



UNESP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais

**“AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FARMACOLÓGICOS EM FILTRO
ECOLÓGICO SEGUIDO POR FILTRO DE CARVÃO GRANULAR BIOLOGICAMENTE
ATIVADO”**

CAROLINE MOÇO ERBA

Ilha Solteira – SP

Julho - 2011



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais

**“AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COMPOSTOS FARMACOLÓGICOS EM FILTRO
ECOLÓGICO SEGUIDO POR FILTRO DE CARVÃO GRANULAR BIOLOGICAMENTE
ATIVADO”**

CAROLINE MOÇO ERBA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil – Ênfase na área de Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís de Carvalho

Ilha Solteira – SP

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

- E65a Erba, Caroline Moço.
Avaliação da remoção de compostos farmacológicos em filtro ecológico seguido por Filtro de carvão granular biologicamente ativado / Caroline Moço Erba. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2011.
131 f. : il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, 2011
- Orientador: Sérgio Luís de Carvalho
Inclui bibliografia
1. Água - Purificação. 2. Sistema de purificação ecológico. 3. Carbono ativado. 4. Filtro de carvão granular biologicamente ativado. 5. Fármacos. 6. Alga. 7. Cianobactéria.



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Avaliação da Remoção de Compostos Farmacológicos em Filtro Ecológico Seguido por Filtro de Carvão Granular Biologicamente Ativado

AUTORA: CAROLINE MOÇO ERBA

ORIENTADOR: Prof. Dr. SERGIO LUIS DE CARVALHO

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. SERGIO LUIS DE CARVALHO
Departamento de Biologia e Zootecnia / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. EDSON PEREIRA TANGERINO
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. BEATRIZ SUSANA OVRUSKI DE CEBALLOS
Departamento de Biologia / Universidade Federal Da Paraíba - João Pessoa/PB

Data da realização: 08 de julho de 2011.

Aos meus pais, Edson e
Zulema pela dedicação e
apoio em todos os
momentos.

AGRADECIMENTOS

Este período foi de grande aprendizado e amadurecimento pra mim. De escolhas difíceis, de muita dedicação e força de vontade. Gostaria de compartilhar este título com diversas pessoas que foram essenciais para a realização deste trabalho.

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu forças, sempre estive no controle de tudo e me capacitou em todos os momentos em que eu pensava não ser capaz. Agradeço a Ele também por ter colocado na minha vida pessoas especiais, ajudadores, verdadeiros anjos, que me socorreram em cada momento de dificuldade, os quais citarei a seguir.

Aos meus pais, pelo apoio e compreensão em todos os momentos, paciência, amizade e dedicação. Por terem me incentivado em todos os momentos, apesar das forças contrárias. Por terem me passado valores e princípios preciosos, pelas orações e por terem despertado em mim o gosto pelo estudo. E também a toda minha família.

Ao professor Edson Tangerino, pela idéia de trabalho, dedicação, amizade, orientação e ajuda até na montagem do experimento. Por sempre me receber com alegria e respostas para todas as minhas dúvidas. Edson sem você este trabalho não teria o mesmo sucesso.

Ao professor Sérgio, pela orientação oficial, conselhos e por ajudar em tudo que pode.

Ao Willian, pelas ajudas com os fármacos, por estar sempre disponível, pelas risadas compartilhadas, amizade e motivação. Sem seu auxílio, com certeza não seria possível a realização deste trabalho.

Agradeço muito também ao técnico de laboratório Cavassano, que sempre me socorreu com os filtros, da confecção à manutenção e operação, pela amizade também que é muito preciosa. O Adans e o André que também me auxiliaram na parte de montagem do filtro ecológico.

Ao professor Alessandro Minillo, pela recepção no programa de pós e idéias de trabalho.

A todos os professores do programa, pelas aulas ministradas, ensinamentos e correções que foram essenciais para o amadurecimento científico. Também ao pessoal da seção de pós, a Onilda, Márcia, Rafael, que sempre me atenderam muito bem.

Professora Andrea Tucci, muito obrigada por me receber no Instituto de Botânica, me auxiliar na identificação das algas e cianobactérias, pelo carinho que sempre teve comigo, me auxiliando não só na identificação, mas com correções de resumo, painel, dissertação, muito obrigada mesmo.

Ao pessoal do IBt, em especial a Camila, ao Kleber, pela recepção, amizade e auxílios, a Ivânia pelas noites identificando os *Staurodesmus* sp. e a Simone pela ajuda com as diatomáceas.

Aos amigos que são vários, uns mais antigos, outros mais recentes, mas todos com certeza foram essenciais neste processo, cada um da sua forma.

Ana Elisa muito obrigada pelo período que moramos juntas, em que compartilhamos muitas coisas, por estar presente em todos os momentos sempre com uma palavra amiga, e por esta amizade se fortalecer a cada dia.

A amiga que mesmo longe, esteve muito perto e presente Marília, velha e boa amizade de sempre.

Gracely, Amanda, Carol, Camila, Yemal, Diego, Fernando, Paloma, Josi, Rossi, Gustavo, Rivea, Carol Sakamoto, Michel Viana pessoal que eu sempre pude contar e me ajudaram muito também.

Alberto, muito obrigada pelo auxílio nas análises, pela amizade, você sempre foi muito dedicado, ajudando como podia e permanece com uma amizade muito valiosa pra mim também.

Ao Dr. Otávio Volpato, pelas orações, amizade, conselho e ajudas com a dissertação.

A todos os amigos (atuais moradores e ex-moradores) do Condomínio São Paulo, onde morei dois anos, as amizades ali formadas que com certeza levarei pra sempre, pelo carinho, festinhas, ajudas, e muitas outras coisas compartilhadas.

Aos membros da minha banca de qualificação, que forneceram dicas preciosas.

Agradeço também ao programa de pós, ao antigo coordenador Jeferson e ao atual, Lollo. Pelas oportunidades concedidas de ir a eventos, etc.

Por final, a CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

O aumento na contaminação dos mananciais destinados ao abastecimento público por fármacos e sua freqüente ocorrência no ambiente aquático e na água potável tem levantado a questão sobre o seu impacto no ambiente e na saúde pública. Estes compostos constituem uma classe de micropoluentes ambientais de elevada persistência na água e de difícil remoção em sistemas convencionais de tratamento de água. Possuem alto potencial para bioacumulação e baixa biodegradabilidade, podendo ter efeitos adversos. O uso de filtro lento de areia com ação ecológica, melhor denominado como “Sistema de Purificação Ecológica”, representa uma promissora tecnologia de tratamento, em razão desta não necessitar da aplicação de produtos químicos, bem como sua constatada capacidade em remoção de diversos compostos. Através deste processo pode-se oferecer água de baixo custo, insípida, inodora, incolor e segura. Dentro do tanque de filtração ecológica estabelece-se entre os seres vivos, a relação de cadeia alimentar. O uso de filtros de carvão biologicamente ativado para remoção de fármacos vem sendo estudado, e mostrando grande eficiência. Nessa pesquisa foram aplicados quatro compostos farmacológicos diferentes (Diclofenaco, Naproxeno, Ibuprofeno e Paracetamol), e houve remoção de todos eles, tanto no FEco como no FCB durante as etapas 1, 2 e 3. Outros parâmetros analisados, como turbidez, coliformes totais e termotolerantes, também foram removidos. Foi identificada grande variedade de algas e cianobactérias no Filtro Ecológico, e os resultados obtidos permitem supor que tiveram importantíssima ação nesse filtro, sendo um dos compartimentos biológicos mais importantes, representando a base de toda a cadeia trófica deste sistema. As porcentagens de remoção dos fármacos foram: diclofenaco: 97,43%, ibuprofeno: 85,03%, naproxeno: 94,11% e paracetamol: 84,07%.

Palavras-chave: Sistema de purificação ecológica. Filtro de carvão granular biologicamente ativado. Fármacos. Algas e cianobactérias.

ABSTRACT

The increase in the contamination of water sources for public supply by drugs and the frequent occurrence in the aquatic environment and drinking water has raised the question of its impact on the environment and public health. These compounds are a class of highly persistent environmental micropollutants in water and difficult to remove in conventional water treatment. Have high potential for bioaccumulation and low biodegradability, which can have adverse effects. The use of slow sand filter with eco-action, better known as "Ecological Purification System", represents a promising treatment technology, because this does not require the application of chemicals, as well as its observed ability to remove various compounds. Through this process we can offer low-cost water, tasteless, odorless, colorless and safe. Within the ecological filtration tank is between living beings, the relationship of the food chain. The use of biologically activated carbon filters for removal of drugs has been studied, and showing great efficiency. In this research were applied four different pharmacological compounds (Diclofenac, Naproxen, Ibuprofen and Paracetamol) and there was removal of all of them, both as in FEco FCB during steps 1, 2 and 3. Other parameters, turbidity, total and thermotolerant coliforms were also removed. Was identified wide variety of algae and cyanobacteria in ecological filter, and the results obtained allow to suppose that they had important work in this filter, one of the most important biological compartments, representing the basis of the whole food chain of this system. The percentages of removal of drugs were: diclofenac: 97.43%, ibuprofen: 85.03%, naproxen, acetaminophen and 94.11%, 84.07%.

Key words: Ecological purification system. Filter biologically active granular activated carbon. Pharmaceuticals. Algae and cyanobacteria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura química do Diclofenaco.....	25
Figura 2:	Estrutura química do Ibuprofeno.....	26
Figura 3:	Estrutura química do Naproxeno.....	27
Figura 4:	Estrutura química do Paracetamol.....	28
Figura 5:	Esquema do sistema de Purificação Ecológica da água.....	32
Figura 6:	Relação entre algas, cianobactérias e microrganismos no filtro.....	35
Figura 7:	Mapas de localização da cidade de Ilha Solteira e do Lago do Ipê.....	44
Figura 8:	Esquema do sistema de tratamento de água.....	45
Figura 9:	Perfil cromatográfico dos quatro compostos farmacológicos.....	47
Figura 10:	Fluxograma das etapas ao longo da pesquisa.....	49
Figura 11:	Imagens do lago do Ipê e de aferimento da transparência do Lago.....	50
Figura 12:	a) Filtro Ecológico seguido pelo Filtro de carvão granular ativado biologicamente e balde dosador de fármacos; b) Pré-filtro de Fluxo Ascendente.....	54
Figura 13:	FEco maturado.....	52
Figura 14:	Processo de limpeza do FEco passo a passo a) Filtro colmatado; b)Esvaziando o FEco; c)Raspagem de 5cm da primeira camada de areia; d) Lavagem da areia raspada; e) Separação da camada de areia abaixo da raspada e lavada; f)Re-colocação da camada de areia lavada, e sobre esta, a camada de areia separada.....	54
Figura 15:	Dados de Clorofila-a durante a primeira etapa.....	57
Figura 16:	Dados de Feofitina durante a primeira etapa.....	58
Figura 17:	Dados de Coliformes Totais durante a primeira etapa.....	59
Figura 18:	Dados de Coliformes Termotolerantes durante a primeira etapa.....	60
Figura 19:	Dados das concentrações de cada fármaco detectado em cada ponto de coleta no mês de Maio.....	62

Figura 20:	Dados da turbidez nos meses de Março e Abril.....	63
Figura 21:	Dados da turbidez no mês de maio e início de junho.....	64
Figura 22:	Dados de Clorofila-a durante a Segunda Etapa.....	66
Figura 23:	Dados de Feofitina durante a Segunda Etapa.....	67
Figura 24:	Dados de Coliformes Totais durante a segunda etapa.....	68
Figura 25:	Dados de Cor Aparente no mês de Junho durante a Segunda Etapa.....	69
Figura 26:	Dados de Cor Aparente no mês de Julho durante a Terceira Etapa.....	70
Figura 27:	Dados de Cor Aparente no mês de Agosto durante a Terceira Etapa.....	71
Figura 28:	Dados de Cor Verdadeira durante a Segunda Etapa.....	72
Figura 29:	Concentração de cada fármaco em seus respectivos pontos no mês de Junho.....	73
Figura 30:	Concentração de cada fármaco em seus respectivos pontos no mês de Julho.....	74
Figura 31:	Dados de turbidez no mês de Junho.....	75
Figura 32:	Dados de turbidez no mês de Julho.....	76
Figura 33:	Dados de turbidez no mês de Agosto.....	77
Figura 34:	Dados de clorofila-a durante a terceira etapa.....	78
Figura 35:	Dados de Feofitina durante a Terceira Etapa.....	80
Figura 36:	Dados de Coliformes Totais durante a Terceira Etapa.....	81
Figura 37:	Dados de Cor aparente no mês de setembro.....	82
Figura 38:	Dados de Cor aparente no mês de outubro.....	83
Figura 39:	Dados de Cor aparente no mês de novembro.....	84
Figura 40:	Dados de Cor verdadeira durante a Terceira Etapa.....	85
Figura 41:	Concentração de cada fármaco em seus respectivos pontos no mês de setembro.....	87
Figura 42:	Concentração de cada fármaco em seus respectivos pontos no mês de outubro.....	88

Figura 43:	Concentração de cada fármaco em seus respectivos pontos no mês de novembro.....	89
Figura 44:	Dados de turbidez no mês de setembro.....	90
Figura 45:	Dados de turbidez no mês de outubro.....	91
Figura 46:	Dados de turbidez no mês de novembro.....	92
Figura 47:	Exoesqueletos de insetos sobre a água e na parede do tanque de filtração ecológica.....	94
Figura 48:	Imagens microscópicas que ilustram o biofilme formado no tanque de filtração ecológica e a diversidade existente.....	95
Figura 49:	Imagens da biomassa formada dentro do Filtro Ecológico.....	95
Figura 50:	A: FEco no mês de Abril de 2010; B: FEco no mês de Julho de 2010; C: FEco no mês de Outubro de 2010; D: FEco no mês de Maio de 2011.....	96
Figura 51:	Boxplot referente às concentrações de clorofila-a detectadas no período de 19/04/2010 a 07/06/2010.....	101
Figura 52:	Boxplot referente às concentrações de clorofila-a detectadas.....	102
Figura 53:	Boxplot de clorofila-a no período de 16/08/2010 a 19/11/2010.....	102
Figura 54:	Boxplot de feofitina no período de 19/04/2010 a 07/06/2010.....	104
Figura 55:	Boxplot de feofitina no período de 14/06/2010 a 09/08/2010.....	105
Figura 56:	Boxplot de feofitina no período de 16/08/2010 a 19/11/2010.....	105
Figura 57:	Boxplot de coliformes totais.....	107
Figura 58:	Boxplot de coliformes termotolerantes.....	107
Figura 59:	Boxplot de cor aparente.....	109
Figura 60:	Boxplot de cor verdadeira.....	109
Figura 61:	Boxplot de Diclofenado.....	111
Figura 62:	Boxplot de Ibuprofeno.....	111
Figura 63:	Boxplot de Naproxeno.....	112
Figura 64:	Boxplot de Paracetamol.....	112
Figura 65:	Boxplot de pH sem uso do PFVA.....	114

Figura 66:	Boxplot de pH com uso do PFVA.....	114
Figura 67:	Boxplot de Turbidez aferidos quando não havia o PFVA.....	115
Figura 68:	Boxplot de Turbidez aferidos quando havia o PFVA.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Parâmetros analisados, frequência de análises e seus respectivos métodos e equipamentos utilizados.....	48
Tabela 2:	Dados do cálculo do IET médio e indicação de estado trófico segundo Toledo Jr. et al. (1983).....	56
Tabela 3:	Dados de Alcalinidade total durante a segunda etapa.....	65
Tabela 4:	Lista de táxons de algas e cianobactérias identificadas no filtro ecológico.....	97

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

µg (Micrograma)

AB (Água Bruta)

AINE (Antinflamatório não-esteroides)

AR (Artrite Reumatóide)

CAB (Carvão Ativado Biológico)

CAG (Carvão Ativado Granular)

CAP (Carvão Ativado em Pó)

CG (Cromatografia Gasosa)

Chl a (Clorofila-a)

CL (Cromatografia Líquida)

CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

cm (Centímetro)

ETE (Estação de Tratamento de Esgoto)

ETEs (Estações de tratamento de esgoto)

FCB (Filtro de Carvão Granular Biologicamente Ativado)

FEco (Filtro Ecológico)

FEco1 (Entrada de água no Filtro Ecológico)

FEco2 (Saída de água do Filtro Ecológico)

FEDESA (Federação da Saúde Animal da Organização Europeia)

Feo (Feofitina)

FIME (Filtração em Múltiplas Etapas)

IET (Índice do Estado Trófico)

L (Litro)

m (Metro)

mg (Miligrama)

ml (Mililitro)

mm (Milímetro)

N.D. (Não Detectado)

ng L⁻¹ (Nanograma por Litro)

UFC (Número Mais Provável)

P1 (Ponto 1 – Parede do FEco)

P2 (Ponto 2 – Areia do FEco)

P3 (Ponto 3 – Água Superficial do FEco)

PFVA (Pré-filtro de Escoamento Ascendente)

SPE (Extração em Fase Sólida)

UE (União Européia)

uH (Unidade de Cor)

uT (Unidade de Turbidez)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 OS COMPOSTOS FARMACOLÓGICOS E SUA PRODUÇÃO MUNDIAL	21
1. 3.1.1 . Contaminação dos ambientes aquáticos por fármacos, seus riscos, persistência ambiental e efeitos nos organismos aquáticos e terrestres	22
2. 3.1.2 Remoção de fármacos em água.....	25
3. 3.1.3 Características dos Antiinflamatórios e Analgésicos	26
3.2 PRÉ-FILTRAÇÃO DE FLUXO ASCENDENTE.....	31
3.3 FILTRAÇÃO LENTA VERSUS FILTRAÇÃO ECOLÓGICA	32
4. 3.3.1 O Filtro Ecológico e as Algas.....	35
5. 3.3.2 Algas e Cianobactérias.....	38
3.4 LIMPEZA NO FILTRO ECOLÓGICO POR PERDA DE CARGA.....	40
3.5 FILTRO DE CARVÃO GRANULAR ATIVADO E A REMOÇÃO DE FÁRMACOS	41
3.6 MÉTODOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS	42
4 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES REALIZADAS	51
6. 4.1.1 Fases Iniciais.....	50
4.1.1.1 Caracterização da água do Lago do Ipê.....	50
4.1.1.2 Confeção dos Filtros.....	51
4.1.1.3 Maturação do Filtro Ecológico e do Filtro de Carvão Granular	51
7. 4.1.2 Fase dos Ensaios.....	53
4.1.2.1. Primeira Etapa.....	53
4.1.2.2 Segunda Etapa	54
4.1.2.3 Terceira Etapa.....	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
5.1 ÍNDICE DO ESTADO TRÓFICO DO LAGO DO IPÊ	58
5.2 RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA	59
5.3 RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA	67
5.4 RESULTADOS DA TERCEIRA ETAPA.....	80
5.5 IDENTIFICAÇÕES DE ALGAS E CIANOBACTÉRIAS NO FILTRO ECOLÓGICO	95
5.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	103
6 CONCLUSÕES.....	120
REFERÊNCIAS	123

1 INTRODUÇÃO

Uma das grandes ameaças à sobrevivência da humanidade nos próximos séculos é a contaminação química da água. As substâncias químicas foram desenvolvidas para controlar as doenças, aumentarem a produção de alimentos e a expectativa de vida das pessoas. Contudo, a crescente presença destas tornou-se uma eminente ameaça à saúde humana e ambiental, principalmente ao gerar riscos à biodiversidade dos ecossistemas aquáticos (TUNDISI, 2005).

Desde os primórdios da humanidade o homem busca substâncias que diminuam dores, amenizem seu sofrimento e proporcionem uma vida de melhor qualidade. Estas substâncias começaram a ser descobertas a partir de plantas e com o crescente avanço da medicina foram sendo extraídas e sintetizadas de diversos modos. Foi após a segunda guerra mundial que a contaminação hídrica intensificou-se devido à produção de novos compostos xenobióticos e seu uso massivo.

Entre os compostos xenobióticos, a freqüente ocorrência de fármacos no ambiente aquático e na água potável tem levantado a questão sobre o seu impacto no ambiente e na saúde pública. Os efeitos adversos causados por compostos farmacêuticos incluem toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e distúrbios endócrinos na biota em geral e no homem (KÜMMERER, 2004).

A principal rota de aporte deste tipo de contaminante em águas superficiais é o lançamento de esgoto *in natura*, visto que em muitas localidades há grande déficit de infra-estrutura em saneamento. Outra via de entrada é o lançamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos domésticos, uma vez que os fármacos são substâncias recalcitrantes aos processos convencionais de tratamento. Estes aspectos conferem a estes compostos xenobióticos risco à saúde humana e ao ambiente aquático ainda não totalmente conhecido (MELO et al., 2009).

O uso de filtros ecológicos (filtros lentos de areia), novo nome proposto por Nakamoto (2009), representa uma tecnologia promissora em tratamento, em razão desta não necessitar da aplicação de produtos químicos, permitindo assim a produção de água de qualidade, sem odor e gosto desagradáveis. O uso de filtros lentos de areia

teve sua eficiência constatada na remoção de diversos compostos, inclusive de fármacos por Kuhlmann et al. (2006).

O sistema de filtros ecológicos proposto por Nakamoto (2009) consiste em um sistema de cultura contínua de algas, sendo que estas exercem fundamental papel na biofiltração da água. Além disso, as algas também servem de alimento para os microrganismos que vivem no filtro, caracterizando este sistema de tratamento de água como uma verdadeira cadeia trófica.

O uso de filtros de carvão biologicamente ativado (biofiltração) combinado com filtros ecológicos pode aumentar o desempenho de remoção de compostos orgânicos na água, inclusive de fármacos. A junção destas duas tecnologias pode vir a representar uma proposta promissora no processo de tratamento de água, principalmente em relação aos compostos farmacológicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial de remoção de compostos farmacológicos através de filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Acompanhar o desempenho e a eficiência dos filtros através de análises físico-químicas e biológicas;
- b) Avaliar a remoção de três antiinflamatórios (Diclofenaco, Naproxeno, Ibuprofeno) e de um analgésico (Paracetamol) em Filtro Ecológico seguido por Filtro de Carvão granular Biologicamente ativado;
- c) Quantificar os níveis de remoção dos fármacos;
- d) Identificar algas e cianobactérias presentes no filtro ecológico para conhecer a composição fitoplanctônica do biofilme formado nesse filtro.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 OS COMPOSTOS FARMACOLÓGICOS E SUA PRODUÇÃO MUNDIAL

O constante progresso da medicina faz com que novas drogas com novas substâncias ativas sejam disponibilizadas no mercado constantemente para o tratamento de animais e humanos. Já há alguns anos atrás, os produtos farmacêuticos representavam mais de 4.000 moléculas em 10.000 especialidades diferentes (BEAUSSE, 2004). Hoje, provavelmente, esse número aumentou.

O consumo mundial de fármacos é bastante significativo, um exemplo disso pode ser visto na União Européia (UE) onde aproximadamente 3.000 substâncias diferentes são usadas em medicamentos para consumo humano como analgésicos, antiinflamatórios, anticoncepcionais, antibióticos, β -bloqueadores e muitos outros. Também, um número expressivo dessas substâncias é utilizado em medicamentos de uso veterinário, entre eles antibióticos e antiinflamatórios (PONEZI et al., 2007).

De acordo com estudos realizados pela Federação da Saúde Animal da Organização Européia (FEDESA) em 1999, 13.288 toneladas de antibióticos foram utilizados nos EUA e na Suíça, dos quais 65% foram prescritos na medicina humana; 29% foram destinados ao domínio veterinário e 6% como promotores de crescimento animal (KÜMMERER, 2003).

A disposição inadequada de resíduos industriais também pode contribuir para a ocorrência de fármacos em ambientes aquáticos, em parte devido às ETEs possuírem degradação e remoção ineficaz destes compostos (ZUCCATO et al., 2000).

Em todo o mundo, aproximadamente 3.000 compostos são produzidos em grande escala, atingindo mais de 500 toneladas/ano. Destes, menos de 45% foram submetidos a algum tipo de ensaio toxicológico básico e menos de 10% foram estudados considerando-se qualquer tipo de efeito tóxico sobre organismos em desenvolvimento (MELLO-DA-SILVA; FRUCHTENGARTEN, 2005).

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 ETEs (STUMPF et al., 1999 apud BILA; DEZOTTI, 2003). Sendo assim, muitos fármacos residuais resistem a vários processos de tratamento convencional de água (BILA; DEZOTTI, 2003).

3.1.1 Contaminação dos ambientes aquáticos por fármacos, seus riscos, persistência ambiental e efeitos nos organismos aquáticos e terrestres

O desenvolvimento da indústria farmacêutica, que hoje disponibiliza para o mercado milhares de substâncias com propósito terapêutico, acarretou colateralmente um grave problema ambiental, o qual vem crescendo em atenção e preocupação nas agências controladoras do ambiente de diversos países (FENT et al. 2006), visto que inevitavelmente, após serem utilizadas, acabam sendo lançadas para o meio aquático (BAIRD, 2002).

Os primeiros estudos sobre a presença de fármacos no ambiente datam da década de 70 e foram realizados por Garrison et al (1976) e Hignite e Azarnoff (1977). Desde então, diversos estudos revelaram a presença de resíduos de fármacos em várias partes do mundo (MELO, et al., 2009), com concentrações variando de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} de antiinflamatórios, antilipêmicos e betabloqueadores em ETE na Alemanha (TERNES, 1998), carbamazepina, ácido clofibrico e diclofenaco contaminando ETEs na Europa (França, Grécia, Itália e Suécia), sendo que alguns destes compostos estavam presentes também em água para consumo humano (HEBERER, 2002).

Após a administração, uma parte significativa dos fármacos é excretada por humanos no esgoto sanitário. Estudos demonstraram que várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas ETEs (STUMPF, et al., 1999; TERNES, et al., 1999). Esta situação é preocupante, em razão de que de 50% a 90% da dosagem do fármaco é excretada inalterada e persistente no ambiente (MULROY, 2001).

A grande maioria dos fármacos possui características lipofílicas e baixa biodegradabilidade no ambiente, e são estas propriedades intrínsecas que fornecem o potencial para a bioacumulação e persistência no ambiente (CHRISTENSEN, 1998;

apud PONEZI et al., 2007), além do fato de que os processos utilizados em sistemas convencionais de tratamento de água não garantem a remoção de uma série de micropoluentes, especialmente os fármacos (JONES et al., 2005).

Por isso, uma atenção especial tem sido direcionada à presença destes compostos no ambiente aquático, uma vez que o aporte contínuo e a persistência de várias destas substâncias farmacológicas podem comprometer de forma negativa a biota (REIS FILHO et al., 2007).

Além disso, os fármacos são projetados para atingir órgãos ou rotas metabólicas e moleculares específicas tanto nos humanos como em animais, mas também possuem freqüentemente efeitos colaterais importantes. Quando introduzidos no ambiente, podem afetar os animais pelas mesmas rotas e atingir órgãos, tecidos, células ou biomoléculas com funções semelhantes à dos humanos (FENT, et al., 2006); pois são moléculas biologicamente ativas.

Os efeitos colaterais que estes fármacos podem causar, na maioria dos casos ainda são desconhecidos. De acordo com Jorgensen e Halling-Sorensen (2000) e Miranda e Castillo (1998), alguns desses efeitos podem ser observados em concentrações na ordem de ng L^{-1} , já havendo indícios de que o desenvolvimento de resistência antibiótica seja ainda favorecido por essas baixas concentrações.

O diclofenaco pode causar sérios efeitos adversos em espécies de vertebrados em concentrações muito mais baixas do que o sugerido por concentrações agudas em testes de toxicidade crônica com espécies de invertebrados (Ferrari et al., 2003).

As primeiras indicações de efeitos adversos do diclofenaco sobre peixes têm sido relatados por Schwaiger et al. (2004), havendo acúmulo destes compostos nos músculos, brânquias, fígado e em rins da truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*). Hoeger et al. (2005), relataram em seu estudo com truta marrom (*Salmo trutta f. fario*) expostas a concentrações de diclofenaco semelhantes às encontradas em ambientes naturais, que estas possuíam alterações nas brânquias e fígado.

Até mesmo em aves o problema existe, como é o caso de várias espécies de abutres que, após se alimentarem de gados mortos tratados com este medicamento, apresentaram grande declínio de suas populações (OAKS et al., 2004).

O ibuprofeno é uma droga amplamente utilizada na medicina humana e veterinária, porém, esta não é totalmente metabolizada pelo ser humano e, portanto, pode entrar nos sistemas de esgotos, com o composto intacto ou seus metabólitos (BUSER et al., 1999).

Em um dos mais extensos estudos investigando os efeitos dos medicamentos sobre as comunidades planctônicas, Richards et al. (2004) revelou que uma mistura de ibuprofeno (0,6 mg L⁻¹), fluoxetina (1,0 mg L⁻¹) e ciprofloxacina (1,0 mg L⁻¹) diminuiu a diversidade da comunidade zooplanctônica, e ao mesmo tempo, aumentou a abundância de algumas espécies.

Em um estudo realizado por Heckmann et al. (2007) com *Daphnia magna* expostas a concentrações de ibuprofeno para avaliar a dinâmica das populações observou-se um efeito direto na reprodução, sendo que as mudanças na estrutura e no tamanho das populações parecem ser induzidas por um atraso na reprodução e pela redução da fecundidade.

Deste modo, a simples presença dos compostos farmacológicos em águas superficiais e subterrâneas demonstra a necessidade de estudos que determinem seus efeitos tóxicos no meio ambiente (STUMPF et al., 1999).

O interesse crescente na determinação desses contaminantes ocorre pelo seu efeito e pelo fato de que não estarem inseridos nas legislações que regulamentam a qualidade da água (HERNÁNDEZ et al., 2007; RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2007), o que requer pesquisas sobre a sua toxicidade e efeitos potenciais no ambiente e na saúde humana (HERNÁNDEZ et al., 2007).

Em razão deste cenário, a presença de fármacos residuais e outros compostos xenobióticos na água potável configura uma questão de saúde pública, uma vez que pouco se conhece a respeito do seu potencial efeito na saúde associado com o consumo a longo prazo destes compostos na água potável (STACKELBERG et al., 2004).

3.1.2 Remoção de fármacos em água

O tratamento de água consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias possivelmente deletérias à saúde humana, porventura presentes nas águas naturais, aos menores custos de implantação, operação e manutenção, gerando o menor impacto ambiental às áreas circunvizinhas (LIBÂNIO, 2005).

Deste modo, a ocorrência de fármacos em mananciais de abastecimento pode vir a apresentar um risco relevante à saúde pública, em razão da sua difícil remoção durante o tratamento convencional de água (WEBB et al., 2003).

A maior parte dos fármacos que chega às ETEs é proveniente da excreção metabólica decorrente de prescrições médicas a seres humanos ou uso veterinário. Os resíduos destas substâncias seguem conjuntamente com o esgoto bruto para as ETEs onde são, na maioria dos casos, submetidos a processos convencionais de tratamento. Contudo, os tratamentos a que são submetidos os esgotos domésticos, baseados na degradação biológica dos contaminantes, não são eficientes para a completa remoção de fármacos residuais. Este efeito recalcitrante decorre das estruturas químicas complexas não passíveis de biodegradação que estas substâncias farmacológicas apresentam, mesmo quando presentes em efluentes de ETE (CASTIGLIONI et al., 2006; HIRSCH et al., 1999).

Outro aspecto a ser considerado tange sobre a difícil remoção destes compostos no tratamento convencional de água, sendo grande parte dos fármacos considerados como substâncias recalcitrantes (JONES et al., 2005).

Diversas tecnologias vêm sendo testadas para tentar remover estes compostos da água, porém, algumas ainda são bastante dispendiosas, de difícil acesso, e sua manutenção e operação exigem mão de obra especializada. Exemplos são os biorreatores com membranas (MBRs) (GÖBEL et al., 2007; KIM et al., 2007; KIMURA et al., 2005; QUINTANA et al., 2005), e os processos oxidativos avançados (ANDREOZZI et al., 2004; 2005; IKEHATA et al., 2006; NAKAJIMA et al., 2005).

3.1.3 Características dos Antiinflamatórios e Analgésicos

Os antiinflamatórios, de um modo geral, consistem em um grupo variado de fármacos que têm em comum a capacidade de controlar a inflamação, de promover a analgesia, e de combater a hipertermia – embora não sejam muito utilizados para este fim.

No Brasil, os antiinflamatórios não-esteróides (AINEs) são medicamentos de venda livre e estão em grande parte das associações medicamentosas disponíveis para venda, além de terem fácil acesso para consumo devido ao grande número de apresentações disponíveis no mercado. Isso acaba por caracterizar esta classe de medicamentos como a mais prescrita por médicos e dentistas, e conseqüentemente, uma das mais consumidas (EMERENCIANO et al., 2008).

Os antiinflamatórios utilizados neste trabalho (Diclofenaco, Naproxeno e Ibuprofeno) são todos não-esteróides (AINE).

- **Diclofenaco**

O diclofenaco (Figura 1) é uma molécula pequena e de baixa lipofilicidade. Por conseguinte, pode atravessar facilmente as membranas das células. É amplamente utilizado em todo o mundo e estima-se sua produção na casa das centenas de toneladas anuais. Encontra-se disponível sob a forma de comprimidos, cápsulas, supositórios, soluções intravenosas, colírios, pomadas e géis para aplicação cutânea. É facilmente metabolizado após o uso oral, mas a assimilação é menor após a aplicação cutânea (MORANT; RUPPAUER, 1994 apud BUSER et al., 1998).

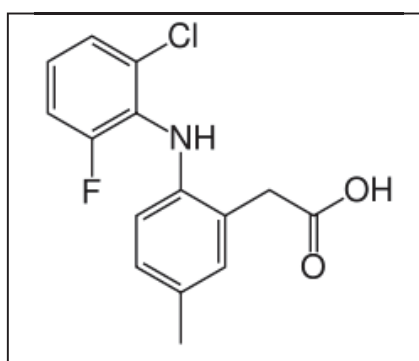
Apresenta-se nas formas sódica, potássica, resinada e colestiramina. É amplamente usado para tratar inflamações e doenças reumáticas e dolorosas de origem não reumática, e tem sido detectado em efluentes de muitas ETEs (TERNES, 1998).

De acordo com informações disponíveis em bula, o diclofenaco é fácil e rapidamente absorvido pelo sistema digestor, ou desde o local da injeção, atingindo concentrações máximas a partir de 1 hora após a ingestão, 20 minutos após a

aplicação intramuscular ou 40 minutos após a aplicação do supositório. Sua meia vida plasmática é em média, de 2 horas. É utilizado em 120 países e, é o AINE mais utilizado no mundo. Existe há mais de 80 anos e se consolidou no mercado mundial como a droga mais amplamente vendida, devido ao grande número de prescrições, e livre compra em farmácias (EMERENCIANO, et al. 2008)

Embora este composto seja suscetível à fotodegradação por mecanismos complexos, dependendo das condições ambientais (BUSER; POIGER; MULLER, 1998), sua presença tem sido documentada também em águas fluviais e lacustres (BUSER; POIGER; MULLER, 1998 *apud* VOGNA et al., 2004).

Figura 1: Estrutura química do Diclofenaco.



Fonte: Edição do próprio autor.

- **Ibuprofeno**

O ibuprofeno (Figura 2) é utilizado frequentemente para o alívio sintomático da cefaléia, odontalgia, dor muscular (mialgia), moléstias da menstruação (dismenorréia), febre e dor pós-cirúrgica. Também é usado para tratar quadros inflamatórios, hemorróidas, bem como os sintomas que apresentam-se em artrites, artrite reumatóide (AR) e artrite gotosa.

Tem uma produção estimada anual global de várias quilo/toneladas, sendo a terceira droga mais popular do mundo. Possui uma elevada dose terapêutica (600-1200 mg/d) (BUSER, 1999). De acordo com a bula, seu efeito inicia-se 30 minutos após a ingestão, prolongando-se por 4 a 6 horas, sendo metabolizado no fígado. A

eliminação é virtualmente completa 24 horas após a última dose e sua meia vida de eliminação é de 1,8 a 2 horas.

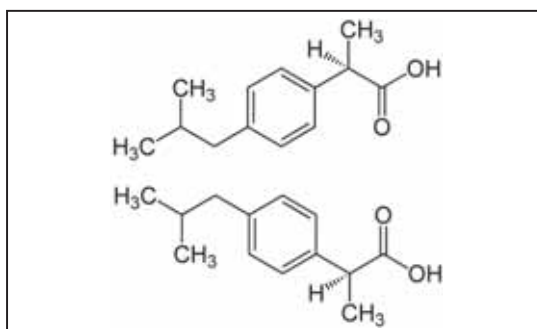
Esta droga é excretada de forma significativa, de 70-80% da dose terapêutica - como composto primário (livre ou conjugados) ou sob a forma de metabólitos (HUTT; CALDWELL, 1983 apud BUSER, 1999).

Suas propriedades físico-químicas apontam uma mobilidade bastante elevada no ambiente aquático e de fato, o ibuprofeno tem sido detectado em águas residuais e rios (STUMPF et al., 1996). Um estudo realizado por Zuccato et al. (2000), sobre os sistemas de água e rios da Itália relata a presença do ibuprofeno na água ribeirinha, nos sedimentos e na água para consumo humano. Há uma preocupação crescente sobre a ocorrência, o destino, e os possíveis efeitos dessas substâncias no meio ambiente (BUSER, 1999).

As concentrações máximas do ibuprofeno encontradas em águas de superfície no Reino Unido foram de 5 µg/L-1 com um valor estimado de quociente de risco (QR) de 0,01 (ASHTON et al., 2004).

Um estudo realizado por Pomati et al. (2004), mostrou que o ibuprofeno estimula o crescimento da cianobactéria *Synechocystis* sp. em uma concentração de 10 mg/L do fármaco e inibe o crescimento da macrófita *Lemna gibba* a 1 mg/L.

Figura 2: Estruturas químicas do Ibuprofeno.



Fonte: Edição do próprio autor.

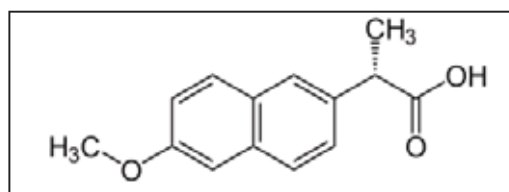
- **Naproxeno**

O naproxeno (Figura 3) é derivado do ácido propiônico e é inibidor das ciclooxygenases 1 e 2. É indicado no tratamento de doenças reumáticas, enxaqueca e dor de cabeça, usos cirúrgicos e traumáticos, doenças infecciosas e usos ginecológicos.

De acordo com a bula, possui uma elevada dose terapêutica, de acordo com sua indicação (250 a 1250 mg/dia). É rápido e completamente absorvido no sistema gastrointestinal após administração oral e sua metabolização ocorre no fígado. Aproximadamente 95% de uma dose de naproxeno são excretados na urina e pequenas quantidades, de aproximadamente 3%, são excretadas nas fezes. Sua meia-vida de eliminação é de 13 a 14 horas.

Este composto foi encontrado tanto em águas superficiais, como em efluentes de esgotos (TERNES, 1998; STUMPF et al., 1999; TERNES et al., 2001).

Figura 3: Estrutura química do Naproxeno.



Fonte: Edição do próprio autor.

Analgésico é um termo utilizado para designar qualquer membro do diversificado grupo de drogas usadas para aliviar a dor. São medicamentos que podem causar dependência física e psíquica e possivelmente geram efeitos danosos à saúde humana, se administrados em excesso.

A utilização de analgésicos naturais para alívio das dores remonta aos primórdios da história escrita (cerca de 3.000 a.C.) e para esta finalidade recorria-se ao uso de plantas. Posteriormente, o rápido avanço dos conhecimentos fitoquímicos levou à descoberta e ao desenvolvimento dos analgésicos. Um clássico exemplo foi a síntese do ácido salicílico, em 1860, e dos compostos do grupo da pirazolona, representada

pela antipirina, em 1883. A fenacetina foi sintetizada em 1886 e finalmente em 1890, tem-se o desenvolvimento do paracetamol (acetaminofen) (HANS, 1983).

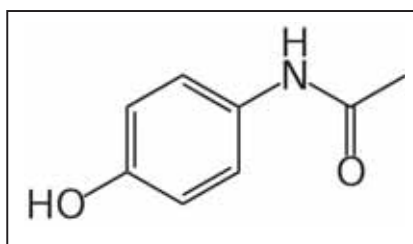
- **Paracetamol**

Hoje, o paracetamol (Figura 4) é um dos medicamentos mais utilizados para alívio de dores crônicas e é um dos melhores analgésicos disponíveis no mercado, podendo fazer parte da composição de diversos medicamentos, como por exemplo, os indicados para gripes e sintomas de dengue, porém, alguns efeitos colaterais são associados a esta substância. O de maior destaque é a sua ação hepatotóxica para humanos e animais de laboratório (SANTOS, 2003).

Este medicamento também possui efeitos antipiréticos. É utilizado nas seguintes formas de apresentação: cápsulas, comprimidos, gotas, xaropes e injetáveis.

De acordo com informações da bula, após administração oral, o paracetamol é rápido e quase completamente absorvido pelo trato gastrointestinal. A concentração plasmática atinge seu pico em 30 a 60 minutos após a ingestão. Sua biotransformação ocorre no fígado. A meia-vida plasmática do paracetamol é de cerca de 2 a 4 horas após doses terapêuticas e seu metabólito hidroxilado é tido como responsável por sua hepatotoxicidade.

Figura 4: Estrutura química do paracetamol.



Fonte: Edição do próprio autor.

Entre os fármacos, o diclofenaco e o paracetamol são os de maiores taxas de consumo, atingindo até 100 toneladas por ano na Alemanha (ZWIENER; FRIMMEL, 2003).

3.2 PRÉ-FILTRAÇÃO DE FLUXO ASCENDENTE

Usa-se um pré-tratamento da água para não sobrecarregar o filtro lento ou filtro ecológico com a água bruta do lago, diminuindo assim sua carreira de filtração.

A pré-filtração pode ser realizada em pré-filtros dinâmicos de pedregulho, pré-filtros de pedregulho de escoamento horizontal e pré-filtros de pedregulho de escoamento vertical ascendente ou descendente (TANGERINO et al., 2006). É utilizada, pois a água bruta proveniente de corpos d'água superficiais pode conter material flutuante como pequenos galhos, folhas, areia fina, algas, cianobactérias, além de protozoários, bactérias e vírus que representam riscos à saúde pública que podem ser eliminados (VERAS, 1999).

O pré-filtro ascendente, em camadas ou em série apresenta menor custo de operação, comparativamente aos pré-filtros horizontal e descendente, uma vez que demandam menos água e menos horas de trabalho para os procedimentos de limpeza (DI BERNARDO et. al., 1999). Tendo a vantagem de favorecer a acumulação de sólidos no fundo do filtro, onde se localiza o sistema de drenagem, facilitando a limpeza hidráulica ou de fundo das unidades, feitas através de descargas de fundo. A direção vertical do escoamento reduz as interferências geradas por diferenças de temperatura ou de densidade do fluido, melhorando o comportamento hidráulico da unidade, evitando zonas mortas e produzindo tempos de retenção mais homogêneos. A água, após passar por um pré-filtro, é então encaminhada ao filtro lento (TANGERINO et al., 2006).

Pardón (1983) apud Veras (1999) recomenda que seja usado algum tipo de pré-tratamento ante da filtração lenta sempre que a turbidez da água bruta for superior a 10 uT, a fim de retardar a perda de carga nos filtros lentos, geralmente operados com taxas entre 12 e 48 m³/m² dia (VERAS, 1999).

3.3 FILTRAÇÃO LENTA *VERSUS* FILTRAÇÃO ECOLÓGICA

Há muitos séculos, sem mesmo possuir grandes conhecimentos, o ser humano já sabia distinguir uma água esteticamente limpa de outra que se apresentasse turva, com gosto e odor. A filtração como processo de tratamento de água, foi provavelmente criada pelo homem, como resultado da observação da limpeza da água subterrânea, atribuída à passagem da mesma pelos solos naturais, tendo-se notícia que, desde o século XVI a filtração, como método de clarificação da água, já se encontrava difundida (PATERNIANI; CONCEIÇÃO, 2004).

O primeiro a construir filtros de areia foi John Gibbs em 1804 em Paisley (Escócia). Mas foi somente em 1828 que os filtros de areia foram usados, pela primeira vez para abastecimento público, construídos por James Simpson para abastecer Londres (COSTA, 1980; HESPANHOL, 1969).

A filtração lenta está em uso há mais de 170 anos, em razão de seu potencial como opção tecnológica para o tratamento de água nos países em desenvolvimento (BRITO et al., 2005). Constitui-se numa tecnologia de tratamento caracterizada como eficiente barreira microbiológica e apropriada para produzir água potável com baixa quantidade de impurezas (TANGERINO, et al., 2006).

Esta técnica permaneceu como o único processo de purificação de água até o final de século XIX, quando surgiu a coagulação química seguida da filtração rápida. Isso levou ao declínio no uso da filtração lenta em areia. Outras razões citadas como causas de seu declínio são as necessidades de grande área de implantação, os custos de limpeza e a limitação da turbidez da água bruta (TANGERINO, et al., 2006). Porém, Paterniani e Conceição (2004) reportam que a filtração lenta é um sistema de tratamento de água bastante viável para as condições brasileiras, principalmente em pequenas comunidades afastadas dos grandes centros urbanos.

Durante as últimas três décadas, houve um ressurgimento do interesse para a aplicação dos sistemas de filtração lenta por todo o mundo. As principais áreas de investigação durante os últimos 30 anos focaram em: (a) fauna e flora dos filtros lentos, (b) métodos de pré-tratamento, (c) modelação e (d) desempenho do processo. (TANGERINO et al., 2006).

Dentre as diversas tecnologias de tratamento de água, a filtração lenta é bastante atraente, pois não necessita de aplicação de produtos químicos, não requer mão de obra especializada e apresenta excelente remoção de organismos patogênicos incluindo os cistos de *Giardia* e os oocistos de *Cryptosporidium*, além de compostos orgânicos complexos, como alguns fármacos (BELAMY, 1985; HAARHOFF; CLEASBY, 1991 apud MELO, 2006).

De modo geral, os mecanismos responsáveis pela remoção das partículas no filtro lento podem ser divididos em três grupos: o que conduz a partícula em direção ao grão de areia (transporte), aqueles que operam para manter as partículas em contato com a superfície dos grãos de areia (aderência) e os processos microbiológicos. Em função das características da filtração lenta e da filtração rápida, tais mecanismos tem relevância diferenciada (SÁ, 2006).

A atividade biológica é considerada a ação mais importante que ocorre na filtração lenta, sendo mais pronunciada no topo do meio filtrante, e estende-se até cerca de 40 cm de profundidade (DI BERNARDO et al., 1999).

O filtro lento opera com baixa taxa (ou velocidade) de filtração, resultando em altos tempos de detenção da água acima do meio e no próprio meio. Em consequência desse tempo elevado, há o desenvolvimento de intensa atividade biológica nas camadas mais superficiais do meio filtrante (SÁ, 2006).

Na interface água/areia forma-se um filme biológico chamado *schmutzdecke*, constituído de várias espécies microbiológicas, como bactérias, algas, cianobactérias, protozoários e microinvertebrados, que estão sujeitos as complexas interações biológicas, como simbiose, competição por espaços ou por alimentos comuns. Esse filme pode conter também material inerte com argila e minerais precipitados, como o manganês e o ferro (VARESCHE, 1989).

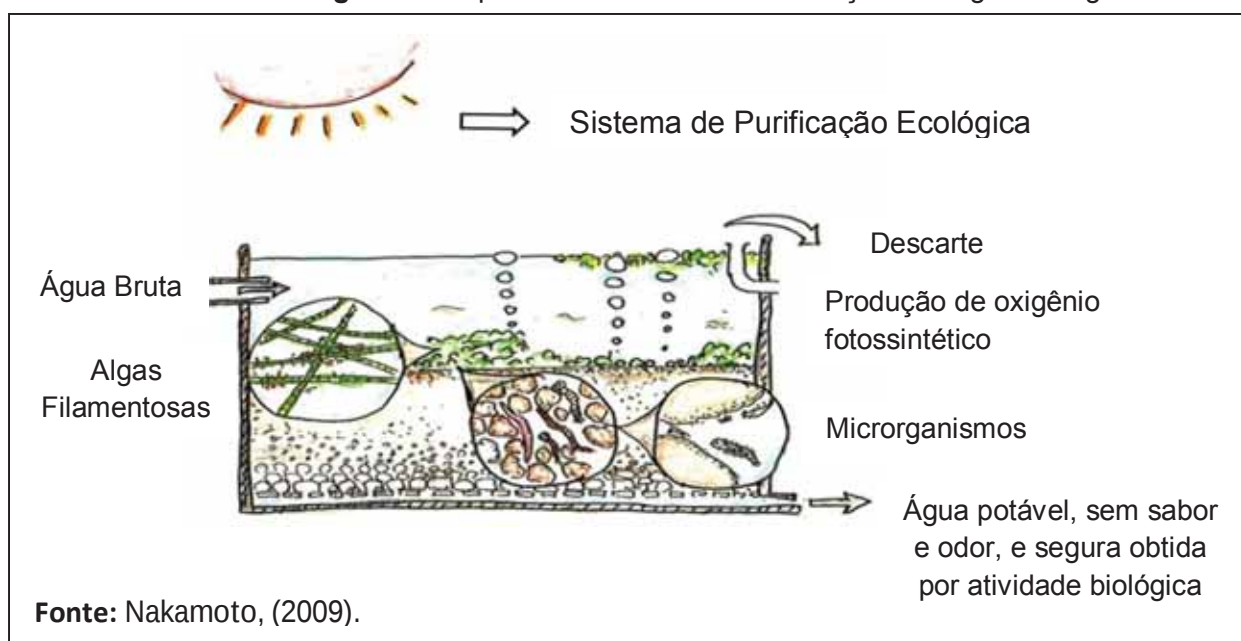
O filme biológico é formado durante um intervalo de tempo chamado “tempo de maturação” ou amadurecimento. Durante o amadurecimento do leito filtrante, vários grupos de organismos se aderem aos grãos, como os microinvertebrados representados por microcrustáceos (*Cladocera* e *Copepoda*), nemátoda, platelmintos, e alguns insetos (LEVY, 1984). Apenas após esse amadurecimento, o filtro se encontra em condições adequadas de produzir água tratada de boa qualidade. A atividade

biológica no filtro depende essencialmente da quantidade de nutrientes presentes na água bruta e da temperatura (SÁ, 2002).

É justamente pela presença deste biofilme no filtro lento que Nakamoto (2009) sugere que o nome ideal para o processo de filtração descrito em que ocorre a ação de microrganismos, algas e cianobactérias, essenciais à purificação da água, seja “filtro ecológico”, o qual engloba e sugere a ação essencial das algas, cianobactérias e dos demais microrganismos no processo.

O sistema de purificação ecológica da água descrito por Nakamoto (2009) (Figura 5) consiste em um sistema de cultura contínua de algas e cianobactérias, sendo que estas exercem fundamental contribuição na remoção de compostos da água, de nutrientes e cristalização de carbonato de cálcio da água bruta. Durante o processo fotossintético as algas produzem oxigênio, proporcionando condições ideais para o desenvolvimento de microrganismos aeróbios e que biodegradam os compostos em questão. Além disso, as algas também servem de alimento para tais microrganismos. Dessa forma, ocorre no sistema de tratamento de água uma cadeia trófica de biodegradação e transformações sucessivas das diferentes substâncias presentes na água.

Figura 5: Esquema do sistema de Purificação Ecológica da água.



No tratamento ecológico da água descrito por Nakamoto (2009) (Figura 5), como não há agitação da areia nem adição de produtos químicos, os microrganismos continuam ativos, produzindo água de boa qualidade. Este processo de filtração funciona nas taxas de filtragem de um filtro lento convencional. A diferença deste para um filtro lento convencional está na lâmina de água sobre a camada de areia e o desenvolvimento do fitoplâncton. Estes filtros ficam destampados, justamente para penetração da luz solar, permitindo o processo de fotossíntese.

A referida relevância da filtração está consolidada no meio técnico, quer pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004) quer pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA – *Environmental Protection Agency*), pois ambas estabelecem, embora com distintos requisitos de qualidade, a necessidade dessa etapa na distribuição de água captada em mananciais superficiais (LIBÂNIO, 2005).

A eficiência da filtração lenta foi constatada na Europa e nos Estados Unidos, com remoção eficiente de organismos patogênicos resistentes à cloração, como os cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* (FOGEL et al., 1993), e remoção de compostos, como toxinas de algas (SÁ, 2002, 2006; ARANTES, 2004; MELO, 2006), remoção de patógenos, matérias orgânicas e substâncias húmicas (COLLINS et al., 1992), herbicidas (WOUDNEH et al., 1997). Kuhlmann et al. (2006), investigaram a eficiência dos filtros lentos na remoção de quatro diferentes fármacos, e as observações reportadas numa série de estudos, concluem que a filtração lenta é bastante eficiente na remoção de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, precisando ser mais explorada, principalmente os filtros ecológicos na remoção de compostos farmacológicos.

3.3.1 O Filtro Ecológico e as Algas

No início da carreira de filtração, quando o meio filtrante está limpo, as partículas suspensas na água são retidas no meio granular através da sedimentação (processos físicos) e de atração química de acordo com as cargas elétricas dessa areia e das partículas em suspensão. À medida que as partículas do meio filtrante começam

a adsorver organismos vivos e matéria orgânica morta, ocorre o “amadurecimento” do meio filtrante, com a formação de uma camada sobre a areia, um biofilme conhecido como *schmutzdecke*. É nele que ocorrem as principais reações bioquímicas de oxidação que irão auxiliar na clarificação e filtração da água bruta afluente. Com a acumulação das partículas suspensas, bem como das substâncias metabólicas produzidas pelos organismos, os interstícios do material filtrante vão sendo ocupados, provocando aumento da resistência à passagem da água (AGUILA; DI BERNARDO, 2003).

As águas captadas do rio, ou lago, que vão para o tanque de filtração são ricas em nutrientes e, por este motivo, cresce na água desse tanque grande quantidade de algas e cianobactérias, que através da fotossíntese, transformam gás carbônico e água em biomassa algal e gás oxigênio, que se dissolve na água (NAKAMOTO, 2009).

Dependendo da natureza da fonte de água, pH, temperatura, composição química e turbidez, concentração de nutrientes carregados, profundidade e velocidade do fluxo, a quantidade e qualidade de luz solar recebida e outros fatores, predominam diferentes espécies de algas (AGUILA; DI BERNARDO, 2003).

Qualquer tipo de alga e de cianobactéria que se desenvolva no *schmutzdecke*, seja filamentosa ou unicelular, tem papel importante no desempenho do filtro lento. Quando predominam algas filamentosas, forma-se uma camada biológica com alta resistência à tensão de cisalhamento e resulta em decréscimo da resistência ao escoamento. Quando algas unicelulares predominam no *schmutzdecke*, o meio filtrante é rapidamente obstruído, havendo uma rápida diminuição na taxa de filtração (McNAIR et al., 1987).

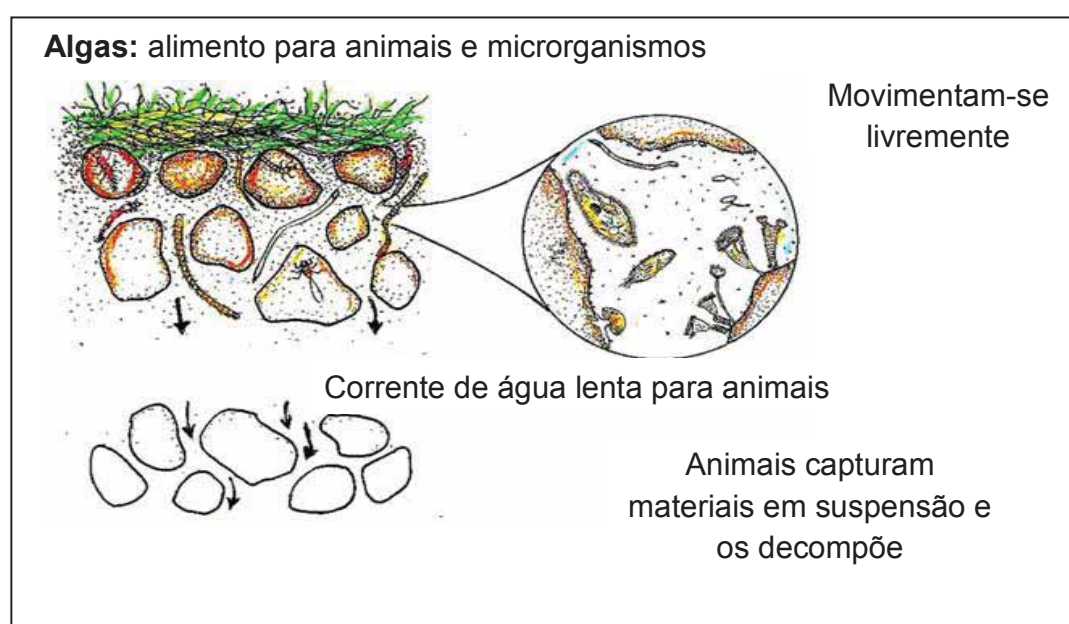
Algas e cianobactérias aderidas a uma superfície constituem o perifíton, sendo que a maior parte das encontradas dentro de um filtro ecológico tem estrutura filamentosa. Quando na superfície da areia, o fitoplâncton forma uma espécie de malha ou “rede”, que aparentemente contribui com o aumento da eficiência do processo de filtração, dificultando a passagem das impurezas.

A diversidade de algas que se desenvolve no interior dos filtros nem sempre reflete aquela presente na água bruta, pois sendo o filtro lento um ambiente artificial, muitas espécies que estão encistadas na água bruta podem se desenvolver

dentro dos filtros, se houver condições favoráveis. Na água bruta a diversidade está relacionada às características físico-químicas, concentração de nutrientes, temperatura, pH, turbidez, profundidade, intensidade luminosa, além da carga de nutrientes alóctones, lixiviados das terras agrícolas e de resíduos industriais (AGUILA; DI BERNARDO, 2003).

No filtro ecológico, as atividades biológicas são fundamentais na produção de água de boa qualidade. Algas, cianobactérias, diversos tipos de microrganismos e até mesmo insetos, microinvertebrados, são indispensáveis (Figura 6) (NAKAMOTO, 2009).

Figura 6: Relação entre algas, cianobactérias e microrganismos no filtro.



Fonte: Nakamoto, 2009.

Sob luz intensa, ocorre mais produção do gás oxigênio, que pode atingir altos níveis, então o excedente escapa para o exterior na forma de bolhas. Dessa forma, a formação de bolhas de gás é um bom indicador das atividades das algas e cianobactérias, e de boa oxigenação da água. O procedimento de descarte da biomassa algal que flutua sobre a água do filtro ecológico é importante. Caso isso não seja feito, as algas que flutuam na superfície da água se decompõem e impedem

também que a luz solar atinja a superfície da areia do meio filtrante. A flutuação das algas na superfície ocasiona um aumento na temperatura e a densidade diminui. Dessa forma, a realização sistemática de limpeza é extremamente importante (NAKAMOTO, 2009).

Ressalta-se que a identificação das algas e das cianobactérias que ocorrem nos Filtros Ecológicos pode contribuir para um melhor entendimento da capacidade de biofiltração deste sistema.

3.3.2 Algas e Cianobactérias

O termo alga foi proposto oficialmente como uma categoria taxonômica em 1753. Apresentado do plural, *Algae*, o termo nomeia uma das quatro ordens de criptógamos e inclui em torno de 14 gêneros e 214 espécies, dos quais apenas cinco gêneros e 48 espécies constituem o que hoje entendemos por algas. Porém, o termo alga foi usado para denominar uma enorme variedade de organismos e sua interpretação tem sido tão discutida que hoje não se pode mais lhe atribuir um significado preciso (BICUDO; MENEZES, 2006).

As algas são encontradas onde houver suficiente luz, umidade e nutrientes simples capazes de sustentá-las (PELCZAR JUNIOR, 1996). São produtores primários de compostos ricos em energia que formam a base do ciclo nutricional de toda a vida aquática animal (BOLD, 1972).

De acordo com Bicudo e Menezes (2006), as algas possuem como característica um metabolismo flexível, ocorrem em enorme variedade de ambientes, situados praticamente em todas as longitudes, latitudes e altitudes do globo terrestre; podendo-se dizer até que não existe água natural em que não ocorram algas.

Alguns fatores são fundamentais para a regulação do desenvolvimento temporal e espacial do fitoplâncton: (1) luz e temperatura, (2) regulação da impulsão, como por exemplo, os meios utilizados para permanecer na zona fótica, alterando a taxa de sedimentação, capacidade de regular sua flutuação e se situar na profundidade mais adequada da coluna de água, (3) fatores relacionados com os nutrientes e (4)

fatores biológicos como a competição pelos recursos disponíveis e a predação por outros organismos. Cada espécie fitoplanctônica possui uma série de mecanismos de tolerância e o desenvolvimento populacional é mais rápido quando se verifica a combinação ótima dos fatores inter atuantes, a qual é muito difícil de ser atingida nas condições naturais. A vantagem competitiva de uma espécie sobre a outra é relativa, podendo modificar-se quando se alteram as condições físicas e bióticas que condicionam seu desenvolvimento (SCHAFFER 1984; WETZEL 2001; WEHR; SHEATH 2003).

As algas verdes, mais especificamente as Chlorophyceae, são bastante encontradas em filtros de tratamento de água, principalmente as filamentosas.

Estas incluem 17000 espécies, com diversificadas estruturas e ciclos de vida, que vivem preferencialmente em água doce. A Classe Chlorophyceae inclui algas unicelulares flageladas e não-flageladas, coloniais móveis e não-móveis, filamentosas e outras formando lâminas (RAVEN et al. 2001).

As diatomáceas incluem-se na Classe Bacillariophyceae e são únicas por possuírem uma carapaça de sílica dividida em duas partes, conhecidas como frústulas. São também encontradas em sistemas de tratamento de água, sendo que algumas filamentosas podem causar problemas em ETAs, como colmatção de filtro lento.

Dentre a comunidade fitoplanctônica, as cianobactérias têm despertado grande interesse pela distribuição cosmopolita de várias espécies (KOMÁREK, 2003) e pelo elevado número de espécies tóxicas (HALLEGRAEFF, 1993), e principalmente, pelo seu crescimento maciço (florescimentos ou *blooms*) em ambientes eutrofizados (KOMÁREK et al., 2002), o que representa um dos principais problemas associados à qualidade de água em todo o mundo.

As cianobactérias, conhecidas também como cianofíceas, cianoprocariotas, algas azuis ou verde azuladas, são organismos procarióticos fototróficos que se apresentam unicelulares, coloniais ou filamentosas, com cerca de 150 gêneros e mais de 2000 espécies (HOEK et al., 1995). Algumas cianobactérias, como *Microcystis* sp. são capazes de produzir aerótopos cuja função é a de controlar a flutuabilidade das colônias na coluna d'água em resposta às condições ambientais. As vantagens associadas à flutuação incluem redução da perda por sedimentação, melhor

aproveitamento da luz e acesso aos nutrientes, todos estes fatores relacionados à facilidade de migração na coluna d'água (REYNOLDS et al., 1981).

3.4 LIMPEZA NO FILTRO ECOLÓGICO POR PERDA DE CARGA

Chama-se perda de carga o extravasamento de água pelo filtro lento, ou ecológico. Este fenômeno se dá em decorrência do processo de colmatção natural que este tipo de filtro sofre ao longo do tempo de uso ou das carreiras de filtração. As impurezas e substâncias contidas na água, ou excesso de matéria orgânica que não é biodegradada vão ficando retidas na areia do filtro, e com o passar do tempo de uso e acúmulo nas camadas do filtro, ocasionam a colmatção do mesmo.

Nakamoto (2009) considera a realização sistemática de limpeza do filtro pelo biofilme que se forma sobre a areia, após seu crescimento (maturação do filtro ecológico) – clímax do ambiente, extremamente importante, e acredita-se que a carreira de filtração seja prolongada se realizado o procedimento de descarte das algas e cianobactérias mortas que flutuam sobre a água do filtro periodicamente.

De acordo com Vegas (1999), a limpeza do filtro lento se faz necessária quando se atinge a máxima perda de carga. É feita pela raspagem de 1 a 3 cm da camada superior da areia do leito filtrante, devolvendo a carga hidráulica para o prosseguimento adequado da filtração. A areia raspada é carregada para fora dos filtros, é lavada, seca, homogeneizada e guardada para reposição futura. Cullen & Letterman (1985) estudaram diferentes filtros lentos e constataram que as raspagens variaram de 1 a 10 cm, sendo que em 70% desses filtros foram removidos 2,5 cm da camada superior, o qual seria a medida mais adequada.

De acordo com Huisman (1982) apud Vegas (1999), a lavagem deve ser feita em um período não muito maior do que 24 horas, para não prejudicar a atividade dos microrganismos, e não permitir que estes atinjam condições de decomposição anaeróbia e liberem compostos que poderão impregnar os grãos, dificultando ou diminuindo a eficiência da lavagem da areia.

Cullen e Letterman (1985) puderam observar quantidades elevadas de bactérias no efluente durante um a dois dias após as raspagens e reinício de operação.

Constataram também que a turbidez e o número de partículas foram maiores no filtro limpo, indicando assim menor eficiência em relação a um filtro maduro durante um ou dois dias.

Hendricks et al. (1991) sugerem que o principal fator que contribui para a provável diminuição na qualidade dos efluentes após a limpeza não é a retirada da camada superficial, e sim o fato do leito ficar seco por algumas horas, o que desestabiliza a comunidade biológica, sendo necessário novamente tempo para um novo amadurecimento após o re-início da operação. Porém, a limpeza periódica do filtro é necessária até mesmo para garantir a sua eficiência.

3.5 FILTRO DE CARVÃO GRANULAR ATIVADO E A REMOÇÃO DE FÁRMACOS

O carvão ativado é um material adsorvente que dispõe de uma superfície porosa na qual íons e moléculas originalmente presentes na fase líquida ou gasosa podem se concentrar. Entre as matérias brutas utilizadas na produção do carvão estão o carvão vegetal, a turfa, o lignito, a madeira e a casca de coco. O carvão ativado pode ser utilizado na forma em pó (CAP) ou granular (CAG) (MELO, 2006).

A percolação de água pelo filtro de carvão ativado granular é normalmente realizada de cima para baixo, permitindo o contato e a adsorção dos contaminantes à sua superfície e entre os poros dos grânulos, e é dependente da temperatura e da natureza das substâncias (EPA, 2001).

A capacidade adsortiva do carvão ativado em relação a um contaminante específico depende de fatores intrínsecos do adsorvente, resultantes basicamente, da forma de ativação e do material de produção, tais como: volume e distribuição de poros, forma e tamanho dos poros, existência de grupos funcionais de superfície, pH, teor de cinzas, entre outros. Por outro lado, condições experimentais como pH, temperatura, tempo de contato requerido, agitação e presença de compostos que competem pelos mesmos sítios de adsorção, atuam diretamente na eficiência da adsorção, podendo favorecer ou dificultar o processo (KURODA et al., 2005).

Os microrganismos podem ficar sobre a superfície externa e interna dos macro-poros das partículas do carvão granular ativado (CAG). Em estágios iniciais da colonização, uma grande parte da produção microbiana no interior do filtro é removida do efluente com água em vez de construir a biomassa fixada pelo carvão ativado (SOBECKA et al., 2006).

Normalmente o filtro de carvão ativado granular (CAG), em uma estação de tratamento de água, apresenta uma vida útil limitada, dependente da taxa de nutrientes carregados para o filtro (DUSSERT; VAN STONE, 1994 apud SIMPSON, 2008). Contudo, devido à presença do biofilme formado sobre a superfície e interior dos poros desse carvão, o tempo de uso desse tipo de filtro pode ser prolongado por meio dos processos de biodegradação e bioregeneração. Consequentemente em favorecimento a esta condição pode haver uma medida de redução nos custos operacionais do tratamento de água (AKTAS; ÇEÇEN, 2006).

Segundo Sobecka et al. (2006), o uso de filtros de carvão biologicamente ativado (biofiltração) representa uma técnica promissora para remoção de compostos orgânicos na água. Em complemento a estes compostos potencialmente removidos, Choi et al. (2008), relatam que, os filtros CAG foram mais eficientes para a remoção de uma classe de antibióticos (remoção superior a 90%) se comparado com o método convencional de coagulação.

Snyder et al. (2007) relatam a remoção de 85% de diclofenaco por filtro de carvão granular ativado. Tambosi (2008) relatou eficiência de remoção maior do que 90% para os compostos acetaminofeno, cetoprofeno, naproxeno, sulfametoxazol e trimetoprima e uma remoção entre 80-100% para roxitromicina em experimento com carvão granular ativado. Mestre et al. (2007) estudaram a adsorção do AINE ibuprofeno, em dois diferentes carvões ativados, preparados a partir de resíduos de cortiça em 25, 30 e 40 °C, havendo remoção deste.

3.6 MÉTODOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS

Para a determinação quantitativa de compostos farmacológicos em água, tanto em amostras ambientais, como em sistemas de tratamento de esgoto e de água,

os métodos mais utilizados de acordo com a literatura são a extração em fase sólida (SPE) seguida pela cromatografia líquida (CL) ou cromatografia gasosa (CG). Para a escolha de qual técnica cromatográfica utilizar, Boyd et al. (2003) sugerem as características físico-químicas do analito.

De acordo com Lanças e Queiroz (2005), a técnica de extração líquido-líquido apresenta desvantagens, tais como:

- Consumo de solventes orgânicos de alta pureza, exposição do analista a compostos tóxicos, várias etapas para sua execução e formação de emulsão entre as fases, o que resulta na perda do analito.

A extração em fase sólida (SPE) apresenta uma grande variedade de fases extratoras, resultando em diferentes tipos de interações com os analitos, favorecendo, desta forma, a seletividade analítica que possibilita a automação das análises e o acoplamento em linha com técnicas cromatográficas. Por estes motivos, a técnica utilizada durante esta pesquisa foi o SPE.

A escolha da aplicação de CLAE para a determinação de fármacos justifica-se, pois são estes os procedimentos empregados na análise de amostras contendo vários fármacos concomitantemente, sendo assim, possível separá-los e quantificá-los em uma única análise (WEINERT, 2008).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para a avaliação da remoção dos fármacos selecionados foi utilizada parte da Instalação Piloto de Filtração em Múltiplas Etapas da FEIS – UNESP, localizada no Bairro do Ipê, em Ilha Solteira – SP. A Figura 7 ilustra a localização do município de Ilha Solteira no Estado de São Paulo e uma imagem do Bairro do Ipê.

Essa instalação consta de câmara de chegada da água bruta, pré-filtro dinâmico, pré-filtro de fluxo ascendente (PFVA) e quatro filtros lentos. Foram utilizados desta instalação apenas a câmara de chegada da água bruta e o pré-filtro de fluxo ascendente (PFVA).

Foram construídos um Filtro Ecológico de areia (FEco) e um Filtro de Carvão granular ativado Biologicamente (FCB) para realização desta pesquisa. A água que abasteceu o sistema de tratamento da água foi proveniente do Lago do Ipê, localizado no Bairro do Ipê, Ilha Solteira/SP. A Figura 7 contém os mapas de localização do lago e dos filtros.

O PFVA consta de uma única unidade, construída em chapa metálica de forma cilíndrica, com diâmetro de 0,80 m, área de 0,50 m² e altura de 2,95 m. O material filtrante é composto de quatro subcamadas de pedregulho, com granulometria decrescente no sentido do escoamento.

O FEco consta de caixa de cimento amianto de 1000 litros, de 1,00 m de largura por 1,55 m de comprimento e profundidade de 0,72 m. No fundo da caixa foi instalado um dreno em tubo de PVC em forma de U, de 20 mm de diâmetro e perfurado, (orifícios de 2 mm). O suporte, ou base do filtro, foi formada por três camadas de pedregulho, somando 15 cm de altura total, com granulometria de 12,5 mm a 1,41 mm. O leito de areia possui 30 cm de altura, e granulometria entre 1,0 e 0,08 mm, coeficiente de desuniformidade entre 2 e 3 e diâmetro efetivo de 0,25 mm. A lâmina d' água sobre a areia é de 25 cm.

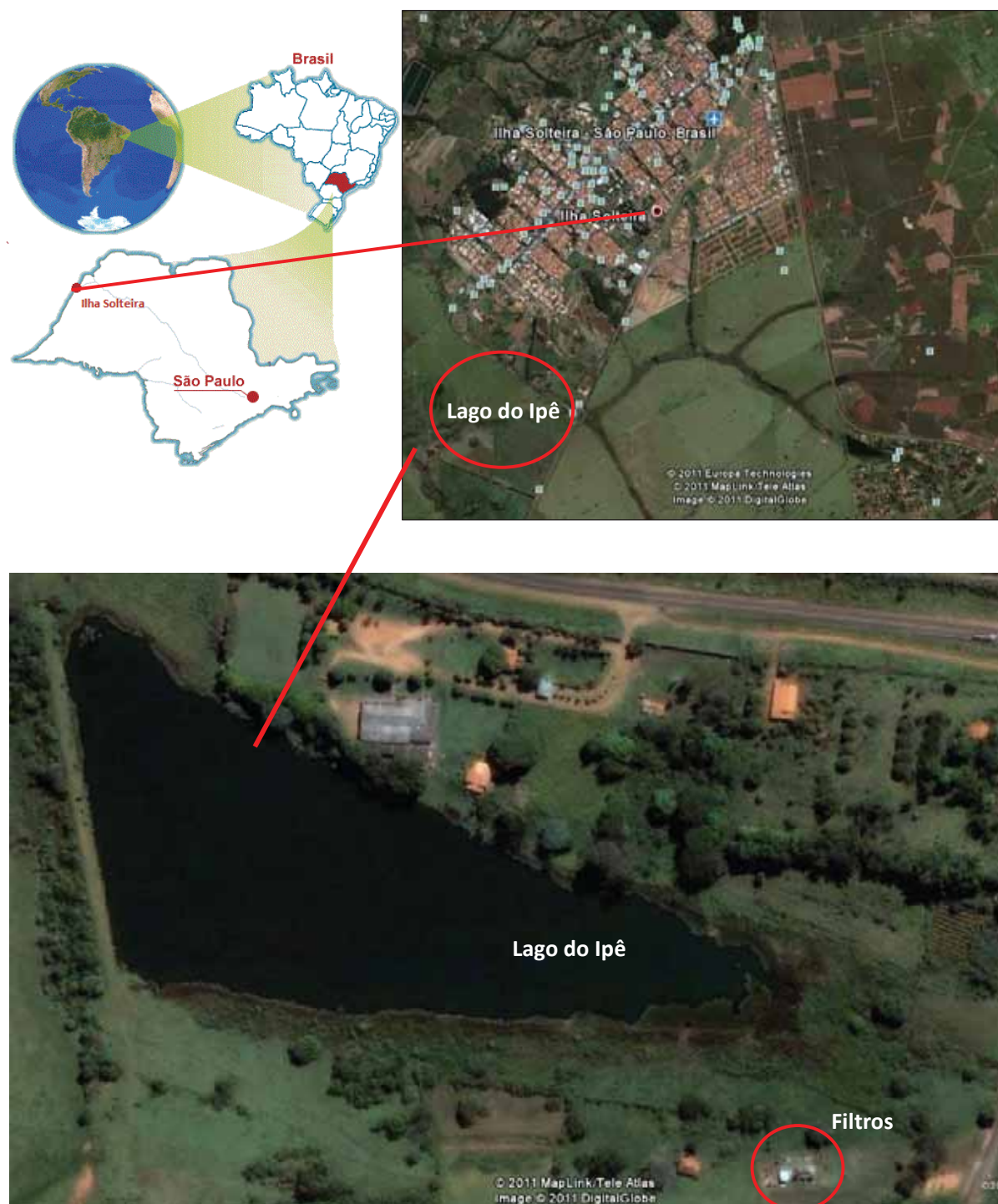
A taxa superficial de aplicação no FEco foi prevista em 3 m³/m².d. A entrada da água foi feita por tubulação de PVC com diâmetro de 20 mm, e montada em forma de cruz, com perfurações espaçadas para distribuir igualmente a água sobre o

filtro. Nomeou-se FEco 1 a entrada de água para o Filtro Ecológico, e de FEco 2 a saída do mesmo.

O FCB foi construído usando-se tubo de PVC de 15 cm de diâmetro e 1,5m de altura, sendo o leito de carvão ativado granular vegetal (casca de coco), sendo estes constituídos por uma camada de carvão de 85 cm. O diâmetro dos grãos variaram de 0,30 a 0,84 mm e o índice de iodo foi de 800 mg/g, conforme informações do fornecedor. A taxa superficial de aplicação nessa coluna foi prevista para 24 m³/m²/d. A Figura 8 mostra um esquema dos filtros que compõem o sistema de tratamento de água, e a Figura 11 mostra o Pré-Filtro de Fluxo Ascendente, o FEco e o FCB no local de instalação.

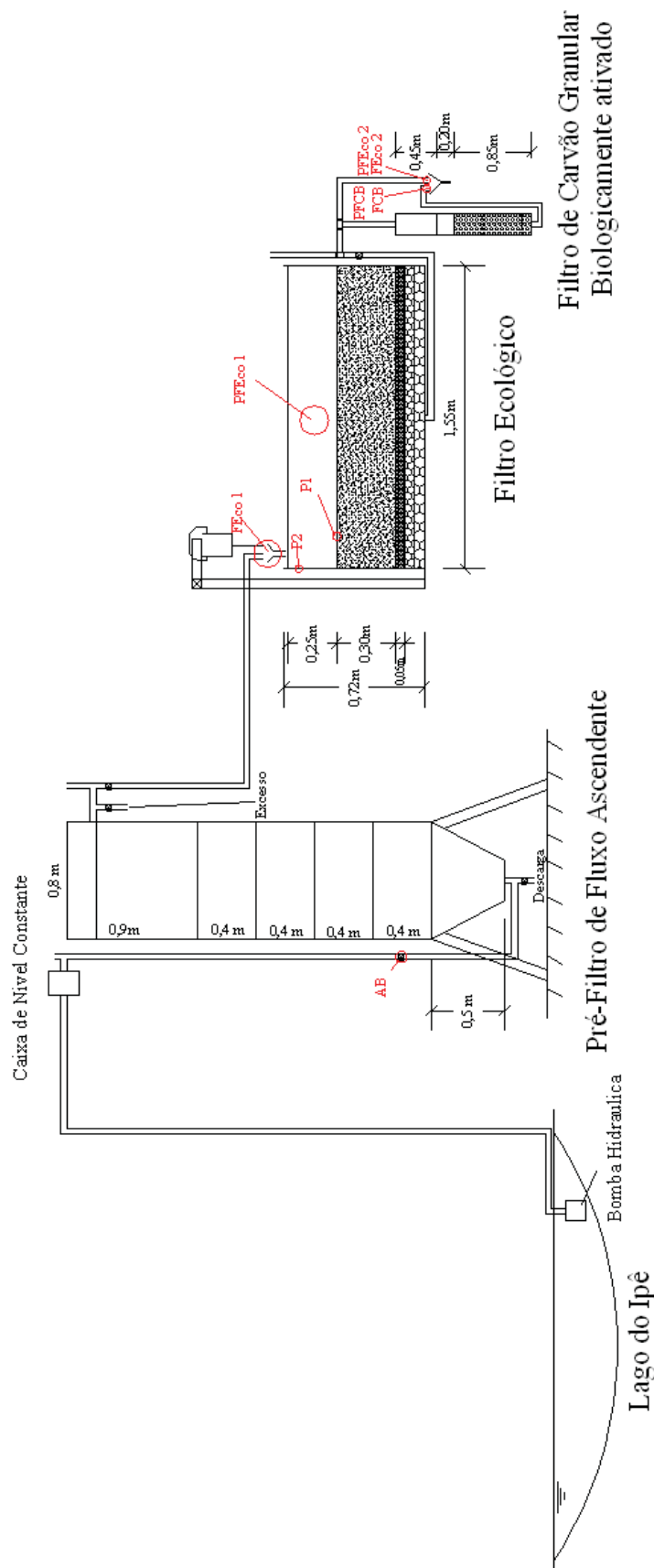
Os parâmetros avaliados foram: alcalinidade, clorofila-a e feofitina, coliformes totais e coliformes termotolerantes, cor aparente e cor verdadeira, pH, remoção de fármacos por SPE seguido de CLAE e turbidez. Tais parâmetros foram realizados no Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS – UNESP), em Ilha Solteira, SP. As amostras de água contendo algas e cianobactérias foram coletadas no FEco, fixadas e a identificação foi realizada no Instituto de Botânica de São Paulo (IBt – São Paulo/SP), na Seção de Ficologia.

Figura 7: Mapas de localização da cidade de Ilha Solteira e do Lago do Ipê.



Fonte: Imagens do Google Earth e edição do próprio autor.

Figura 8: Esquema do sistema de tratamento de água.



Fonte: Dados do próprio autor.

- **Métodos e frequência de determinação dos parâmetros**

Os pontos monitorados foram: na entrada do PFVA (ponto AB), na entrada e saída do FEco e na saída do FCB.

As análises dos parâmetros físico-químicos, como turbidez, cor aparente e pH foram realizadas três vezes por semana (segunda, quarta e sexta-feira). Já as análises de cor verdadeira, coliformes fecais e termotolerantes e clorofila-a foram realizadas uma vez por semana (as segundas-feiras). A Tabela 1 mostra os parâmetros analisados, frequência de realização e método/ equipamento utilizados.

Para análises de Clorofila-a e Feofitina utilizou-se o método descrito por Nuch e Palme (1975), Moed e Hallegraef (1978), Nusch (1980) e Marker et al. (1980).

Era feita, semanalmente, descarga do PFVA, para eliminar material filtrado (matéria orgânica acumulada) ao longo da semana de operação, e obter melhor desempenho do mesmo.

A aplicação dos fármacos foi realizada uma vez por semana. Foi inicialmente pesado a quantidade de aproximadamente 4 µg/L de cada fármaco, dosagem descrita em trabalhos de detecção de compostos farmacológicos em corpos de águas naturais. Porém, com o acidente ocorrido nesta etapa, que causou a destruição da camada biológica, a concentração dos fármacos foi reduzida para aproximadamente 2 µg de cada composto. Essa quantidade foi diluída em 50ml de metanol 100% e a mistura foi adicionada em dois litros de água destilada.

A mistura dos fármacos diluídos foi colocada em um balde lacrado para impedir a sua degradação pela luz solar. Esse balde possuía um sistema de gotejamento para o filtro, com vazão de aproximadamente 10ml/min, simultaneamente à entrada de água no filtro.

Os pontos foram monitorados sempre um dia após a aplicação dos compostos, sendo eles:

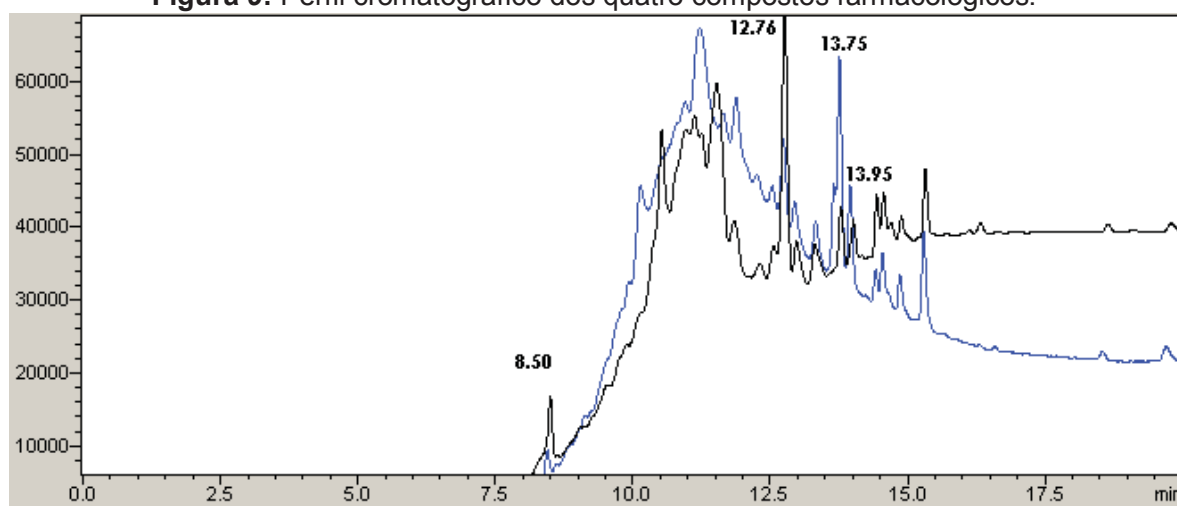
- **PFeco 1:** arraste de garrafa de 300ml através da água superficial do FEco1 (25cm de lâmina de água);
- **PFeco 2:** Saída de água do FEco;
- **PFEB:** Saída de água do FCB.

Após coleta das amostras citadas nos pontos citados no parágrafo anterior, realizou-se o SPE (Extração na Fase Sólida) seguido por CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) para determinação e quantificação dos fármacos na água.

Para as análises dos fármacos com CLAE, primeiro foi traçado Perfil cromatográfico dos quatro compostos (Figura 9).

Os limites de detecção para cada composto foram: Diclofenaco - 0,01 µg/L; Ibuprofeno - 0,03 µg/L; Naproxeno - 0,07 µg/L; e Paracetamol - 0,01 µg/L. Já os de quantificação foram: Diclofenaco - 0,24 µg/L; Ibuprofeno - 0,51 µg/L; Naproxeno - 0,15 µg/L e Paracetamol - 0,27 µg/L.

Figura 9: Perfil cromatográfico dos quatro compostos farmacológicos.



1) Paracetamol (8.50); 2) Naproxeno (12.76); 3) Diclofenaco (13.75) e 4) Ibuprofeno (13.95)

Fonte: o próprio autor e o colaborador Isique, W. D. - Laboratório de Saneamento da FEIS-Unesp. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência 2010.

As coletas das amostras de água contendo algas e cianobactérias presentes no filtro e a medição da alcalinidade foram realizadas quinzenalmente por titulação potenciométrica com ácido sulfúrico a 0,01N.

Para coleta de algas e cianobactérias dois pontos foram estabelecidos, sendo eles: (P1): raspagem da areia superficial do FEco (*schmutzdecke*), e (P2): raspagem da parede superficial do FEco.

A coleta de algas e cianobactérias em ambos os pontos foi realizada com seringa equipada com um tubo plástico por onde foram extraídas amostras do perifíton da parede do filtro e da superfície da areia do mesmo. Em recipientes separados, foram armazenadas as amostras do perifíton e da areia e transportados para o laboratório de saneamento, onde imediatamente foram acondicionadas em frascos âmbar etiquetados e fixados com formol 4%.

A identificação dos táxons foi feita no Instituto de Botânica de São Paulo, sendo realizada preparação de, em média, quatro lâminas de cada amostra, o qual possibilitou a visualização do maior número de indivíduos possíveis por amostragem. Quando necessário foi utilizado nanquim para evidenciar as bainha de algumas algas e cianobactérias.

A identificação foi realizada utilizando-se lâminas sob lamínulas ao microscópio óptico binocular com contraste de fase, da marca Zeiss axioskop. Analisaram-se as características morfológicas e métricas dos indivíduos, sendo os espécimes fotografados com máquina digital Sony Cybershot DSC-W35.

Ao final da coleta de dados, foram realizados testes estatísticos para os diversos parâmetros. Para confecção de gráficos de boxplot foi utilizado o programa Minitab 14.

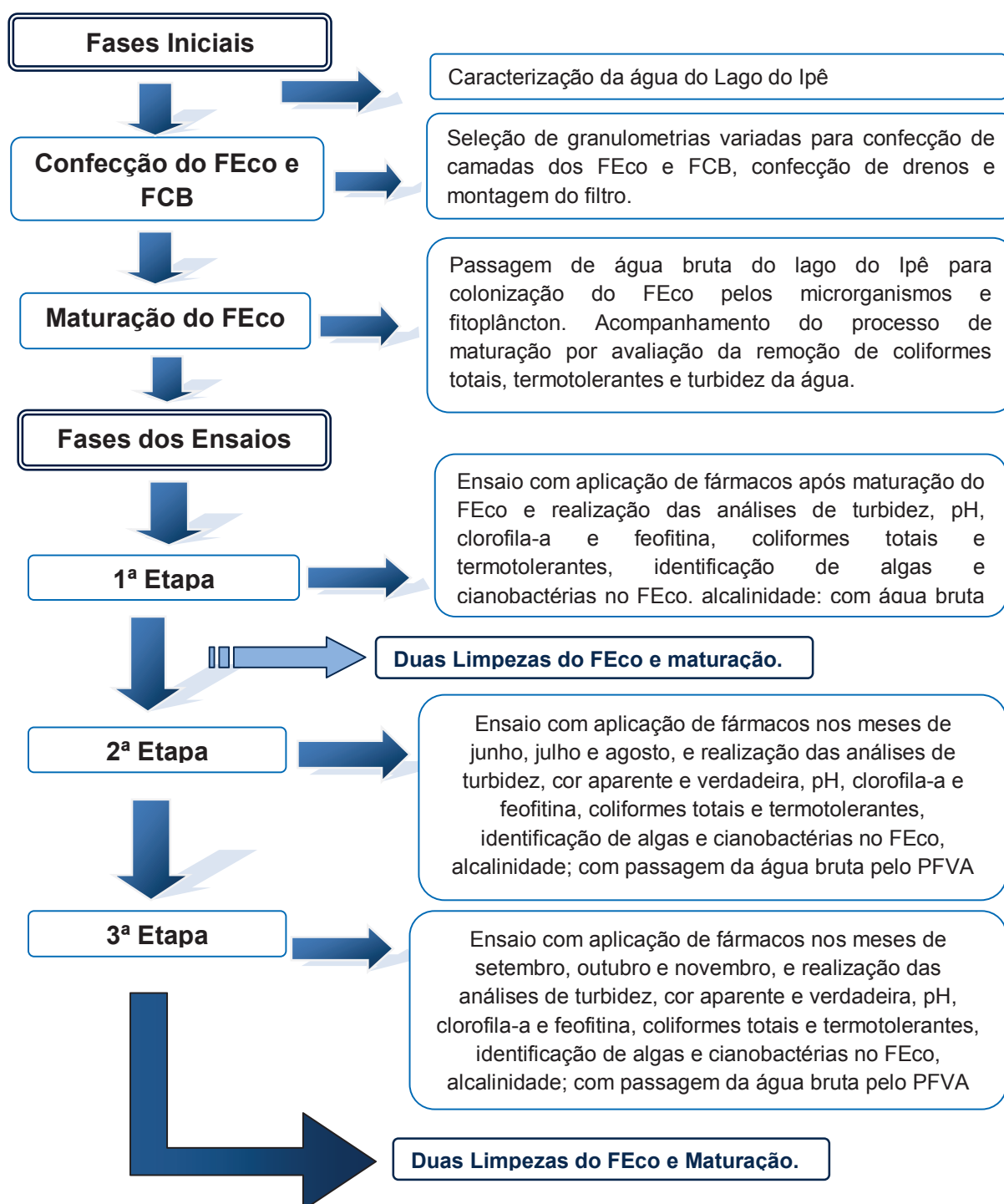
Tabela 1: Parâmetros realizados, frequência de realização e seus respectivos métodos e equipamentos utilizados.

Parâmetros	Frequência de realização	Método/Equipamento(s)
Alcalinidade (mg/L)	Quinzenal	Titulação potenciométrica
Aplicação de Fármacos e sua análise	Semanal	Nebot et al. (2007) adaptado/ SPE - CLAE
Clorofila-a e Feofitina (µg/L)	Semanal	Espectrofotometria – DR5000 - HACH
Coliformes Totais e Termotolerantes (UFC/1ml)	Semanal	Placas Petrifilm/3M, Estufa de cultura/Fanem/ A-LT 502
Identificação de Algas e Cianobactérias	Quinzenal	Lâmina sob lamínula/ Microscópio óptico com contraste de fase Zeiss axioskop
Cor Aparente (uH)	Três vezes por semana	Espectrofotometria/DR5000-HACH
Cor Verdadeira (uH)	Semanal	Filtração em membranas de celulose (0,45µm) /Espectrofotometria - DR5000-HACH
pH	Três vezes por semana	pHmetro DIGIMED DM20
Turbidez (uT)	Três vezes por semana	Nefelométrico/Turbidimeter 2100A-HACH

4.1 DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES REALIZADAS

A pesquisa foi dividida em fases iniciais e fase de realização dos ensaios, ilustrada no fluxograma da Figura 10.

Figura 10: Fluxograma das etapas ao longo da pesquisa.



Fonte: Dados do próprio autor.

4.1.1 Fases Iniciais

Esta fase de atividades iniciais dividiu-se na caracterização da água do Lago do Ipê, Confecção dos filtros e maturação dos mesmos, e serão descritas abaixo.

4.1.1.1 Caracterização da água do Lago do Ipê

Para conhecer as condições de trofia do ambiente do qual a água utilizada foi captada, realizou-se uma caracterização da mesma através do Índice Trófico (IET) do Lago do Ipê (Figura 11), segundo Toledo Junior et al. (1983).

Figura 11: Imagens do lago do Ipê e de aferimento da transparência do Lago.



Fonte: Dados do próprio autor.

Para conhecer ou calcular este índice, utilizou-se as seguintes variáveis: transparência da água, concentração de clorofila-a, fósforo total e ortofosfato solúvel.

4.1.1.2 Confeção dos Filtros

Foi utilizada a instalação FIME, para o desenvolvimento desta pesquisa, a caixa de nível constante e o Pré-filtro de Fluxo Ascendente (PFVA).

Tanto o Filtro Ecológico como o Filtro de carvão granular biologicamente ativado, foram confeccionados no mês de fevereiro de 2010. O sistema de tratamento de água utilizado nesta pesquisa encontra-se ilustrado na Figura 12.

Figura 12: a) Filtro Ecológico seguido pelo Filtro de carvão granular ativado biologicamente e balde dosador de fármacos; b) Pré-filtro de Fluxo Ascendente.



Fonte: Dados do próprio autor.

4.1.1.3 Maturação do Filtro Ecológico e do Filtro de Carvão Granular

A maturação, ou amadurecimento do FEco ocorreu logo após a confecção dos filtros, em fevereiro, estendendo-se até o início do mês de abril.

Para reduzir o tempo de maturação do FEco foi aplicada neste, e em consequência no FCB, água bruta do Lago do Ipê. Essa água continha abundante matéria orgânica, incluindo células de microrganismos e componentes fitoplânctônicos e zooplânctônicos únicos que, com o passar dos dias, foram se aderindo nas paredes do FEco, na superfície dos grãos da areia e nos interstícios destes e demais materiais formando biofilmes de grande atividade biológica. Dessa forma, o FEco ficou maduro, ao dispor de áreas extensas cobertas por biofilmes microbianos ativos nos quais consórcios microbianos agem sinergicamente na biodegradação dos diferentes substratos orgânicos presentes na água incluindo também as drogas aplicadas. Estes microrganismos fixaram-se também nos interstícios do FCB.

O FEco foi coberto com tela para impedir a proliferação de insetos possíveis vetores de algumas doenças.

Inicialmente, a água correu pelos filtros durante 2 meses, a partir de fevereiro, e só no final de Março foi feito o acompanhamento desse processo através de análises que permitiram a avaliação da remoção da turbidez e de coliformes totais e termotolerantes no FEco, e deste modo, foi reconhecida a maturação dos filtros. Os dados obtidos a partir de Abril encontram-se apresentados nos resultados da 1ª Etapa. A Figura 13 ilustra o FEco no final do mês de Março.

Figura 13: FEco maturado.



Fonte: Dados do próprio autor.

4.1.2 Fase dos Ensaios

Os ensaios iniciaram-se no final de Março de 2010 e estenderam-se até novembro do mesmo ano. Foram divididos em três etapas.

4.1.2.1. Primeira Etapa

Foi iniciada no mês de Março, logo após a maturação do FEco. Nesta etapa foram adicionados 4 µg de cada dos fármacos: paracetamol, diclofenado, naproxeno e ibuprofeno.

Foram avaliadas também as seguintes variáveis: cor aparente e verdadeira, turbidez, pH, clorofila-a e feofitina, coliformes totais e termotolerantes, identificação de algas e cianobactérias e alcalinidade; tanto na entrada como na saída dos filtros.

Durante esta primeira aplicação da mistura de fármacos nos filtros, ocorreu um acidente com o balde dosador, e toda a mistura dos quatro fármacos caiu no FEco de uma só vez, ao invés dessa gotejar lentamente na superfície do FEco a uma vazão controlada. Em consequência houve destruição da camada biológica já formada no filtro devido às altas concentrações. O FEco colmatou, necessitando ser limpo e novamente passar pelo processo de maturação antes de retornar aos ensaios com os fármacos. O processo de limpeza do FEco encontra-se ilustrado na Figura 14.

Este acidente foi considerado importante para a pesquisa, pois mostrou a fragilidade da camada biológica frente os compostos xenobióticos, sob teste, na água. Permitiu ter uma idéia dos possíveis efeitos dos diversos compostos com efeitos colaterais ainda desconhecidos lançados nos corpos de água, que alteram a biota aquática com consequências difíceis de avaliar.

Figura 14: Processo de limpeza do FEco passo a passo. a) Filtro colmatado; b)Esvaziando o FEco; c)Raspagem de 5cm da primeira camada de areia; d) Lavagem da areia raspada; e) Separação da camada de areia abaixo da raspada e lavada; f)Re-colocação da camada de areia lavada, e sobre esta, a camada de areia separada.



Fonte: Dados do próprio autor.

4.1.2.2 Segunda Etapa

A segunda etapa foi de avaliação do potencial de remoção dos fármacos pelos FEco e FCB nos meses de junho, julho e agosto/2010, com concentrações inferiores à aplicada na etapa anterior, devido ao acidente. Iniciou-se no dia 03/06/2010, quando a água utilizada começou a passar pelo PFVA, pois o filtro ecológico estava colmatando rapidamente (reduzidas carreiras de filtração) devido à

grande quantidade de matéria orgânica e de algas, presentes na água do lago. Este procedimento foi adotado para diminuir o material na água antes de entrar no sistema de filtração ecológica, e para aumentar as carreiras de filtração. A partir dessa data foram realizadas as análises dos mesmos parâmetros anteriores, os quais foram também monitorados nos pontos de entrada e saída do PFVA.

A mistura dos fármacos, em concentrações de aproximadamente 2µg cada um, devidamente diluída, foi aplicada no FEco semanalmente. A água bruta teve sua passagem pelo PFVA apenas para redução de matéria orgânica, turbidez e cor.

4.1.2.3 Terceira Etapa

A terceira etapa avaliou a remoção dos fármacos no FEco e no FCB durante os meses de setembro, outubro e novembro de 2010. Foram realizadas as mesmas análises, e identificação das algas e cianobactérias. A concentração dos fármacos foi mantida, já que o resultado de remoção dos compostos na terceira etapa foi satisfatório apesar das baixas temperaturas ambientais e da menor incidência de luz durante esses meses, comparando-os com as outras épocas do ano.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ÍNDICE DO ESTADO TRÓFICO DO LAGO DO IPÊ

Para caracterizar a água deste lago, que é captada e bombeada até os filtros, foi calculado o Índice do Estado Trófico (IET). Foi adotado o método de Toledo Jr et al. (1983), já que estes autores utilizam parâmetros mais diversificados do que o método descrito por Lamparelli (2004).

Os cálculos dos IETs do lago foram realizados em duas épocas do ano para avaliar as alterações dos níveis de trofia dessas águas. Os resultados encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Valores do IET médio e sua indicação de estado trófico segundo Toledo Jr. et al. (1983).

Datas das Coletas	IETm	Estado trófico do Lago
26/06/2010	56,07330749	Eutrófico
08/09/2010	66,27663751	Eutrófico

Tanto no mês de junho como no mês setembro, os valores do IET corresponderam a de um ambiente eutrófico.

5.2 RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

- **Alcalinidade**

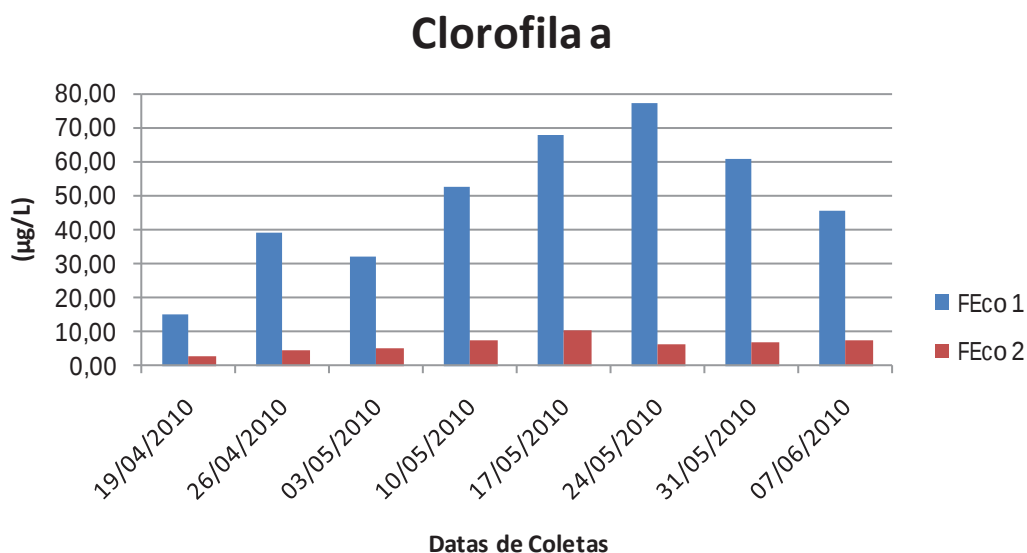
Foram realizadas análises de alcalinidade a fenolftaleína e alcalinidade total. Estas análises tiveram frequência semanal, porém, como os valores permaneceram constantes, decidiu-se realizá-las juntamente com as coletas de algas e cianobactérias, de frequência quinzenal.

Os resultados foram iguais a zero, em todos os pontos durante o período da primeira etapa.

Já a alcalinidade total se manteve em constantes de 10 mg/L em todos os pontos (FEco1, FEco2 e FCB) durante esta etapa.

- **Clorofila-a e Feofitina**

Figura 15: Dados de Clorofila-a durante a primeira etapa.

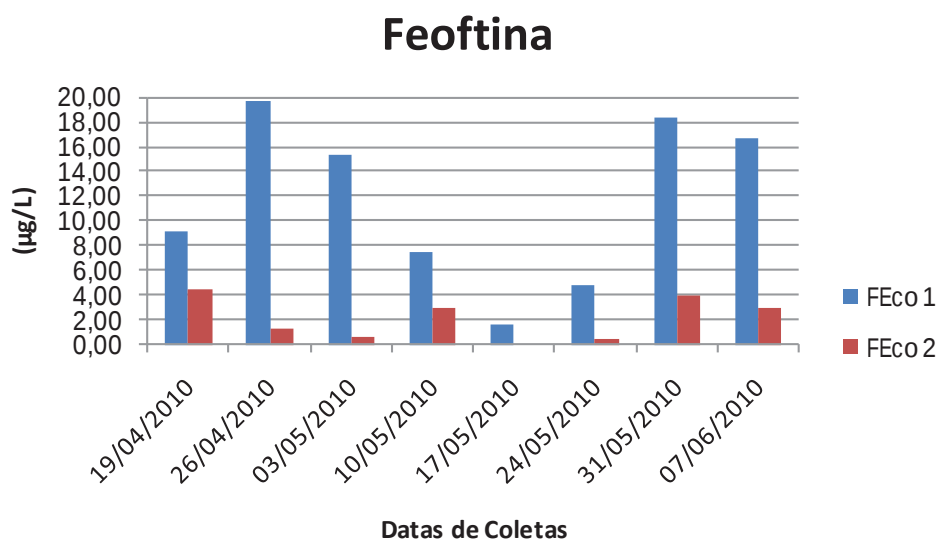


Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 15 apresenta os dados de Clorofila-a antes do uso do Pré-Filtro de Fluxo Ascendente (PFVA), ou seja, na 1ª etapa. Nota-se que os valores foram aumentando no FEco 1 ao longo do tempo, o que pode ser uma indicação de que a água do lago tenha teores elevados de fitoplâncton que passou para o Filtro Ecológico, colonizando-o com algas e cianobactérias, e em consequência aumentando a comunidade fitoplanctônica no filtro com o passar do tempo.

O pico de clorofila-a na entrada do FEco 1 ocorreu no dia 24/05/2010 (77,17 µg/L) e o valor mínimo no dia 19/04/2010 (2,96 µg/L). o valor médio das concentrações de clorofila-a no FEco 1 durante o período foi de 48,75 µg/L. No FEco 2 foi de 6,44 µg/L. As algas e cianobactérias ficaram retidas no FEco e portanto, houve remoção de clorofila-a no Filtro Ecológico. A porcentagem de remoção de clorofila-a através do Filtro Ecológico foi de 86,79%.

Figura 16: Dados de Feofitina durante a primeira etapa.



Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 16 vêem-se os dados de Feofitina durante a 1ª etapa. Os valores foram reduzidos ao longo do período. O valor mais alto de feofitina no FEco 1 foi detectado no dia 26/04/2010 (19,70 µg/L) e o mínimo no dia 17/05/2010 (1,62 µg/L).

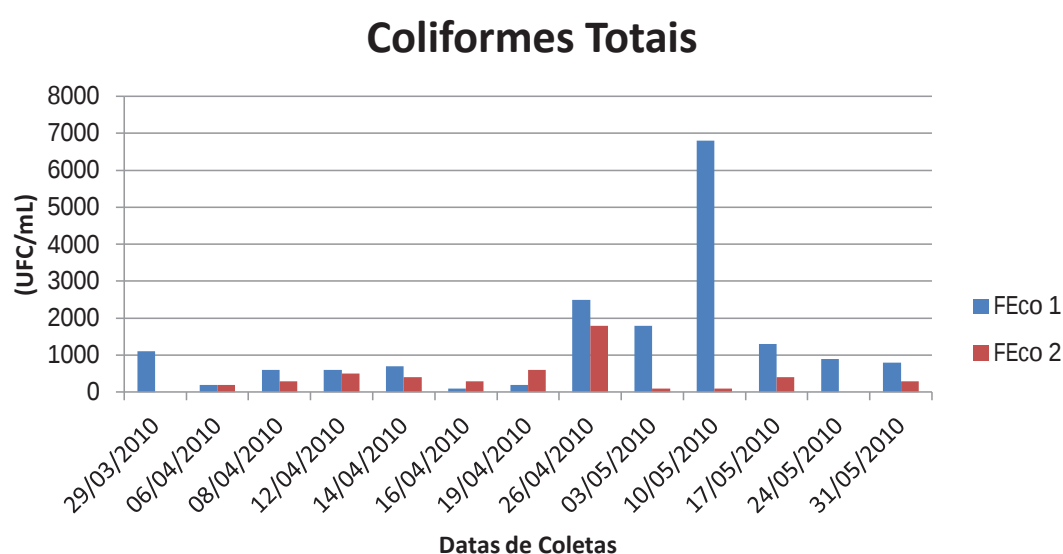
No FEco 2 o valor máximo de Feofitina ocorreu no dia 19/04/2010 (4,46 µg/L) e o valor mínimo ocorreu dia no 17/05/2010 (0,00 µg/L).

Percebe-se que houve degradação da clorofila-a no filtro ecológico mais ou menos compatível com a presença desta no meio, conforme dados de clorofila-a desta mesma etapa. Houve remoção de Feofitina pelo Filtro Ecológico, assim como de clorofila-a. A porcentagem de remoção do FEco 1 para o FEco 2, considerando as médias destes dentro dessa etapa, foi de 81,88%.

- **Coliformes Totais e Coliformes Termotolerantes**

Inicialmente, a amostra foi diluída em 10 vezes para análise de Coliformes, porém não houve crescimento dos microrganismos nas placas de contagem. Por este motivo, as análises foram feitas sem diluição, com pipetamento direto de 1 ml da amostra bruta de cada ponto analisado (FEco 1 e FEco 2) na placa de contagem. No início dos ensaios, os Coliformes Totais e Termotolerantes eram monitorados a cada dois dias para acompanhar o processo de maturação do Filtro Ecológico. A partir do dia 19/04/2010 estas análises passaram a ser realizadas semanalmente. Os dados destas análises são apresentados nas Figuras 17 e 18.

Figura 17: Dados de Coliformes Totais durante a Primeira Etapa.



Fonte: Dados do próprio autor.

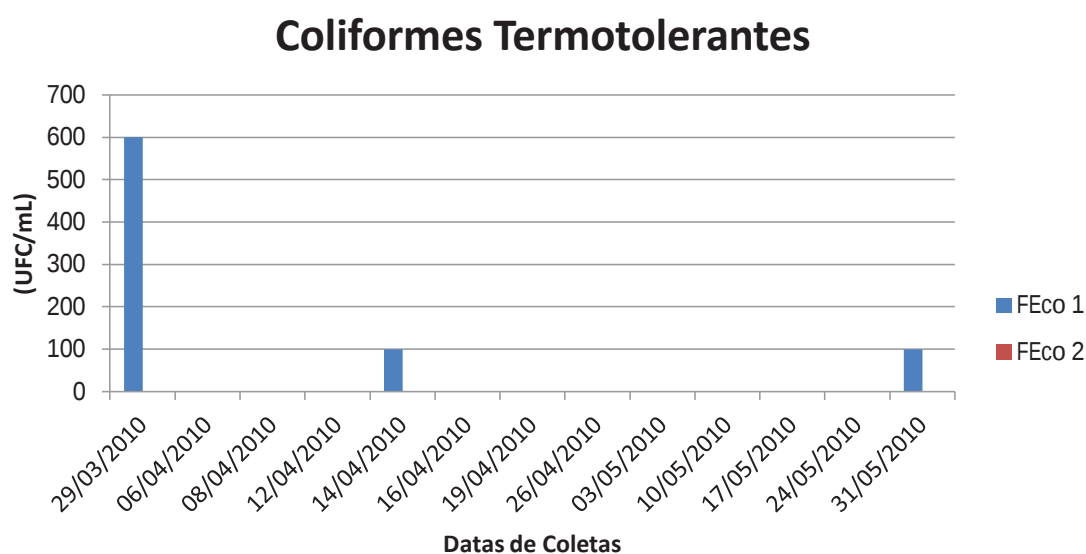
De acordo com a Figura 17 percebe-se que houve remoção de Coliformes Totais pelo sistema de tratamento ecológico.

Nos dias 16/04/10 e 19/04/10, não houve remoção de coliformes, e também não houve um acréscimo da sua densidade.

No dia 10/05/2010 nota-se um pico de coliformes totais no FEco 1, com eficiência na remoção destes pelo sistema de tratamento de quase 100%. Durante a análise de turbidez, ilustrada na Figura 21, no mesmo dia 10/05, também houve uma alta do valor de turbidez aferido, sugerindo a ocorrência de problema no filtro.

Vale a pena ressaltar que nos dias 29/03/2010 e 24/05/2010 houve remoção de 100% dos coliformes totais no FEco.

Figura 18: Dados de Coliformes Termotolerantes durante a Primeira Etapa.



Fonte: Dados do próprio autor.

Os resultados das análises de Coliformes Termotolerantes durante a 1ª etapa encontram-se na Figura 18. Coliformes Termotolerantes praticamente não foram detectados, porém, quando presentes, sua remoção foi de 100% no FEco.

- **Cor Aparente e Cor Verdadeira**

Não foi possível realizar estas análises durante o período em que o filtro funcionou sem o uso do PFVA devido a problemas técnicos de calibração do aparelho.

- **pH**

Observou-se que os valores de pH foram reduzidos conforme a água passava pelas etapas de tratamento. A variação de pH ficou entre 5 e 8.

Para os meses de março e abril, o valor mínimo atingido foi de 5,39 (ácido) e o máximo de 7,7 (básico).

Já nos meses de maio e junho, o valor mínimo atingido foi de 6,24 e o máximo de 7,22.

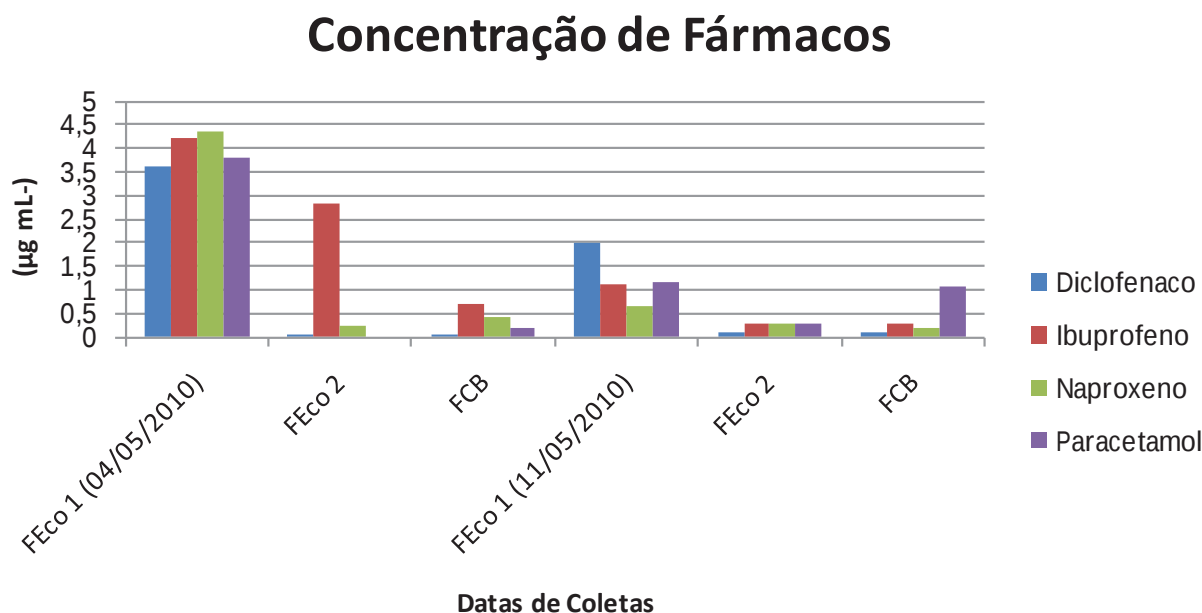
- **Remoção de fármacos**

Como ocorreu acidente já relatado com os fármacos durante esta primeira etapa, no dia 19/04/2010, as análises para verificar a remoção no período em que ocorreu este acidente, não foram realizadas.

Após o filtro “descansar” por um período de aproximadamente 15 dias, os fármacos voltaram a serem aplicados no dia 03/05, durante duas semanas, sendo que na primeira semana, a concentração usada foi de 4 µg/L. Porém, como as algas e cianobactérias diminuíram significativamente dentro do FEco, a concentração foi reduzida pela metade, 2 µg/L, a partir da segunda semana de maio, permanecendo essa concentração até o final do experimento.

Os dados das concentrações de fármacos detectados em cada ponto de coleta são apresentados na Figura 19.

Figura 19: Dados das concentrações de cada fármaco detectado em cada ponto de coleta no mês de Maio.



Fonte: Dados do próprio autor.

Observa-se na Figura 19 que a concentração inicial dos fármacos aplicada no dia 03/05/2010 e coletados no dia 04/05/2010 foi de 4 µg/mL, aproximadamente. Após estes passarem pelo PFeco, a concentração média no FEco2 foi de 0,9175 µg/mL, sendo que o paracetamol não foi detectado neste ponto, provavelmente por erro de análise, ou por este fármaco estar em níveis baixos, e o equipamento não conseguiu ler. A média da concentração dos compostos encontrados no PFCB neste mesmo dia foi de 0,455 µg/mL.

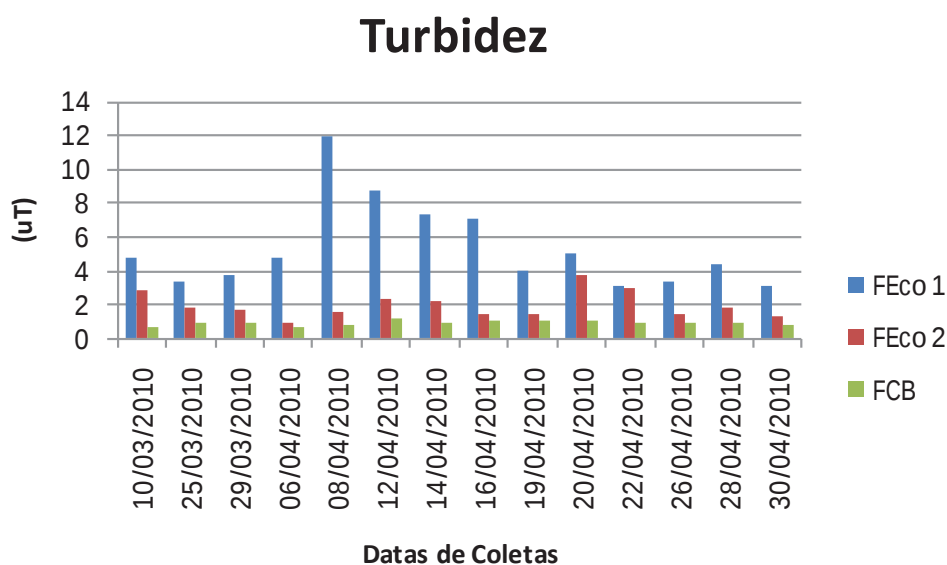
No dia 11/05/2010 a concentração média dos compostos aplicados nos filtros foi de 1,2275 µg/mL. Após passarem pelo PFeco, sua concentração média no PFeco2 foi de 0,2225 µg/mL. Já no ponto PFCB, a concentração media detectada foi de 0,4 µg/mL. Este aumento do PFeco 2 para o PFCB deve-se, provavelmente por erro de instrumentação nas análises ou reuso do cartucho C18.

As porcentagens de remoção de cada fármaco pelo Filtro Ecológico são: diclofenaco 97,51%; ibuprofeno 41,62%; naproxeno 89,46% e paracetamol 94,73%. Os compostos que mais foram removidos por este filtro foram o diclofenaco e o paracetamol. As porcentagens de remoção de cada fármaco após passarem por todo o

sistema de tratamento, durante esta etapa, foram: diclofenaco: 97,51%; ibuprofeno: 81,35%; naproxeno: 87,87% e paracetamol: 74,49%. Nota-se que o diclofenaco não sofreu remoção do PFeco 2 para o PFCB. Já o ibuprofeno que no filtro ecológico tinha sido removido em apenas 41,62%, no PFCB essa remoção aumentou para 81,35%.

- **Turbidez**

Figura 20: Dados da turbidez nos meses de Março e Abril.

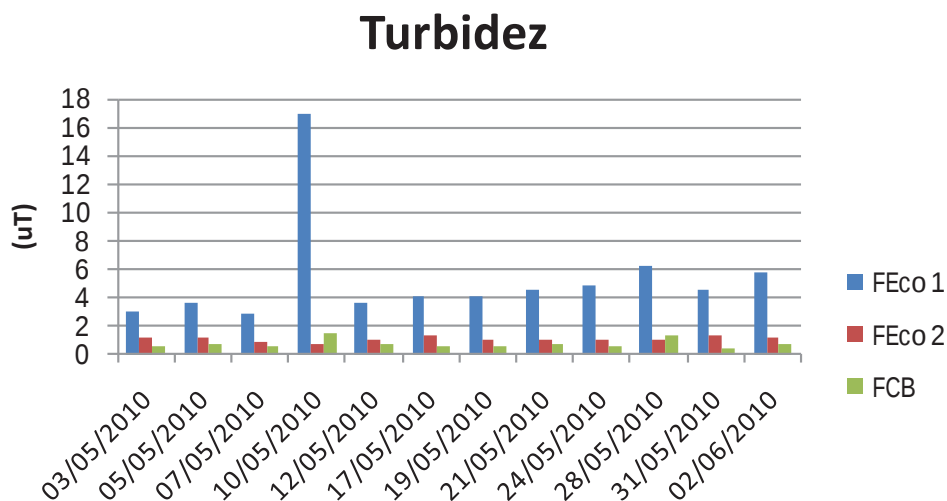


Fonte: Dados do próprio autor.

A figura 20 mostra os resultados de turbidez durante os meses de março e abril. Os maiores valores foram detectados sempre na água de entrada para o sistema (FEco1).

O maior valor de turbidez ocorreu no dia 11/04/2010 no FEco 1 (11,9 uT) e o mínimo no dia 10/03/2010 no FCB (0,715 uT).

Do FEco 1 para o FEco 2, considerando as médias destes durante os meses de março e abril, a porcentagem de remoção foi de 63,09%. Já do FEco 2 para o FCB foi 52,41%. A porcentagem de remoção do FEco 1 para o FCB foi 82,43%.

Figura 21: Dados da turbidez no mês de maio e início de junho.

Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 21 ilustra o comportamento dos valores de turbidez nos meses de maio e início de junho. No mês de maio o parâmetro comportou-se da mesma forma que nos meses anteriores, ou seja, com remoção da turbidez ao longo do sistema de tratamento de água. Ocorreu pico de turbidez no dia 10/05/2010, 16,9 uT (máxima). O valor mínimo detectado nestes meses foi de 0,35 uT no dia 31.

Mesmo a turbidez apresentando valores no ponto inicial relativamente baixos (média de 5,34 na primeira etapa), o FCo teve problemas de colmatção, provavelmente devido à destruição da camada biológica no acidente com os fármacos. Por este motivo, utilizou-se a partir da ultima data de análise desta etapa, o PFVA.

A porcentagem de remoção de turbidez durante tais meses, do FCo 1 para o FCB foi 86,97%. Vale a pena ressaltar que, a média dos valores no FCo 1 foi de 5,34 uT tanto nos meses de março e abril como no mês de maio.

5.3 RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

- **Alcalinidade**

Foram realizadas análises de alcalinidade a fenolftaleína, e se esta fosse iguala zero, realizava-se a titulação potenciométrica. A alcalinidade a fenolftaleína permaneceu zero em todas as análises realizadas. Já a titulação com H_2SO_4 a 0,1 N (alcalinidade total), têm seus resultados apresentados na Tabela 3.

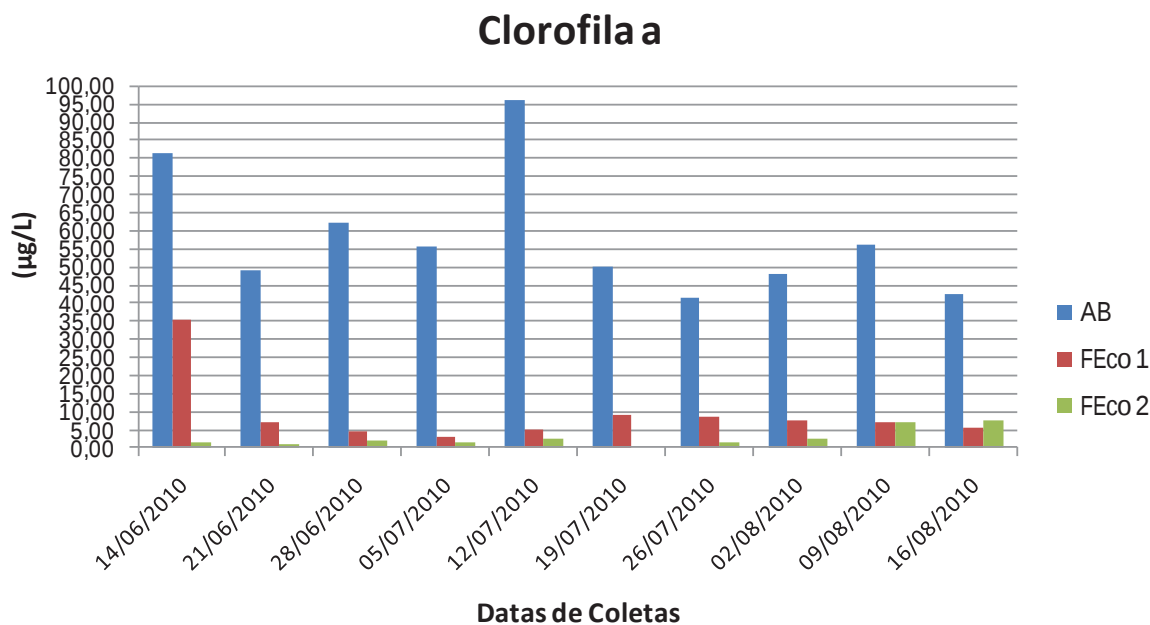
Tabela 3: Dados de Alcalinidade total durante a segunda etapa.

Data de coleta	Ponto	Alcalinidade Total CaCO_3 (mg/L)
08/06/2010	AB	10
	FEco 1	10
	FEco 2	10
	FCB	10
23/06/2010	AB	15
	FEco 1	15
	FEco 2	10
	FCB	10
07/07/2010	AB	10
	FEco 1	10
	FEco 2	10
	FCB	10
21/07/2010	AB	10
	FEco 1	10
	FEco 2	10
	FCB	10

A alcalinidade permaneceu praticamente constante ao longo desta etapa, apresentando valores diferenciados apenas no dia 23/06/2010, nos pontos AB e FEco 1.

- **Clorofila-a e Feofitina**

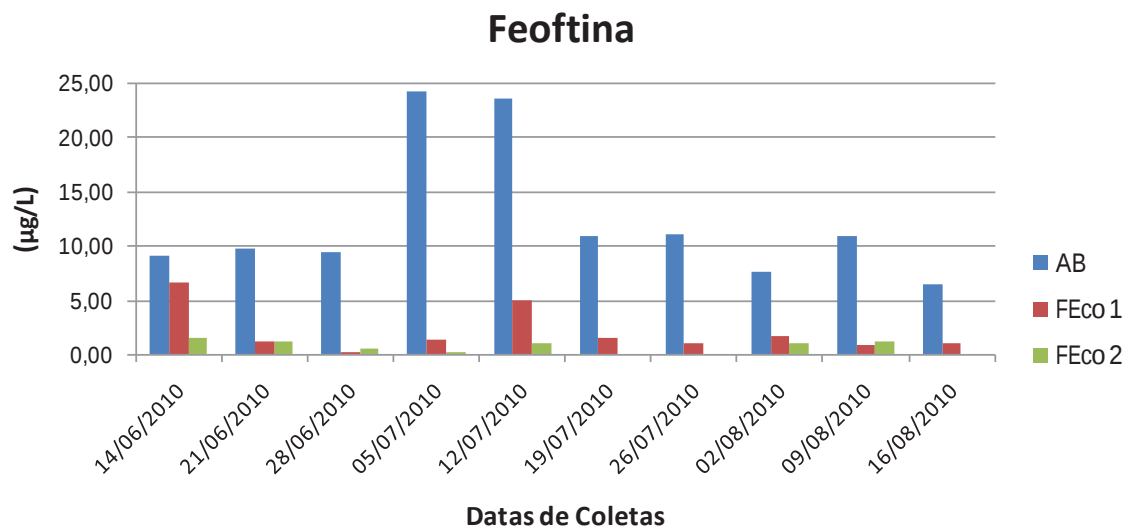
Figura 22: Dados de Clorofila-a durante a Segunda Etapa.



Fonte: Dados do próprio autor.

Na Figura 22, observa-se que no ponto AB o valor mais alto de clorofila-a ocorreu no dia 12/07/2010 (95,92 µg/mL), e o mínimo no dia 26/07/2010 (41,24 µg/mL). No FEco 1 o valor máximo foi atingido em 14/06/2010 (35,21 µg/mL) e o mínimo em 05/07/2010 (2,90 µg/mL). No FEco 2 o valor máximo ocorreu dia 12/07/2010 (2,51 µg/mL) e o mínimo dia 19/07/2010 (0,00 µg/mL).

A média da Clorofila-a em AB foi de 62,22 µg/mL, no FEco 1 foi 10,43 µg/mL e no FEco 2 de 1,49 µg/mL. Os valores de clorofila-a foram regredindo conforme a água passava pelo filtro, portanto houve remoção de clorofila-a tanto no PFVA quanto no FEco. A porcentagem de remoção de clorofila-a do ponto AB para o ponto FEco 2 foi 95,24%. No dia 12/07, apesar da concentração inicial de clorofila-a ter sido alta, a eficiência do FEco manteve-se.

Figura 23: Dados de Feofitina durante a Segunda Etapa.

Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 23 mostra os valores de feofitina durante a 2ª etapa. Os valores mais altos foram detectados no AB, sendo que o valor máximo atingido neste ponto ocorreu no dia 05/07/2010 (24,22 µg/mL) e o valor mínimo no dia 16/08/2010 (6,53 µg/mL).

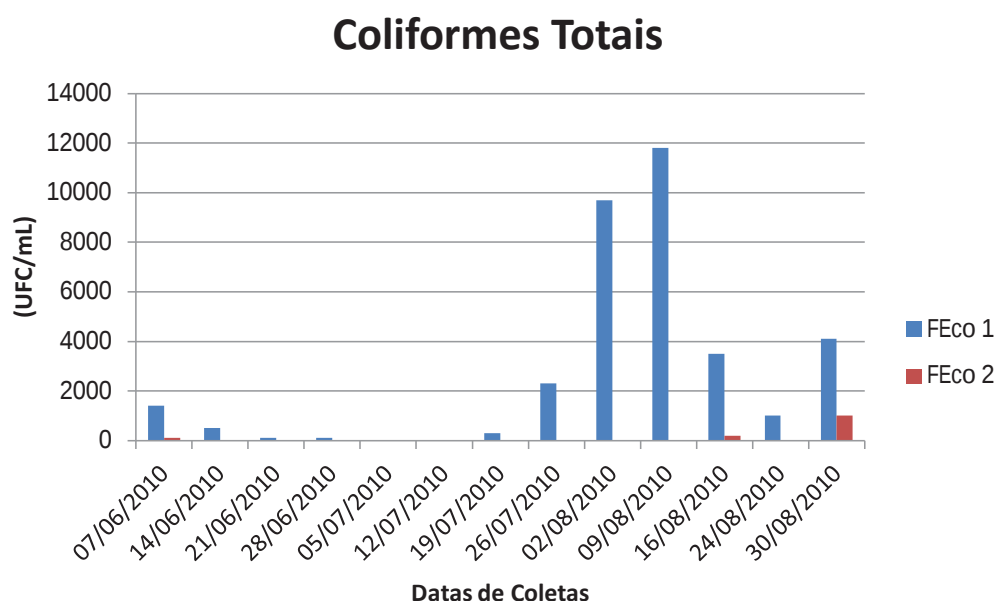
No FEco 1 o valor máximo atingido foi detectado dia 14/06/2010 (6,58 µg/mL) e o mínimo dia 28/06/2010 (0,28 µg/mL). No FEco 2 o valor máximo atingido ocorreu dia 14/06/2010 (1,56 µg/mL) e o mínimo dia 19/07/2010 (0,00 µg/mL).

A média dos valores de Feofitina no AB foi 14,01 µg/mL. No FEco 1 foi 2,46 µg/mL e no FEco 2 foi 0,63 µg/mL. Houve remoção de Feofitina tanto no PFVA quanto no FEco. A porcentagem de remoção do AB para o FEco 2 foi 93,40%.

- **Coliformes Totais e Coliformes Termotolerantes**

Não foram encontrados Coliformes Termotolerantes nas análises realizadas durante esta etapa, apenas os Coliformes Totais, que se encontram expostos na Figura 24.

Figura 24: Dados de Coliformes Totais durante a segunda etapa.



Fonte: Dados do próprio autor.

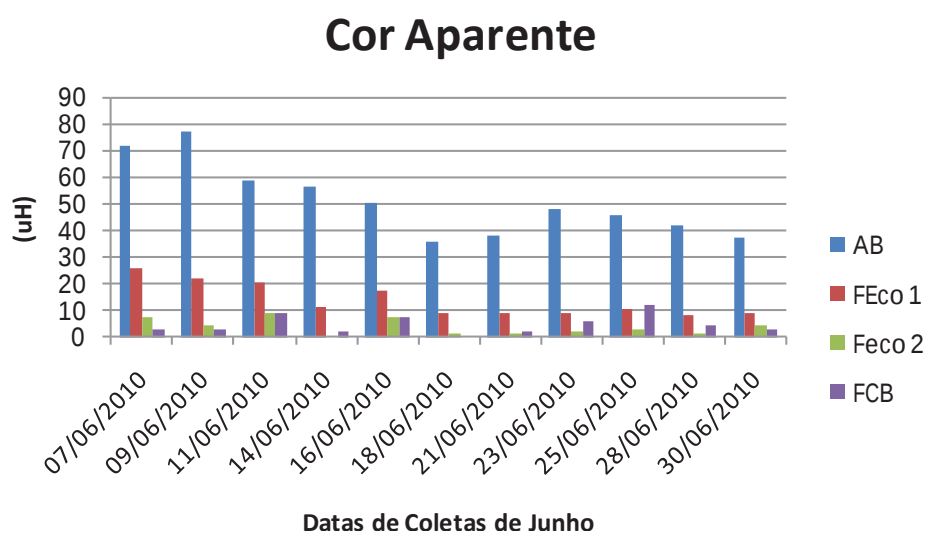
A Figura 24 mostra dados de coliformes totais detectados durante a segunda etapa. Observa-se que quase não foram detectados coliformes totais nas amostras nos meses de junho e julho, porém, os que foram encontrados, foram removidos 100% pelo FEco. Apenas no dia 07/06/2010 detectou-se 1400 UFC/mL de Coliformes Totais no FEco1, e no FEco 2 neste mesmo dia foi detectado 100 UFC/mL.

Já no mês de agosto, foram encontrados valores maiores de coliformes totais. No FEco 1 a máxima ocorreu no dia 09/08/2010, com 11800 UFC/mL, e a mínima dia 24/08/2010 com 1000 UFC/mL.

A remoção de tais coliformes foi de quase 100% no mês de agosto, pois nos dias 16 e 30, foram detectados, mas em menor quantidade. Portanto, houve remoção dos coliformes totais pelo FEco durante toda a segunda etapa.

- **Cor Aparente e Cor Verdadeira**

Figura 25: Dados de Cor Aparente no mês de Junho durante a Segunda Etapa.



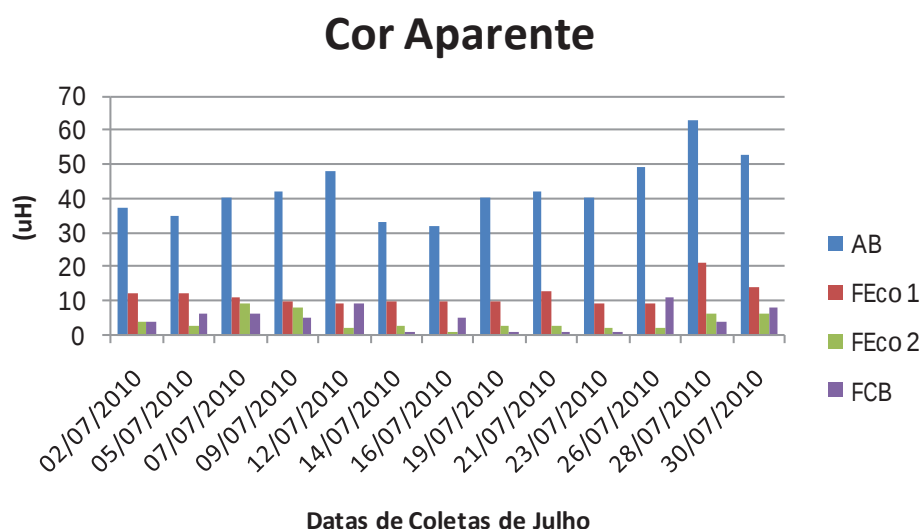
Fonte: Dados do próprio autor.

De acordo com a Figura 25, a cor aparente teve maiores valores na água que chega do lago para o PFVA (AB) em todos os meses analisados durante a segunda etapa.

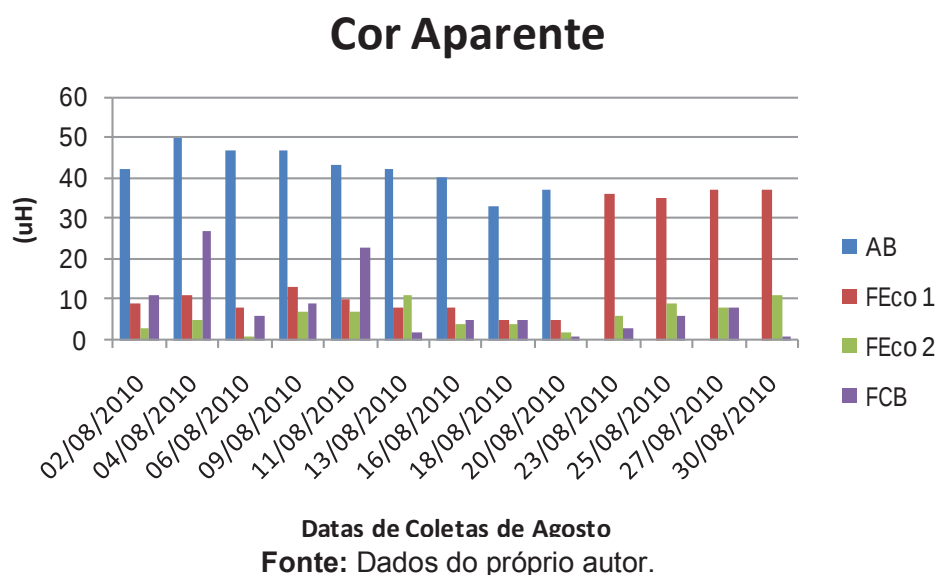
Os valores de cor aparente foram diminuindo conforme a água passa pelos filtros do sistema. No AB a máxima ocorreu no dia 09/06/2010, com 77 uH e a mínima no dia 18/06/2010, com 36 uH. No FEco 1, o valor máximo de 26 uH foi atingido no dia 07/06/2010, e o mínimo no dia 28/06/2010, de 8 uH. Já no FEco 2 a máxima foi de 9 uH e a mínima atingiu 100% de remoção neste ponto, ou seja, 0 uH. No FCB a máxima foi de 12 uH no dia 25/06/2010, e nesta mesma data, tanto no ponto FEco 1 como no FEco 2 o valor foi inferior de 10 e de 3, respectivamente. É possível que no FCB, juntamente com a água a ser analisada, houvesse partículas suspensas ou “restos” do carvão do filtro. A mínima no FCB foi zero uH. Portanto, houve remoção

de cor aparente nos filtros no mês de junho, e a porcentagem de tal remoção, do AB para o FCB no mês de junho, foi 90,91%.

Figura 26: Dados de Cor Aparente no mês de Julho durante a Terceira Etapa.



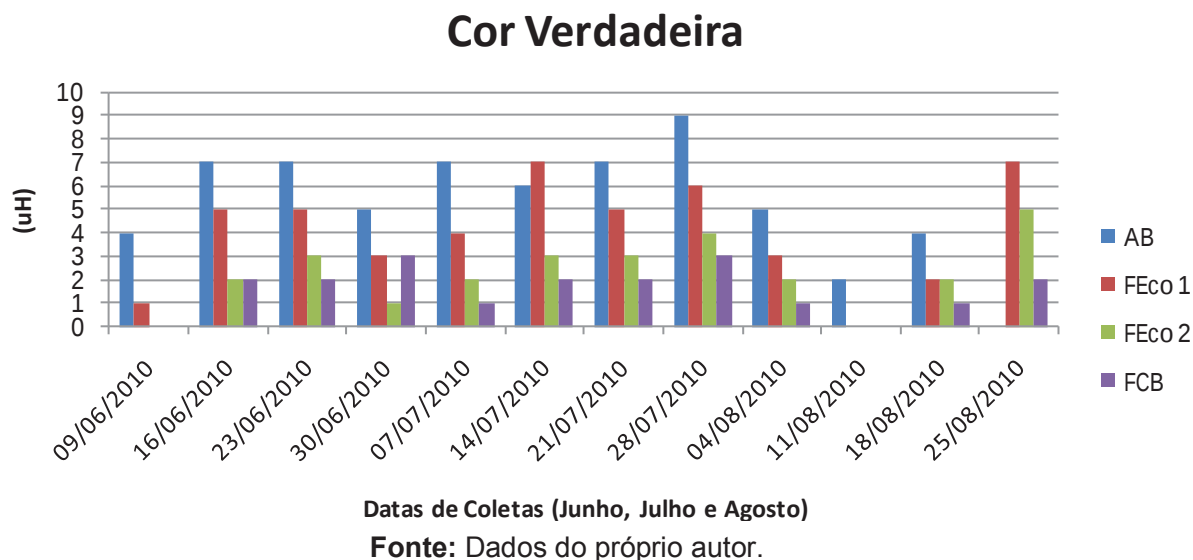
A Figura 26 mostra que no mês de julho, a máxima em AB ocorreu no dia 28/07/2010, com 63 uH e a mínima no dia 16/07/2010, com 32 uH. No FEco 1 o valor máximo do parâmetro foi atingido no dia 28/07/2010, sendo este de 21 uH, e o mínimo valor ocorreu em ter dias neste mês, sendo 9 uH. Já no FEco 2 a máxima foi de 9 uH e a mínima foi de 1 uH. No FCB a máxima detectada foi de 11 uH no dia 26/07/2010, e podemos observar, que o fato ocorrido do valor neste ponto e data ser maior do que o subsequente no outro ponto, se repete no mês de julho assim como em junho. A mínima detectada no FCB foi 1 uH. Portanto, houve remoção de cor aparente nos filtros no mês de junho, e a porcentagem de tal remoção, do AB para o FCB no mês de julho, foi de 88,81%.

Figura 27: Dados de Cor Aparente no mês de Agosto durante a Terceira Etapa.

A Figura 27 mostra os dados de cor aparente do mês de agosto. Na semana do dia 23 ao dia 30/08, o filtro não recebeu a passagem da água bruta do lago pelo PFVA. A água bombeada do Lago do Ipê foi diretamente para o FEco, já que foi observado durante os períodos anteriores a quase total ausência de algas e cianobactérias no filtro. Esta medida foi adotada para que o filtro fosse colonizado novamente por tais microrganismos.

Ainda em fase de operação do PFVA, observa-se que a máxima no ponto AB ocorreu no dia 04/08/2010, com 50 uH e a mínima no dia 18, com 33 uH. No FEco 1 o valor máximo do parâmetro foi 37 uH, durante a semana em que o sistema funcionava sem o PFVA. O mínimo valor foi de 5 uH quando o PFVA operava.

Já no FEco 2 a máxima foi de 11 uH e a mínima foi de 1 uH. No FCB a máxima detectada foi de 27 uH, superior a máxima do ponto anterior, e mínima foi 1 uH. Deste modo, houve remoção de cor aparente nos filtros no mês de agosto. A porcentagem de remoção do AB para o FCB neste mês foi 80,56%.

Figura 28: Dados de Cor Verdadeira durante a Segunda Etapa.

O valor máximo em AB foi de 9 uH no dia 28/07/2010, e o mínimo dia 11/08/2010 – 2 uH. No FEco 1 a máxima foi de 7 uH e a mínima, zero. Já no FEco 2 a máxima encontrada durante a segunda etapa foi 5 uH, e a mínima zero. No FCB o máximo valor encontrado foi 3 uH e o mínimo zero.

A média dos valores de cor verdadeira para o ponto AB foi de 6,5 unidades de cor. Para o ponto FEco 1 foi de 4,5 uH. No FEco 2 a média foi 2,25 uH. E finalmente no ponto FCB a média foi 1,875 uH. Houve remoção de cor verdadeira nos filtros de 72,34% do ponto AB até o ponto FCB.

- **pH**

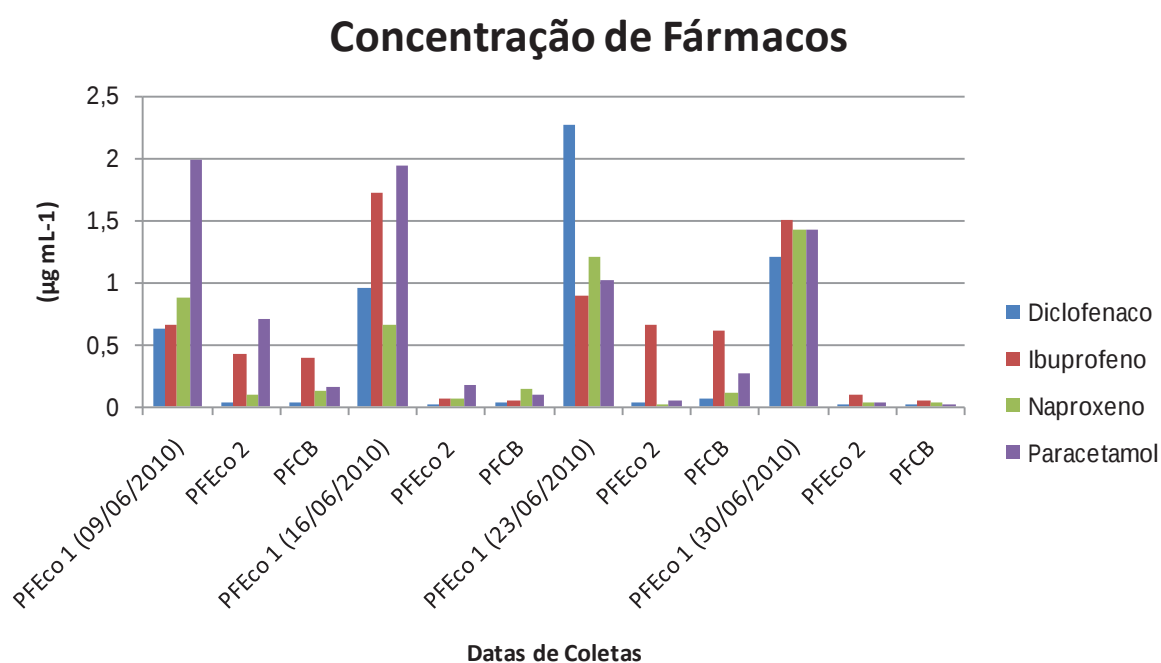
O pH durante a segunda etapa variou entre 7,75 e 6,43. Durante o mês de junho o pH manteve-se entre 7,65 (máxima) e 6,43 (mínima). Os maiores valores ocorreram no AB e os menores no FCB.

No mês de julho o máximo ocorreu no AB, sendo de 7,26, e a mínima no FCB de 6,43.

Em agosto a máxima detectada ocorreu no ponto AB, no dia 18 (7,58). A mínima ocorreu no FCB dia 13 (6,67). Houve decréscimo dos valores de pH ao longo do sistema de filtração.

• Remoção de Fármacos

Figura 29: Concentração de cada fármaco em seus respectivos pontos no mês de Junho.

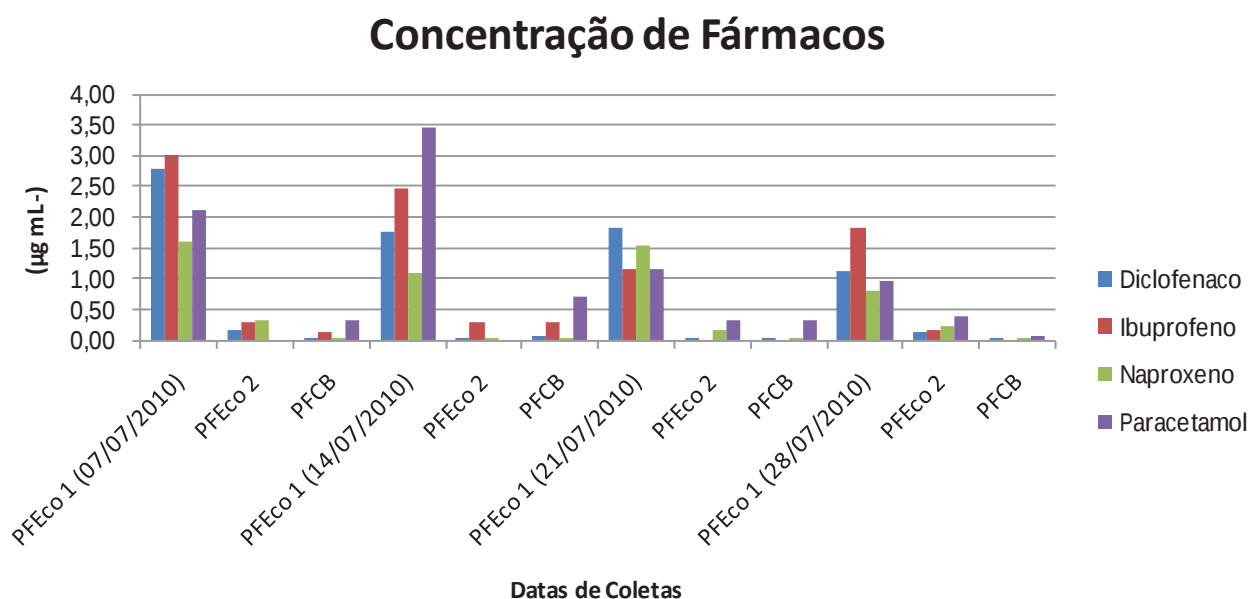


Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 29 mostra que em Junho a concentração média inicial dos compostos farmacológicos aplicados nos filtros (FEco1) foi de 1,27 µg/mL. No FEco 2 a média caiu para 0,16 µg/mL. No FCB detectada foi 0,14 µg/mL. Houve remoção dos quatro compostos aplicados nos filtros em Junho, com maior remoção no FEco do que no FCB. As porcentagens de remoção de cada fármaco no filtro ecológico foram: diclofenaco: 98,33%; ibuprofeno: 93,33%; naproxeno: 97,88%; paracetamol: 97,90%.

Já as porcentagens de remoção do FEco 1 para o FCB, durante este mês foram: diclofenaco: 96,82%; ibuprofeno: 76,47%; naproxeno: 89,42% e paracetamol: 91,19%.

Figura 30: Concentração de cada fármaco em seus respectivos pontos no mês de Julho.



Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 30 mostra que em Julho a concentração média inicial dos fármacos no FEco1 foi de 1,80 µg/mL. Já no FEco 2 a média caiu para 0,17 µg/mL. Este menor valor pode ser devido ao fato de que, em alguns dias, alguns dos compostos farmacológicos não foram detectados neste ponto, provavelmente por estarem em baixas concentrações, não possíveis de serem detectadas pelo equipamento.

A média da concentração dos fármacos no FCB foi 0,13 µg/mL. Nos dias 21 e 28 de julho o Ibuprofeno não foi detectado na saída deste filtro, o qual influenciou na média da concentração dos fármacos nesse ponto.

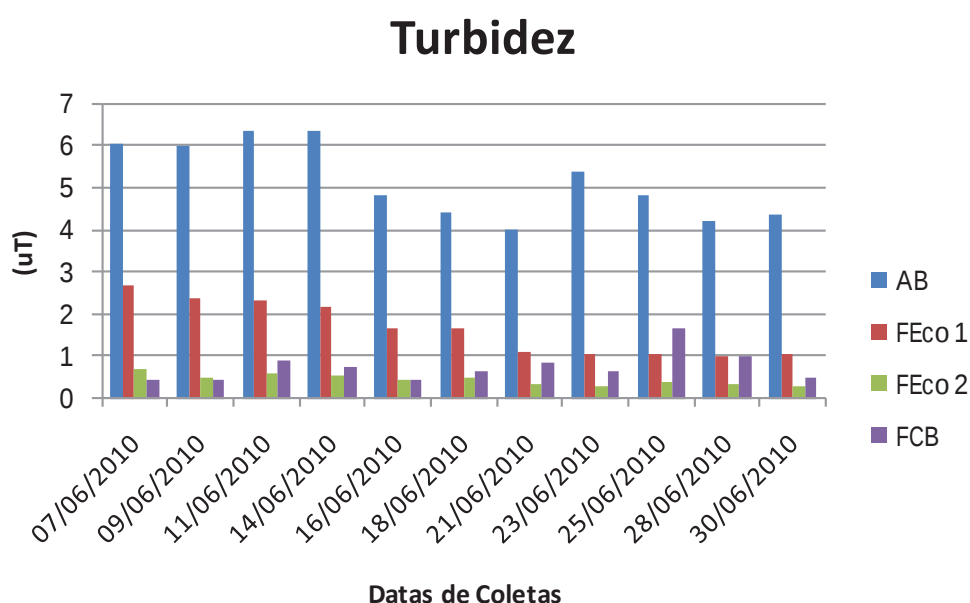
As porcentagens de remoção de cada fármaco no Filtro Ecológico no mês de julho foram: diclofenaco: 94,68%; ibuprofeno: 91,03%; naproxeno: 85,04%;

paracetamol: 90,67%. Já os resultados para todo o sistema foram: diclofenaco: 97,87%; ibuprofeno: 94,81%; naproxeno: 96,85% e paracetamol: 81,86%. Para o filtro ecológico, os fármacos que mais foram removidos foram o diclofenaco e o paracetamol. Considerando todo o sistema de tratamento, os mais removidos foram o diclofenaco e o ibuprofeno. A porcentagem menor do paracetamol, do PFEco 2 para o PFCB pode ser explicado por erro instrumental ou acúmulo do composto no cartucho C18.

No mês de agosto não houve aplicação de fármacos para que o biofilme pudesse se recompor dentro do filtro ecológico.

- **Turbidez**

Figura 31: Dados de turbidez no mês de Junho.



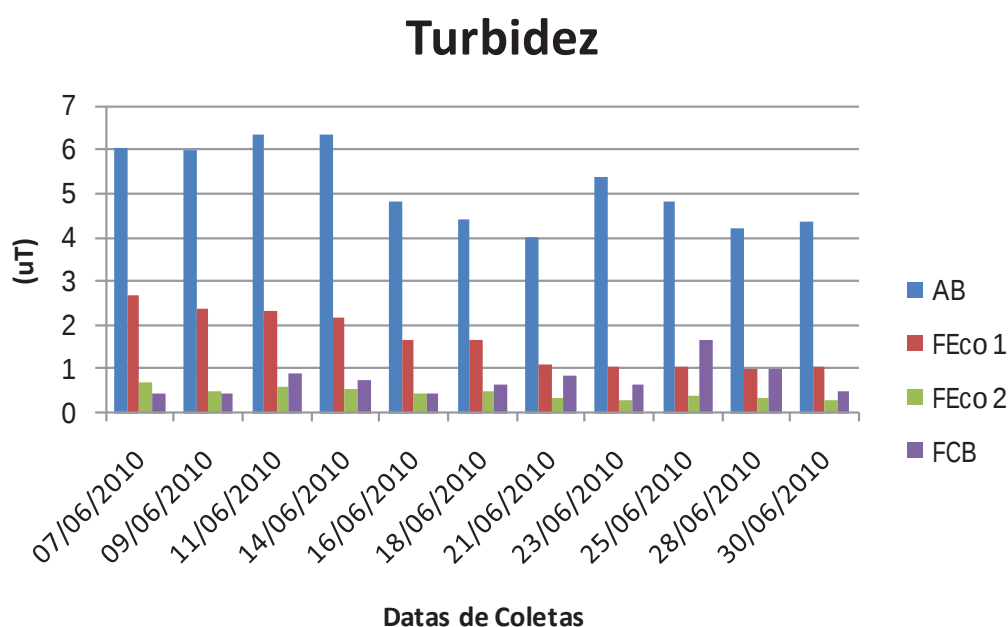
Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 31 ilustra o comportamento da turbidez no mês de junho. Esta variável foi mais alta no ponto inicial do sistema (AB) e foi reduzida conforme passagem da água pelo sistema.

No AB a máxima ocorreu no dia 14 (6,34 uT), e a mínima dia 21 (4,01 uT). No FEco 1 o valor mais alto foi de 2,66 uT, e o menor de 0,99 uT. Houve remoção de 67,98% do AB para o FEco 1, considerando a media dos dois no mês de junho.

No FEco 2 o valor máximo detectado foi no dia 07 (0,672 uT), e o mínimo foi 0,257 uT. A remoção do FEco 1 para o FEco 2, considerando as medias destes durante o mês de junho, foi de 73,25%. Já no FCB a máxima foi de 0,911 uT, e a mínima 0,412 uT. A remoção do AB para o FCB, considerando a média dos dois, foi de 85,53%.

Figura 32: Dados de turbidez no mês de Julho.



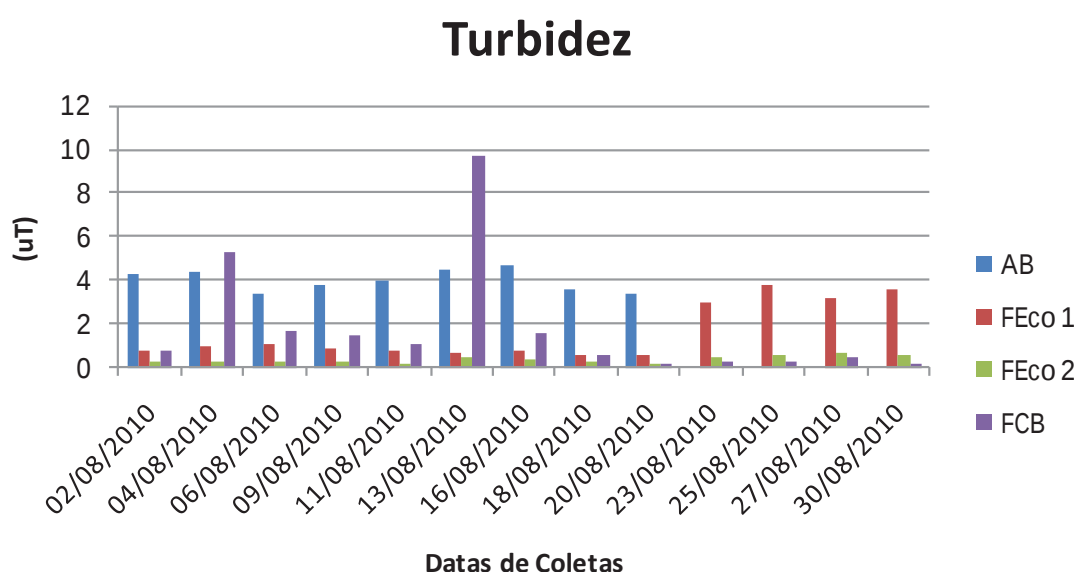
Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 32 apresenta os dados de turbidez aferidos no mês de julho. No ponto AB a máxima ocorreu no dia 9 (8,23 uT), e a mínima dia 14 (3,3 uT). No FEco 1 o valor mais alto foi de 1,87 uT, e o mínimo de 0,858 uT. Houve remoção de 78,92% do AB para o FEco 1, considerando a média dos dois pontos no mês de julho.

No FEco 2 o valor máximo detectado foi no dia 28 (0,442 uT), e o mínimo foi 0,196 uT. Houve remoção de 73,95% do ponto FEco 1 para o FEco 2 considerando a média dos dois pontos no mês de julho.

Já no FCB a máxima foi de 6,361 uT, e a mínima 0,2 uT. Os picos de turbidez neste ponto ocorreram nos dias 26 e 30 de julho. Ocorreram devido à presença de rãs dentro do FCB, que defecaram, ou depositaram ovos, o que aumentou a turbidez da água. Quando observado o problema, o FCB foi limpo. Por este motivo, a média neste ponto foi muito alta. A remoção do AB para o FCB, considerando a média dos dois, foi de 77,48%.

Figura 33: Dados de turbidez no mês de Agosto.



Fonte: Dados do próprio autor.

A figura 33 ilustra que no ponto AB a máxima de turbidez do mês de agosto ocorreu no dia 04 (4,36 uT), e a mínima dia 06 (3,35 uT). No FEco 1 o valor mais alto foi de 2,96 uT, no dia 23 – período que o sistema funcionou sem o uso de pré-filtro como tratamento inicial da água. O mínimo deste ponto foi de 0,548 uT. Houve remoção de 60,5% do AB para o FEco 1, considerando a média dos dois pontos no mês de agosto. No FEco 2 o valor máximo detectado foi no dia 27 (0,633 uT), e o mínimo foi 0,207 uT. Houve remoção de 76,20% do ponto FEco 1 para o FEco 2 considerando a média dos dois pontos no mês de agosto.

Já no FCB a máxima foi de 9,67 uT, e a mínima 0,192 uT. Os valores de saída do sistema de tratamento foram excelentes, bem menores que um. Os picos de

turbidez neste ponto ocorreram nos dias 04 e 13 de agosto. Ocorreram devido à presença de rãs dentro do FCB, novamente, assim como no mês anterior. Por este motivo, a média neste ponto foi muito alta. A remoção do AB para o FCB, considerando a média dos dois, foi de 55,23%.

5.4 RESULTADOS DA TERCEIRA ETAPA

A terceira etapa de análises considerou os meses de setembro a novembro.

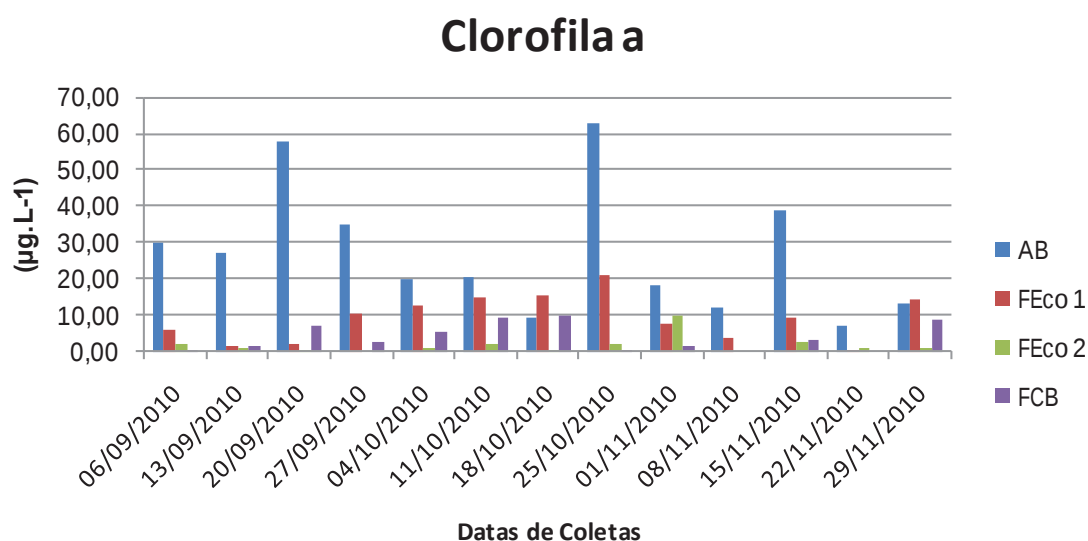
- **Alcalinidade**

Os resultados de alcalinidade a fenolftaleína foram todos de zero, em todos os pontos analisados durante o período da terceira etapa.

Já a titulação para cálculo da alcalinidade total nos forneceu valores constantes de 10 mg/L em todos os pontos (FEco1, FEco2 e FCB) durante esta etapa.

- **Clorofila-a e Feofitina**

Figura 34: Dados de clorofila-a durante a terceira etapa.



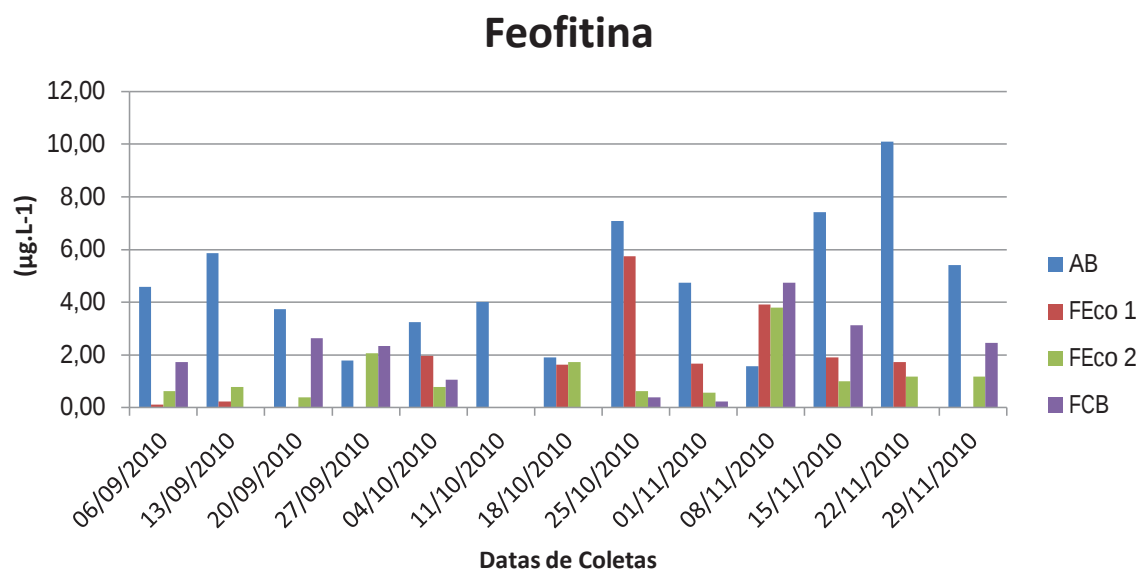
Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 34 mostra que no ponto AB o valor mais alto de clorofila-a ocorreu no dia 25/10/2010 (62,83 $\mu\text{g/mL}$), e valor mínimo no dia 22/11/2010 (7,09 $\mu\text{g/mL}$). No FEco 1 o valor máximo atingido foi dia 25/10/2010 (20,81 $\mu\text{g/mL}$) e o mínimo no dia 22/11/2010 (0,22 $\mu\text{g/mL}$). No FEco 2 o valor máximo atingido ocorreu dia 01/11/2010 (9,60 $\mu\text{g/mL}$), sendo este valor maior do que o encontrado na etapa anterior neste mesmo dia. O valor mínimo neste ponto ocorreu em diversos dias, com valor menor do que o detectável pelo equipamento.

Já no FCB, o valor máximo ocorreu no dia 18/10/2010 (9,77 $\mu\text{g/mL}$), e o valor detectado no FCB foi superior ao valor detectado no FEco 2 (abaixo do limite de detecção).

A média da clorofila-a para o AB foi de 27,09 $\mu\text{g/mL}$, no FEco 1 foi 9,15 $\mu\text{g/mL}$, no FEco 2 foi 2,08 $\mu\text{g/mL}$ e finalmente, no FCB a média nesta etapa foi 4,12 $\mu\text{g/mL}$. Nota-se que a média de valores no FCB foi maior que a do FEco 2. Isso pode ser explicado por um acúmulo de algas no FCB ao longo de carreiras de filtração, sendo necessária uma retro lavagem nesta coluna periodicamente para melhor desempenho desta. Observa-se também que nestes dois pontos, em algumas datas, a determinação do parâmetro nos forneceu resultados abaixo do limite de detecção do equipamento.

A porcentagem de remoção de clorofila-a do AB para o FCB, considerando que este teve maior média do que a etapa anterior foi 84,79%.

Figura 35: Dados de Feofitina durante a Terceira Etapa.

Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 35 ilustra os valores de feofitina obtidos durante a terceira etapa. Os valores mais altos ocorreram no AB, sendo que o valor máximo atingido neste ponto ocorreu no dia 22/11/2010 (10,01 $\mu\text{g/mL}$) e o valor mínimo no dia 08/11/2010 (1,56 $\mu\text{g/mL}$). No FEco 1 o valor máximo atingido ocorreu dia 25/10/2010 (5,75 $\mu\text{g/mL}$) e o mínimo ocorreu em mais de um dia, com valor abaixo do de detecção do equipamento. No FEco 2 o valor máximo atingido ocorreu dia 08/11/2010 (3,79 $\mu\text{g/mL}$) e o mínimo, igualmente no ponto anterior, foi abaixo do limite de detecção. Já no FCB a máxima atingida foi dia 08/11/2010 (4,74 $\mu\text{g/mL}$), valor superior ao do ponto anterior na mesma data. A mínima ficou abaixo do limite de detecção do equipamento.

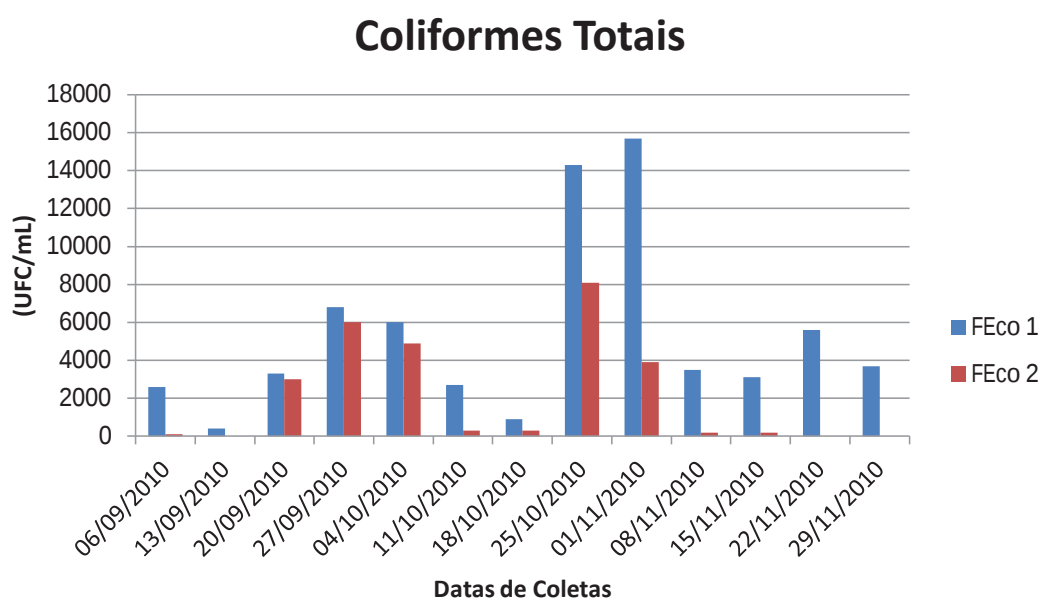
A média dos valores de Feofitina no AB foi 4,73 $\mu\text{g/mL}$. No FEco 1 foi 2,10 $\mu\text{g/mL}$, no FEco 2 foi 1,22 $\mu\text{g/mL}$ e no FCB foi 1,87 $\mu\text{g/mL}$. Houve remoção de Feofitina ao longo do sistema. A porcentagem de remoção do AB para o FCB foi 60,46%.

Esta etapa foi a que teve mais casos de valores abaixo do limite de detecção do equipamento, tanto para clorofila-a como para feofitina.

- **Coliformes Totais e Coliformes Termotolerantes**

Não foram encontrados Coliformes Termotolerantes nas análises realizadas durante esta etapa, apenas Coliformes Totais, apresentados na Figura 36.

Figura 36: Dados de Coliformes Totais durante a Terceira Etapa.



Fonte: Dados do próprio autor.

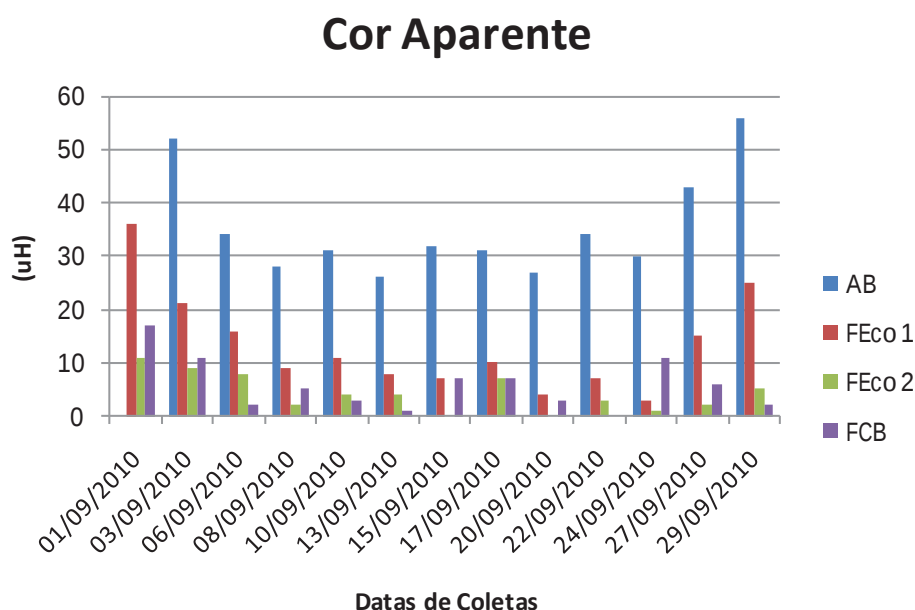
Através da Figura 36 notamos que entre o final do mês de outubro e início do mês de novembro, os maiores valores de coliformes totais encontrados no Feco 1. Comparado a segunda etapa com a terceira, nesta terceira a presença dos coliformes foi maior durante o período. Foi observado que nos dias de chuva, havia um aumento no número de coliformes que colonizavam as plaquinhas para contagem. O número era maior também, quando moradores ribeirinhos soltavam seu gado para pastar no entorno do Lago do Ipê.

O valor máximo encontrado na terceira etapa ocorreu no Feco 1, dia 01 de novembro, com 15700 UFC/ml, e o mínimo no Feco 2, de zero, em várias datas.

A porcentagem de remoção do FEco 1 para o FEco 2 na terceira etapa foi de 60,64%. Nota-se que, nos dias 06 e 13 de outubro, e 22 e 29 de novembro, houve remoção de 100% dos coliformes totais pelo FEco.

- **Cor Aparente e Cor Verdadeira**

Figura 37: Dados de Cor aparente no mês de setembro.



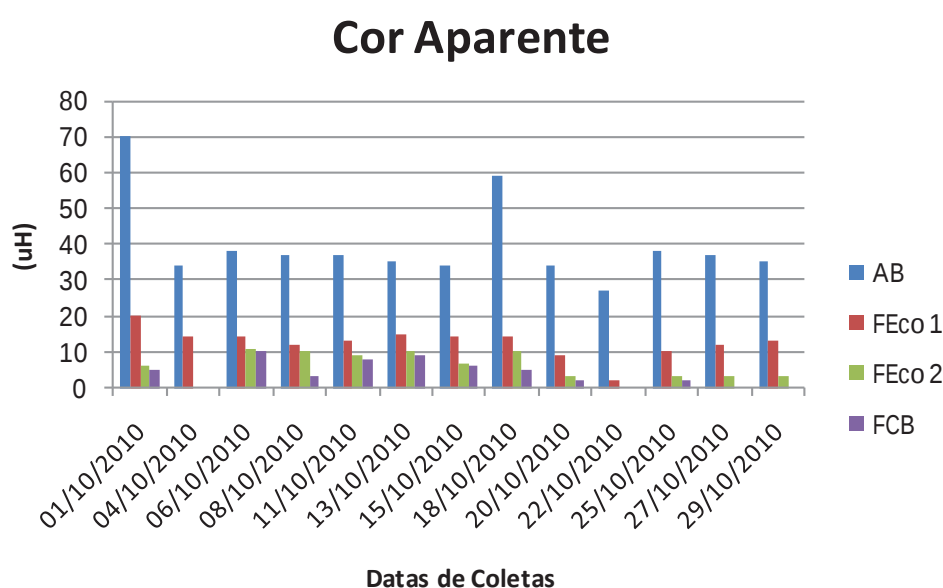
Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 37 mostra os dados de cor aparente durante o mês de setembro. No primeiro dia do mês de setembro, a água proveniente do lago do ipê ainda passava diretamente pelo FEco, e não há o dado de AB nesta data. A água bombeada do Lago do Ipê foi diretamente para o FEco, já que foi observado durante os períodos anteriores a quase total ausência de algas e cianobactérias no filtro. Esta medida foi adotada para que o filtro fosse colonizado novamente por tais microrganismos.

Quando restabelecida a operação do PFVA, observa-se que a máxima neste ponto ocorreu no dia 29/09/2010, com 56 uH e a mínima no dia 13, com 26 uH. No FEco 1 o valor máximo do parâmetro atingiu 36 uH, no dia em que o sistema funcionava sem o PFVA. O valor mínimo foi de 3 uH quando o PFVA operava.

Já no FEco 2 a máxima foi de 11 uH e a mínima foi zero. No FCB a máxima detectada foi de 17 uH, também na data em que o sistema operou sem o PFVA. A e mínima foi zero. Deste modo, houve remoção de cor aparente nos filtros no mês de setembro. A porcentagem de remoção do AB para o FCB neste mês foi 83,67%.

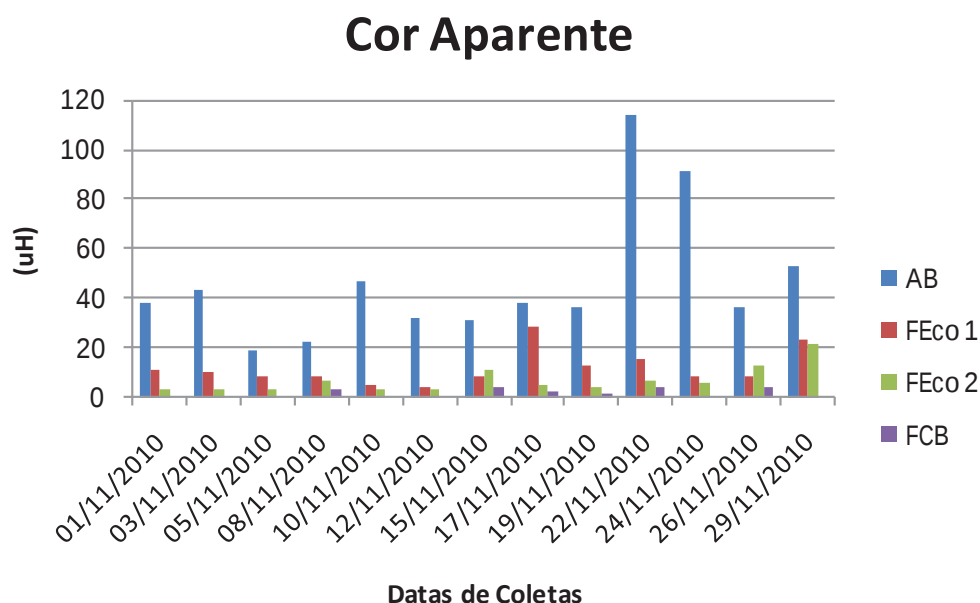
Figura 38: Dados de Cor aparente no mês de outubro.



Fonte: Dados do próprio autor.

Através da Figura 38 percebemos que, em outubro, a máxima atingida no AB ocorreu no dia 01/10/2010, com 70 uH e a mínima no dia 22, com 27 uH. No FEco 1 o valor máximo do parâmetro atingiu 20 uH, no mesmo dia da alta no ponto anterior. Já valor mínimo foi de 2 uH, valor inferior à mínima deste ponto no mês anterior.

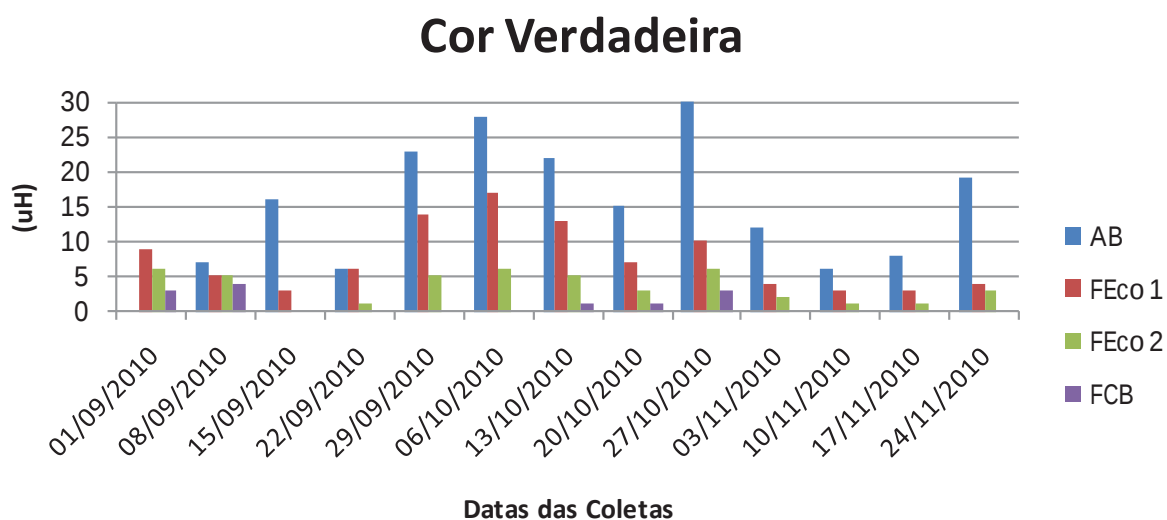
No FEco 2 o valor máximo de turbidez atingiu 11 uH e a mínima foi de zero. No FCB a máxima detectada foi de 17 uH, e a mínima foi zero. Deste modo, houve remoção de cor aparente nos filtros no mês de outubro. A porcentagem de remoção do AB para o FCB nesse mês foi 90,29%.

Figura 39: Dados de Cor aparente no mês de novembro.

Fonte: Dados do próprio autor.

Através da Figura 39 vemos que em novembro, a máxima atingida no AB ocorreu no dia 22/11/2010, com 114 uH (máximo valor detectado em todos os pontos e datas durante os ensaios) e a mínima no dia 05, com 19 uH. Nota-se que mesmo com valor super alto nesse ponto da data citada, a remoção foi excelente, equilibrando a cor aparente no FEco 1 nessa data com as determinadas nas outras datas do mês.

No FEco 1 o valor máximo do parâmetro atingiu 28 uH, e o valor mínimo foi de 4 uH. No FEco 2 o valor máximo de turbidez atingiu 21 uH e a mínima foi de 3 uH. No FCB a máxima detectada foi de 4 uH, e a mínima foi zero. Deste modo, houve remoção de cor aparente nos filtros no mês de novembro, assim como em todas as etapas realizadas. A porcentagem de remoção do AB para o FCB nesse mês foi 97%.

Figura 40: Dados de Cor verdadeira durante a Terceira Etapa.

Datas das Coletas
Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 40 mostra o comportamento dos dados de cor verdadeira durante a terceira etapa. Assim como nas demais etapas, os valores mais altos de cor verdadeira encontram-se no ponto inicial do sistema de tratamento de água (AB).

O valor máximo no ponto AB foi de 30 uH no dia 27/10/2010, e o mínimo nos dias 22/09/2010 e 10/11/2010 (6 uH). No FEco 1 a máxima foi de 17 uH e a mínima 3 uH. Já no FEco 2 a máxima encontrada durante a terceira etapa foi uH, e a mínima zero. No FCB o máximo valor encontrado foi uH e o mínimo zero.

A média dos valores de cor verdadeira para o ponto AB foi de 16 unidades de cor. Para o ponto FEco 1 a média foi de 7,54 uH. No ponto FEco 2 a média da cor verdadeira foi 3,38 uH. E finalmente no ponto FCB a média foi 0,92 uH. Houve remoção de cor verdadeira nos filtros.

A porcentagem de remoção do AB para o FCB de cor verdadeira, durante a segunda etapa foi 94,25%, maior que na etapa anterior.

- **pH**

Durante o mês de setembro, a máxima detectada ocorreu no ponto AB, no dia 22 (7,43). No dia 01 deste mês o PFVA não estava em operação por motivo já citado anteriormente, por este motivo não há dado de pH para o AB nesta data.

A mínima durante este mês de análise, ocorreu no FEco 2, dia 10 (6,22). Houve decréscimo dos valores de pH ao longo do sistema de filtração, exceto no dia 10/09 no qual o resultado do FEco 2 foi maior do que o do FCB.

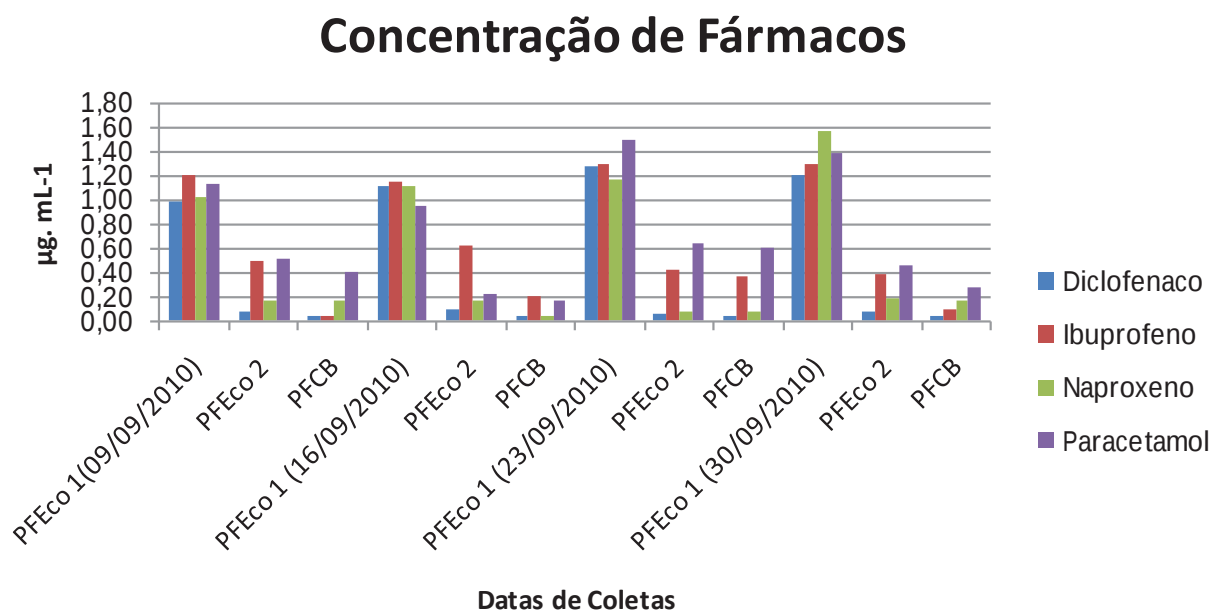
No mês de outubro, o valor máximo foi no ponto AB, no dia 25 (7,62), valor este maior do que a máxima detectada no mês anterior, desta mesma etapa. A mínima durante este mês de análise, ocorreu no FEco 2, dia 29 (6,31). Houve decréscimo dos valores de pH ao longo do sistema de filtração, exceto no dia 29/09 no qual o resultado do FEco 2 foi maior do que o do FCB, assim como ocorreu fato parecido no mês anterior.

Em novembro, diferentemente dos outros meses analisados para este parâmetro durante esta etapa, a máxima detectada ocorreu no ponto FEco 2, no dia 22 (8,08), valor este maior do que a máxima detectada no mês anterior, desta mesma etapa. Este fato pode ser explicado pela intensa atividades de algas e cianobactérias neste período, realizando fotossíntese, pois este processo vital para a sobrevivência estes organismos libera na água OH⁻, que pode fazer o pH aumentar.

Já a mínima neste mês ocorreu tanto no FEco 2 como no FCB, no mesmo dia, 01/11 (6,53). Observa-se que assim como nas demais etapas, não houve grande variação deste parâmetro.

• Remoção de Fármacos

Figura 41: Concentração de cada fármaco em seus respectivos pontos no mês de setembro.



Fonte: Dados do próprio autor.

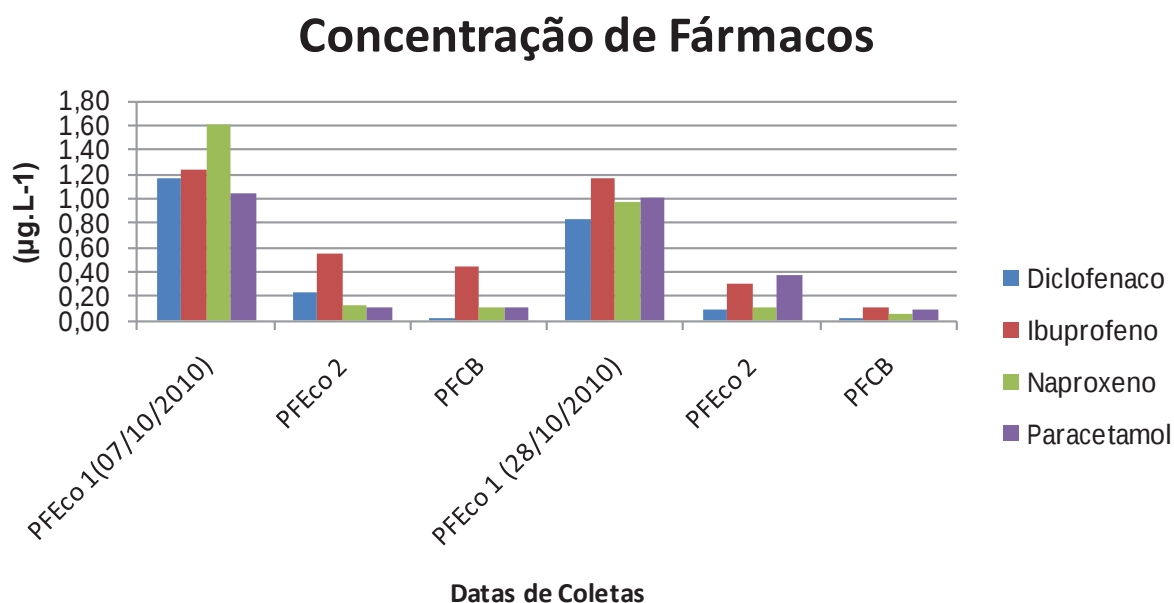
A Figura 41 mostra as concentrações de cada composto detectados em cada ponto. No mês de setembro a concentração média inicial dos compostos farmacológicos aplicados nos filtros (PFeco1) foi de 1,21 µg/mL. No PFeco 2 a média caiu para 0,29 µg/mL, e no PFCB, a média caiu mais ainda, atingindo 0,17 µg/mL.

As porcentagens de remoção de cada fármaco pelo Filtro Ecológico no mês de setembro foram: diclofenaco: 66,95 %; ibuprofeno: 60,97%; naproxeno: 87,70%; paracetamol: 62,90%.

Já os resultados de remoção para todo o sistema de tratamento foram: diclofenaco: 97,39%; ibuprofeno: 85,36%; naproxeno: 90,98% e paracetamol: 70,96%.

No filtro ecológico, o fármaco mais removido foi o naproxeno. Considerando todo o sistema de tratamento, os mais removidos foram o diclofenaco e o naproxeno.

Figura 42: Concentração de cada fármaco em seus respectivos pontos no mês de outubro.



Fonte: Dados do próprio autor.

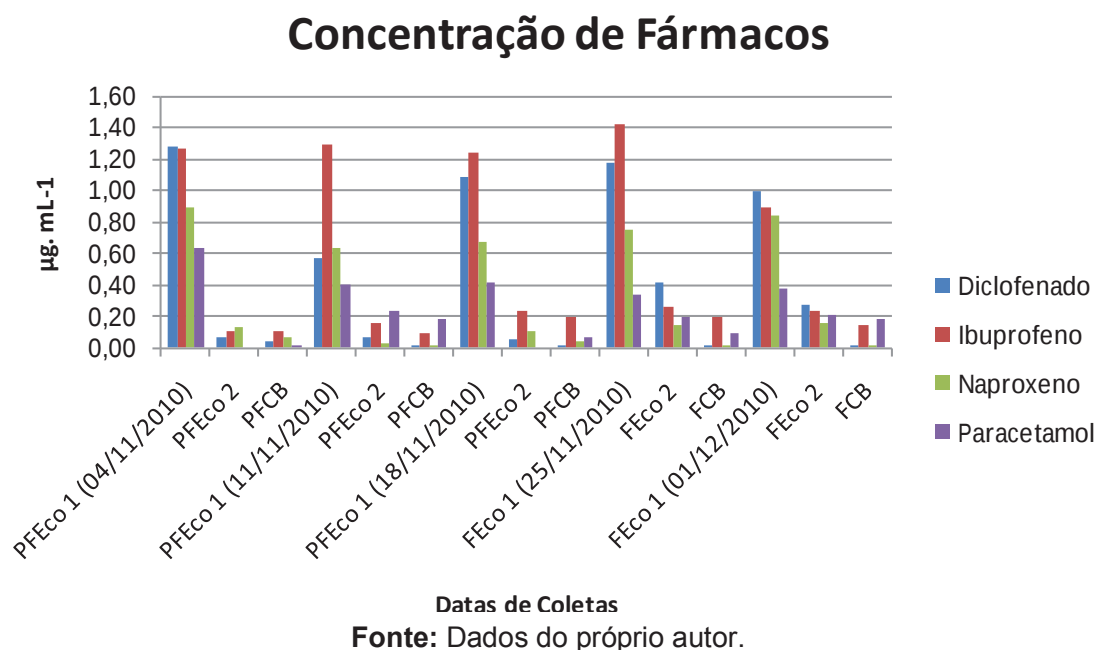
No mês de outubro, foram realizados dois ensaios com aplicação de fármacos. No dia 21 foi realizada a limpeza do filtro.

A Figura 42 mostra as concentrações de cada fármaco detectadas em cada ponto. A concentração média inicial no filtro (PFeco1) foi de 1,26 µg/mL. No PFeco 2 a média caiu para 0,25 µg/mL, e no PFCB, a média decresceu ainda mais, atingindo 0,17 µg/mL.

As porcentagens de remoção de cada fármaco pelo Filtro Ecológico em outubro foram: diclofenaco: 84%; ibuprofeno: 64,16%; naproxeno: 90,77%; paracetamol: 75,49%. O naproxeno foi o composto mais removido pelo filtro ecológico, assim como no mês anterior.

Já os resultados de remoção para todo o sistema de tratamento foram: diclofenaco: 98%; ibuprofeno: 76,66%; naproxeno: 93,84% e paracetamol: 97,94%.

Considerando todo o sistema de tratamento, os mais removidos foram o diclofenaco e o paracetamol.

Figura 43: Concentração de cada fármaco nos diferentes pontos no mês de novembro.

A Figura 43 mostra os dados das concentrações dos fármacos em cada ponto analisado. No mês de novembro a concentração média inicial dos compostos farmacológicos aplicados nos filtros (PFeco1) foi de 1,02 µg/mL. No PFeco 2 a média caiu para 0,10 µg/mL, e no PFCB, a média caiu mais ainda, atingindo 0,06 µg/mL.

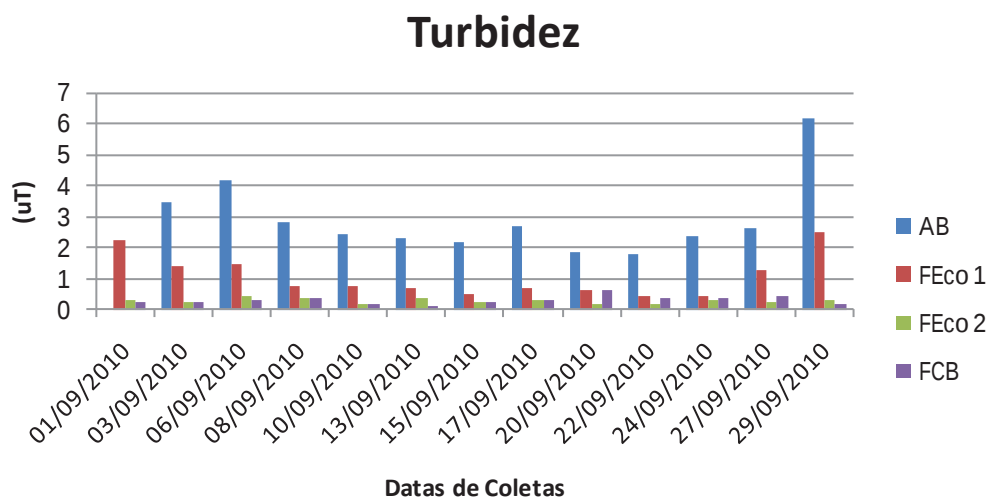
As porcentagens de remoção de cada fármaco pelo Filtro Ecológico no mês de novembro foram: diclofenaco: 83,33%; ibuprofeno: 83,60%; naproxeno: 85,52%; paracetamol: 51,16%.

Já os resultados de remoção para todo o sistema de tratamento foram: diclofenaco: 98,04%; ibuprofeno: 87,75%; naproxeno: 96,05% e paracetamol: 74,42%.

No filtro ecológico, o fármaco mais removido foi o naproxeno, assim como nos meses anteriores. Considerando todo o sistema de tratamento, os mais removidos foram o diclofenaco e o naproxeno.

- **Turbidez**

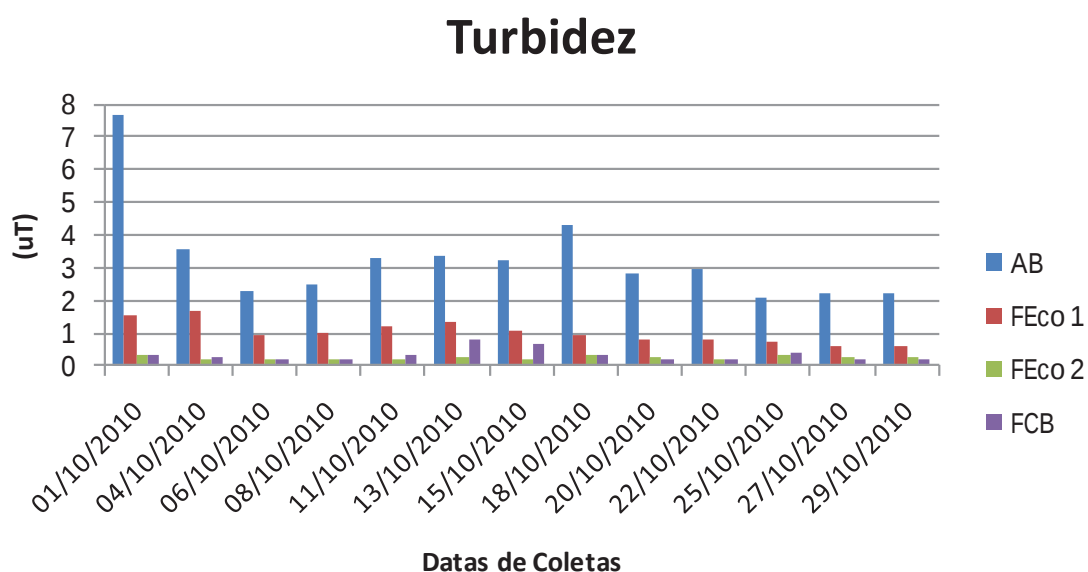
Figura 44: Dados de turbidez no mês de setembro.



A Figura 44 mostra que a máxima do ponto AB ocorreu no dia 29 (6,16 uT), e a mínima dia 20 (1,83 uT). não está sendo levado em conta o resultado do dia 01/09 como zero no AB pois foi período em que o PFVA estava inativo. No FEco 1 o valor mais alto foi de 2,48 uT, no mesmo dia da alta no AB; e o mínimo de 0,436 uT. Houve remoção de 60,68% do AB para o FEco 1, considerando a média dos dois pontos no mês de setembro.

No FEco 2 o valor máximo detectado foi no dia 06 (0,438 uT), e o mínimo foi 0,177 uT. Houve remoção de 74,14% do ponto FEco 1 para o FEco 2 considerando a média dos dois pontos no mês de setembro.

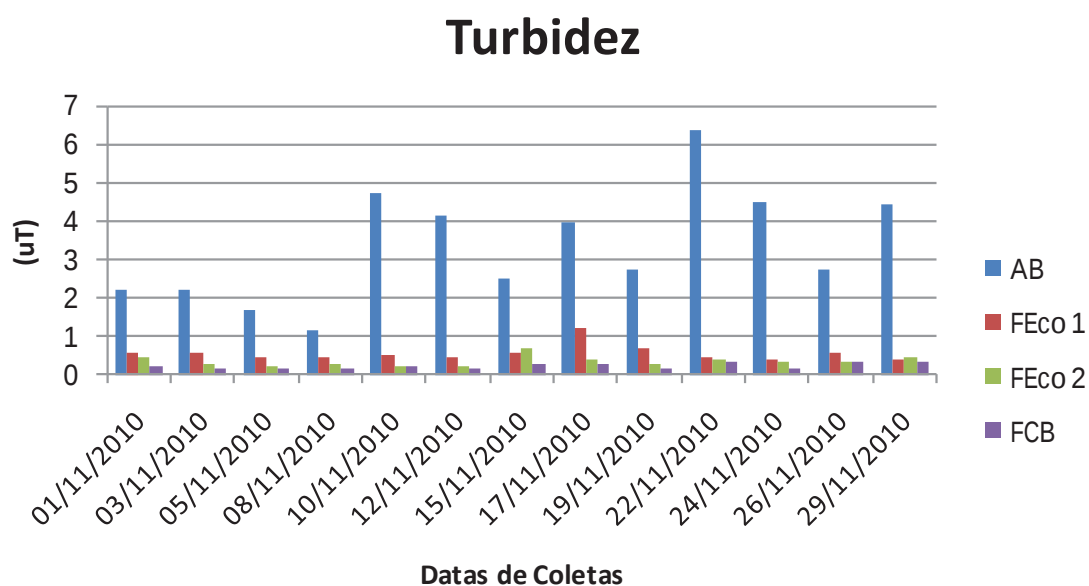
Já no FCB a máxima foi de 0,401 uT, e a mínima 0,116 uT. A remoção do AB para o FCB, considerando a média dos dois no período, foi de 89,09%.

Figura 45: Dados de turbidez no mês de outubro.

Fonte: Dados do próprio autor.

Através da Figura 45 se observa que no mês de outubro, a máxima do AB ocorreu no dia 01 (7,69 uT), e a mínima dia 25 (2,1 uT). No FEco 1 o valor mais alto foi de 1,69 uT, e o mínimo de 0,572 uT. Houve remoção de 69,08% do PFVA para o FEco 1, considerando a média dos dois pontos no mês de outubro.

No FEco 2 o valor máximo detectado foi no dia 18 (0,35 uT), e o mínimo foi 0,211 uT. Houve remoção de 75,07% do ponto FEco 1 para o FEco 2. Já no FCB a máxima foi de 0,835 uT, e a mínima 0,2 uT. A remoção do AB para o FCB, considerando a média dos dois no período, foi de 89,87%.

Figura 46: Dados de turbidez no mês de novembro.

Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 46 mostra que durante o mês de novembro, a máxima do ponto AB ocorreu no dia 22 (6,38 uT), e a mínima dia 08 (1,17 uT). No FEco 1 o valor mais alto foi de 0,699 uT, e o mínimo de 0,372 uT. Houve remoção de 83,41% do AB para o FEco 1, considerando a média dos dois pontos no mês de novembro.

No FEco 2 o valor máximo detectado foi no dia 29 (4,74 uT), e o mínimo dia 10 (0,195) uT. Houve remoção de 38,70% do ponto FEco 1 para o FEco 2. Já no FCB a máxima foi de 0,332 uT, e a mínima 0,136 uT. A remoção do AB para o FCB, considerando a média dos dois no período, foi de 93,28%.

5.5 IDENTIFICAÇÕES DE ALGAS E CIANOBACTÉRIAS NO FILTRO ECOLÓGICO

Os procedimentos para identificação dos táxons foram realizados após o término dos ensaios. As amostras foram coletadas quinzenalmente e devidamente fixadas para conservação do material para as posteriores análises.

As algas e cianobactérias que se desenvolveram no Filtro Ecológico durante o período de estudo foram identificadas sempre que possível, em nível de espécie. Uma listagem foi confeccionada (Tabela 4) e nesta, foram marcadas presença ou ausência de cada indivíduo identificado em cada data de coleta realizada.

Observou-se que dentro do filtro ecológico, como relata Nakamoto (2009), há uma verdadeira cadeia trófica. Não só algas e cianobactérias foram observadas dentro do tanque, mas havia também bactérias, fungos, protozoários, microinvertebrados, larvas de insetos, vermes e observou-se que em determinadas épocas, ocorriam dentro do tanque de filtração mudas, ou ecdise de insetos, observadas através de carapaças de exoesqueletos deixadas na parede do tanque, que pode ser observado através da Figura 47.

Na superfície da areia do filtro ecológico há um rico biofilme, como ilustra a Figura 48 com imagens microscópicas de material coletado no tanque, e as algas filamentosas, como a *Spirogyra* sp. (principalmente), *Bulbochaete* sp., *Zygnema* sp., algumas cianobactérias e outras algas, formaram uma rede sobre a areia, ajudando a impedir a passagem de partículas suspensas na água a ser filtrada para os interstícios da areia. A Figura 49 mostra a biomassa formada dentro do Filtro Ecológico. Esta biomassa se desenvolve na parede do filtro e, principalmente, sobre a areia deste. No caso de algas e cianobactérias, nominamos esta biomassa aderida a um substrato de perifíton. Esta biomassa, após um período, flutua sobre a água do filtro, e precisa ser retirada diariamente para que não comprometa o processo de filtração, principalmente prejudicando a entrada de luz no tanque. A Figura 50 ilustra a biomassa formada, que neste caso da foto, após análise microscópica constatamos ser composta basicamente de *Spyrogira* sp.

Figura 47: Exoesqueletos de insetos sobre a água e na parede do tanque de filtração ecológica.

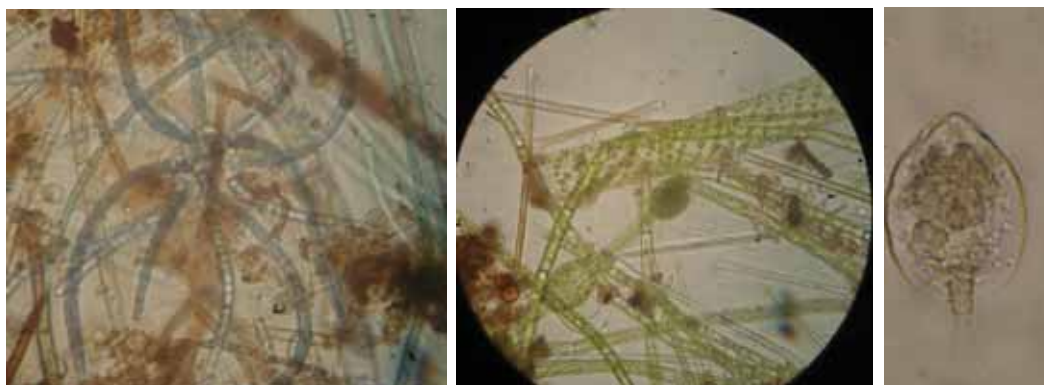


Fonte: Dados do próprio autor.

Neste trabalho, objetivou-se a identificação dos táxons apenas de algas e cianobactérias, pois estas são a base da cadeia trófica existente no tanque de filtração ecológica, são estas produtoras primárias, fotossintéticas.

Acredita-se que, se as algas e cianobactérias não ajudam no processo de biodegradação das substâncias farmacológicas, com até mesmo metabolização destas, podem bioacumular tais fármacos em seus tecidos, com possibilidade de bioacumulação na cadeia trófica, e biomagnificação. Para tal, são necessários estudos específicos de toxicidade dos fármacos em casa espécie de algas e estudos que possibilitem o entendimento do comportamento destas em relação aos compostos farmacológicos.

Figura 48: Imagens microscópicas que ilustram o biofilme formado no tanque de filtração ecológica e a diversidade existente.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 49: Imagens da biomassa formada dentro do Filtro Ecológico.



Fonte: Dados do próprio autor.

Houve grande diferença em relação à presença da biomassa dentro do FEco durante o ano. Nos meses de Junho, Julho e Agosto, a biomassa praticamente desapareceu, principalmente no mês de Julho. A Figura 50 mostra a diferença em relação à biomassa dentro do FEco nos meses de Abril e Julho; Outubro de 2010 (final dos ensaios) e Maio de 2011, quando o filtro não estava sendo monitorado e sem aplicação de fármacos.

Figura 50: A: FEco no mês de Abril de 2010; B: FEco no mês de Julho de 2010; C: FEco no mês de Outubro de 2010; D: FEco no mês de Maio de 2011.



Fonte: Dados do próprio autor.

Tabela 4: Lista de táxons de algas e cianobactérias identificadas no filtro ecológico.

Taxons
Cyanobacteria
<i>Aphanocapsa</i> sp.1
<i>Aphanocapsa</i> sp.2
<i>Aphanocapsa</i> sp.3
<i>Calothrix</i> sp.
<i>Coelosphaerium</i> sp.
<i>Dolichospermum</i> sp.1
<i>Dolichospermum</i> sp.2
<i>Geitlerinema amphibium</i> (C.Agardh ex Gomont) Anagnostidis
<i>Hapalosiphon</i> sp.
<i>Leptolyngbya</i> sp.
<i>Merismopedia</i> sp.
<i>Microcystis</i> sp.
<i>Nostoc</i> sp.
<i>Oscillatoria</i> sp.
<i>Phormidium</i> sp.
<i>Pseudonabaena</i> sp.
<i>Synechocystis</i> sp.
Filamentosas não identificadas
Coloniais não identificadas
Nostocales não identificadas
Bacillariophyceae
<i>Achnanthes</i> sp.
<i>Cymbella</i> sp.
<i>Encyonema</i> sp.1
<i>Encyonema</i> sp.2
<i>Eunotia</i> sp.
<i>Fragilaria</i> sp.
<i>Gomphonema gracile</i> Ehrenberg
<i>Gomphonema parvulum</i> (Kützinger) H.F.Van Heurck
<i>Gomphonema</i> sp.
<i>Melosira</i> sp.
<i>Stauroneis</i> sp.
<i>Symbela</i> sp.
Chlorophyceae
<i>Ankistrodesmus bibrarianus</i> (Reinsch) Korshikov
<i>Ankistrodesmus densus</i> Korshikov

<i>Ankistrodesmus falcatus</i> (Corda) Ralfs
<i>Ankistrodesmus fusiformis</i> Corda ex Korshikov
<i>Bulbochaete</i> sp.
<i>Chlamydomonas</i> sp.
<i>Coelosphaerium</i> sp.
<i>Crucigenia fenestrata</i> (Schmidle) Schmidle
<i>Chroococcus</i> sp.
<i>Desmodesmus communis</i> (E.Hegewald) E.Hegewald
<i>Desmodesmus magnus</i> (Meyen) Hegewald
<i>Desmodesmus opoliensis</i> (P.Richter) E.Hegewald
<i>Desmodesmus protuberans</i> (Fritsch & Rich) E.Hegewald
<i>Dictyosphaerium elegans</i> Bachmann
<i>Dictyosphaerium pulchellum</i> H.C.Wood
<i>Eutetramorus</i> sp.
<i>Kirchneriella</i> sp.
<i>Monoraphidium</i> sp.
<i>Nephrocytium agardhianum</i> Nägeli
<i>Nephrocytium lunatum</i> West
<i>Nephrocytium</i> sp.3
<i>Radiococcus</i> sp.
<i>Pediastrum duplex</i> Meyen
<i>Scenedesmus acunae</i> Comas
<i>Scenedesmus ecornis</i> (Ehrenberg) Chodat
<i>Scenedesmus polyglobulus</i> Hortobagyi
<i>Scenedesmus</i> sp.4
<i>Stauridium tetras</i> (Ehrenberg) E.Hegewald
<i>Tetraedron minimum</i> (A.Braun) Hansgirg
<i>Tetrallantos lagerheimii</i> Teiling
<i>Thorakochloris</i> sp.
<i>Uronema</i> sp.
<i>Ulothrix</i> sp.
<i>Westella botryoides</i> (West) De Wildeman
Cocóides não identificados
Coloniais não identificadas
Estágios palmelóides
Chrysophyceae
Dinophyceae
<i>Peridinium</i> sp.
Euglenophyceae
<i>Euglena</i> sp.
<i>Phacus</i> sp.

<i>Trachelomonas volvocinopsis</i> Svirenko
<i>Trachelomonas</i> sp.2
<i>Trachelomonas</i> sp.3
<i>Trachelomonas</i> sp.4
<i>Trachelomonas</i> sp.5
<i>Trachelomonas</i> sp.6
Oedogoniophyceae
<i>Oedogonium</i> sp.
Rhodophyceae
<i>Batrachospermum</i> sp.
Xanthophyceae
<i>Centritractus</i> sp.
<i>Isthmochloron lobulatum</i> (Nägeli) Skuja
Zygnemaphyceae
<i>Closterium</i> sp.
<i>Closterium</i> sp.2
<i>Cosmarium contractum</i> var. <i>ellipsoideum</i> (Elfving) West & G.S.West
<i>Cosmarium contractum</i> var. <i>minutum</i> (Delponte) Coesel
<i>Cosmarium majae</i> Strøm
<i>Cosmarium phaseolus</i> var. <i>elevatum</i> Nordstedt
<i>Cosmarium regnesii</i> Reinsch
<i>Cosmarium subtumidum</i> var. <i>borgei</i> Krieger & Gerloff
<i>Cosmarium</i> sp.8
<i>Euastrum rectangulare</i> F.E.Fritsch & M.F.Rich
<i>Euastrum</i> sp.2
<i>Hyalotheca</i> sp.
<i>Mesotaenium</i> sp.
<i>Micrasterias truncata</i> var. <i>pusilla</i> G.S.West
<i>Micrasterias</i> sp.2
<i>Mougeotia</i> sp.
<i>Onychonema</i> sp.
<i>Pleurotaenium ehrenbergii</i> (Brébisson ex Ralfs) Delponte
<i>Pleurotaenium</i> sp.2
<i>Spirogyra</i> sp.
<i>Staurastrum leptocladum</i> Nordstedt
<i>Staurastrum rotula</i> Nordstedt
<i>Staurastrum trifidum</i> var. <i>inflexum</i> West & G.S.West
<i>Staurastrum</i> sp.4
<i>Staurastrum</i> sp.5
<i>Staurastrum</i> sp.6
<i>Staurastrum</i> sp.7

<i>Staurodesmus convergens</i> (Ehrenberg ex Ralfs) S.Lilleroth
<i>Staurodesmus mamillatus</i> (Nordstedt) Teiling
<i>Staurodesmus patens</i> (Nordstedt) Croasdale
<i>Staurodesmus subulatus</i> (Kützing) Thomasson
<i>Zygnema</i> sp.

A Tabela 4 contém todos os táxons identificados no Filtro Ecológico, tanto na parede como na areia do filtro. Foram feitas coletas de abril a novembro de 2010.

Identificou-se 108 espécies, distribuídas em 10 classes. Dentre essas classes, as duas com maior variedade de espécies foi Chlorophyceae, com 34 espécies; e Zygnemaphyceae com 32 espécies. O elevado número de táxons distribuídos entre as diferentes classes de microalgas registradas durante a manutenção do Filtro Ecológico justifica-se, muito provavelmente, por ter sido este um sistema com condições ambientais (físicas e químicas da água) e estruturais (acondicionamento e armazenamento do volume d'água) favoráveis ao desenvolvimento destas microalgas. Observou-se que não há grande diferença entre as espécies na parede do filtro, das encontradas sobre a areia do mesmo.

A cianobactéria *Geitlerinema amphibium* foi observada em quase todas as amostras coletadas. A Chlorophyceae *Spirogyra* sp. foi a alga filamentosa que mais se desenvolveu dentro do filtro ecológico.

Nos meses de junho e julho as Chlorophyceae não apareceram no Filtro Ecológico. Já nos meses de outubro e novembro, as algas filamentosas *Spirogyra* sp., *Zygnema* sp. e *Bulbochaete* sp. foram dominantes. Nestes meses também foram observadas apenas as paredes das desmídeas e das diatomácias, impossibilitando a identificação. Foram observadas más-formações de *Stauroastrum* sp. em algumas coletas, porém, são necessários mais estudos para saber se este fato pode estar relacionado com a aplicação de fármacos.

Por seu desenvolvimento significativo neste filtro ecológico, as microalgas, muito provavelmente, constituíram um dos compartimentos biológicos mais importantes, representando a base de toda a cadeia trófica neste sistema, permitindo assim sua manutenção e viabilidade, ressaltando importância e a necessidade de estudos mais detalhados de sua organização e função.

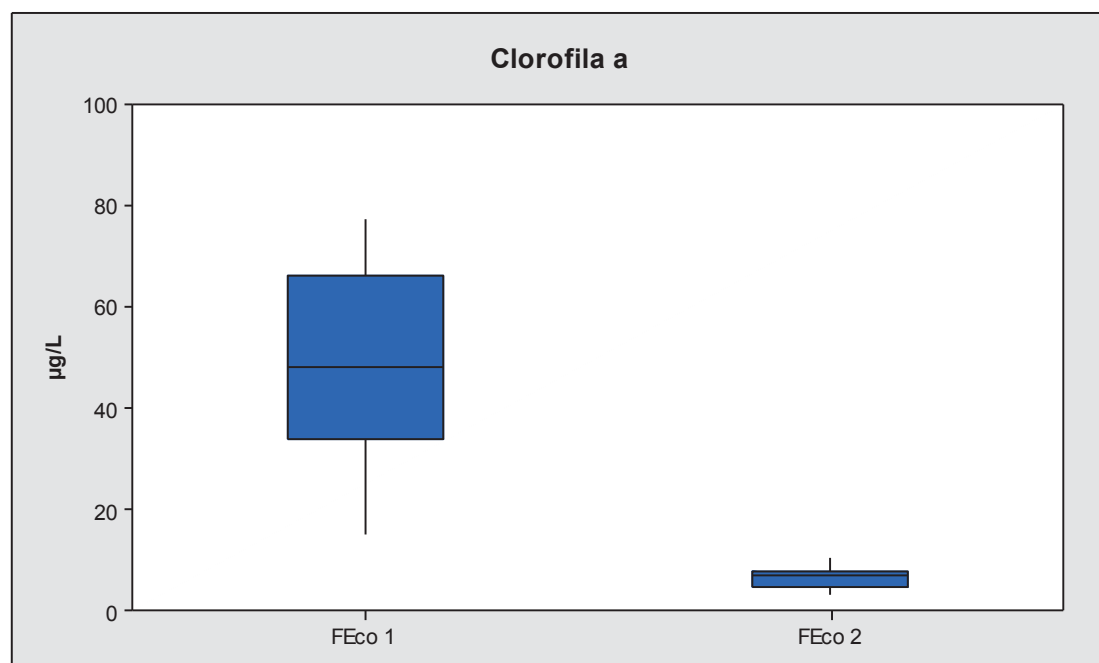
5.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Foram realizadas análises estatísticas do tipo Box plot para todos os parâmetros analisados utilizando-se o programa MINITAB 14.

- **Clorofila-a e Feofitina**

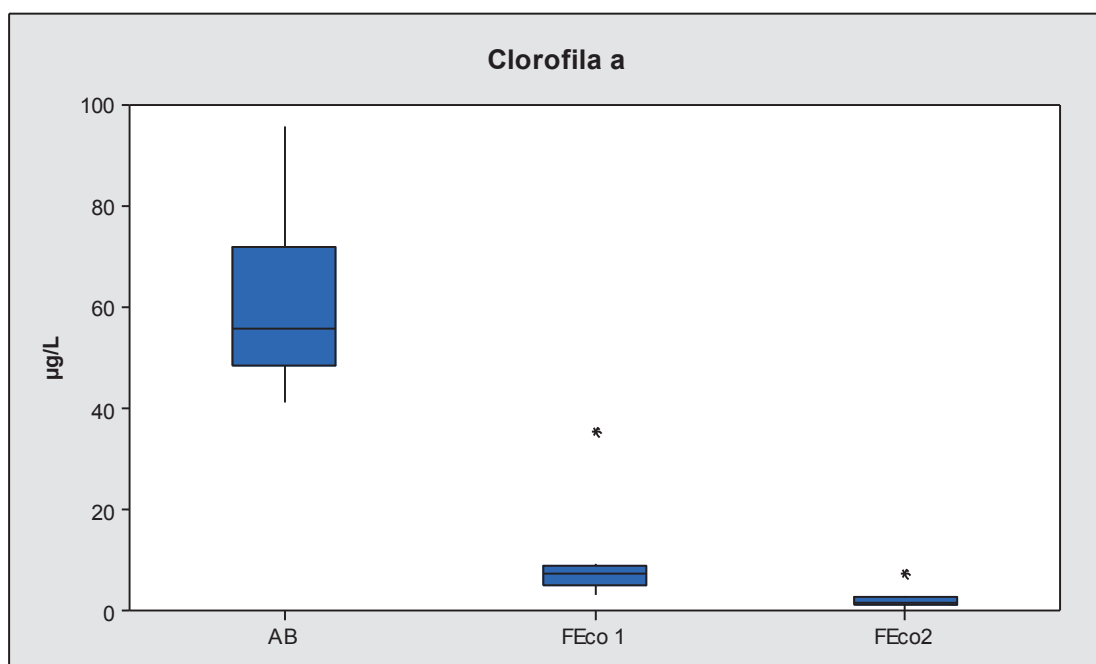
Os gráficos de boxplot tanto de clorofila-a como de feofitina foram divididos em 3 distintas figuras cada, pois em primeiro momento, monitorou-se apenas o FEco 1 e 2. Com a incorporação do PFVA no sistema de tratamento, o ponto AB foi incluído na amostragem, porém, só mais tarde, foi incluído um outro ponto, o FCB, nas coletas para análise deste parâmetro.

Figura 51: Boxplot referente às concentrações de clorofila-a detectadas no período de 19/04/2010 a 07/06/2010.



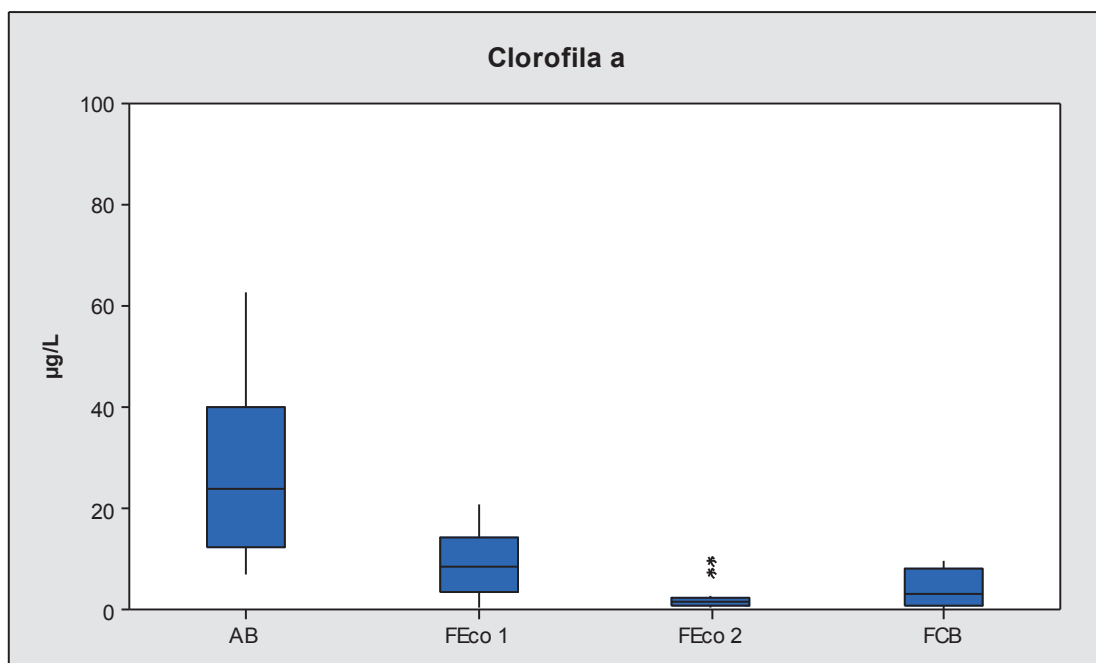
Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 52: Boxplot referente às concentrações de clorofila-a detectadas.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 53: Boxplot de clorofila-a no período de 16/08/2010 a 19/11/2010.



Fonte: Dados do próprio autor.

Observa-se na Figura 51 que houve remoção de clorofila-a pelo filtro ecológico. A mediana no FEco 1 atingiu a concentração de 48,025 µg/L, e já no FEco 2 a concentração foi reduzida a 6,755 µg/L. Houve uma remoção mediana de 85,93% de clorofila-a dentro do filtro ecológico.

Os dados ilustrados na Figura 52 são referentes ao período que já havia o uso do PFVA como parte do sistema de tratamento da água. Observa-se através dessa figura que houve remoção de clorofila-a pelo AB e pelo filtro ecológico neste período. A mediana no ponto AB atingiu a concentração de 55,86 µg/L, no FEco 1 a concentração foi reduzida a 7,31 µg/L, e no FEco 2 a concentração caiu ainda mais, atingindo 1,73 µg/L. Houve maior remoção no AB do que no FEco. As porcentagens de remoção foram de 86,91% do PFVA para o FEco 1 e no do filtro ecológico a remoção de clorofila-a foi de 76,33%.

Observa-se também que no FEco 1 ocorreu um pico (representado pelo asterisco) de concentração de clorofila-a durante este período, e este, permaneceu evidente no FEco 2, mas em menor concentração.

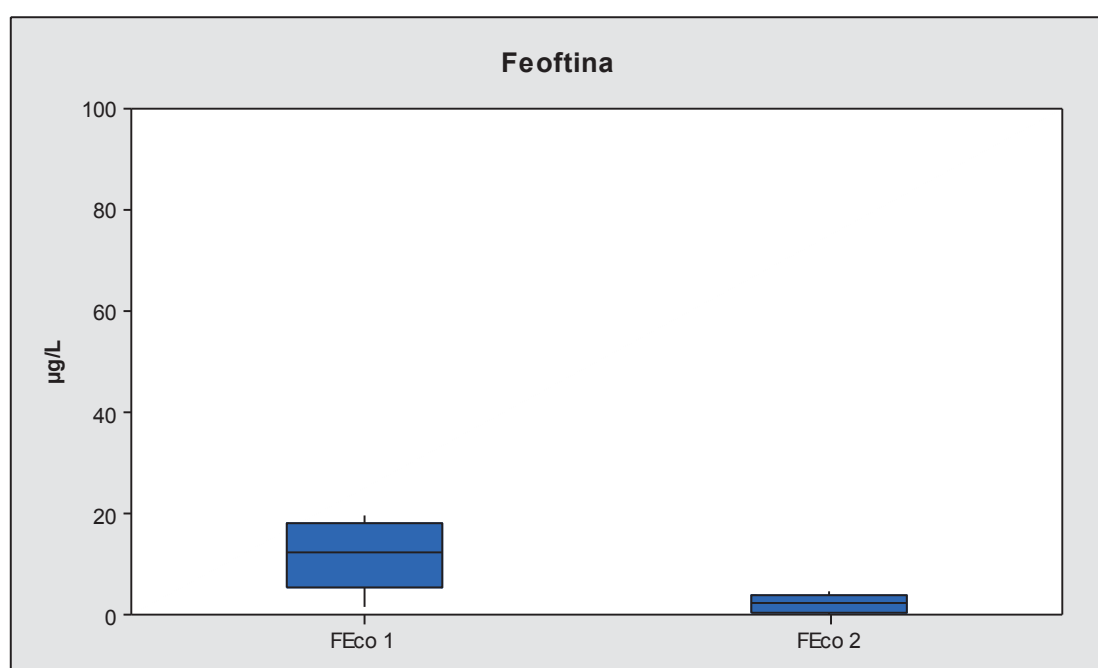
Um estudo desenvolvido em escala piloto por Mello (1998), avaliou a remoção de cianobactérias utilizando filtros de pedregulhos antecedendo à filtração lenta. O pré-filtro dinâmico de pedregulho, conjuntamente com o pré-filtro de pedregulho de escoamento ascendente de camadas sobrepostas, foi capaz de remover até 80% da clorofila-a presente na água bruta (água de lago com concentração da ordem de 30 µg/L. Já o efluente do filtro lento apresentou concentração de clorofila-a efluente abaixo de 1 µg/L.

Na Figura 53 observa-se que houve remoção de clorofila-a pelo sistema de tratamento de água, porém, no FCB houve uma concentração maior que no ponto anterior. Isto pode dever-se a um acúmulo de, provavelmente, diatomáceas, dentro da coluna de carvão com o passar das carreiras de filtração. A mediana no AB atingiu a concentração de 23,77 µg/L, sendo essa inferior a mediana calculada para o período anterior. No FEco 1 a concentração foi reduzida a 8,565 µg/L. No FEco 2 a concentração caiu ainda mais, atingindo 1,615 µg/L, e no FCB a mediana foi de 3,12 µg/L. Nota-se na Figura 56 que ocorreram dois picos de concentração de clorofila-a no

FEco 2, que desapareceram no FCB, embora a concentração no FCB tenha sido maior que no FEco 2.

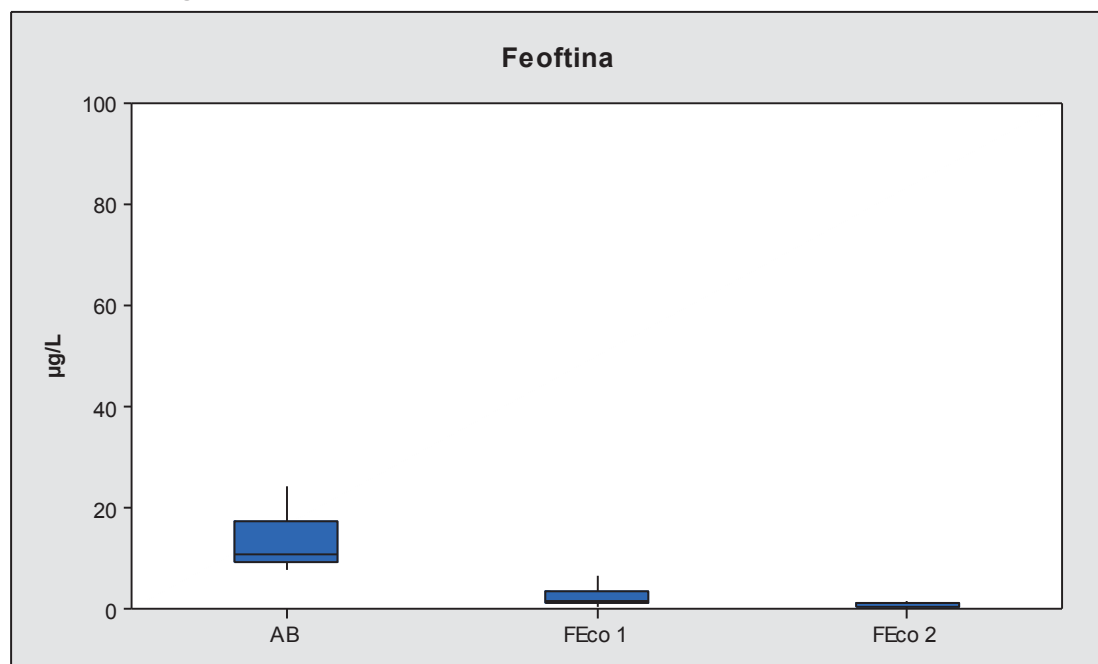
As porcentagens medianas de remoção foram de 63,96 % do AB para o FEco 1, dentro do filtro ecológico a remoção de clorofila-a foi de 81,14%, maior que na etapa anterior. Já do FEco para o FCB não houve remoção de clorofila-a. A porcentagem mediana de remoção, do AB para o FCB foi de 86,87%.

Figura 54: Boxplot de feofitina no período de 19/04/2010 a 07/06/2010.



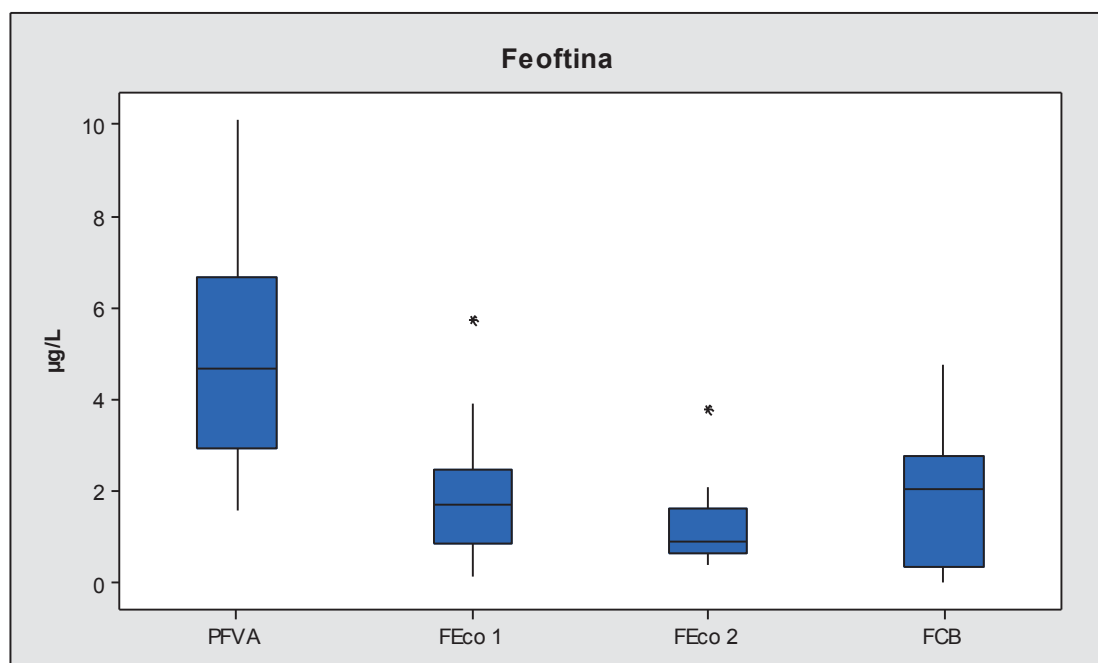
Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 55: Boxplot de feofitina no período de 14/06/2010 a 09/08/2010.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 56: Boxplot de feofitina no período de 16/08/2010 a 19/11/2010.



Fonte: Dados do próprio autor.

É possível notar através das Figuras 54,55 e 56 que houve remoção de feofitina pelo sistema de tratamento da água.

Com a Figura 54 vemos que, a mediana da concentração de feofitina detectada neste período pelo equipamento utilizado foi de 12,225 µg/L no FEco 1, e de 2,12 µg/L no FEco 2. Houve uma remoção de 10,105 µg/L de feofitina no FEco, ou seja, 82,65%.

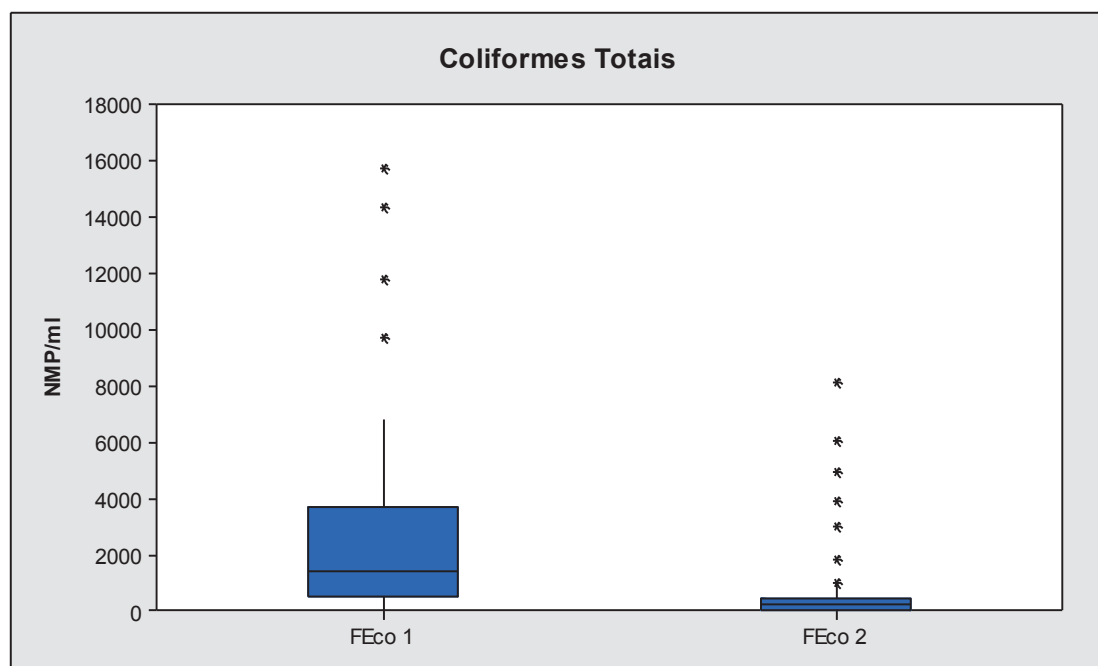
Já na Figura 55 observamos que a concentração mediana no ponto AB foi de 10,88 µg/L, no FEco 1 a concentração caiu para 1,4 µg/L, e finalmente no FCB tivemos uma media de 1 µg/L. A porcentagem média de remoção, do AB para o FEco 2 foi de 90,80%. Com isso percebemos que a remoção foi mais eficiente como o uso do PFVA no sistema para feofitina.

Na Figura 56 percebemos que, assim como ocorreu com a clorofila-a neste mesmo período, apesar de ter ocorrido remoção de feofitina até o FEco 2, no FCB observa-se um aumento na concentração da mesma. No AB, a mediana foi de 4,66 µg/L, bem inferior à mediana do AB no período anterior de análise (Figura 55). No FEco 1 a media foi de 1,7 µg/L, no FEco 2 foi de 0,89 µg/L, e curiosamente no FCB a mediana subiu para 2,035 µg/L, valor este superior até mesmo ao valor médio detectado no FEco 1.

Observa-se também que houve dois picos de concentração, tanto no FEco 1, como no FEco 2 na Figura 56. Este pico desaparece no FCB, apesar os maiores valores de concentração de feofitina neste ponto. A porcentagem mediana total do sistema neste ultimo período de análise, com a inclusão do FCB, foi de 56,33%.

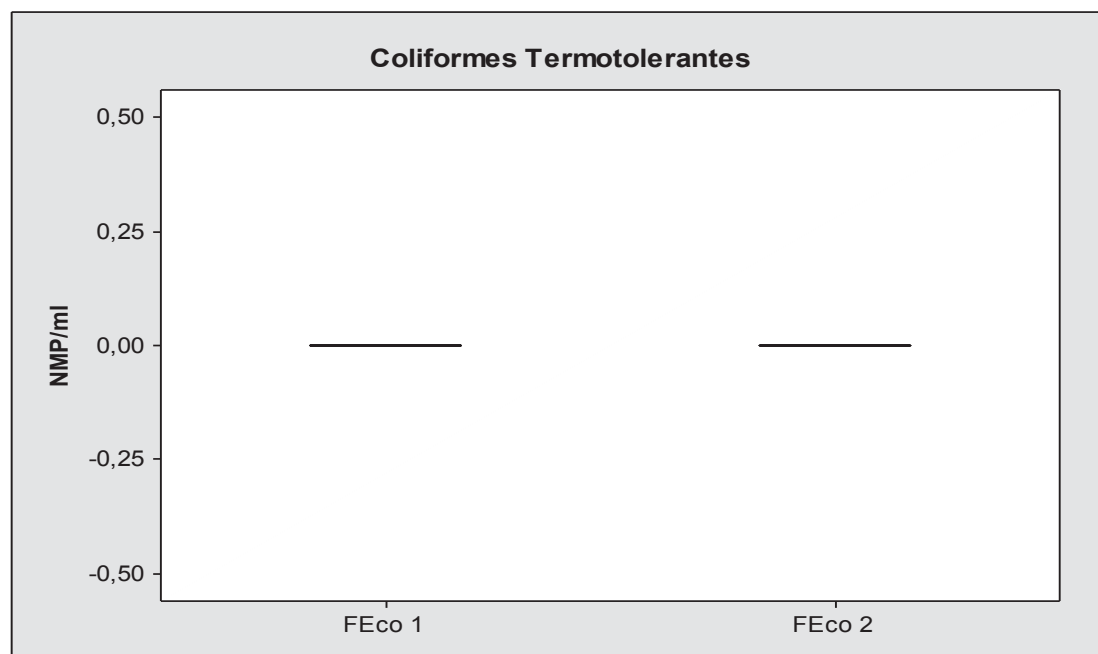
- **Coliformes Totais e Coliformes Termotolerantes**

Figura 57: Boxplot de coliformes totais.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 58: Boxplot de coliformes termotolerantes.



Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 57 mostra os dados de Coliformes Totais durante o período da pesquisa. Observa-se que houve remoção no Filtro Ecológico. Alguns picos, com asterisco, ocorreram durante a fase de operação do sistema de tratamento de água. Os picos de coliformes totais ocorreram em períodos de chuva, ou quando havia gado pastando no entorno do lago.

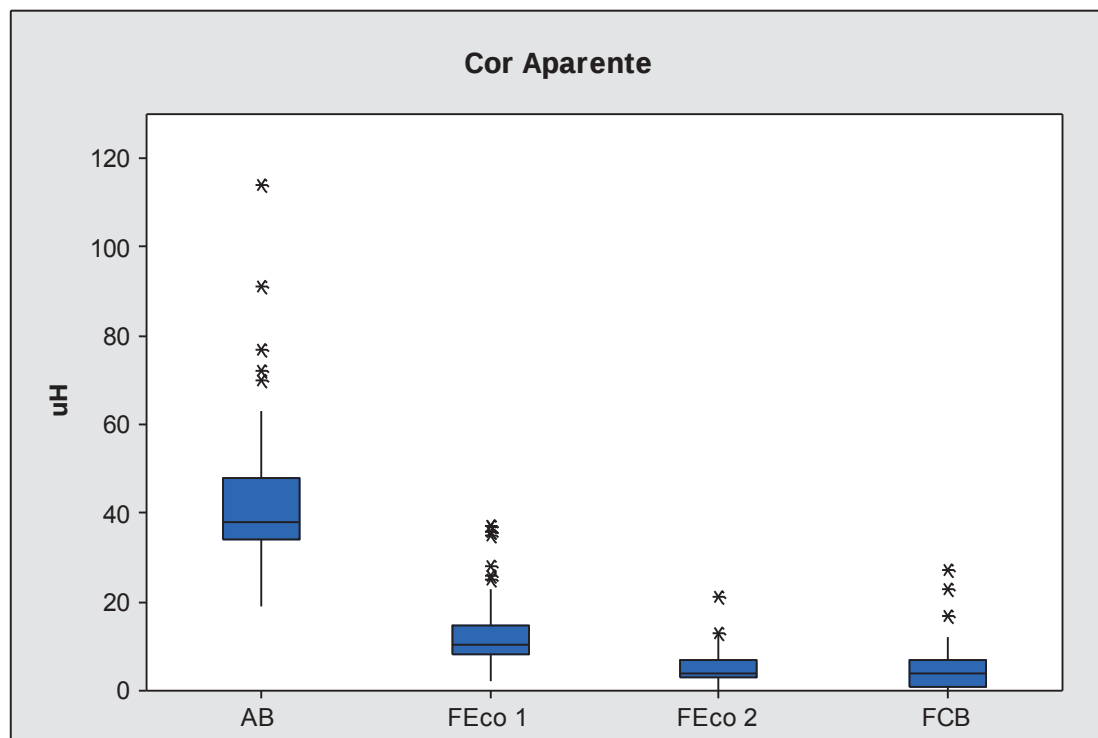
A portaria 518/2004, Capítulo IV, Art. 11, trata do padrão microbiológico de potabilidade da água para consumo humano, e dispõe ausência de Coliformes Totais em 100 ml na saída do sistema de tratamento, apenas uma amostra poderá apresentar mensalmente resultado positivo em 100ml.

A Figura 58 representa a disposição dos dados aferidos de coliformes fecais em gráfico do tipo boxplot. Através da Tabela 7, em anexo, vemos que apenas três vezes foram detectados coliformes termotolerantes durante a pesquisa. Quando detectado, houve 100% de remoção pelo Filtro Ecológico. A Figura 58 mostra que os valores detectados não foram significativos durante a pesquisa.

A portaria 518/2004, Capítulo IV, Art. 11 citada acima, dispõe como valor máximo permitido para coliformes termotolerantes a mesma ausência em 100 ml que permite para os coliformes totais. Em relação aos termotolerantes, podemos dizer que a água tratada pelo sistema aqui avaliado enquadra neste padrão estabelecido.

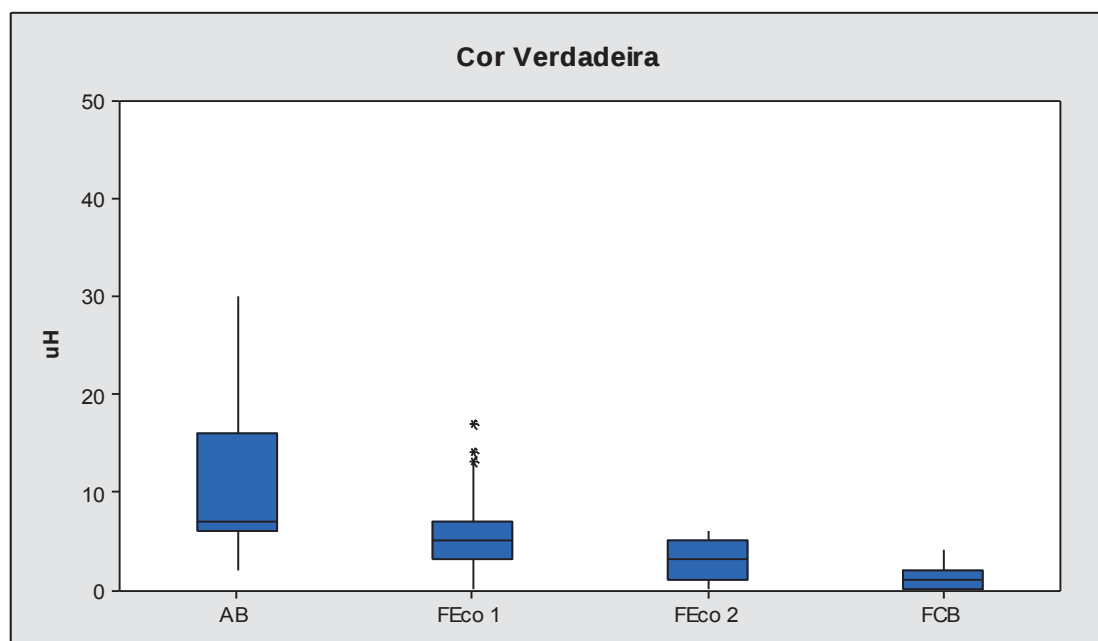
- **Cor Aparente e Cor Verdadeira**

Figura 59: Boxplot de cor aparente.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 60: Boxplot de cor verdadeira.



Fonte: Dados do próprio autor.

Através da Figura 59 observamos que houve remoção do parâmetro cor aparente da água pelo sistema de tratamento. De acordo com as medianas fornecidas pelo boxplot, a porcentagem de remoção de cor do ponto AB para o FCB foi de 89,47%. Ocorreram picos no AB de valores em uH para cor aparente, representados pelo asterisco e estes se mantiveram até o FCB. Nota-se também que houve variação mediana dos valores detectados no AB, mas foi normalizado nas demais etapas, mostrando que o sistema de tratamento tem capacidade de remoção.

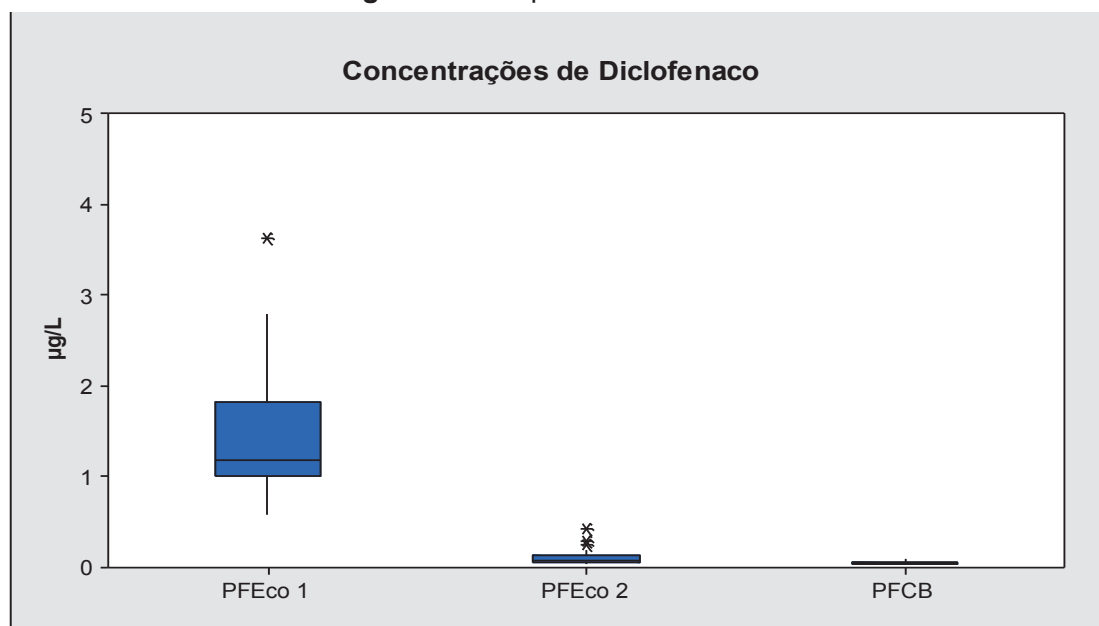
De acordo com a portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, em seu Capítulo IV, Art. 16 dispõe que, para a água estar dentro do padrão de aceitação para consumo humano a cor aparente não deve ultrapassar 15 uH, o sistema de filtração desenvolvido encontra-se de acordo, produzindo água com saída do FEco de média 5,11 uC, e saída do FCB com valor médio de 4,77 uH.

Na Figura 60 visualizamos o comportamento do parâmetro cor verdadeira durante a pesquisa. Não houve grande variação dos valores detectados. Os picos detectados no FEco 1 desapareceram ao longo do sistema de tratamento. Considerando as medianas fornecidas pelo boxplot da Figura 62, calculamos que a porcentagem de remoção de cor verdadeira foi de 85,71%. A portaria 518/2004 do Ministério da Saúde não estabelece um valor mínimo aceitável em relação à cor verdadeira para qualidade de água para consumo humano.

- **Remoção de Fármacos**

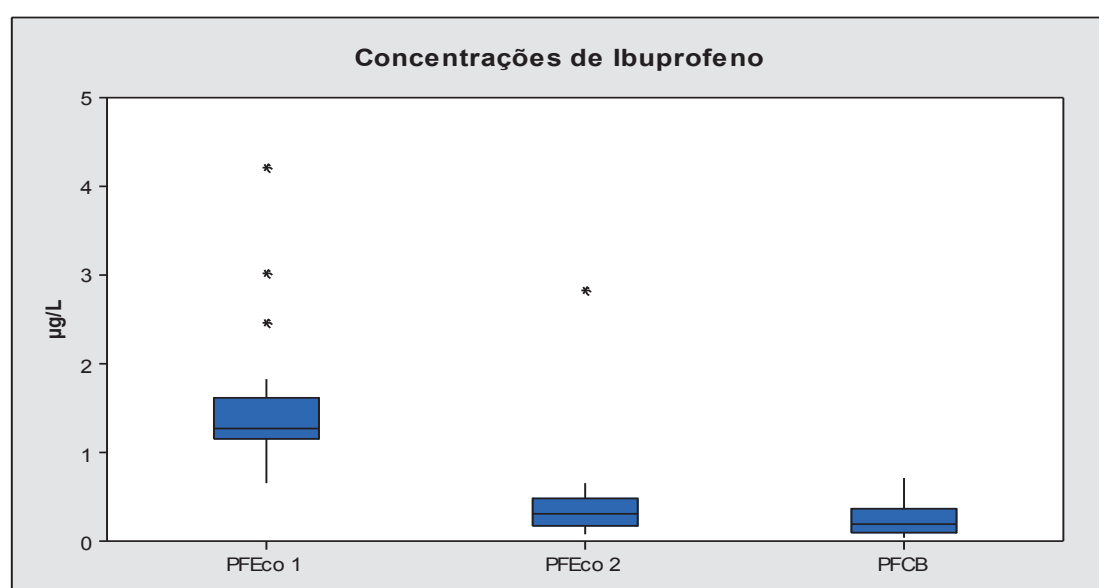
Os boxplot dos fármacos foram divididos em quatro, cada um mostrando as concentrações de cada composto em cada filtro.

Figura 61: Boxplot de Diclofenado.



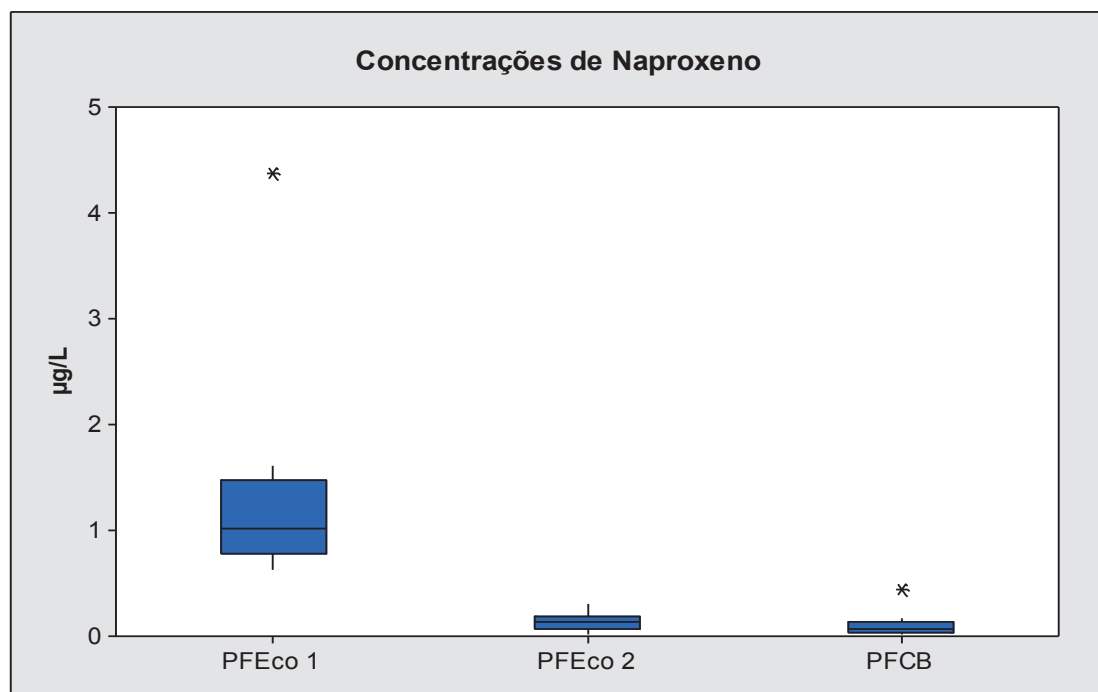
Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 62: Boxplot de Ibuprofeno.



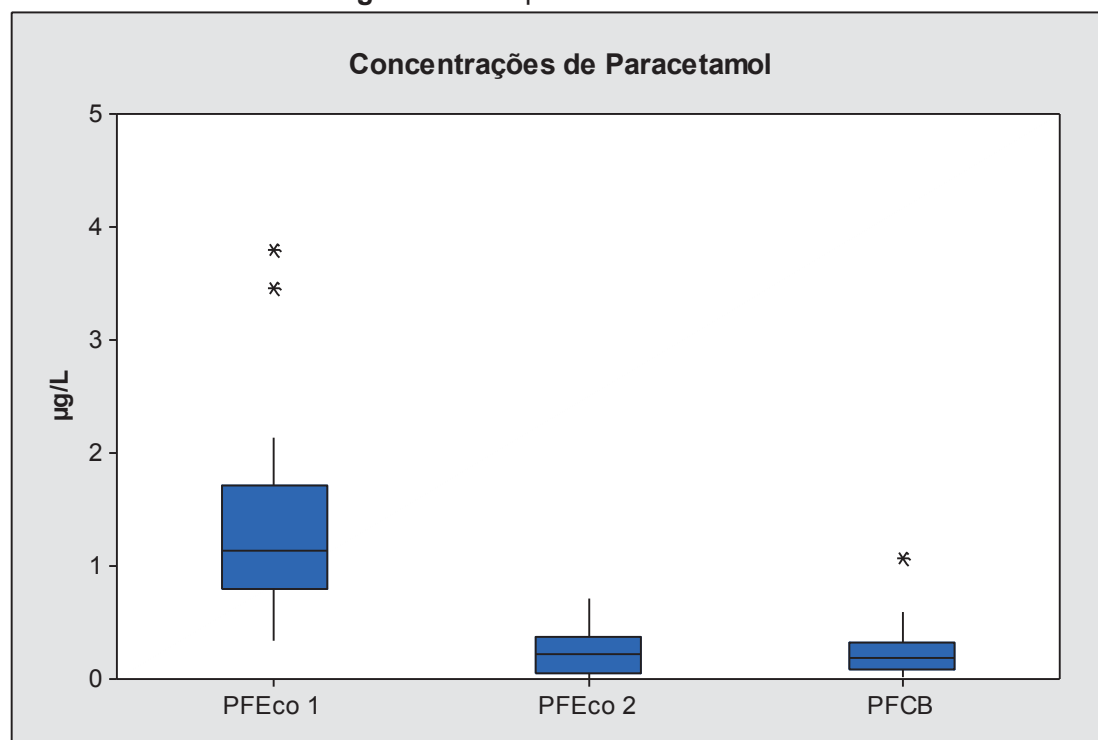
Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 63: Boxplot de Naproxeno.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 64: Boxplot de Paracetamol.



Fonte: Dados do próprio autor.

Através das Figuras 61, 62, 63 e 64 observamos que os quatro fármacos aplicados foram removidos pelo sistema de tratamento. Observamos também através dos quatro gráficos que, houveram picos de concentrações detectados. Nas Figuras 65 e 66, os picos sumiram no PFCB. Já nas Figuras 67 e 68 os picos que apareceram no PFeco 1 sumiram no PFeco 2 e reapareceram no PFCB.

A porcentagem de remoção mediana do Diclofenaco (Figura 61) foi de 94,87% pelo FEco, e 50% do FEco para o FCB. O sistema removeu um total médio de 97,43% do diclofenaco aplicado.

Para o Ibuprofeno (Figura 62), a porcentagem mediana de remoção do composto foi de 76,37% pelo FEco, e 36,66% do FEco para o FCB. O sistema removeu um total médio de 85,03%.

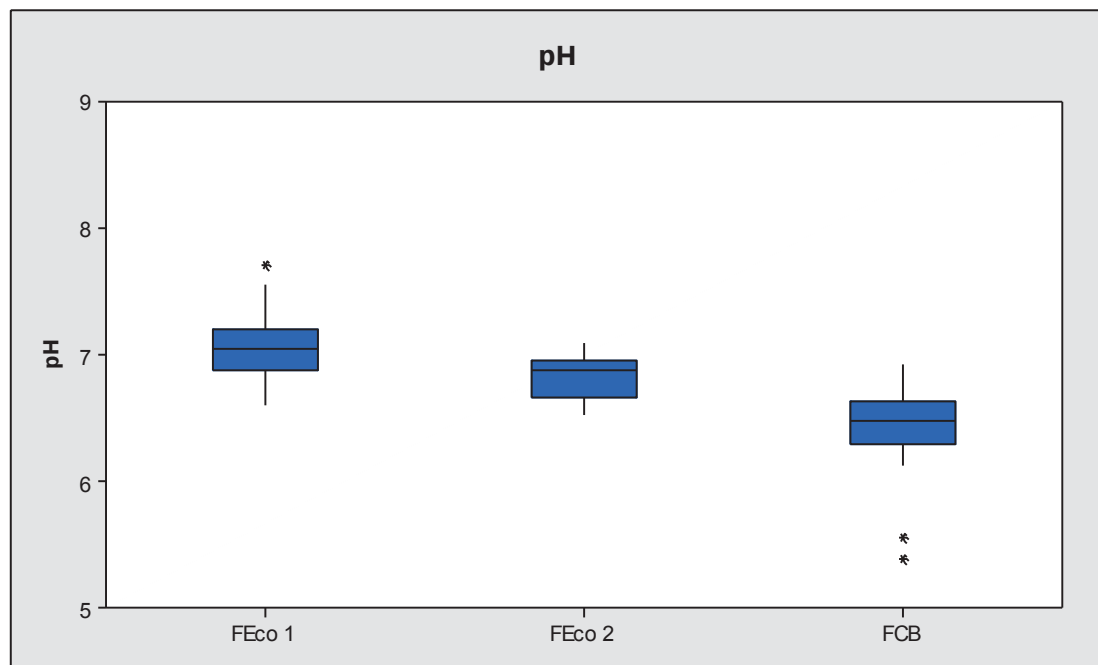
No caso do Naproxeno (Figura 63) aplicado nos filtros, a porcentagem mediana de remoção do composto foi de 87,25% pelo FEco, e 53,84% do FEco para o FCB. O sistema removeu um total mediano de 94,11%.

Já em relação ao Paracetamol (Figura 64) aplicado nos filtros, a porcentagem mediana de remoção do composto foi de 80,53% pelo FEco, e 18,18% do FEco para o FCB. O sistema removeu um total mediano de 84,07%.

Analisando as Figuras 61, 62, 63 e 64, fica claro que a grande colaboração para a remoção dos quatro fármacos aplicados foi o Filtro Ecológico, mostrando a relevância do biofilme no tratamento da água. Vale à pena salientar que atualmente no Brasil, não há um padrão de valor máximo permitido de concentração de qualquer substância farmacológica que seja encontrada na água para consumo, nem em corpos d'água.

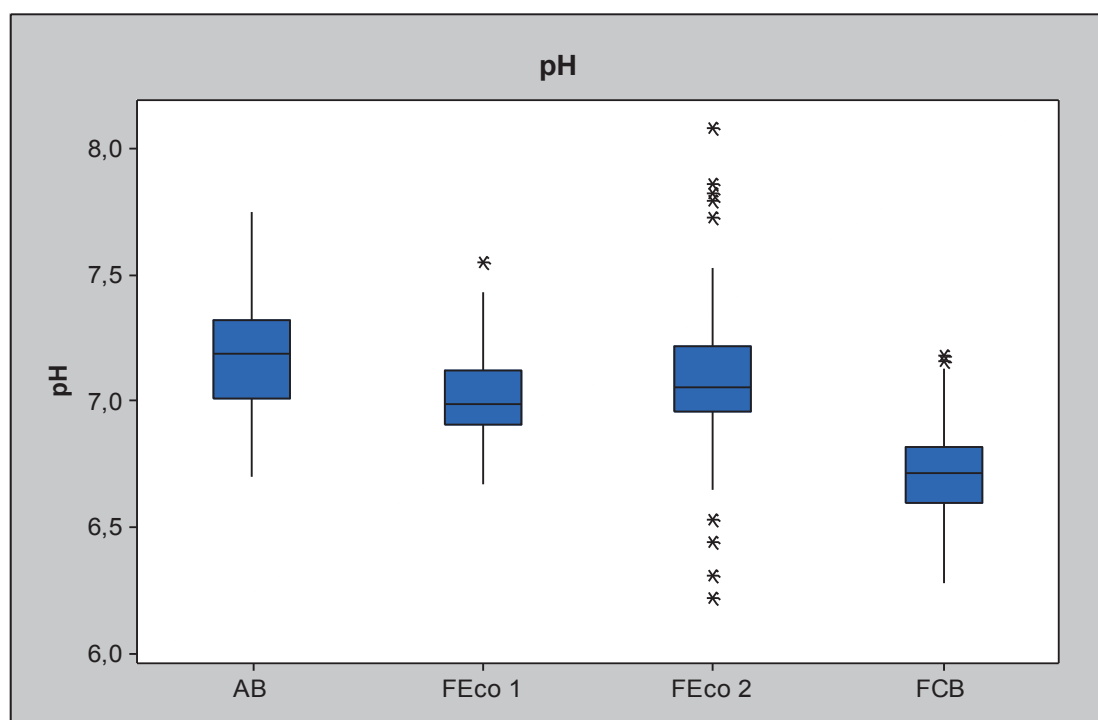
- pH

Figura 65: Boxplot de pH sem uso do PFVA.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 66: Boxplot de pH com uso do PFVA.



Fonte: Dados do próprio autor.

As Figuras 65 e 66 mostram o comportamento dos dados de pH durante o período analisado. Notamos que no período em que o sistema de tratamento da água operou com uso do PFVA, no ponto FEco 2 ocorreram mais picos, representados pelos asteriscos. Isso pode dever-se ao fato da grande atividade fotossintética dentro do filtro ecológico.

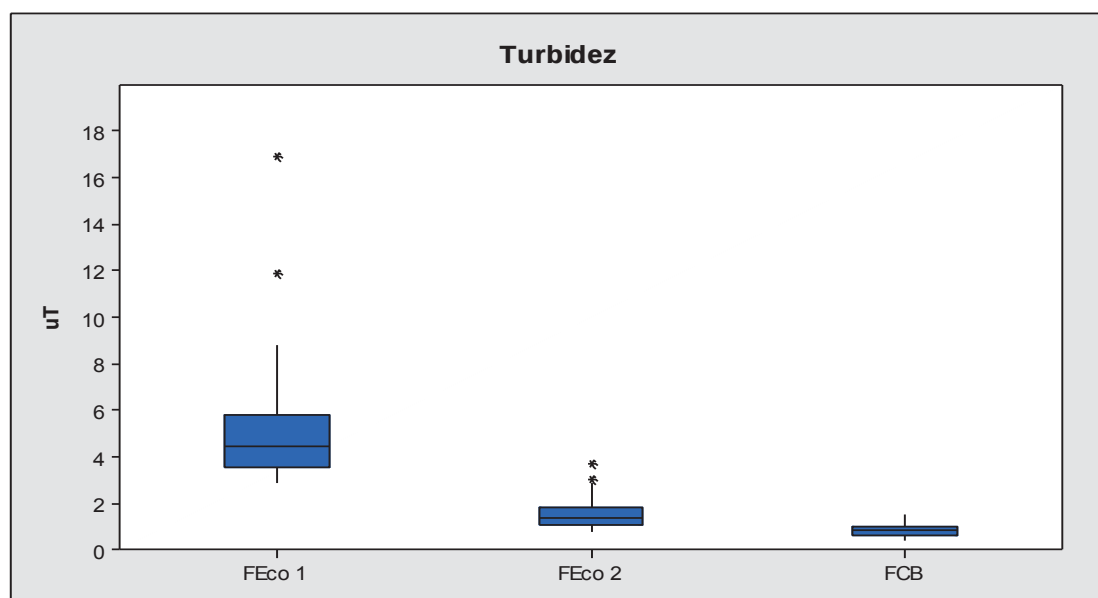
A Figura 65 forneceu mediana do ponto FEco 1 de 7,045, do FEco 2 de 6,87; e do ponto FCB de 6,47.

A Figura 66 forneceu valores de mediana no ponto AB de 7,19; ponto FEco 1 de 6,985; ponto FEco 2 de 7,055 e ponto FCB de 6,715.

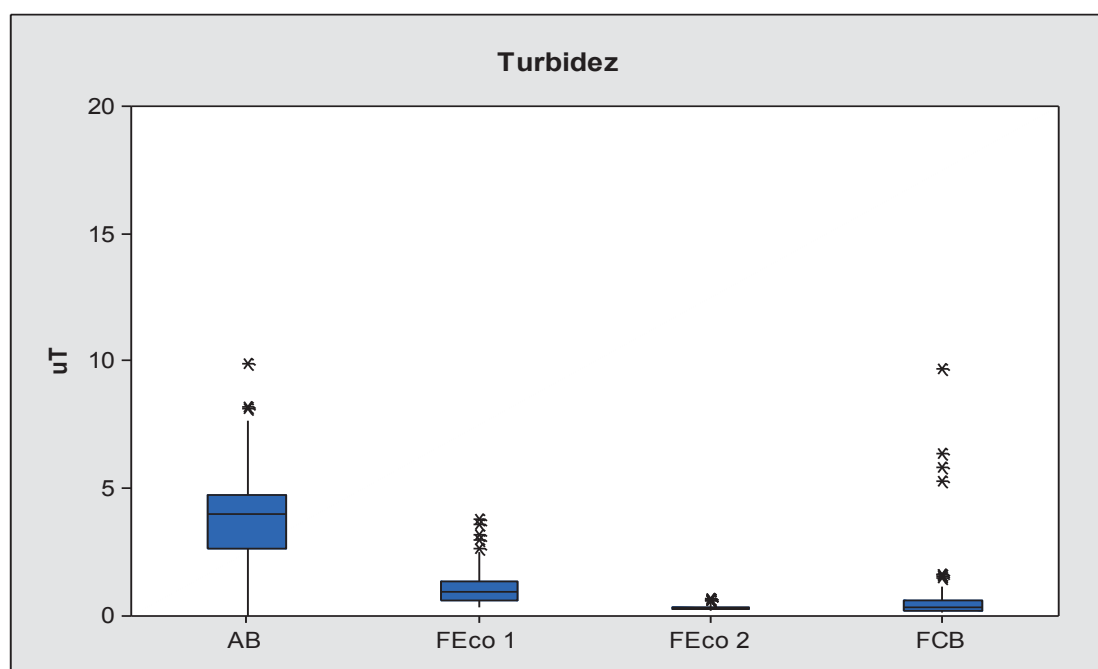
- **Turbidez**

Os boxplots de turbidez foram divididos em dois conjuntos, um considera os dados aferidos sem o uso do PFVA e o outro, com o uso do PFVA no sistema de tratamento.

Figura 67: Boxplot de Turbidez aferidos quando não havia o PFVA.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 68: Boxplot de Turbidez aferidos quando havia o PFVA.

Fonte: Dados do próprio autor.

A Figura 67 mostra o comportamento da turbidez na época em que o PFVA não fazia parte do sistema de tratamento de água, e a Figura 68, o período com uso do PFVA.

As medianas referentes à Figura 67 foram de 4,41uT no FEco 1, 1,35 uT no FEco 2; e 0,846 uT no FCB. A remoção mediana de turbidez neste período foi de 80,81%.

Já no período em que havia o PFVA, as medianas encontradas foram de 4 uT no AB; 0,977 uT no FEco 1; 0,298 uT no FEco 2; e 0,337 uT no FCB. A remoção mediana de turbidez neste período foi de 91,57%.

A portaria 518/2004 do Ministério da Saúde dispõe, em seu Capítulo IV, Art. 12 que para a garantia da qualidade microbiológica da água, em complementação às exigências relativas aos indicadores microbiológicos, deve ser observado o padrão de valor máximo permitido de turbidez, sendo este de água pós-filtração lenta de 2 uT em 95% das amostras. Já o Art. 16 trata do padrão de aceitação para consumo humano, e dispõe que a turbidez não pode ultrapassar 5 uT.

O sistema de tratamento de água aqui estudado nos forneceu média de 0,82 uT em 100% das coletas analisadas. O FEco, com o uso de PFVA, teve valor médio de 0,33 uT. Com estas informações concluímos que, o sistema de tratamento da água avaliado produz água dentro do padrão estabelecido para consumo humano.

6 CONCLUSÕES

- ✓ Foi verificada a remoção dos quatro fármacos aplicados no sistema de tratamento de água avaliado, filtro ecológico e filtro de carvão granular biologicamente ativado. O Paracetamol foi o menos removido, seguido do ibuprofeno. Possivelmente, as estruturas químicas destes compostos são mais difíceis de serem degradadas. No caso do Ibuprofeno, sua molécula é bem maior e mais complexa do que as dos outros compostos farmacológicos aplicados. Ressalta-se a importância de mais estudos que avaliem os compostos formados na degradação destes fármacos, e a toxicidade dos mesmos.
- ✓ A clorofila-a e a feofitina foram removidos pelo sistema de tratamento de água. Os gráficos em boxplot mostraram que a pré-filtração de fluxo ascendente teve importante função na remoção vsrios parâmetros por aumentar o tempo das carreiras de filtração sem ser necessária a limpeza por colmatção do Filtro Ecológico com tanta freqüência. Com o tempo de uso, foi observado acúmulo de algas e cianobactérias dentro da coluna de carvão granular biologicamente ativado.
- ✓ Cor aparente e cor verdadeira foram removidos pelos filtros. A cor aparente apresentou valor médio de acordo com o padrão de potabilidade estabelecido pela portaria 518/2004 do Ministério as Saúde. A cor verdadeira não tenha um valor máximo permitido por essa portaria citada, seus valores foram, na maioria, de zero ou próximos desse valor
- ✓ Coliformes totais e termotolerantes foram adequadamente removidos no Filtro Ecológico. No caso dos coliformes totais, foram detectados altos valores na água bruta no período chuvoso, ou quando havia gado pastando no entorno do lago que abastecia o sistema de tratamento, o que por lixiviação e escoamento superficial, eram carregados para dentro do corpo d'água as excretas dos animais. Os coliformes termotolerantes em geral não foram detectados na água bruta, e quando presentes, foram 100% eliminados no Filtro Ecológico.

- ✓ o pH variou na faixa de 6 a 8 durante o período analisado, ocorrendo redução depois da água passar pela coluna de carvão granular biologicamente ativado, ou seja, houve acidificação.

- ✓ Houve remoção da turbidez pelos filtros. Alguns picos ocorreram na saída da coluna de carvão granular biologicamente ativada devido à presença de rãs dentro da coluna, porém, a limpeza foi realizada assim que o problema foi detectado. Os valores de turbidez no final do sistema de tratamento se enquadram no padrão de potabilidade estabelecido pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde.

- ✓ Foi identificada grande diversidade de algas e cianobactérias no Filtro Ecológico. O elevado número de táxons distribuídos entre as diferentes classes de microalgas registradas durante a manutenção do Filtro Ecológico justifica-se, muito provavelmente, por ter sido este um sistema com condições ambientais (físicas e químicas da água) e estruturais (acondicionamento e armazenamento do volume d'água) favoráveis ao desenvolvimento destas microalgas. Até mesmo porque, as algas ali presentes, não necessariamente estavam igualmente presentes no corpo d'água que abastecia o filtro, mas podiam estar encistadas e encontraram no filtro, um ambiente adequado para seu desenvolvimento.

- ✓ Por seu desenvolvimento significativo no filtro ecológico, as microalgas, muito provavelmente, foram componentes biológicos muito importantes no sistema. Representam a base de toda a cadeia trófica neste sistema, permitindo assim sua manutenção e viabilidade, ressaltando a importância e a necessidade de estudos mais detalhados. As filamentosas, mais especificamente, formavam malhas sobre a areia do filtro, o que possivelmente contribuiu para a retenção das impurezas da água. São necessários estudos mais detalhados que permitam afirmar se as algas e cianobactérias podem biodegradar os fármacos presentes na água, ou acumulam em seus tecidos, sendo este o acontecido, pode ocasionar o problema de bioacumulação dos compostos através da cadeia trófica.

- ✓ O Filtro Ecológico mostrou grande eficiência no tratamento de água. Em relação aos fármacos, este filtro foi o grande responsável pelo processo de remoção. São necessários estudos mais detalhados para saber se houve acúmulo das substâncias farmacológicas na biomassa algal, ou se houve degradação. São necessárias também mais pesquisas que digam, no caso de ter ocorrido a degradação dos fármacos, quais os produtos gerados, e a toxicidade destes.

- ✓ O Filtro Ecológico seria uma ótima alternativa de tratamento de água para pequenas comunidades afastadas aonde o saneamento básico não chega, por esta ser uma tecnologia acessível, de fácil confecção e operação, não necessitando de mão de obra especializada e que gera água de qualidade e segura para o consumo.

REFERÊNCIAS

AGUILA; DI BERNARDO. Organismos responsáveis pelo amadurecimento do filtro lento de areia precedida da pré-oxidação com ozônio ou peróxido de hidrogênio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 22., 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: [s.n.], 2003.

AKTAS, O.; ÇEÇEN, F. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, n.3, 769–777, 2007.

ANDREOZZI, R.; CAMPANELLA, B.; FRAYSSE, B.; GARRIC, J.; GONNELLA, A.; GIUDICE, R. Lo; MAROTTA, R.; PINTO, G.; POLLIO, A. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 50, n.5, p. 23-28, 2004.

ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R; PAXEUS, N. Antibiotic removal from wastewater: The ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 122, n.3, p. 243-250, 2005.

ARANTES, C. **Uso da filtração lenta para remoção da *Cylindrospermopsis raciborskii* e saxitoxinas**. 2004. 109 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Animal) Departamento de Ciências Fisiológicas, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2004.

ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K.V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 333, n.1-3, p. 167–184, 2004.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.

BEAUSSE, J. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental occurrence, determination and properties of principal substances. **Pharmaceuticals – horizontal**, [s.l.], v. 23, n. 26, p. 36, July 2004.

BICUDO, C. E. M.; MENEZES, M. (Org.). **Gêneros de algas de águas continentais do Brasil (chave para identificação e descrições)**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2006.

BILA, D. M; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOLD, H. C. **O Reino vegetal**. São Paulo : Edgard Blucher , 1972. 189p.

BOYD, G. R. et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 333, n. 1-3, p. 135-149, 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518, 25 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília, 2004.

BRITO, L. L. A.; CARDOSO, A. B.; SALVADOR, D. P.; HELLER, L. Amadurecimento de filtros lentos de areia e remoção de microrganismos indicadores de qualidade de água ao longo da profundidade do leito: uma avaliação em escala piloto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.10,n. 4, p. 307-317, out/dez 2005.

BUSER, H. R; POIGER, T.; MULLER, M. D. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug Ibuprofen in surface waters and in wastewater. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 33, n.15, p. 2529-2535, 1999.

BUSER, H. R. et al. Ocurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenaco in surface waters: rapid photodegradation in a lake. **Environment Science & Technology**, Easton, v. 32, n. 22, p. 3449-3456, 1998b.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCCATO, E. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. **Environment Science & Technology**, Easton, v. 40, n.1, p. 357-363, 2006.

CHOI, K.J.; KIM, S.G.; KIM, S.H. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 151, n.1, p 38–43, 2008.

COLLINS, M. R.; EIGHMY, T. T.; FENSTERMACHER JUNIOR, J. M.; SPANOS, S. K. Removing natural organic matter by conventional slow sand filtration. **Journal of the American Water Works Association**, New York, v. 84, n. 5, p. 80-90, 1992.

COSTA, R. H. **Estudos comparativos da eficiência de filtros lentos de areia convencional e de fluxo ascendente**. 1980. 169 f, Dissertação. (Mestrado em Hidráulica e Saneamento)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, 1980.

CULLEN, T. R.; LETTERMAN, R. D. The effect of slow sand filter: maintenance on water quality. **Journal American Water Works**, New York, v. 77, n.12, p. 48-55, 1985.

MELO, A. E. S. de. **Avaliação da filtração lenta na remoção de células de *Cylindrospermopsis raciborskii* e saxitoxinas**. 2006. 197 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais e Recursos Hídricos), Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

DI BERNARDO, L.; BRANDÃO, C. C. S.; HELLER, L. **Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. 114 p. (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico- PROSAB.)

EMERENCIANO, D. P.; SILVA, H. F. O.; CARVALHO, G. C.; SOUZA, J. M.; CRUZ, M. F. C.; RIBEIRO, L. P. D.; MOURA, F. V. Controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco sódico e potássico utilizando a espectroscopia no Infravermelho próximo NIR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 48., 2008, Rio de Janeiro. **Química na proteção ao meio ambiente e saúde**. Rio de Janeiro: CBQ, 2008. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/4/4-483-4594.htm>>. Acesso em: 16 maio 2009.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Environment protection agency A citizen's guide to activated carbon treatment**. Washington, 2001. Disponível em: <<http://www.clu-in.org/download/citizens/activatedcarbon.pdf>> Acesso em: 23 ago. 2010.

EUROPEAN FEDERATION OF ANIMAL HEALTH - FEDESA. **Antibiotic Use in farm animals does not threaten human health**. Brussels: FEDESA/FEFANA, *Press release*. 13 July. Brussels, Belgium, 2001.

FENT, K; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, Oxford, v. 76, p.122–159, 2006.

FERRARI, B.; PAXEUS, N.; LO GIUDICE, R.; POLLIO, A.; GARRIC, J. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wasterwaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenaco. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 55, n. 3, p. 359-370, 2003.

FOGEL, D.; ISAAC-RENTON, J.; GUASPARINI, R.; MOOREHEAD, W.; ONGERTH, J. Removing giardia and cryptosporidium by slow sand filtration. **JAWWA, Research and Technology**, Denver, v. 85, p. 77-84, Nov., 1993.

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.

GÖBEL, A.; McARDELL, C. S.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; GIGER, W. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. **Science Total Environmental**, Amsterdam, v. 372, p. 361-371, 2007.

HALLEGRAEFF, G. M. A review of harmful algal blooms and their apparent global increase. **Phycologia**, Galway, v. 32, n. 2, p. 79-99, 1993.

HANS HAAS, M. D.; History of antipyretic analgesic therapy. **The American Journal of Medicine**, West Germany, v. 75, n. 5, pt.1, p.1-3, Nov.1983.

HARTIG, C.; ERNST, M; JEKEL, M. Membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon. **Water Research**, Oxford, v. 35, n. 16, p. 3998-4003, 2001.

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

HECKMANN, L.; CALLAGHAN, A.; HOOPER, H. L.; CONNOR, R.; HUTCHINSON, T. H.; MAUND, S. J.; SIBLY, R. M. Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: effects on life history traits and population dynamics. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 172,n. 1, p. 137-145, 2007.

HENDRICKS, D. W.; BELLAMY, W. D. Microorganism removals by slow sand filtration. In: LONGSDON, G. S. (Ed.). **Slow sand filtration**. New York: ASCE, 1991. p. 101-121.

HERNÁNDEZ, F.; SANCHÓ, J. V.; IBÁÑEZ, M.; GUERRERO, C. Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS. **Trends in Analytical Chemistry**, Oxford, v. 26, n. 64 p. 66-485, 2007.

HESPANHOL, I. **Investigação sobre o comportamento e aplicabilidade de filtros lentos do Brasil**. 1969. 163 f. Tese (Doutorado em Higiene e Saúde Pública)- Faculdade de Higiene e Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1969.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, Oxford, v. 20, n. 2, p. 337-342, 1977.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **The Science of the Total Environment**, Oxford, v. 225, n. 1-2, p. 109-118, 1999.

HOEGER, B. et al. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 75, n. 1, p. 53-64, 2005.

HOEK, C.; VAN DEN, MANN, D.G.; JAHNS, H. M. **Algae**: an introduction to phycology. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 627 p.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Science and Technology**, London, v. 28, p. 353-414, 2006.

JONES, O. A.; LESTER, J. N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a treat to drinking water? **Trends in Biotechnology**, Oxford, v. 23, n. 4, p. 163 – 167, 2005.

JORGENSEN, S. E.; HALLING-SORENSEN, B. Drugs in the enviroment. **Chemosphere**, Oxford, v. 40, n. 7, p. 691-699, 2000.

KIM, S. D., CHO, J., KIM I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S .A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research**, Oxford, v. 41,n. 5, p. 1013-1021, 2007.

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). **Desalination**, Oxford, v. 178, n. 3, p.135-140, 2005.

KOMÁREK, J. Coccoid and colonial cyanobacteria. In: WEHR, J. D.; SHEATH , R. G. (Ed.). **Freshwater algae of North America: ecology and classification**. Elsevier Science, 2003. 918 p.

KOMÁREK, J.; KOMÁRKOVÁ-LEGNEROVÁ, J.; SNAT' ANNA, C. L.; AZEVEDO, M. T. P.; SENNA, P. A. Two common *Microcystis* species from tropical América. **Criptogamie Algologie**, Paris, v. 23, p. 159-177, 2002.

KUHLMANN, B.; ZULLEI-SEIBERT, N.; NOLTE, J.; GROTE, M. Behaviour select drug during slow sand filtration. In: GIMBLE, R., GRAHAM, N. J .D.; COLLINS, M. R. (Ed.) **Recept progress in slow sand and antervative biofiltration process**. Londres: IWA Publishing, 2006. p. 188-193.

KÜMMERER, K. Resistance in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, Oxford, v. 54, n. 2, p. 311–320, 2004.

KÜMMERER, K. Significance of antibiotics in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 5-7, 2003.

KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C.; TROFINO, J. C.; BERNARDO, L. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2005.

LAMPARELLI, M. C. **Grau de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento**. 2004. 238 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo– USP, São Paulo, 2004.

LANÇAS, F. M.; QUEIROZ, M. E. C. Análise de fármacos em material biológico: acoplamento microextração em fase sólida no tubo e cromatografia liquida de alta eficiência. **Química Nova**, São Carlos, v. 28, n. 5, p. 880-866, 2005.

LEVY, R. V. Novel methods for studying the public health significance of macroinvertebrates occurring in potable water. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 45, n. 5, p. 889- 894.1984.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas: Átomo, 2005. 444 p.

MARKER, F. H.; NUSH, E A.; RAI, H.; RIEMAN, M. The measurement of photosynthetic pigments in freshwater and standartization of methods:conclusion and recomendations. **Archives Fur Hydrobiolog**, Stuttgard, v. 14, n. 1, p. 91-106. 1980

McNAIR, D. R.; SIMMS, R. C.; SORENSEN, D. L.; HULBERT, M. Schmutzdecke characterization of clinoptilolite – Amended slow sand filtration. **Journal AWWA**, Denver, v. 79, n. 12, p. 74- 81, 1987.

MELLO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quimica Nova**, São Carlos, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MELLO, O. M. T. **Avaliacao do desempenho da filtracao em multiplas etapas no tratamento de aguas com elevadas concentracoes de algas**. 1998. 136 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hidricos)- Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasilia, Brasília, 1998.

MELLO-DA-SILVA, C. A., FRUCHTENGARTEN L. Riscos químicos ambientais à saúde da criança. **Jornal de Pediatria**, Porto Alegre, v. 81, n. 5, 205-211, 2005.

MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A. P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, Oxford, v. 45, n. 10, p.1979-1988, 2007.

MIRANDA, C. D.; CASTILLO, G. Resistance to antibiotic and heavy metals of motile aeromonads from Chilean freshwater. **The Science of the Total Environment**, Oxford, v. 224, n. 1-3, p. 167-176, 1998.

MOED, J. R.; HALLEGRAEF, G .M. Some problems in the estimation of Clorophyll-a and phaeopigments from pre and postacidification spectrofotometric measurements. **Internationale Revue gesantem Hydrobiologie**, Berlin, v. 63, n. 6, p. 787-800, 1978.

MULROY A. Monitoring and analysis of water and wastes. **Water Environment Technology**, Alexandria, v.13, n. 2 p. 32-36, 2001.

NAKAJIMA, A.; TAHARA, M.; YOSHIMURA, Y.; NAKAZAWA, H. Determination of free radicals generated from light exposed ketoprofen. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, Lausanne, v. 174, n. 1, p. 89-97, 2005.

NAKAMOTO, N. **Produza você mesmo uma água saborosa – sistema de purificação ecológica - revendo a tecnologia de produção de água potável**. São Paulo: Ferrari 2009. 210p.

NUSCH, E.A.; PALME, G. Bilogische methoden für die praxis der gewässeruntersuchung. **Gmf. Wasser und Abwasser**, Leipzig , v. 20, n.116, p. 562-565.

NUSCH, E. A. Comparasion of diferent methods for clorophyla-a and phaeopigments determination. **Archive fur Hydrobiologie Beiheft Ergebnisse Limnologie**, Berlin, v.14,n. 1, p.14-36, 1980..

OAKS, J. L.; GILBERT, M.; VIRANI, M. Z.; WATSON, R. T.; METEYER, C. U.; RIDEOUT, B.; SHIVAPRASAD, H. L.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M. J. I.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A. A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakist. **Nature**, London, v. 427, n. 12, p. 630-633, 2004.

PATERNIANI, J. E. S.; CONCEIÇÃO, C. H. Z. Eficiência da pré-filtração e filtração lenta no tratamento de água para pequenas comunidades. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 1, n. 1, 2004.

PELCZAR JUNIOR, J. M.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. São Paulo: Makron Books, 1996. v. 2.

POMATI, F. A. G.; NETTING, D.; CALAMARI, B. A.; NEILAN, B. A. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystic* sp. and *Lemna minor*. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 67, p. 387-396, 2004.

PONEZI, A. N.; MARTA, D.; TEIXEIRA, C. Riscos ecológicos e humanos decorrentes da disposição de farmacos em matrizes ambientais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Rio de Janeiro : ABES, 2007. v. 1, p. 1-1.

QUINTANA, J. B.; WEISS, S.; REEMTSMA, T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. **Water Research**, Amsterdam, v. 39, n. 14, p. 2654-2664, 2005.

REIS FILHO, R. W.; BARREIRO, J. C.; VIEIRA, E. M.; CASS, Q. B. Fármacos, ETEs e corpos hídricos. **Revista Ambiente e Água**, Taubaté, v. 2, n. 3, p. 54-61.

REYNOLDS, C. S.; JAWORSKI, G. H. M.; CMIECH, H .A.; LEEDALE, G.F. On the annual cycle of the blue-green alga *Microcystis aeruginosa* Kütz. Emend Elenkin. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, London, v. 293, p. 419-477, 1980.

RICHARDS, S. M.; WILSON, C. J.; JOHNSON, D. J.; CASTLE, D. M.; LAM, M.; MABURY, S. A; SIBLEY, P. K.; SOLOMON, K. R. Effects of pharmaceutical mixtures in aquatic microcosms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, n. 3, p. 1035–1042, 2004.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; LOPEZ, A., M. J.; BARCELÓ, D. Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography–mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1152, n. 2, p. 97-115. 2007.

SÁ, J. C. **Remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina pelo processo de filtração lenta**. 2002. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

SÁ, J. C. **Influencia das características da camada da filtrante e da taxa de filtração na influencia da remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina na filtração lenta em areia**. 2006. 186 f. Tese (Doutorado em Tecnologias Ambientais e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

SANTOS, L. O. **Estudo comparativo entre as técnicas de voltametria em pulso diferencial, espectrofotometria no ultravioleta e visível e cromatografia líquida de alta eficiência como metodologias analíticas no doseamento da substância química paracetamol**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2003.

SCHAFER, A. **Fundamentos de ecologia e biogeografia das águas continentais**. Porto Alegre: UFRGS, 1984. 532 p.

SCHWAIGER, J.; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMAYR, H.; NEGELE R. D. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenaco, Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 68, n. 2, p. 141-150, 2004.

SIMPSON, D. R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. **Water Research**, Amsterdam, v. 42, n. 12, p. 2839-2848, 2008.

SNYDER, S.; ADHAM, S.; REDDING, A.; CANNON, F.; DeCAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, Amsterdam, v. 202, n. 1-3, p. 156-181, 2007.

SOBECKA, B. S.; TOMASZEWSKA, M.; JANUS, M.; MORAWSKI, A.W. Biological activation of carbon filters. **Water Research**, Amsterdam, v. 40, n. 2, p. 355-363, 2006.

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 contaminants in a conventional drinking-water treatment plant. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 329, n. 2, p.99-113, 2004.

STUMPF, M.; TERNES, T.; HABERER, K.; SEEL, P.; BAUMANN, W. Determination of pharmaceuticals in sewage plants and river water. **Vom Wasser**, Weinheim Deerfield Beach, v. 86, n. 3, p. 291-303, 1996.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science Total Environmental**, Amsterdam, v. 225, n. 1-3 p. 135-141, 1999.

TANGERINO, E. P.; CAMPOS, C. L.; BRANDÃO, C. C. L. **Filtração lenta**. Belo Horizonte: Programa de Pesquisas em Saneamento Básico - PROSAB, 2006. 504 p.

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

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H. J.; GULDE, B. H.; PREUSS, G.; WILME, U.; SEIBERT, N. Z. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 36, n.17, p. 3855-3863, 2002.

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

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

TERNESS, T.; BONERZ M; SCHMIDT T. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 938, n. 12, p. 175-85, 2001.

TOLEDO-JUNIOR, A. P.; TALARICO, M.; CHINEZ, S. J.; AGUDO, E.G. A aplicação de modelos simplificados para a avaliação do processo da eutrofização em lagos e reservatórios tropicais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1983, Baneário Camboriú. **Anais...** Balneário Camboriú, 1983. p. 1-34.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: enfrentando a escassez**. 2. ed. São Paulo: Rima, 2005. 248 p.

VARESCHE, M. B. A. ***Estudo sobre a interferência de algas no sistema de filtração lenta em areia***. 1989. 417 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

VERAS, L. R. V. **Tratamento de Água superficial por meio de diferentes alternativas da tecnologia de filtração em múltiplas etapas**. 1999. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo- USP, São Carlos, 1999.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; NAPOLITANO, A.; ANDREOZZI, R.; D'ISCHIA, M. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. **Water Research**, Amsterdam, v. 38, n. 1, p. 414–422, 2004.

WEBB, S.; TERNES, T.; GIBERT, M.; OLEJNICZAK, K. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 142, n. 3, p. 157–167, 2003.

WEHR, J.D.; SHEATH, R. G. **Freshwater algae of north america: ecology and classification**. London: Academic Press, 2003. p. 917.

WEINERT, P. **Desenvolvimento de métodos para determinação de sulfonamidas, dipirona e citrato de sildenafil em matrizes diversas**. 2008. 298 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

WETZEL, R.G. **Limnologia**. London: Academic Press, 2001. p. 1006.

WOUDNEH, M. B.; LLOYD, B.; STEVENSON, D. The behaviour of 2,4-D as it filters through slow sand filters. **Journal of Water Supply: research and technology – AQUA**, London, v. 46, n. 3, p. 144-149, 1997.

ZUCCATO, E. D.; CALAMARI, M.; NATANGELO, FANELLI, R. Presence of therapeutic drugs in the environment. **The Lancet**, Boston, v. 355, n. 1, p. 1789-1790.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors of the biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen and diclofenac. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 309, n. 2, p. 201-211, 2003.