanto que abaixo deste valor será positiva. A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja maior interação entre ambos. Se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO *et al.*, 2005).

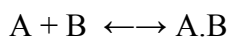
### 3.6.4 Espectroscopia no infravermelho

De acordo com Silverstein *et al.* (2010), a radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas, sendo que a faixa situada entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  é a mais utilizada nas análises. Embora o espectro do infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas de absorção que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. Por este princípio, torna-se possível verificar a existência de grupos funcionais no carvão ativado, o que lhes confere um caráter anfótero para a sua superfície, possibilitando a adsorção das mais variadas moléculas orgânicas (ROZÁRIO, 2012).

### 3.7 Adsorção: mecanismos e teorias

A adsorção de contaminantes vestigiais pode ser devido a várias combinações de interações químicas, físicas e eletrostáticas. A capacidade de adsorção e química superficial são os dois principais fatores que afetam a capacidade do carvão em remover determinados micropoluentes (SMITH, 2011).

A adsorção consiste no processo em que compostos denominados de adsorvatos acumulam-se na superfície de determinados materiais denominados de adsorventes. A reação de adsorção de moléculas no carvão pode ser representada pela Equação 1.



Equação 1



Na qual:

A= adsorvato;

B= adsorvente;

A.B= composto adsorvido.

Conforme apresentado na Equação 1, o processo de adsorção pode ser representado por uma reação química, em muitos casos reversível, em que os adsorvatos se mantêm adsorvidos por forças químicas como as pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de van der Waals. Quando a taxa de reação direta (adsorção) iguala-se à taxa de reação inversa (desorção) foi atingido o equilíbrio e não haverá mais acumulação ou adsorção do material (SNOEYING e SUMMERS, 1990).

A adsorção de contaminantes por carvão ativado é um processo complexo podendo ser classificado como físico ou químico. A adsorção física é reversível e ocorre quando forças de atração molecular entre o soluto e o adsorvente são maiores do que as forças de atração entre soluto e solvente. Assim, o soluto será adsorvido pela superfície do carvão através das forças de atração de van der Waals. Em relação à adsorção química, a reação ocorre entre a superfície do carvão e o soluto adsorvido, sendo a reação geralmente irreversível (BANSAL e GOYAL 2004).

### **3.7.1 Zonas de transferência de massa e curva de trespasse**

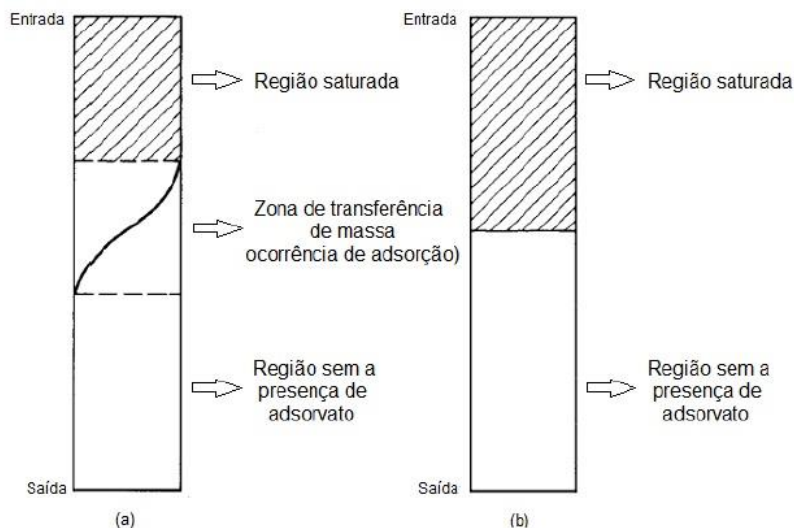
Em uma coluna de adsorção, à medida que o tempo passa, o adsorvato satura lentamente o leito de CAG e uma região conhecida como zona de transferência de massa (ZTM) se desenvolve e se move através do leito (SNOEYINK e SUMMERS, 1999). Essa região é apresentada na Figura 4a. A região de carvão ativado situada acima de ZTM foi completamente saturada pelo adsorvato. A região abaixo da ZTM não foi exposta ao adsorvato, então a concentração do adsorvato na solução efluente será igual a zero. No interior da ZTM, o grau de saturação do adsorvente varia de 0 a 100% (MHW, 2005 *apud* ROZÁRIO, 2012).

Eventualmente, o adsorvato em frente à ZTM aparece no efluente e o tempo para a concentração no efluente exceder o objetivo do tratamento (máxima concentração do adsorvato aceitável) denomina-se ponto de ruptura (ou *breakthrough*). O tempo no qual

a concentração do efluente se iguala a do afluente é chamado de ponto de exaustão, pois o leito totalmente saturado, não possui mais a capacidade de adsorver o adsorvato.

Em relação ao comprimento da ZTM,  $L_{ZTM}$ , fatores que aumentam a taxa de adsorção, tais como o menor tamanho das partículas de carvão ativado, maior temperatura e maior coeficiente de difusão do adsorvato, irão diminuir o seu comprimento. Em algumas circunstâncias,  $L_{ZTM}$  será reduzida suficientemente de tal forma que poderá ser assumido como nulo, produzindo o comportamento ideal, como mostrado na Figura 4b. Se  $L_{ZTM}$  é desprezível, a análise do processo de adsorção será bem simplificada (SNOEYINK e SUMMERS, 1999 *apud* ROZÁRIO, 2012).

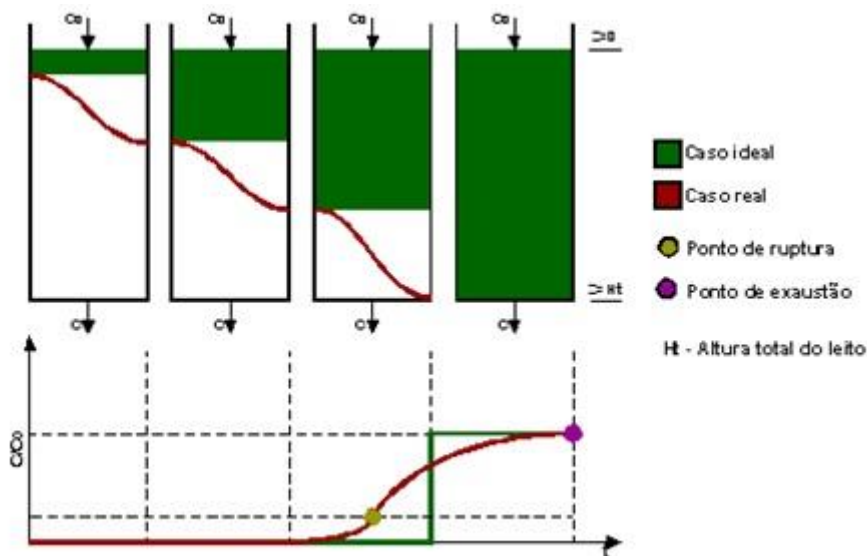
**Figura 4-** Adsorção em coluna (a) com ZTM (b) sem ZTM



Fonte: Snoeyink e Summers (1999) *apud* Rozário (2012)

A curva de ruptura para um único composto adsorvável é mostrada na Figura 5. A forma da curva é afetada pelos mesmos fatores que afetam a duração da ZTM e da mesma forma. Fatores que provocam aumento da taxa de adsorção irão aumentar a nitidez da curva, enquanto o aumento da taxa de fluxo fará com que a curva se espalhe através de um maior volume de água tratada. A curva de ruptura será vertical se  $L_{ZTM}=0$  (situação ideal), como mostrado na Figura 5.

**Figura 5-** Curvas de ruptura para leito fixo



Fonte: Oliveira (2009)

### 3.8 Fatores que afetam o equilíbrio da adsorção em CAG

Os fatores principais que afetam o equilíbrio de adsorção são: área superficial, distribuição de volume dos poros, solubilidade do adsorvato em água, química superficial, qualidade da água e presença de substâncias inorgânicas.

Área superficial e volume dos poros afetam o equilíbrio de adsorção, pois de acordo com as dimensões do adsorvato, um maior volume de microporos corresponde, geralmente a uma maior área superficial e maior capacidade adsorptiva para pequenas moléculas. Enquanto que, um volume maior de mesoporos está correlacionado com uma maior capacidade adsorptiva para moléculas maiores (SNOEYINK e SUMMERS, 1990).

A solubilidade da molécula está relacionada com a tendência de adsorção de uma molécula de acordo com sua afinidade com a água ou o adsorvente. A adsorção com CAG a partir da água aumenta quando a solubilidade do adsorvato diminui em meio aquoso. À medida que a molécula torna-se maior com adição de grupos hidrofóbicos (metileno) sua solubilidade em água diminui e a adsorção aumenta. Porém nem sempre a diminuição da solubilidade aumenta a capacidade de adsorção. Isto ocorre porque quando o tamanho da molécula aumenta, a taxa de difusão no interior da partícula do carvão diminui, especialmente quando a molécula atinge o tamanho do

diâmetro dos poros da partícula. Ou seja, o tamanho da molécula também influenciará na sua adsorção (SNOEYINK e SUMMERS, 1990).

Em relação à química superficial, grupamentos químicos presentes na superfície do carvão e as propriedades do adsorvato podem afetar a adsorção (LE CLOIREE e FAUR, 2006). Segundo Snoeyink e Summers (1999), a oxidação da superfície do carvão ativado por soluções que contêm cloro aumenta o número de grupos funcionais oxigenados na superfície e corresponde a diminuição da capacidade de adsorção de compostos aromáticos simples, como o fenol.

Outro fator importante é a qualidade da água. A capacidade de adsorção do carvão ativado é dependente do tipo de água e é fortemente reduzida na presença de matéria orgânica natural. Isso ocorre devido à competição com o adsorvato com os sítios ativos do carvão ou pelo bloqueio dos poros.

Em relação à presença de substâncias inorgânicas, Snoeyink e Summers (1999) citaram que a composição inorgânica da água também pode causar um importante efeito no processo adsorvativo. Substâncias inorgânicas, como os sais de ferro, manganês e cálcio ou precipitados podem interferir na adsorção se estes competirem com os adsorvatos de interesse pelos sítios ativos do adsorvente. Para remover essas substâncias ou eliminar a supersaturação, recomenda-se pré tratamento.

### **3.9 Teste Rápido de Coluna em Pequena Escala**

Segundo a Norma D6586-03 da ASTM, esta prática conhecida como o Teste Rápido de Coluna em Pequena Escala (*RSSCT – Rapid Small-Scale Column Test*) usa o tempo de contato de leito vazio (*EBCT- Empty Bed Contact Time*) e a carga hidráulica para descrever o processo de adsorção. A média do diâmetro da partícula de carbono é usada para dimensionar os resultados RSSCT para prever o desempenho de um adsorvente em grande escala.

Os sistemas RSSCT foram desenvolvidos pelo grupo do professor John Crittenden, na década de 1980, para avaliar a remoção de compostos orgânicos através de colunas de CAG em escala de bancada. As colunas foram construídas baseadas em parâmetros operacionais de escala piloto ou real (tamanho da partícula, taxa de aplicação superficial, tempo de contato em vazios, entre outros) (ARAGON, 2005).

As principais vantagens desse procedimento para prever a performance do CAG são: (1) o sistema RSSCT pode ser conduzido em uma curta fração de tempo, quando

comparado ao de uma coluna piloto; (2) não é necessário prever modelos matemáticos, assim como isotermas de elaboração mais demorada ou estudos cinéticos; e (3) um pequeno volume de água é necessário para conduzir a RSSCT, facilitando o transporte dessa água para o laboratório (CRITTENDEN *et al.*, 1987).

Para determinação dos parâmetros a serem utilizados em sistemas RSSCT a partir dos dados de sistemas em escala real ou piloto podem ser utilizadas equações sugeridas por Crittenden *et al.* (1987), MWH (2005), Smith (2011) e Rozário (2012).

a) Cálculo do tempo de contato em vazios para a pequena escala

$$\frac{TC_{pe}}{TC_{ge}} = \frac{d_{pe}^{2-x}}{d_{ge}^{2-x}} \quad \text{Equação 2}$$

Na qual:

$TC_{pe}$  = tempo de contato em vazios para leito em pequena escala (em min);

$TC_{ge}$  = tempo de contato em vazios para leito em grande escala (em min);

$d_{pe}$  = diâmetro médio da partícula de CAG usada nas colunas em pequena escala (em mm);

$d_{ge}$  = diâmetro médio da partícula de CAG usada nas colunas em grande escala (em mm);

$x$  = parâmetro adimensional – igual a 0 para difusividade constante (DC) e igual a 1 para difusividade proporcional (DP).

Em relação à determinação do parâmetro adimensional  $x$ , duas considerações podem ser feitas: a primeira é que a DC que assume que o coeficiente de difusão do adsorvato é independente do tamanho da partícula do CAG. A outra consideração é que a DP que assume que o coeficiente de difusão é linearmente dependente do tamanho da partícula do CAG (CRITTENDEN *et al.*, 1986).

De acordo com Snoeyink e Summers (1990), no sistema de RSSCT comumente são utilizadas vazões que variam de 50 a 150 mL.min<sup>-1</sup> para projetos considerando a difusividade constante e de 5 a 20 mL.min<sup>-1</sup> para projetos em que a difusividade é considerada proporcional.

b) Cálculo da taxa de aplicação superficial para as colunas em pequena escala

$$V_{pe} = V_{ge} \frac{d_{pe}}{d_{ge}} \cdot \frac{Re_{pe}}{Re_{ge}} \quad \text{Equação 3}$$

Na qual:

$V_{pe}$ = taxa de aplicação superficial para as colunas em pequena escala (em  $m.h^{-1}$ );

$V_{ge}$ = taxa de aplicação superficial para as colunas em grande escala (em  $m.h^{-1}$ );

$Re_{pe}$ = número de Reynolds para coluna em pequena escala;

$Re_{ge}$ = número de Reynolds para coluna em grande escala.

No dimensionamento de projetos de sistema RSSCT segundo a difusividade constante, considera-se que os valores do número de Reynolds para a pequena e grande escala são iguais (MWH, 2005). Já no dimensionamento segundo a difusividade proporcional, o valor do número de Reynolds para o sistema em grande escala pode ser determinado através da equação 4:

$$Re_{ge} = \frac{\rho v d}{\mu} \quad \text{Equação 4}$$

Na qual:

$Re_{ge}$ = número de Reynolds das colunas em grande escala;

$\rho$ = densidade do fluido (em  $kg.m^{-3}$ );

$v$ = velocidade intersticial (em  $m.s^{-1}$ );

$d$ = diâmetro médio da partícula de CAG (em m);

$\mu$ = viscosidade dinâmica do fluido ( $Pa.s$  ou  $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ).

A velocidade intersticial, por sua vez, pode ser calculada através da Equação 5:

$$v = \frac{V_{ge}}{\varepsilon} \quad \text{Equação 5}$$

Na qual:

$V_{ge}$ = taxa de aplicação superficial para as colunas em grande escala (em  $m.h^{-1}$ );

$\varepsilon$ = porosidade do leito (adimensional).

Sendo a porosidade do leito, calculada conforme a Equação 6:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad \text{Equação 6}$$

Na qual:

$\rho_a$ = densidade aparente (g.mL<sup>-1</sup>);

$\rho_r$ = densidade real (g.mL<sup>-1</sup>).

Em relação ao valor do número de Reynolds para a pequena escala, Crittenden *et al.* (1987) sugeriram a escolha de um valor mínimo, que denominaram de “número de Reynolds mínimo” ( $Re_{\min}$ ). Os autores ainda sugerem a adoção de um valor próximo de 1, porém, não há informações na literatura consultada acerca dos critérios necessários para se estabelecer o valor de  $Re_{\min}$ .

c) Cálculo da altura do leito para pequena escala

$$L_{pe} = V_{pe} \cdot TC_{pe} \quad \text{Equação 7}$$

Na qual:

$L_{pe}$ = altura do leito (em cm);

$V_{ge}$ = taxa de aplicação superficial para colunas em grande escala (em m.h<sup>-1</sup>);

$TC_{pe}$ = tempo de contato em vazios para o leito e pequena escala (em min).

d) Cálculo da vazão do sistema

$$Q_{pe} = V_{pe} \cdot A_{pe} \quad \text{Equação 8}$$

Na qual:

$Q_{pe}$ = vazão para colunas em pequena escala (em mL.min<sup>-1</sup>);

$V_{pe}$ = taxa de aplicação superficial para colunas em pequena escala (em m.h<sup>-1</sup>);

$A_{pe}$  = área da seção circular da coluna em pequena escala (em  $\text{cm}^2$ ).

É importante destacar que a substituição de estudos piloto por um sistema RSSCT reduz significativamente o tempo e o custo do projeto em larga escala. No entanto, os resultados do sistema RSSCT são bem específicos e válidos somente para a água nas condições em que foi testada (MWH, 2005 *apud* ROSÁRIO, 2012).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Etapas do trabalho

Nos ensaios de adsorção deste trabalho, foram utilizadas para o preparo das soluções de alimentação, além de amostras de água destilada (AD), amostras de águas naturais posteriormente fortificadas com os microcontaminantes.

Foram testados dois tipos de CAG: mineral (betuminoso) e vegetal (casca de coco de dendê) em colunas de RSSCT configuradas em paralelo.

Os ensaios em AD foram efetuados isoladamente para cada microcontaminante, a fim de se avaliar a capacidade de remoção nos dois carvões. Já os ensaios em água natural (AN) iniciaram-se com o tratamento de clarificação das águas previamente fortificadas com a solução de microcontaminantes associados.

Utilizou-se, para efeito de comparação da influência da matéria orgânica, dois tipos de AN: uma com turbidez baixa ( $\sim 10$  uT) e outra com turbidez elevada ( $\sim 200$  uT), sendo mencionadas neste trabalho como AN10 e AN200, respectivamente.

Sendo assim, a fase experimental foi dividida nas seguintes etapas:

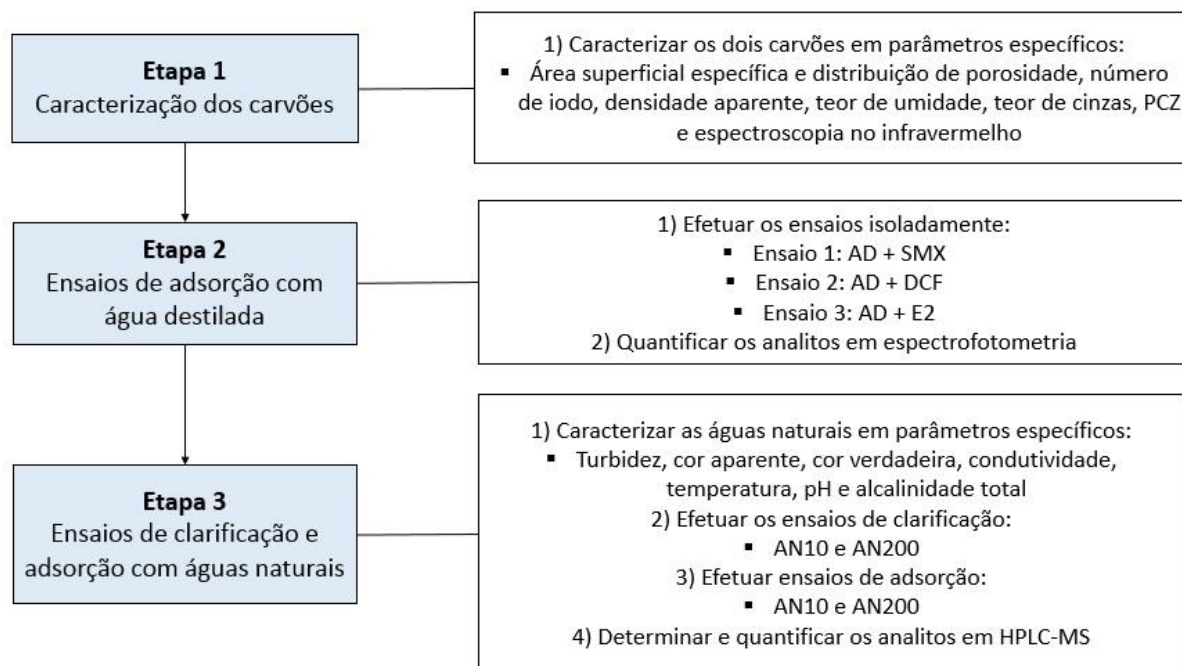
Etapa 1: Caracterização dos carvões;

Etapa 2: Ensaios de adsorção com água destilada;

Etapa 3: Ensaios de clarificação e adsorção com águas naturais.

A Figura 6 apresenta o fluxograma detalhado das etapas trabalhadas.



**Figura 6-** Fluxograma das etapas desenvolvidas neste trabalho

Fonte: o próprio autor

## 4.2 Caracterização dos carvões

O CAG mineral provindo de material betuminoso foi adquirido da empresa CARBOSOLUTION Carvão Ativado LTDA de Guarapuava, Paraná.

O CAG vegetal, originário da casca de coco do dendê, foi adquirido no Estado da Bahia pela empresa CARBONMAR Comércio e Indústria de Carvão Ativado LTDA pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) e foi gentilmente cedido ao Laboratório de Controle Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) para o desenvolvimento desta pesquisa.

Os dois tipos de CAG continham informações provindas de fabricação, portanto, optou-se por considerar os resultados, tais quais, número de iodo, densidade aparente, dureza, abrasão, teor de cinzas e granulometria. Os demais parâmetros foram caracterizados nas dependências da UFOP, tais quais, área superficial específica e distribuição de porosidade, PCZ e espectroscopia no infravermelho. As metodologias utilizadas foram as descritas no item 3.6 da revisão bibliográfica deste trabalho.

### 4.3 Dimensionamento das colunas de CAG

Os parâmetros de dimensionamento das colunas RSSCT, tanto para CAG mineral, quanto para CAG vegetal, foram calculados a partir de dados de sistemas adsorptivos em escala real através de equações sugeridas por Crittenden *et al.* (1987), MWH (2005) e Smith (2011), mencionados na revisão bibliográfica deste trabalho. Os resultados estão apresentados na Tabela 4 e a resolução dos cálculos no Apêndice 1.

**Tabela 4-** Parâmetros de dimensionamento das colunas RSSCT de acordo com os dados da coluna em grande escala

Parâmetro	Unidade	Escala Piloto	Colunas 1 e 2*
Granulometria do carvão	Mesh	8-30	60-80
	mm	0,59-2,38	0,177-0,250
Diâmetro médio da partícula	mm	1,485	0,214
Densidade aparente	g.mL <sup>-1</sup>	0,59	0,55
Tempo de contato em vazios	min	5	0,720
Taxa de aplicação superficial	m.h <sup>-1</sup>	5	5
	m <sup>3</sup> .m <sup>2</sup> .dia <sup>-1</sup>	120	120
Vazão	mL.min <sup>-1</sup>	-	6,5
Número de Reynolds	-	3,61	0,55
Diâmetro da coluna	cm	-	1
Comprimento do leito	cm	-	3,6
Volume do leito	cm <sup>3</sup>	-	4,71
Porosidade do leito	-	0,57	0,54

\*Colunas 1 e 2 correspondem, respectivamente ao leito de CAG vegetal e ao leito de CAG mineral. Neste caso, os valores dos parâmetros determinados permaneceram idênticos.

Fonte: o próprio autor

Foi considerada a difusividade proporcional na determinação dos parâmetros, visto que as vazões utilizadas foram em torno de 5 a 20 mL.min<sup>-1</sup>, conforme orientações de Snoeyink e Summers (1999).

Em relação às taxas de aplicação superficial, foram adotados os valores de 120 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia e 240 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia para o leito em escala real, pois segundo MWH (2005), em

processos de adsorção em leito fixo de CAG, a taxa de aplicação superficial varia de 120 a 360 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.dia.

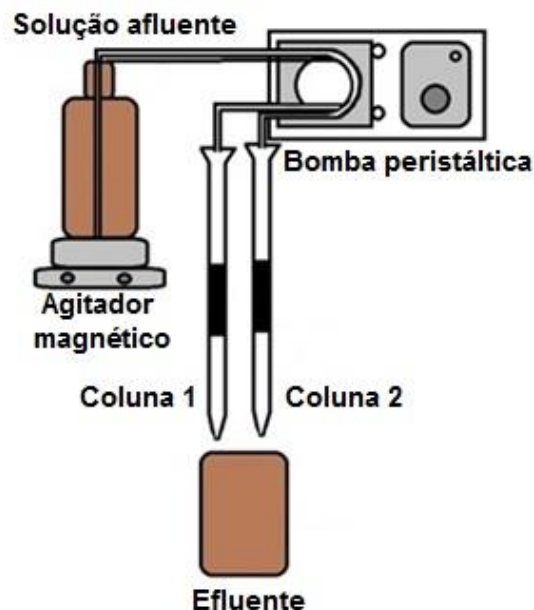
Em relação ao valor mínimo do Número de Reynolds, devido à carência de informações na literatura, foram adotados os mesmos valores da taxa de aplicação superficial para os leitos de adsorção do sistema RSSCT.

O tempo de contato em vazios adotado para o leito de CAG em escala real foi de 5 minutos, baseado nas orientações de MWH (2005), que sugere que o tempo de contato em vazios para sistemas adsortivos varia de 5 a 30 minutos.

#### 4.5 Instalação experimental

Os ensaios de adsorção foram realizados na instalação experimental esquematizada na Figura 7.

**Figura 7-** Esquema do ensaio de adsorção em leitos fixos de CAG em paralelo



Fonte: o próprio autor

Na instalação, utilizou-se a conformação em paralelo, contendo duas colunas (bureta com capacidade de 50 mL) com 1,0 cm de diâmetro interno, sendo uma para cada tipo de leito (CAG mineral e CAG vegetal). Para estocar a solução de alimentação das colunas, utilizou-se frasco âmbar com capacidade de 1 litro, que era constantemente

alimentado por uma conexão com frasco de vidro com capacidade de 6 litros. A solução afluenta manteve-se em agitação através do aparelho agitador magnético da marca Fisatom®.

Para a conexão do sistema foram utilizadas mangueiras novas de silicone nº 200, que eram substituídas sempre que iniciado um novo ensaio. As vazões utilizadas para alimentação das colunas com soluções de alimentação foram controladas através de uma bomba peristáltica da marca Milan®. Essas vazões foram controladas constantemente para evitar alterações bruscas, o que comprometeria a reprodutibilidade dos experimentos.

#### **4.5.1 Preparo do CAG**

No intuito de se considerar a difusividade proporcional nos ensaios, tanto para o CAG mineral, quanto para o CAG vegetal, que originalmente possuíam granulometria de 8x30 mesh, os mesmos foram triturados e peneirados em malha 60x80 mesh, obtendo-se desta forma, grãos com diâmetro médio de 0,214 mm. Após isso, seguiu-se então, as recomendações das normas ASTM D6586-03 e ASTM D3922-89.

Inicialmente, uma determinada amostra de CAG (aproximadamente 50 g) foi cuidadosamente lavada em água ultrapura e em seguida, peneirada em peneiras de 60 e 80 mesh, após isso, o pH da água de lavagem era medido. Esse processo de lavagem era repetido até que o pH da água se mantivesse constante. Em seguida, a amostra de CAG foi seca em estufa a 150°C por quatro horas. Depois da secagem, a amostra foi colocada em um dessecador para retirada de toda e qualquer umidade e, após o resfriamento, adequadamente estocada em frasco âmbar.

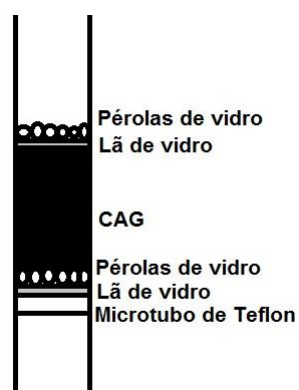
Antes do preenchimento das colunas com o carvão, adicionou-se à amostra previamente lavada e pesada, 40 mL de água ultrapura, agitando-a em seguida. O sistema foi levado à ebulição vigorosa por 10 minutos. Este procedimento permite que seja retirado ar dos poros do carvão. Em seguida, a amostra foi deixada em repouso até alcançar a temperatura ambiente.

Esse procedimento se deu para os dois tipos de CAG. Após isso, os carvões puderam ser introduzidos nas colunas.

#### **4.5.2 Montagem das colunas de adsorção**

Inicialmente, introduziu-se um pequeno tubo de Teflon no interior da coluna para oferecer sustentação ao leito. Em seguida, uma pequena camada de lã de vidro para evitar a passagem do adsorvente. Depois algumas pérolas de vidro e em seguida o CAG, previamente lavado. O esquema pode ser observado na Figura 8.

**Figura 8-** Esquema das camadas do leito de CAG



Fonte: o próprio autor

O CAG foi introduzido cuidadosamente no interior da coluna, mantendo-se sempre, durante a transferência, uma camada de água acima do adsorvente. Por fim, colocou-se novamente uma fina camada de lã de vidro, seguida de algumas pérolas de vidro para evitar a flutuação das partículas adsorventes do leito e permitir uma distribuição uniforme do afluente.

Após a construção das colunas, estas foram alimentadas com água ultrapura em um fluxo ascendente de aproximadamente  $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  para que as partículas do carvão se acomodassem e para a retirada de ar. A seguir, a instalação experimental foi montada e passou-se, então, água ultrapura em fluxo descendente, na vazão desejada até a estabilização do sistema. Após a estabilização, as colunas foram alimentadas com as soluções fortificadas.

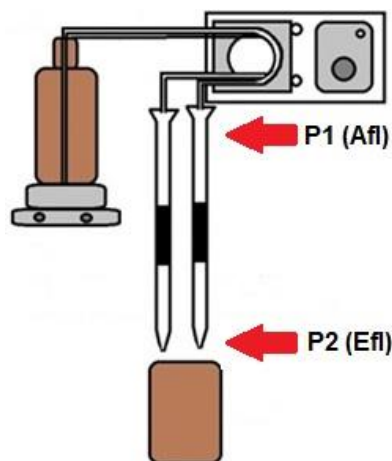
## 4.6 Ensaio com água destilada

### 4.6.1 Preparo das soluções de alimentação e amostragem

Diluiu-se em água destilada: 3 mg.L<sup>-1</sup> do padrão de sulfametoxazol (100%) no Ensaio 1; 3 mg.L<sup>-1</sup> do padrão de diclofenaco sódico (99,9%) no Ensaio 2 e 3 mg.L<sup>-1</sup> do padrão de 17β-estradiol (98%) no Ensaio 3, todos da marca Sigma-Aldrich®.

Os pontos de amostragem deram-se a partir das entradas e saídas das duas colunas, ou seja, concentrações afluentes (P1 – Ponto 1) e efluentes (P2 – Ponto 2) representados pela Figura 9.

**Figura 9-** Ilustração de amostragem nos pontos afluente e efluente das colunas



Legenda: Afl.= Afluente; Efl.= Efluente.

Fonte: o próprio autor

As coletas foram realizadas inicialmente no tempo de 1 minuto e em seguida, a cada 240 minutos até o ponto de exaustão de cada leito.

A cada amostragem, para os ensaios isolados foram analisados os parâmetros de pH através do pHmetro da marca Metrohm®; temperatura através do termômetro acoplado ao pHmetro; condutividade através do multiparâmetro da marca Sanxin® e absorvância UV a partir do equipamento espectrofotômetro portátil da marca BEL Photonics®.

#### 4.6.2 Análises espectrofotométricas

Para os ensaios com água destilada, utilizou-se o aparelho espectrofotômetro UV-VIS da marca BEL Photonics®, Figura 10, para analisar as concentrações afluente

e efluente. Este aparelho indica a concentração do composto a partir da leitura do seu comprimento de onda.

**Figura 10-** Aparelho espectrofotômetro BEL Photonics®



Fonte: o próprio autor

Para iniciar as análises neste aparelho, é necessário construir uma curva de calibração para cada composto a ser analisado. A curva padrão de calibração corresponde à relação gráfica entre os valores de absorvância e os de concentração. Com base na análise gráfica é possível verificar a linearidade da reação e calcular um fator de conversão de valores de absorvância em concentração.

Todas as curvas apresentaram coeficiente de correlação acima de 99%, o que garantiu a precisão das análises efetuadas.

## **4.7 Ensaios com água natural**

### **4.7.1 Caracterização das águas naturais**

As amostras de água natural foram coletadas em diferentes fontes localizadas na cidade de Ouro Preto, Minas Gerais, sendo uma de origem superficial e elevada turbidez ( $> 500$ ); e a outra de origem subterrânea e baixa turbidez ( $< 5\text{uT}$ ), exibidas na Figura 11.

Com a mistura das águas naturais foi possível obter dois tipos de amostras de água com os valores de turbidez desejados neste estudo: baixa turbidez ( $\sim 10\text{uT}$ ) e elevada turbidez ( $\sim 200\text{uT}$ ).

**Figura 11-** Locais de captação das águas naturais: A- água natural superficial; B- água natural subterrânea



Fonte: o próprio autor

As águas foram caracterizadas nos parâmetros e metodologias que seguem na Tabela 5.

**Tabela 5-** Parâmetros e metodologias utilizadas na caracterização das águas naturais

Parâmetro	Método	Equipamento
Turbidez (uT)	Nefelométrico	Turbidímetro HATCH Company® 2100 P
Cor (uH)	Colorimétrico	Colorímetro
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Condutivimétrico	Condutivímetro multiparâmetro Sanxin®
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Termômetro de mercúrio	Termômetro acoplado ao pHmetro Metrohm®
pH	Potenciométrico	Phmetro Metrohm®
Alcalinidade total ( $\text{mg}/\text{L CaCO}_3$ )	Titulométrico	-

Fonte: o próprio autor



#### 4.7.2 Preparo das soluções de alimentação e amostragem

Diluiu-se  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de sulfametoxazol,  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de diclofenaco e  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $17\beta$ -estradiol em cada uma das duas amostras de água natural.

O procedimento de amostragem foi idêntico ao efetuado nos ensaios com água destilada.

#### 4.7.3 Tratamento por clarificação seguido de coluna de CAG em águas naturais

No tratamento de clarificação, utilizaram-se as condições otimizadas por Lima (2013) para remoção de baixa e elevada turbidez em águas naturais.

Os ensaios de clarificação foram realizados a partir do equipamento *Jartest* (Nova Ética, modelo 218-6 LDB), apresentado na Figura 12.

**Figura 12-** Equipamento *Jartest* utilizado para simular o tratamento por clarificação



Fonte: o próprio autor

Este equipamento possui capacidade de simular, a partir dos mesmos parâmetros, o tratamento por clarificação de águas de abastecimento, usualmente empregado na maioria das estações do Brasil. Para todos os ensaios de clarificação, os jarros de acrílico foram substituídos por jarros de vidro, em função de evitar que ocorresse adsorção dos compostos pelo material acrílico dos frascos ou mesmo pelas

mangueiras de coleta, minimizando, desta forma, a probabilidade de erros durante os ensaios.

Os parâmetros operacionais foram definidos de acordo com as recomendações da norma NBR 12216 (ABNT, 1992). Esta norma fixa as condições exigíveis na elaboração de projeto de ETA destinada à produção de água potável para abastecimento público, apresentadas pela Tabela 6.

**Tabela 6-** Parâmetros operacionais utilizados para os ensaios de clarificação com PAC

Coagulação		Floculação		Sedimentação
Tempo de mistura rápida (s)	Gradiente de mistura rápida ( $s^{-1}$ )	Tempo de floculação (min)	Gradiente de floculação ( $s^{-1}$ )	Velocidade de sedimentação (cm/min)
15	$600 \pm 20$	20	$35 \pm 5$	2,0

Fonte: Lima (2013)

O coagulante utilizado nos ensaios foi o PAC (cloreto de polialumínio) da marca Bauminas e o alcalinizante utilizado para o acerto do pH de coagulação foi o hidróxido de cálcio da marca Miika, comercializado como Geocálcio.

A Tabela 7 apresenta as condições de coagulação para remoção de turbidez nas amostras de água natural de baixa ( $\sim 10$  uT) e elevada turbidez ( $\sim 200$  uT) definidas por Lima (2013).

**Tabela 7-** Condições de coagulação para remoção de turbidez

Amostra	Dose de coagulante ( $mg.L^{-1}$ )	pH de coagulação	Tempo de floculação (min)	Tempo de sedimentação (min)
AN10	4	7,1	10	3,5
AN200	35	7,3	5	3,5

Fonte: Lima (2013)

#### 4.7.4 Análises cromatográficas e espectrometria de massas

Para todas as amostras foram coletados volumes de 20 mL, que foram filtrados em membranas de fibra de vidro (marca Macherey-Nagel, modelo GF-1) de porosidade de 1,6 $\mu$ m e diâmetro de 47mm.

Não foi necessário realizar a etapa de extração do analito – como normalmente ocorre no preparo de amostras para análises cromatográficas de quantificação. Isto se deve ao fato das concentrações de microcontaminantes afluente e efluente variarem em torno de 50 a 1000  $\mu$ g, o que permitiu a análise por injeção direta no aparelho cromatográfico.

Desta forma, as amostras foram transferidas em *vials* com capacidade máxima de 1,5 mL e inseridas no aparelho HPLC-MS (*High Performance Liquid Chromatograph – High Resolution Mass Spectrometry* ou cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas). Este equipamento é utilizado no Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas da UFOP e o método analítico de quantificação dos microcontaminantes utilizado neste trabalho foi desenvolvido e validado no mesmo laboratório por Rodrigues (2012).

O cromatógrafo líquido apresentado na Figura 13 é equipado com um sistema binário de bombas (modelo LC-20AD Shimadzu) e um amostrador automático (modelo SIL 20AC - Shimadzu). O espectrômetro de massas (Shimadzu LC/IT/TOF) possui dois analisadores de massa em série: um capturador de íons (ion trap, IT) seguido por um tempo de voo (time of flight, TOF), que confere alta sensibilidade e resolução na obtenção de espectros. As duas fontes de ionização avaliadas nesse estudo foram: ionização por eletronebulização (electrospray ionization, ESI) e ionização química à pressão atmosférica (atmospheric pressure chemical ionization, APCI), sendo que, em ambas as fontes, utilizou-se uma voltagem de -3,5 kV, no caso da ionização negativa, e + 4,5 kV no caso da ionização positiva.

**Figura 13-** Cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado à espectrometria de massas

Fonte: o próprio autor

A separação cromatográfica foi feita por meio da coluna cromatográfica Kinetex C18 ( $50 \times 3,0$  mm;  $2,6 \mu\text{m}$  - Phenomenex), com temperatura do forno à  $40^\circ\text{C}$ . O tempo de corrida inicialmente foi de 28 min e o volume da amostra injetada foi de  $10 \mu\text{L}$ .

A fase aquosa foi água com hidróxido de amônia 3,5 milimolar e a fase orgânica metanol. O gradiente de concentração da fase móvel está apresentado na Tabela 8.

**Tabela 8-** Tempo de análise e o gradiente de concentração da fase móvel

<b>Tempo de análise (min)</b>	<b>% Fase orgânica (metanol)</b>
0,0 a 5,0	Variação de 20 a 80
5,0 a 8,0	Estabilização a 80
8,0 a 15,0	Aumento para 95
15,0 a 20,0	Estabilização a 95
20,5 a 25,0	Redução para 20
25,0 a 28,0	Estabilização a 20

Fonte: Rodrigues (2012)

Para a quantificação dos analitos, foram construídas curvas de calibração com as soluções padrão de cada um dos microcontaminantes e o coeficiente de correlação foi superior a 0,99 para os três microcontaminantes.

#### **4.8 Determinação da capacidade de adsorção**

Após obtidas as curvas de ruptura para cada ensaio com água destilada, calculou-se a capacidade de adsorção através da Equação 9, sugerida por MHW (2005).

$$q_R = \frac{V}{M} (C_0 - C_R) \quad \text{Equação 9}$$

Na qual:

$q_R$ = capacidade de adsorção no ponto de ruptura, em mg de adsorvato / g de adsorvente;

$C_0$ = concentração inicial do adsorvato em fase aquosa, em mg.L<sup>-1</sup>;

$C_R$ = concentração do adsorvato em fase aquosa no ponto de ruptura, em mg.L<sup>-1</sup>;

$V$ = volume da solução, em L;

$M$ = massa do adsorvente, em g.

#### 4.9 Análise estatística dos dados

As análises estatísticas foram efetuadas com o auxílio do *software* BioEstat 5.0 a fim de constatar diferenças estatísticas significativas entre as eficiências de remoção dos microcontaminantes a partir dos dois tipos de CAG, bem como em duas amostras distintas de água natural.

Através do teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi possível observar se os resultados obtidos seguiram uma distribuição paramétrica (normal) ou não paramétrica (não normal). Quando os testes preliminares apontavam para uma distribuição normal dos dados foi realizada a análise de variância ANOVA, seguida do teste de hipótese de Tuckey. Em contrapartida, para uma distribuição não normal, os dados foram submetidos aos testes de ANOVA Kruskal-Wallis, de Student-Newman e de Mann-Whitney. As comparações dos dados foram feitas avaliando-se os p-valores obtidos. Para p-valor = > 0,05 a hipótese de igualdade entre os resultados comparados foi rejeitada com nível de confiança de 95%.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1 Caracterização dos carvões

Conforme mencionado, os carvões em estudo já continham parâmetros previamente caracterizados, provindos de sua fabricação, os quais foram considerados nesta seção. Na Tabela 9 seguem-se os valores para esses parâmetros.

**Tabela 9-** Características de fabricação dos CAGs

Parâmetro	CAG mineral e vegetal
Número de iodo	Mín. 900 mg.g <sup>-1</sup>
Densidade aparente	Mín. 0,45 – 0,55 g.cm <sup>3</sup>
Dureza	Mín. 95%
Abrasão	Mín. 85%
Teor de cinzas	Máx. 10%
Granulometria	8x30 e 12x40 mesh

Fonte: o próprio autor

Observa-se a partir da Tabela 9, que o número de iodo atende ao valor mínimo sugerido pela AWWA (2005) e pela norma EB-2133 da ABNT (1991) para carvões a serem utilizados em ETAs, sendo de 500 e 600 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

A densidade aparente também concorda com o sugerido por AWWA (2005) nos dois carvões, sendo superior a 0,25 g.cm<sup>3</sup>. O teor de cinzas, relacionado com a pureza do carvão, também encontra-se em conformidade com o sugerido por Jaguaribe et al. (2005) de até 15%.

A caracterização dos demais parâmetros foi realizada nas dependências da UFOP e seguiram-se os métodos de determinação descritos na revisão bibliográfica para cada parâmetro avaliado.

Para os parâmetros de área superficial específica e distribuição de porosidade, observa-se a partir da Tabela 10, que apesar do diâmetro médio dos poros dos carvões avaliados serem diferentes entre si, depreende-se que ambos apresentaram valor entre 8 e 20 Å, classificando-os como carvões como microporosos secundários. O volume dos poros indica que os microporos representam cerca de 92 a 93% do volume total de poros.

**Tabela 10-** Área superficial específica e distribuição de porosidade dos carvões mineral e vegetal

<b>Características</b>	<b>CAG mineral</b>	<b>CAG vegetal</b>
Densidade (g.cm <sup>3</sup> )	1,629	1,607
Superfície específica BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	781,361	374,036
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,38300	0,20900
Tamanho médio dos microporos (Å)	12,744	14,202
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,43260	0,22510
Diâmetro máximo dos poros (Å)	1458	754,00
Diâmetro médio dos poros (Å)	11,072	18,22

Fonte: o próprio autor

De acordo com a Tabela 10, verifica-se que o valor da área superficial específica para CAG mineral concorda com a recomendação de Droste (1997 *apud* VAZOLER, 2005), que estabelece um limite mínimo de 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para carvões ativados comerciais, ao passo que o carvão vegetal apresentou área inferior ao limite recomendado.

Em relação ao volume de microporos, os valores obtidos encontram-se dentro da faixa sugerida por Bansal e Goyal (2005), ou seja, entre 0,15 e 0,70 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

O PCZ pode ser interpretado como o pH no qual a partícula apresenta uma densidade de carga superficial igual a zero, sendo o valor de convergência das três curvas de pH. Acima do pH tomado como pH de carga zero, tem-se seguramente balanço líquido de cargas negativas no material analisado e abaixo desse valor tem-se predominância de cargas positivas.

Os PCZs do CAG mineral e CAG vegetal foram determinados como 10,5 e 9, respectivamente, sendo possível concluir que os carvões estudados são básicos, sendo o carvão mineral o mais básico.

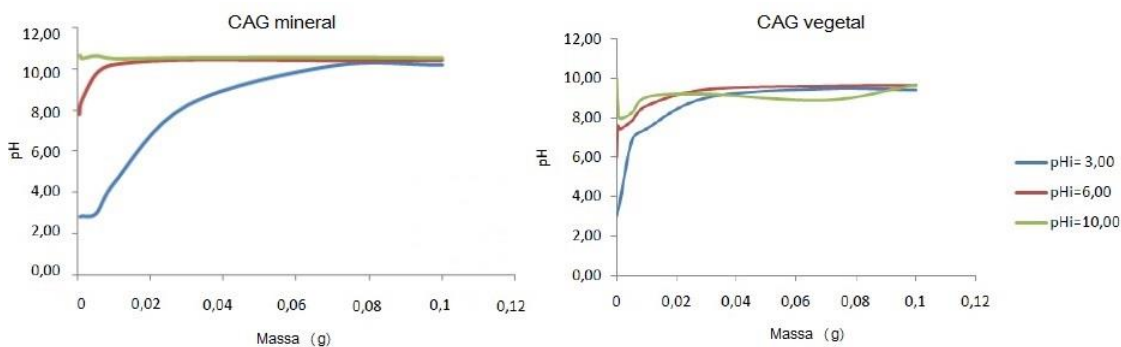
O pH das soluções afluentes variou, aproximadamente, de 6 a 8, logo menor do que o valor de PCZ de todos os carvões, o que implica em adsorventes com excesso de cargas positivas em suas superfícies.

Os valores de pKa (inverso do logaritmo da constante de acidez) fornecem informações a respeito das cargas dos adsorvatos em determinados pH. Conforme já apresentado, os valores de pKa são 4,20 (diclofenaco), 10,15 (17β-estradiol) e 1,6 e 6,1 (sulfametoxazol). Isto significa que no pH de estudo, o DCF e o SMX possuem em sua superfície apenas cargas negativas, o que sugere uma boa força motriz para a adsorção

com os carvões estudados, já que possibilita a ocorrência de interação eletrostática. Por outro lado, para a adsorção do E2 não é esperada nenhuma interação de natureza eletrostática devido à sua ausência de cargas no pH de trabalho.

A partir da Figura 14, observam-se os gráficos de PCZ tanto para CAG mineral, quanto para CAG vegetal.

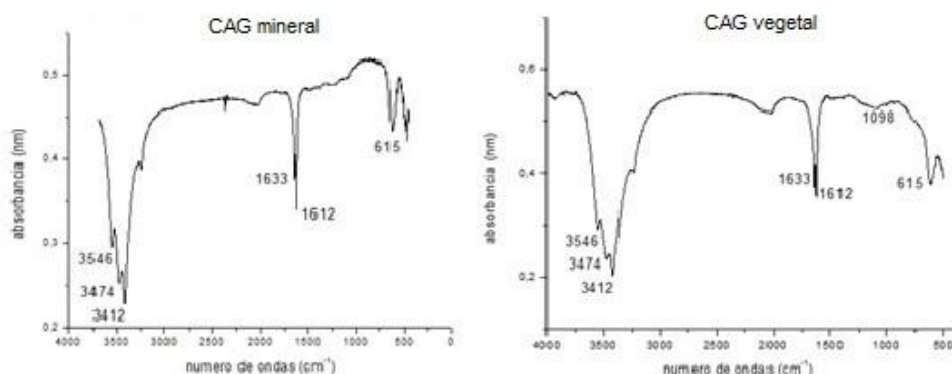
**Figura 14-** pH versus massa de CAG na determinação do PCZ



Fonte: o próprio autor

Outro parâmetro caracterizado foi a espectroscopia no infravermelho e, conforme observado na Figura 15, os dois tipos de carvão apresentaram espectros similares.

**Figura 15-** Espectroscopia no infravermelho para CAG mineral e CAG vegetal, respectivamente



Fonte: o próprio autor

As bandas encontradas nas análises de infravermelho forneceram informações em relação aos grupamentos característicos dos carvões. A banda de vibração em torno



de  $3546\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de grupo fenol, já as bandas em torno de  $3472$  e  $3412\text{ cm}^{-1}$  indicam estiramentos de piridina ou amida primária. Além disso, as bandas  $1633$  e  $1612\text{ cm}^{-1}$  indicam grupo amina primária enquanto que a banda  $615\text{ cm}^{-1}$  indica o grupo amina terciária. A presença de grupos contendo nitrogênio é coerente com o fato de o PCZ ter indicado que tais materiais são básicos.

## 5.2 Resultados das análises estatísticas

A partir das análises estatísticas, descritas no item 4.10 deste trabalho, foram obtidos os p-valores, a fim de verificar diferenças significativas entre os ensaios efetuados com CAGs mineral e vegetal em AD e em AN10 e AN200. Os resultados encontram-se na Tabela 11.

**Tabela 11-** Resultados (p-valores) dos testes de hipótese de médias de remoção de microcontaminantes em todos os ensaios ( $\alpha=0,05$ )

Comparação	SMX	DCF	E2
CAG mineral X CAG vegetal AD	<0,0001	<0,0001	0,0181
CAG mineral X CAG vegetal AN10	<0,0001	<0,0001	0,0005
CAG mineral X CAG vegetal AN200	<0,0001	0,0001	0,0003
CAG mineral AN10 X CAG mineral AN200	0,0001	<0,0001	<0,0001
CAG vegetal AN10 X CAG vegetal AN200	0,0027	0,0153	0,0002

Fonte: o próprio autor

Os resultados dos testes rejeitam a hipótese de igualdade entre as amostras e confirmam as diferenças significativas entre os ensaios, apresentando, em todos os casos, p-valores  $> 0,05$ .

## 5.3 Resultados dos ensaios de adsorção em água destilada

- **Ensaio 1: AD + SMX**

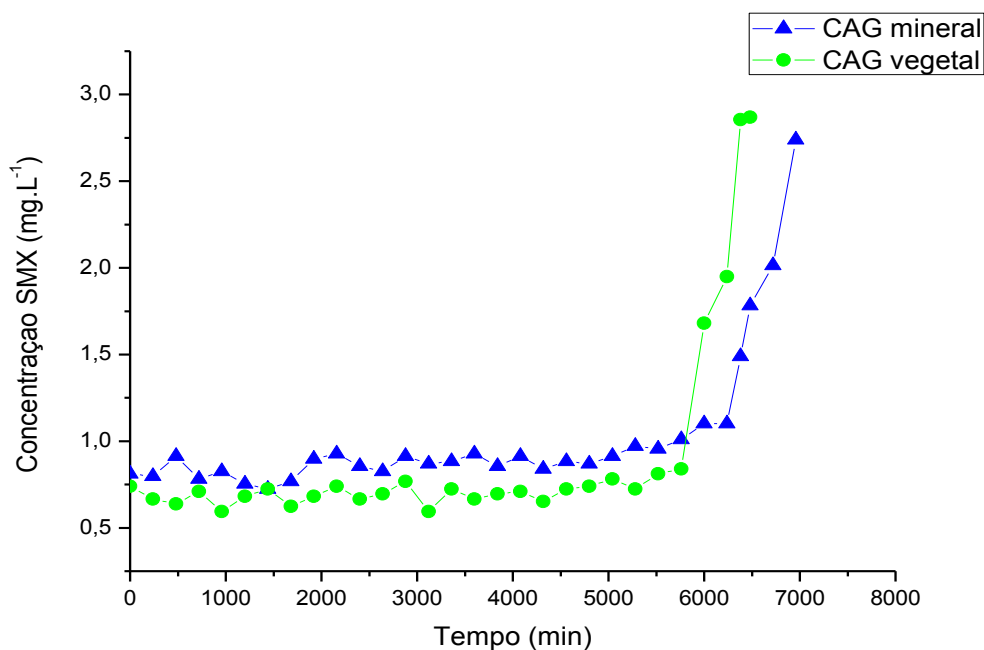
O Ensaio 1 foi realizado com amostras de água destilada fortificadas com a concentração média de  $3,03\text{ mg.L}^{-1}$  de sulfametoxazol. O pH médio dessa solução afluenta foi 6,35; a condutividade média foi  $83,67\text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$  e a temperatura média foi

igual a 22,6° C. A vazão do sistema foi controlada constantemente a  $6,5 \pm 0,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , sendo a taxa de aplicação superficial igual a  $5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Como ainda não existe um limite da concentração permitida de fármacos e desreguladores endócrinos assegurado pela portaria, o ponto de ruptura foi previamente calculado com o auxílio do *software* Origin 6.0, em que foi construída uma curva de inflexão seguida do cálculo da derivada de 2ª ordem para a obtenção do ponto exato de ruptura. Desta forma, obteve-se para o CAG mineral a concentração de  $1,49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  no tempo de 6379 minutos e  $1,95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  no tempo de 6056 minutos para o CAG vegetal. Ambos ensaios foram conduzidos até o ponto de exaustão do leito, sendo em 6960 minutos no CAG mineral e 6480 no CAG vegetal.

A Figura 16 apresenta as curvas de ruptura do sulfametoxazol obtidas a partir das duas colunas.

**Figura 16-** Curvas de ruptura do sulfametoxazol em AD para os leitos de CAG mineral e CAG vegetal



Fonte: o próprio autor

No intuito de se avaliar a quantidade de sulfametoxazol removida a partir dos carvões ativados, utilizou-se a Equação 9. A massa total de sulfametoxazol adsorvida

até os pontos de ruptura, a porcentagem de remoção, bem como a capacidade de adsorção dos dois leitos de CAG estão representadas na Tabela 12.

**Tabela 12-** Capacidades de adsorção de sulfametoxazol obtidas a partir dos ensaios realizados com AD e CAGs vegetal e mineral

<b>CAG</b>	<b>Tempo de ruptura (min)</b>	<b>Massa de SMX adsorvida (mg)</b>	<b>Porcentagem de remoção (%)*</b>	<b>Capacidade de adsorção (mg/g de CAG)</b>
<b>Mineral</b>	6480	60,59	70,79	20,47
<b>Vegetal</b>	6000	60,34	75,58	20,63

\*Até o ponto de ruptura

Fonte: o próprio autor

O leito de CAG mineral apresentou porcentagem de remoção ligeiramente maior que o de CAG vegetal, sendo considerada a diferença de 4,79%. Em contrapartida, obteve-se a saturação do mesmo em cerca de 480 minutos antes do que o CAG vegetal. Ademais, ambos adsorveram no total, cerca de 60 mg de sulfametoxazol neste ensaio.

Através da avaliação da capacidade de adsorção nos dois carvões, sugere-se que o desempenho tanto do carvão mineral, quanto do vegetal pode ser equiparado, já que ambos apresentaram capacidades em torno de 20 mg/g de carvão. Por outro lado, os resultados obtidos a partir das análises estatísticas comprovam que houve diferença significativa de remoção entre os dois carvões.

- **Ensaio 2: AD + DCF**

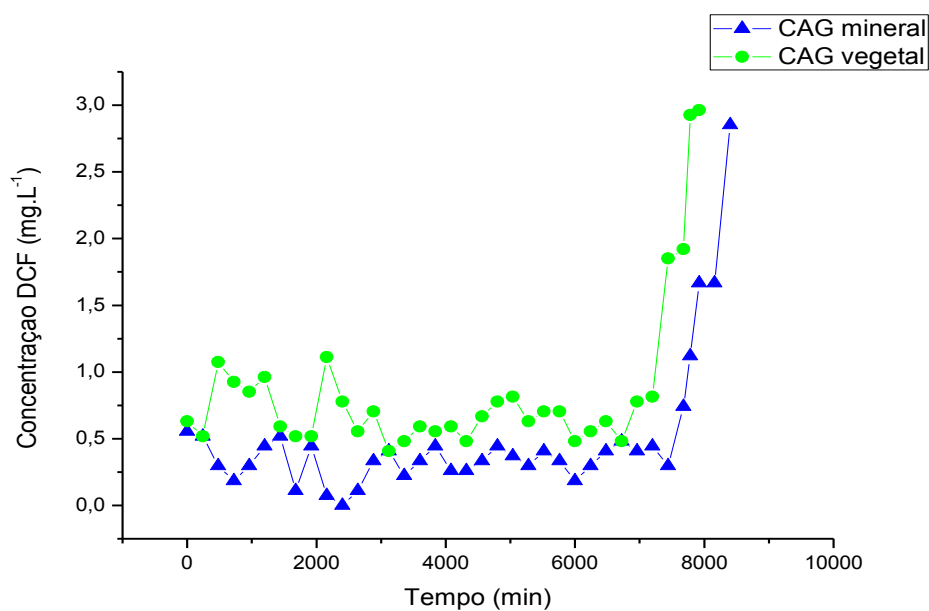
Este ensaio foi efetuado com amostras de água destilada fortificadas com a concentração média de 2,44 mg.L<sup>-1</sup> de diclofenaco. O pH médio da solução afluyente foi 6,45; a condutividade média foi 117,9 µS.cm<sup>-1</sup> e a temperatura média foi igual a 24,5° C. A vazão do sistema foi controlada constantemente a 6,5 ± 0,5 mL.min<sup>-1</sup>, sendo a taxa de aplicação superficial igual a 5 m.h<sup>-1</sup>.

O ponto de ruptura para o leito de CAG mineral deu-se em 7781 minutos (1,12 mg.L<sup>-1</sup>) e o ensaio foi gerido até o tempo de 8400 minutos para a obtenção do ponto de exaustão. Por outro lado, o ponto de ruptura para o leito de CAG vegetal foi obtido em

7456 minutos ( $1,92 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e foi conduzido até o tempo máximo de 7920 minutos, representando o ponto de ruptura do leito.

A partir da Figura 17 pode-se observar as curvas de ruptura do diclofenaco obtidas a partir das duas colunas.

**Figura 17-** Curvas de ruptura do diclofenaco em AD para os leitos de CAG mineral e CAG vegetal



Fonte: o próprio autor

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para a avaliação da capacidade de adsorção.

**Tabela 13-** Capacidades de adsorção de diclofenaco obtidas a partir dos ensaios realizados com AD e CAGs vegetal e mineral

CAG	Tempo de ruptura (min)	Massa de DCF adsorvida (mg)	Porcentagem de remoção (%)*	Capacidade de adsorção (mg/g de CAG)
<b>Mineral</b>	7920	86	87,95	24,23
<b>Vegetal</b>	7440	77,29	77,21	23,70

\*Até o ponto de ruptura

Fonte: o próprio autor

Conforme observado, o CAG vegetal, novamente, saturou antes do que o CAG mineral. Contudo, nota-se uma diferença de porcentagem de remoção de 10,74%, o que representa vantagem para o CAG mineral, além de maior massa de diclofenaco adsorvida, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção para este microcontaminante.

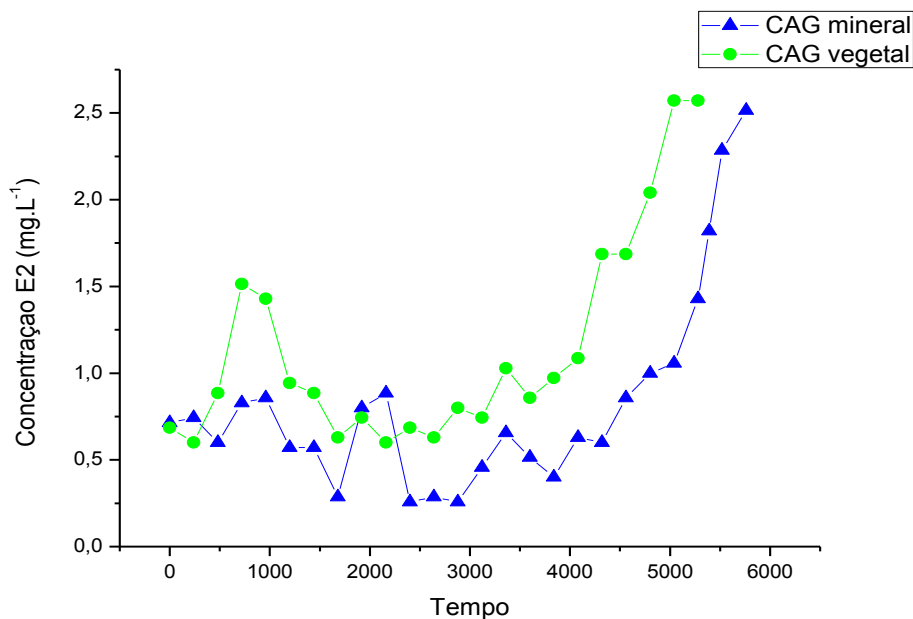
Portanto, infere-se que o CAG mineral apresentou melhor desempenho quando comparado ao CAG vegetal na remoção de diclofenaco. Os testes estatísticos corroboram a esta afirmativa, demonstrando, mais uma vez, diferença significativa entre as eficiências de remoção dos carvões.

- **Ensaio 3: AD + E2**

O Ensaio 3 foi efetuado com amostras de água destilada fortificadas com a concentração média de 2,55 mg.L<sup>-1</sup> do hormônio sintético (ou disruptor endócrino) 17β-estradiol. O pH médio dessa solução afluente foi 5,9; a condutividade média foi 144,9 μS.cm<sup>-1</sup> e a temperatura média foi igual a 22,5° C. A vazão do sistema foi controlada constantemente a 6,5 ± 0,2 mL.min<sup>-1</sup>, sendo a taxa de aplicação superficial igual a 5 m.h<sup>-1</sup>.

A Figura 18 representa as curvas de ruptura do 17β-estradiol em sobreposição obtidas para os leitos de CAG mineral e vegetal.

**Figura 18-** Curvas de ruptura do 17 $\beta$ -estradiol em AD para os leitos de CAG mineral e CAG vegetal



Fonte: o próprio autor

A partir da Figura 25, notamos que os pontos de ruptura do 17 $\beta$ -estradiol ocorreram, em 5393 e 4630 minutos para carvão mineral e carvão vegetal e as concentrações nestes pontos foram 1,82 e 2,04 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

A Tabela 14 elucida os resultados referentes à capacidade de adsorção dos dois CAGs para o 17 $\beta$ -estradiol.

**Tabela 14-** Capacidades de adsorção de 17 $\beta$ -estradiol obtidas a partir dos ensaios realizados com AD e CAGs vegetal e mineral

CAG	Tempo de ruptura (min)	Massa de DCF adsorvida (mg)	Porcentagem de remoção (%)*	Capacidade de adsorção (mg/g de CAG)
<b>Mineral</b>	5280	43,08	73,94	14,68
<b>Vegetal</b>	4320	34,82	64,56	10,92

\*Até o ponto de ruptura

Fonte: o próprio autor

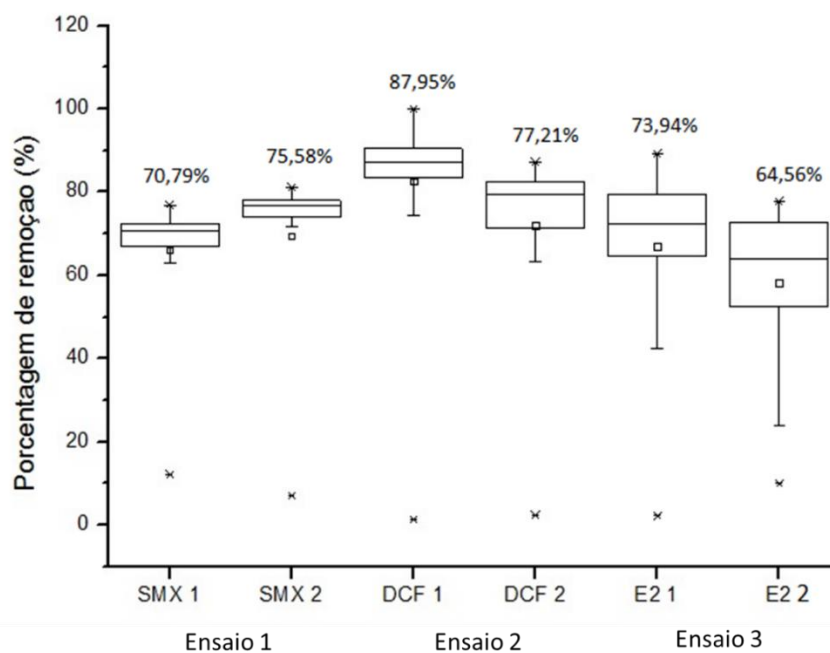
De acordo com a Tabela 13, tem-se que o CAG mineral apresentou maior massa de 17 $\beta$ -estradiol adsorvida, maior porcentagem de remoção e consequentemente, uma

maior capacidade de adsorção. Os resultados foram expressivos, demonstrando o fraco potencial de remoção de 17 $\beta$ -estradiol por carvão vegetal, quando comparado ao carvão mineral. Aprovam esta afirmativa, os testes estatísticos que apontaram diferenças significativas entre os dois leitos.

Corwin e Summers (2012) também realizaram um estudo de adsorção pelo método de coluna RSSCT com CAG betuminoso (mineral), testando a capacidade de remoção de 20 microcontaminantes orgânicos, dentre eles, o sulfametoxazol e o diclofenaco em águas destilada e natural. Os resultados obtidos revelaram que o SMX foi o primeiro composto a saturar o leito de CAG, sendo considerado um composto fracamente adsorvido. Os autores também demonstraram que a porcentagem de remoção foi de cerca de 80% para o SMX e aproximadamente 90% para o DCF, valores próximos aos encontrados neste estudo.

Com o intuito de se avaliar e apontar qual ensaio apresentou maior eficiência de remoção, as médias aritméticas, bem como os desvios padrão e as medianas das porcentagens de remoção dos três primeiros ensaios foram calculadas e então, construiu-se o gráfico box splot, exibido na Figura 19.

**Figura 19-** Box splot da porcentagem de remoção dos carvões nos ensaios com água destilada



Legenda: 1 corresponde ao CAG mineral e 2 corresponde ao CAG vegetal

Fonte: o próprio autor

De acordo com a Figura 20, a melhor eficiência de remoção deu-se para o Ensaio 2, na remoção de diclofenaco, em que a porcentagem apresentou intervalos de 77 a 87,95% de remoção, sendo o carvão mineral o mais eficaz.

Em segundo lugar, o Ensaio 1, realizado com sulfametoxazol obteve intervalo de remoção entre 70 e 75,58%, neste caso, o carvão vegetal foi o mais eficaz.

Por fim, os ensaios realizados com  $17\beta$ -estradiol demonstraram eficiência de remoção inferior em comparação aos demais ensaios, obtendo faixas de remoção variando de 64 a 73,94%, sendo o carvão mineral, mais uma vez, o mais eficaz.

O conhecimento das características dos microcontaminantes (apresentadas no item 3.3 deste trabalho) é proeminente para este estudo e pode fornecer informações acerca da adsorção em carvão ativado.

De acordo com Snoeyink e Summers (1999), a solubilidade de um adsorvato está relacionada com a tendência da adsorção de uma molécula, de acordo com a sua afinidade com a água ou com o adsorvente. A adsorção com CAG a partir da água geralmente aumenta quando a solubilidade do adsorvato diminui em meio aquoso. Dentre os três microcontaminantes estudados, o diclofenaco e o estradiol são compostos hidrofóbicos ( $\text{Log } K_{ow} > 1$ ) e o sulfametoxazol é um composto hidrofílico ( $\text{Log } K_{ow} < 1$ ).

O melhor desempenho na adsorção de diclofenaco pode ser explicado pela sua natureza hidrofóbica, bem como pelas condições favoráveis à interação eletrostática. Sabendo-se que os carvões apresentaram cargas positivas em sua superfície, já que o pH de trabalho (6,57) ficou abaixo dos valores de PCZ (10,5 e 9), infere-se a possibilidade de interação eletrostática com o diclofenaco, que apresentou-se na forma dissociada, a partir de um pKa igual a 4,5, logo, abaixo do pH de trabalho.

O sulfametoxazol possui natureza hidrofílica ( $\text{Log } K_{ow} < 1$ ) com dois grupos amina ionizáveis. Como resultado, em uma solução aquosa, SMX pode estar presente nas formas neutra ou negativa. Observou-se, a partir dos ensaios, que houve remoção expressiva do microcontaminante, podendo ser explicada por interação eletrostática, já que o composto apresentou-se carregado negativamente, à medida que o pH da solução (6,35) ficou acima do seu segundo valor de pKa (5,7). Neste aspecto, Chiu *et al.* (2012) observaram que compostos hidrofílicos apresentam menor afinidade com CAG, diminuindo sua eficiência de adsorção. Entretanto, essa condição pode ser suprimida, caso haja interações de outra natureza, como interações eletrostáticas, por exemplo.



O  $17\beta$ -estradiol possui natureza hidrofóbica ( $\text{Log } K_{ow} > 1$ ), favorecendo o mecanismo de adsorção pelo carvão ativado granular. Por outro lado, seu valor de  $pK_a$  (10,2) sendo acima do pH de trabalho (5,91) não permite interação eletrostática entre as superfícies dos carvões – carregadas positivamente, já que o composto apresentou-se também carregado positivamente. Por isso, infere-se a possibilidade de interações entre adsorvente e adsorvedor de outra natureza, por ser um composto hidrofóbico, já que, ainda que inferior aos demais ensaios, observou-se expressiva eficiência de remoção de E2.

Além das interações favoráveis entre os microcontaminantes e o carvão ativado, considera-se a diferença entre a eficiência de remoção observada entre os dois CAGs. De acordo com a análise dos resultados, obteve-se o melhor desempenho do carvão tipo mineral sobre o vegetal. Isto pode estar relacionado ao fato do CAG mineral apresentar maior área superficial e maior volume total de poros em relação ao CAG vegetal (apresentado no item 5.1 deste trabalho), o que resulta em mais espaços livres na superfície do carvão, permitindo a acomodação das moléculas de adsorvatos.

Choi *et al.* (2005) estudaram a remoção de DEs por carvão ativado e também verificaram que o volume dos poros, bem como as interações eletrostáticas decorrentes das cargas na superfície e o pH são importantes para o mecanismo de adsorção.

Cummings e Summers (1994) destacaram que há interferência na remoção dos compostos através da comparação entre o diâmetro da partícula de CAG. A difusividade entre as partículas de CAG e as moléculas de adsorvato diminui conforme diminui o tamanho da partícula de CAG, confirmando a afirmativa de Crittenden *et al.* (1991).

Machetto e Filho (2005) obtiveram resultados superiores com carvão vegetal sobre carvão mineral na remoção de substâncias causadoras de sabor e odor em ETAs. Ao passo que Jaguaribe *et al.* (2005) avaliaram a performance de carvões mineral e vegetal na remoção de cloro residual e demonstraram a fraca eficiência de adsorção do carvão provindo de casca de coco em relação ao mineral. Albuquerque Júnior (2006) avaliou a caracterização e ativação de carvões ativados de origem mineral e vegetal e concluiu que carvões de origem mineral possuem estrutura porosa mais favorável à adsorção de microcistinas em relação ao carvão vegetal.

#### **5.4 Caracterização das águas naturais de estudo**

As águas naturais utilizadas neste trabalho foram caracterizadas em parâmetros específicos e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 15.

**Tabela 15-** Resultados das análises físico-químicas das amostras de águas naturais deste estudo (n=6)

<b>Parâmetro</b>	<b>AN10</b>	<b>AN200</b>
Turbidez	12,1 ± 1,27	230,66 ± 22,74
Cor aparente	41,16 ± 4,04	1031,33 ± 14,57
Cor verdadeira	35,53 ± 1,5	558 ± 38,51
Condutividade	157,23 ± 1,41	164,9 ± 0,36
Temperatura	20 ± 0,45	20,8 ± 0,1
pH	7,21 ± 0,02	6,08 ± 0,18
Alcalinidade	13,2 ± 2,7	21,4 ± 0,56

AN10= Água natural de baixa turbidez

AN200= Água natural de elevada turbidez

Fonte: o próprio autor

De acordo com a Tabela 15, nota-se que AN200 apresentou valores elevados em todos os parâmetros avaliados, exceto para pH, em que AN200 demonstrou-se mais ácida do que AN10.

## 5.5 Resultados dos ensaios de clarificação e adsorção em águas naturais

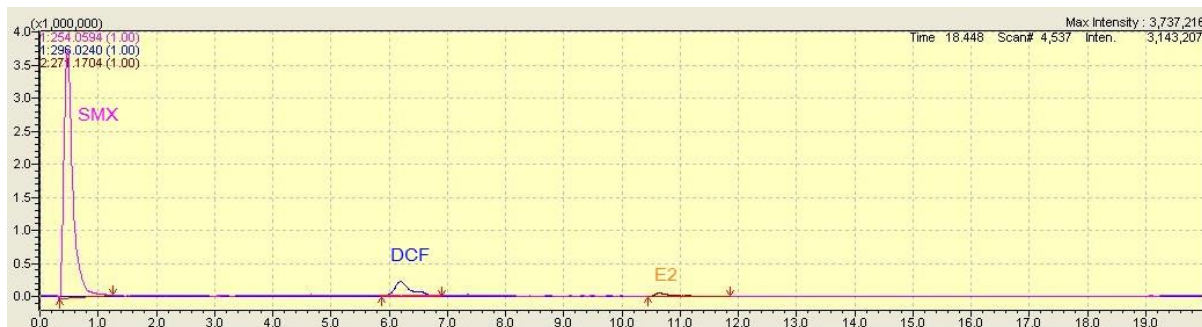
- **Ensaio 4: AN10 + SMX/DCF/E2**

O Ensaio 4 iniciou-se com o tratamento por clarificação da água natural de baixa turbidez (~10 uT) previamente fortificada com a solução de microcontaminantes, seguido do pós tratamento por colunas.

Após o tratamento de clarificação, seguindo as condições pré definidas no item 4.7.3, observou-se que o pH de coagulação foi igual a 6,6, uma vez que o pH ótimo de coagulação definido para essas condições de ensaio foi 7,1.

A Figura 20 exhibe os picos cromatográficos dos três microcontaminantes através do cromatograma de uma amostra de solução afluyente aos CAGs.

**Figura 20-** Cromatograma da amostra de solução afluyente às colunas, contendo os picos dos três microcontaminantes



Fonte: o próprio autor

Os resultados apresentados na Tabela 16 foram calculados a partir das médias aritméticas das concentrações efluentes ao tratamento de clarificação e ao pós tratamento por CAG.

**Tabela 16-** Valores de turbidez e microcontaminantes após tratamento de clarificação e após tratamento em coluna com AN10

Parâmetros	Pré	Pós	Pós coluna	
	clarificação	clarificação	CAG mineral	CAG vegetal
Turbidez (uT)	16,40	3,60	1,20	1,20
SMX (mg/L)	1,00	0,34	0	0,18
DCF (mg/L)	1,00	0,39	0	0,14
E2 (mg/L)	1,00	0,06	0	0,006

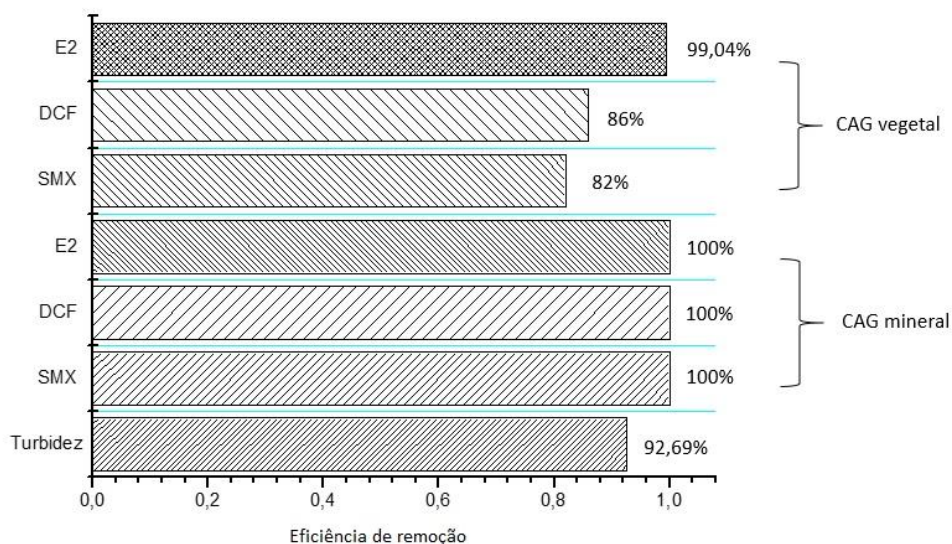
Fonte: o próprio autor

Os resultados apontam que houve remoção de 78,05% da turbidez inicial através do tratamento de clarificação e 66,67% sobre a turbidez remanescente através do tratamento por colunas de carvão. O tratamento de clarificação apresentou-se eficiente para a remoção da turbidez, já que a Portaria MS 2914/2011 estabelece que o valor de turbidez para águas de abastecimento deve ser < 5 uT.

Em relação à remoção dos microcontaminantes, observou-se que após a clarificação, houve remoção de 66% de sulfametoxazol, 61% de diclofenaco e 94% de 17 $\beta$ -estradiol e que após o tratamento por CAG, a remoção se deu por completo dos três microcontaminantes no CAG mineral. Já o CAG vegetal apresentou eficiência de remoção inferior, sendo 47% para SMX, 64,1% para DCF e 90% para E2.

Desta forma, os resultados obtidos a partir do sistema total 1, composto por tratamento de clarificação de AN10 seguido de CAG, tanto mineral quanto vegetal, pode ser ilustrado pela Figura 21.

**Figura 21-** Eficiências de remoção do sistema total 1 (clarificação de AN10 + CAG)



Fonte: o próprio autor

A curva de ruptura não foi obtida para os ensaios com AN devido ao fato das concentrações afluentes às colunas serem inferiores aos ensaios com AD, já que houve remoção dos microcontaminantes pelo tratamento de clarificação. Desta forma, o tempo de ruptura não foi alcançado, pois os carvões não iniciaram seu processo de saturação.

As eficiências de remoção de microcontaminantes por clarificação foram expressivas, sendo acima de 60% nos três compostos, não corroborando aos resultados de Westerhoff *et al.* (2005) que observaram valores de eficiência de remoção inferiores a 25% para alguns fármacos como o diclofenaco e valores em torno de 30% para alguns desreguladores endócrinos como 17 $\beta$ -estradiol. Isto pode ser explicado, possivelmente, em função da concentração elevada dos microcontaminantes (1 mg.L<sup>-1</sup>), permitindo maior probabilidade de haver colisões efetivas entre as partículas, portanto, maior velocidade de reação e neste caso, maior capacidade de adsorção.

- **Ensaio 5: AN200 + SMX/DCF/E2**

O Ensaio 5 iniciou-se a partir da clarificação da água natural de elevada turbidez (~200) já fortificada com a solução dos microcontaminantes. Em seguida, foi efetuado o pós tratamento em colunas de CAG, da mesma forma como foi procedido no Ensaio 4.

Após o tratamento de clarificação, cometeu-se um erro experimental, em que o pH de coagulação igual a 4,86 não foi corrigido corretamente com o alcalinizante, ao passo que o pH ótimo definido para essas condições de ensaio seria 7,3. Este erro impossibilitou a remoção completa da turbidez, que seria esperada a partir da execução adequada do procedimento de coagulação. Sendo assim, optou-se por considerar o erro e trabalhar com a amostra de água apresentando turbidez remanescente (~20 uT) a fim de permitir a comparação entre a influência da matéria orgânica na remoção dos microcontaminantes pelas colunas de CAG, já que o ensaio anterior de clarificação removeu aproximadamente toda a turbidez da amostra.

Os resultados apresentados na Tabela 17 foram calculados a partir das médias aritméticas das concentrações efluentes ao tratamento de clarificação e ao pós tratamento por CAG.

**Tabela 17-** Remoção de turbidez e microcontaminantes após tratamento de clarificação e após tratamento em coluna com AN200

Parâmetros	Pré	Pós	Pós coluna	
	clarificação	clarificação	CAG mineral	CAG vegetal
Turbidez (uT)	234,60	20,40	14,60	14,60
SMX (mg/L)	1,00	0,52	0,14	0,37
DCF (mg/L)	1,00	0,23	0,02	0,17
E2 (mg/L)	1,00	0,05	0,005	0,039

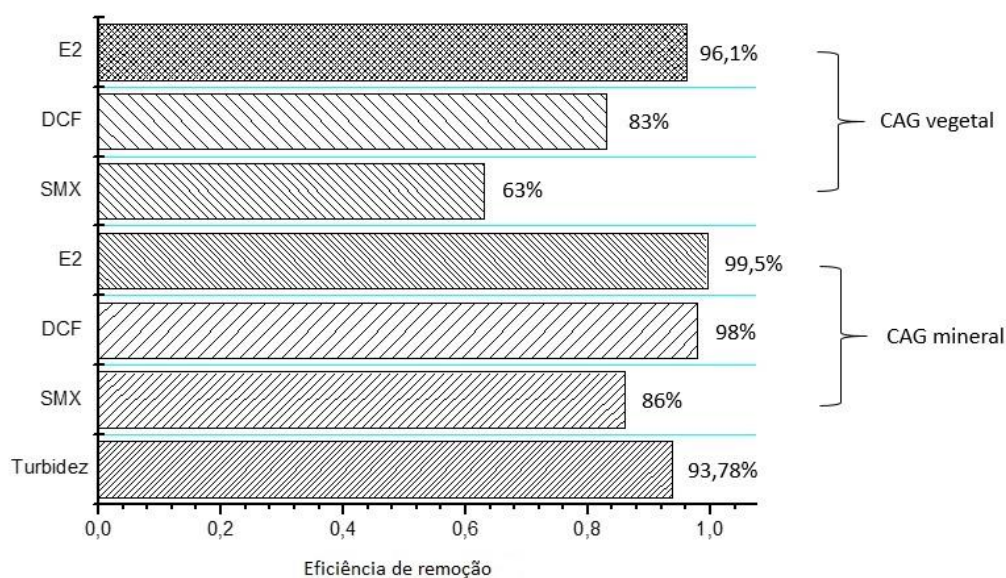
Fonte: o próprio autor

Através da Tabela 17, podemos analisar que o tratamento por clarificação removeu 91,31% da turbidez da amostra AN200, ao passo que foi obtido 28,44% de remoção de turbidez remanescente no pós tratamento por colunas.

A remoção de microcontaminantes ocorreu em 48% de sulfametoxazol, 77% de diclofenaco e 95% de 17 $\beta$ -estradiol. Em seguida, obteve-se 73,08%, 91,31% e 90% de remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 $\beta$ -estradiol, respectivamente, por CAG mineral. Já o CAG vegetal apresentou eficiência de remoção de 26,09% de sulfametoxazol, 28,85% de diclofenaco e 22% de 17 $\beta$ -estradiol.

Através da Figura 22, podemos analisar qual foi a eficiência de remoção do sistema total 2, composto por tratamento de clarificação de AN200 seguido de CAG.

**Figura 22-** Eficiências de remoção do sistema total 2 (clarificação de AN200 + CAG)



Fonte: o próprio autor

A partir da avaliação dos resultados obtidos pelos Ensaio 4 e 5, bem como dos dois sistemas totais, destaca-se, mais uma vez, o desempenho superior do CAG mineral na remoção dos microcontaminantes. Destaca-se, ainda, que houve maior eficiência de remoção dos microcontaminantes em água natural de baixa turbidez, tanto pela clarificação, quanto pelas colunas. As diferenças significativas entre os ensaios com AN10 e AN200 foram comprovadas para um nível de confiança de 95%.

Além disso, observou-se remoção expressiva do 17 $\beta$ -estradiol nos ensaios com AN. Este evento não corrobora aos resultados obtidos a partir dos ensaios com AD. Por isso, a maior eficiência de remoção do microcontaminante, neste caso, pode estar relacionada à influência da matéria orgânica na adsorção do composto. Infere-se a possibilidade de afinidade entre a molécula de 17 $\beta$ -estradiol com alguma molécula presente na matéria orgânica natural dissolvida e essa afinidade pode ter desencadeado a varredura do composto na etapa de coagulação.

Para melhor compreensão do efeito da qualidade da água, é importante relatar que a água natural utilizada neste estudo possuía uma fração de matéria orgânica natural que estava presente na água bruta e que não foi removida totalmente após o processo de

clarificação, especialmente no Ensaio 5. A matéria orgânica natural contida na água bruta, constituída por moléculas que abrangem uma larga faixa de distribuição de tamanhos (MATSUI *et al.*, 2002) exerce um efeito negativo na adsorção de microcontaminantes. Segundo Ebie *et al.* (2001) Li (2003) *et al.* e Jarvie *et al.* (2005), esses efeitos ocorrem pelos seguintes mecanismos: competição direta pelos sítios do carvão (exercida pelas moléculas menores) e bloqueio dos poros do carvão (exercido pelas moléculas maiores).

Desta forma, as moléculas de matéria orgânica natural, devido ao pequeno tamanho, podem acessar os microporos de CAG, facilitando um possível efeito de competição, diminuindo a capacidade de adsorção do carvão. Isso explica a menor eficiência de adsorção atribuída à amostra de água que possuía maior quantidade de matéria orgânica natural (AN200), que permitiu competir ou bloquear a acessibilidade aos microporos de CAG.

## 6 CONCLUSÕES

- Os carvões estudados foram caracterizados predominantemente em microporosos secundários e a análise da espectrometria no infravermelho permitiu reconhecer grupos funcionais de caráter básico na superfície dos carvões, explanando os valores de PCZ 9 e 10,5 e favorecendo a interação com os compostos ácidos em estudo;
- As capacidades de adsorção obtidas para os ensaios com água destilada foram: 20,47 mg/g e 20,43 mg/g de SMX; 24,23 mg/g e 23,60 mg/g de DCF e 14,68 mg/g e 10,92 mg/g em carvão mineral e vegetal, respectivamente;
- A remoção de diclofenaco obteve maior eficiência de remoção, independentemente do tipo de água estudada. Isto se deve, possivelmente devido a interações de natureza eletrostática e pelo composto ser pouco solúvel em água, facilitando o mecanismo de adsorção; ao passo que o sulfametoxazol pode ter desencadeado interações somente eletrostáticas e o 17 $\beta$ -estradiol pode ter apresentado interações por ser um composto hidrofóbico;

- O tratamento por clarificação removeu porcentagens expressivas de microcontaminantes, sendo melhor avaliado na amostra de água natural de baixa turbidez;
- O sistema total, composto pelo tratamento por clarificação seguido de CAG apresentou melhor eficiência de remoção de microcontaminantes em água natural de baixa turbidez, sendo observada a influência da matéria orgânica natural em água natural de elevada turbidez, possivelmente pela competição entre a matéria orgânica natural e os microcontaminantes pelos sítios microporosos do carvão ativado;
- O CAG mineral obteve o melhor desempenho em todos os ensaios, possivelmente por apresentar melhor estrutura porosa, sendo considerado o melhor adsorvente neste estudo.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Em função dos resultados obtidos neste estudo, recomenda-se:

- Utilizar concentrações afluentes na ordem de  $\mu\text{g}$  e  $\text{ng}$  dos microcontaminantes encontrados no ambiente a fim de se aproximar o estudo a um cenário real;
- Realizar isotermas de adsorção com o desígnio de prever o tempo de exaustão do leito;
- Utilizar os dados obtidos em HPLC-MS para analisar a remoção de matéria orgânica e verificar possível formação de subprodutos;
- Aplicar os dados obtidos neste estudo em escala piloto ou real.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS – ABNT. *EB 2133. Especificação do carvão ativado pulverizado*. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS – ABNT. NBR 12216. Projeto de estação de tratamento de águas para abastecimento público. Rio de Janeiro, 1992.
- ALBUQUERQUE JÚNIOR, E. C. *Produção e caracterização de carvão ativado para remoção de microcistinas*. 2006. Dissertação (Mestrado) Mestrado em Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- AL-ODAINI, N. A.; ZAKARIA, M. P.; YAZIZ, M. I.; SURIF, S. & MAHFOUDH ABDULGHANI. The occurrence of human pharmaceuticals in wastewater effluents and surface water of Langat River and its tributaries. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Malaysia , v. 93, n. 3 , p. 245-264, 2013.
- AKTAS, O; ÇEÇEN, F. Bioregeneration of activated carbon: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. London, v. 59. p. 257-272, 2007.
- ARAGON, J. C. N. *Drinking water quality in Northern Mexico and arsenic treatment with iron impregnated GAC*. 2005. Thesis (Master of Science) – Arizona State University, EUA, 2005.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. F. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Saniária Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.
- AMERICAN STANDARD TESTING MATERIALS – ASTM. *D 3922-89* standard practice for estimating the operating performance of granular activated carbon for removal of soluble pollutants from water. Washington: ASTM International, 1989.
- AMERICAN STANDARD TESTING MATERIALS – ASTM. *D 6586-03*. standard practice for the prediction of contaminant adsorption on gac in aqueous system using rapid small-scale column tests. Washington: ASTM International, 2003.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA. *Standard: granular activated carbon*, ANSI/AWWA B604-05. Denver: American Water Works Association Research Foundation, 2006.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA. AWWA. *Water treatment plant design*. 4. ed. New York: McGraw-HILL, 2005. 972 p.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated carbon adsorption*. New York: Taylor & Francis, 2005. 497 p.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICAS - IBGE. *Pesquisa nacional de saneamento básico*, 2008. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 dez. 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. *Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano*. Portaria 2914. Brasília, 2011.

CHIU, C.; WESTERHOFF, P.; GHOSH, A. GAC removal of organic nitrogen and other DBP precursors. *Journal AWWA*, Washington, v. 104, n. 7, p. 41-42, 2012.

CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W.; KIM, S. H. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonilfenol e bisphenol A. *Chemosphere*, Kidlington, v. 58, p. 1535-1545.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Ed. Unicamp, 2006.

CRITTENDEN, J. C.; BERRIGAN, J. K.; HAND, D. W. Design of rapid small scale adsorption tests for a constant diffusivity. *Journal WPCF*, Alexandria, v. 58, n. 4, p. 312, 1986.

CRITTENDEN, J. C.; ASCE, M.; BERRIGAN, J. K.; HAND, D. W.; ASCE, A. M.; LYKINS, B. Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities. *Journal of Environmental Engineering*, Reston, v. 113, n. 2, p. 486-498, 1987.

CRITTENDEN, J. C.; REDDY, P.S.; ARORA H.; TRYNOSKI, J.; HAND, D.W.; PERRAM, D.L.; SUMMERS, R.S. Predicting GAC performance with Rapid Small-Scale Column Tests. *Journal AWWA*, Alexandria, v. 83, n.1, p. 77, 1991.

CUMMING, L.; SUMMERS, R. S. Using RSSCTs to Predict Field-Scale GAC Control of DBP Formation. *Journal AWWA*, Alexandria, v. 86, n. 6, p. 88, 1994.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Paulo: Editora Rima, 2005. V. 2.

EBIE, K.; AZUMA, Y.; YUASA, A.; HAGISHITA, T. Pore distribution effect of activated carbon in absorbing organic micropollutants from natural water. *Water Research*, London, v. 35, n.1, p. 167-179, 2001.

GARRISON A.W.; POPE J. D.; ALLEN F. R. *Analysis of organic compounds in domestic wastewater*. In: KEITH, C.H. (Ed.). *Identification and analysis of organic pollutants in water*. Michigan: Ann Arbor Science, 1976. p. 517-566, 1976.

GUERRA, A. B. *Avaliação em escala de bancada do emprego de carvão ativado granular na remoção de microcistina-LR na potabilização de águas eutrofizadas do semiárido nordestino*. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2012.

HALLING-SØRENSEN B.; NIELSEN S. N.; LANZKY P. F.; INGERSLEV F.; LÜTZHÖFT, H. C. H.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: a review. *Chemosphere*, Kidlington, v. 36, n. 2, p. 357-394, 1998.

HEBERER T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, Amsterdam, v. 131, p. 5-17, 2002.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAÚJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babaçu and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 41-47, 2005.

JARVIE, M. E.; HAND, D. W.; BHUVENDRALINGAM, S.; CRITTENDEN, J. C.; HOKASON, D. R. Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. *Water Research*, London, v. 39, p. 2407-2421, 2005.

JØRGENSEN, S. E.; LÜTZHOFT, H. C.; SØRENSEN, B. H. Development of a model for environmental risk assessment of growth promoters. *Ecological Modelling*, Kidlington, v. 107, p. 63-72, 1998.

JØRGENSEN S.E., HALLING-SØRENSEN B. Editorial: drugs in the environment. *Chemosphere*, Kidlington, v. 40, p. 691-699, 2000.

JULIANO, V. B. *Remoção dos compostos 2-metilisoborneol e geosmina da água de abastecimento por carvão ativado granular e ação microbiana*. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

KAWAMURA, S. *Integrated design and operation of water treatment facilities*. 2. ed. New York: John Wiley, 2000. 691 p.

KÜMMERER, K. *Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources: a review*. *Chemosphere*, Kidlington, v. 45, n. 6-7, p. 957-969, 2001.

LE CLOIREE, P.; FAUR, C. Adsorption of organic compounds onto activated carbon – applications in water and air treatments. \_\_\_\_\_. *Activated carbon surfaces in environmental remediation* New York: Elsevier, 1999. 527 p.

LIBÂNIO, M. *Fundamentos de qualidade e tratamento da água*. Campinas: Átomo. 2010.

LIMA, D. R. S. *Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A. Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, Berlin, v. 75, n. 5, p. 5811-5816, 2003.

LI, Q.; SNOEYINK, V. L.; MARIÑAS, B. J.; CAMPOS, C. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: the roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Research*, London, n. 37, p. 4863-4872, 2003.

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

MASSCHELEIN, W. J. "Adsorption". In: DEKKER, M. (Ed.). *Unit processes in drinking water treatment*. New York: [s.n.], 1992. p. 321-363.

MATSUI, Y.; KNAPPE, D. R. U.; IWAKI, K.; OHIRA, H. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. *Environmental Science Technology*, Easton, n. 36, p. 3432-3438, 2002.

MILLS L.J., CHICHESTER C. Review of evidence: Are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations? *Science Total Environmental*, Washington, v. 343, p.1-34, 2005.

MOREIRA, D. S., AQUINO, S. F., AFONSO, R. J. C. F., SANTOS, E. P. P. C., PÁDUA, V. L. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. *Environmental Technology*, London, v. 30, n. 10, p. 1041-1049, 2009.

MWH. *Water treatment: principles and design*. New York: John Wiley and Sons, 2005. 1968 p.

NEWCOMBE, G. Removal of natural organic material and algal metabolites using activated carbon. In: NEWCOMBE, G; DIXON, D. (Ed.). *Interface science in drinking water treatment: theory and Applications*. New York: Elsevier, 2006. p.133-177.

OLIVEIRA, P. S. A. *Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada*. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade do Porto, Portugal, 2009.

ONESIOS, K. M.; Yu, J. T.; BOUWER, E. J. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. *Biodegradation*, Dordrecht, v. 20, p. 441-466, 2009.

RAIMUNDO, C. C. M. *Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*. Campinas: Ed. Unicamp, 2007.

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M. The Fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy Pharmacology*, London, v. 37, n. 1, p. 1-12, 1985.

RODRIGUES, K. L. T. *Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação simultânea de microcontaminantes emergentes em águas superficiais por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas*. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

ROGERS I.H., BIRTWELL I.K., KRZYNYSKI G.M. Organic extractables in municipal wastewater of Vancouver, British Columbia. *Water Quality Research Journal of Canada*, Canada, v. 21, p. 187-204, 1986.

ROZÁRIO, A. *Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão ativado granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental)*. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

SAKA, C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Amsterdam, v. 95, p. 21-24, 2012.

SANDERSON, H.; BRAIN, R. A.; JOHNSON, D. J.; WILSON, C. J.; SOLOMON, K. R. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceutical classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular and sex hormones. *Toxicology*, Shannon, v. 203, n. 1/3, p. 27-40, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

SMITH, K. M. *Characterization of activated carbon for taste and odor control*. 2011. Thesis (Master of Applied Science in Civil Engineering) – University of Toronto, Canada, 2011.

SNOEYINK, V. SUMMERS, R. S. Adsorption of organic compounds. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. New York: Graw Hill, 1990. p. 13.1-13.76, 1990.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater-related contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 329, p. 99-113, 2004.

STUMPF M.; TERNES T. A.; WILKEN R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science Total Environmental*, Washington, v. 225, p. 135-141, 1999.

TAMBOSI, J. L. *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, Amsterdam, v. 32, n. 3, p. 3245-3260, 1998.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment*, Washington, v. 225, n. 1/2, p. 81-90, 1999.

TOLEDO, B. I.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA, J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, Dordrecht, v. 39, p. 6245, 2005.

TOXNET. *Toxicology data network*. United States National Library of Medicine. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov>>. Acesso em: 23 set. 2013.

VALENCIA, J.A. *Teoría, diseño y control de los procesos de clarificación del agua*. Lima: CEPIS, 1973.

VAZOLLER, H. *Estudo da adsorção do pesticida atrazina de diferentes qualidades de águas utilizando como adsorvente o carvão ativado*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

VELICU, M.; SURI, R. Presence of steroid hormones and antibiotics in surface water of agricultural, suburban and mixed-use areas. *Environmental Monitoring and Assessment*, Dordrecht, v. 154, n. 1-4, p. 349-59, 2009.

WESTERHOFF, P. ; YOON, Y. ; SNYDER, S. A.; WERT, E. Fate of Endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science Technology*, Dordrecht, v. 39, p. 6649-6663. 2005.

APÊNDICE 1 – Cálculos de dimensionamento das colunas de CAG (mineral e vegetal)

a) Tempo de contato em vazios

$$\frac{TC_{pe}}{TC_{ge}} = \frac{d_{pe}^{2-x}}{d_{ge}} \quad \frac{TC_{pe}}{5 \text{ min}} = \frac{0,214 \text{ mm}}{1,485 \text{ mm}} \quad TC_{pe} = 0,720 \text{ min}$$

b) Taxa de aplicação superficial

$$V_{pe} = V_{ge} \frac{d_{ge}}{d_{pe}} \cdot \frac{R_{epe}}{R_{ege}} \quad V_{pe} = 5 \cdot \frac{0,214}{1,485} \cdot \frac{0,55}{3,61} = 5 \text{ m.h}^{-1}$$

c) Altura do leito

$$L_{pe} = V_{pe} \cdot TC_{pe} \quad L_{pe} = 5 \cdot 0,720 \text{ min} \quad L_{pe} = 3,6 \text{ cm}$$

d) Vazão

$$Q_{pe} = V_{pe} \cdot A_{pe} \quad Q_{pe} = 5 \cdot 1,3 \text{ cm}^2 \quad Q_{pe} = 6,5 \text{ ml.min}^{-1}$$