



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

***“USO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) NO PÓS-TRATAMENTO
DE ÁGUA PARA A REMOÇÃO DE FÁRMACOS RESIDUAIS”***

JULIANA POLLONI SILVA

Ilha Solteira - SP

2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

***“USO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) NO PÓS-TRATAMENTO
DE ÁGUA PARA A REMOÇÃO DE FÁRMACOS RESIDUAIS”***

JULIANA POLLONI SILVA

Orientador: Prof. Dr. Milton Dall’Aglio Sobrinho

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís de Carvalho

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP - Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de Conhecimento: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais.

Ilha Solteira - SP

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S586u Silva, Juliana Polloni.
 Uso do poli(tereftalato de etileno) no pós-tratamento de água para a
remoção de fármacos residuais / Juliana Polloni Silva. -- Ilha Solteira: [s.n.],
2013
 91 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Recursos Hídricos e
Tecnologias Ambientais, 2013

Orientador: Milton Dall'Aglio Sobrinho
Co-orientador: Sérgio Luís De Carvalho
Inclui bibliografia

1. Fármacos. 2. Pet. 3. Carvão ativado. 4. Tratamento de água.



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Uso do poli(tereftalato de etileno) no pós-tratamento de água para a remoção de fármacos residuais

AUTORA: JULIANA POLLONI SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. MILTON DALL AGLIO SOBRINHO

CO-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

Prof. Dr. ALESSANDRO MINILLO

Pró-reitoria de Ensino (PROE) / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Data da realização: 18 de fevereiro de 2013.

A Deus.

*Aos meus pais Geide e Neiva,
pela vida, amor e educação.*

*E ao Dr. William pela ideia inicial e apoio
durante toda a realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde, força e oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus pais, Geide e Neiva, e ao meu irmão Eduardo pelo amor incondicional, apoio, compreensão, otimismo e em especial, por todo o carinho ao longo deste percurso.

Ao Dr. William Deodato Isique, pela confiança, parceria, dedicação, ajuda e efetiva co-orientação no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Sérgio Luís de Carvalho pela amizade, conselhos, confiança e serenidade durante sua excelente orientação.

Ao Dr. Alessandro Minillo por me apresentar a área de recursos hídricos, incentivar e acreditar em meu potencial como pesquisadora. Além das suas sempre bem vindas orientações, conselhos, apoio e ajuda por toda minha vida acadêmica e pessoal.

A Prof.^a Liliane Lazzari Albertin e Prof. Edson Pereira Tangerino, pela participação e contribuições no exame de qualificação.

A República Toca da Ursa, amigas e amigos agregados, pelo acolhimento, amizade e alegria no decurso de mais uma importante etapa em minha vida.

A CNP Indústria e Comércio de Plásticos Técnicos Ltda, pela colaboração e doação da PET utilizada nos ensaios experimentais da presente pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e a todos os seus professores pelos ensinamentos e auxílio ao longo do curso.

A CAPES, pela bolsa de estudos.

E por fim, a UNESP – Campus de Ilha Solteira por, sem dúvida alguma, ter proporcionado os melhores anos e as melhores lembranças da minha vida. Pelo crescimento acadêmico, profissional e pessoal aprendido dentro deste período. E pela emoção de ser unespiana a qual mantereí apreço para sempre em meu coração.

*“Explicar a emoção de ser unespiano, a um unespiano,
é totalmentedesnecessário.*

E a quem não é unespiano... é simplesmente impossível!”

(Citação de Joelmir Beting adaptada por todos os unespianos)

RESUMO

O recente interesse da comunidade científica em relação à presença de produtos farmacêuticos na água potável tem levantado questões importantes, como o problema para a saúde pública e o impacto ambiental ainda pouco conhecido sobre a cadeia trófica, principalmente nos sistemas aquáticos. Em vista disso, o desenvolvimento de tecnologias avançadas que promovam a remoção efetiva dos fármacos residuais tornou-se necessária, uma vez que os sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto são incapazes de eliminá-los completamente. O processo de adsorção por carvão ativado granular (CAG) é uma tecnologia que tem demonstrado eficiência na remoção de fármacos. Por outro lado, o poli(tereftalato de etileno) (PET) também vem comprovando sua capacidade de adsorção em diversos trabalhos, somando ainda vantagens econômicas e ambientais na sua utilização. Diante destas informações, a pesquisa avaliou a eficiência de remoção de cinco fármacos (diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno, piroxicam e paracetamol) através de um sistema de filtros lentos de areia seguidos por dois pós-tratamentos distintos: (i) filtro de carvão ativado (filtro CAG) e (ii) filtro de PET ativado (filtro PET). Ao final de 10 semanas de ensaio, o filtro PET demonstrou eficiência de remoção superior para os fármacos diclofenaco e piroxicam e equivalente para o ibuprofeno, paracetamol e naproxeno em comparação ao filtro CAG.

Palavras-chave: Fármacos. PET. Carvão ativado. Tratamento de água.

ABSTRACT

The recent interest of the scientific community regarding the presence of pharmaceutical products in drinking water has raised important issues such as the problem for public health and environmental impact still little known about the food chain, especially in aquatic systems. In view of this, the development of advanced technologies that promote effective removal of residual drugs became necessary, since conventional water treatment and sewage are unable to eliminate them completely. The process of adsorption for granular activated carbon (GAC) is a technology that has been successful in removal of drugs. On the other hand, poly (ethylene terephthalate) (PET) has also been proving its adsorption capacity in several studies, adding further economic and environmental advantages in using them. Given these informations, the survey evaluated the efficiency of removal of five drugs (diclofenac, naproxen, ibuprofen, piroxicam and acetaminophen) through a system of slow sand filters followed by two post-treatments: (i) activated carbon filter (GAC filter) and (ii) activated PET filter (PET filter). At the end of 10 weeks of test, PET filter showed higher removal efficiency for drugs diclofenac and piroxicam and equivalent for ibuprofen, paracetamol, and naproxen in comparison to the filter CAG.

Keywords: Drugs. PET. Activated carbon. Water Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente.....	23
Figura 2- Ilustração de adsorvato, adsortivo e adsorvente.....	33
Figura 3- Opções de locação do CAG no tratamento de água.....	35
Figura 4 - Representação de um filtro lento de areia.....	37
Figura 5 - Fluxograma das etapas experimentais desenvolvidas ao longo da pesquisa ...	43
Figura 6 - Localização do Lago do Ipê em Ilha Solteira - SP.....	46
Figura 7 - PET não ativada (a) e ativada (b).....	48
Figura 8 - Representação da granulometria do leito dos filtros de areia.....	49
Figura 9 - Altura das camadas de pedra, areia, CAG ou PET ativado.....	49
Figura 10 - Sistema de filtros utilizado na pesquisa.....	50
Figura 11 - Processo de SPE utilizando cartuchos C18: (a) distribuição dos cartuchos C18 no <i>minifold</i> e (b) eluição das amostras nos cartuchos C18.....	53
Figura 12 - Cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) utilizado para a determinação dos fármacos na pesquisa.....	55
Figura 13 - Valores de pH detectados semanalmente nos filtros CAG e PET.....	57
Figura 14 - Valores de temperatura detectados semanalmente nos filtros CAG e PET..	58
Figura 15 - Valores de cor verdadeira detectados semanalmente nos filtros CAG e PET.	60
Figura 16 - Valores de turbidez detectados semanalmente nos filtros CAG e PET.....	61
Figura 17 - Curvas analíticas dos fármacos (0,03; 0,15; 0,50; 0,75; 1,00 µg mL ⁻¹).	62
Figura 18 - Perfil espectrofotométrico e cromatográfico dos padrões dos fármacos.....	63
Figura 19- Boxplot do percentual de remoção dos fármacos obtido nos filtros CAG e PET.....	65
Figura 20 - Percentual de remoção semanal do diclofenaco nos filtros CAG e PET.	67
Figura 21 - Percentual de remoção semanal do ibuprofeno nos filtros CAG e PET.....	68
Figura 22 - Percentual de remoção semanal do naproxeno nos filtros CAG e PET.	69
Figura 23 - Percentual de remoção semanal do paracetamol nos filtros CAG e PET	70
Figura 24 - Percentual de remoção semanal do piroxicam nos filtros CAG e PET	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Índice mundial de reciclagem.....	38
Tabela 2 - Duração dos ensaios desenvolvidos durante a pesquisa.....	43
Tabela 3 - Frequência de realização das análises durante a pesquisa.....	44
Tabela 4 - Caracterização dos fármacos escolhidos para a pesquisa.....	45
Tabela 5 - Relação dos métodos, equipamentos e frequência de determinação dos parâmetros.....	52
Tabela 6 - Estatística descritiva dos parâmetros de qualidade.	88
Tabela 7 - Planilha de validação do método (Ribeiro <i>et al.</i> , 2008).	89
Tabela 8 - Estatística descritiva do percentual (%) de remoção dos fármacos.	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPET	Associação Brasileira da Indústria do PET
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	Sociedade Americana de testes e materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
CAG	Carvão ativado granular
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CV	Coefficiente de variação
DIC	Diclofenaco
DP	Desvio padrão
EMEA	Agência Europeia para Produtos Medicinais
EPS	Substâncias poliméricas extracelulares (<i>Extracellular polymeric substances</i>)
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
EUA	Estados Unidos da América
FEDESA	Federação da Saúde Animal da Organização Europeia
HAP	Hidrocarbonetos aromáticos polialogenados
IBU	Ibuprofeno
IQA	Índice de Qualidade de Água
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MBRs	Biorreatores com membranas (<i>Membrane bioreactors</i>)
NAP	Naproxeno
PAR	Paracetamol
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PIR	Piroxicam
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico

PVC	Policloreto de polivinila
SPE	Extração em fase sólida (<i>Solid phase extraction</i>)
TFA	Ácido trifluoracético

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Por cento
$\mu\text{g L}^{-1}$	Microgramas por litro
$\mu\text{g mL}^{-1}$	Microgramas por mililitros
μL	Microlitro
g L^{-1}	Gramas por litro
kg	Quilogramas
L	Litros
Log K_{ow}	Logaritmo do coeficiente de partição octanol-água
m	Massa do adsorvato (gramas)
mg L^{-1}	Miligramas por litro
mg/g	Miligramas por gramas
MHz	Mega-hertz
min	Minutos
mL	Mililitros
ng L^{-1}	Nanogramas por litro
°C	Graus célsius
R^2	Coefficiente de determinação
uH	Unidades Hazen de cor
uT	Unidade nefelométrica de turbidez
v	Volume (Litros)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	144
2	OBJETIVO	177
2.1	Objetivo geral	177
2.2	Objetivos específicos	177
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	Fármacos como micropoluentes emergentes	18
3.2	Produção de fármacos no mundo	20
3.3	O aporte de fármacos para o meio ambiente.....	21
3.4	Interação dos fármacos com o meio ambiente.....	244
3.5	Regulamentação dos fármacos residuais	28
3.6	Remoção de fármacos no tratamento de água.....	29
3.6.1	Adsorção por carvão ativado	33
3.6.2	Filtração lenta.....	366
4	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	37
4.1	PET como adsorvente	400
5	MATERIAIS E MÉTODOS	422
5.1	Fármacos.....	444
5.2	Água bruta	455
5.3	Preparo da água com fármacos	47
5.4	Preparo do PET ativado	47
5.5	Montagem dos filtros	48
5.6	Maturação dos filtros.....	50
5.7	Aplicação dos fármacos	51
5.8	Determinação dos parâmetros de qualidade	511
5.9	Determinação dos fármacos	522

5.9.1	Extração em fase sólida (SPE)	533
5.9.2	Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	544
5.9.3	Remoção dos Fármacos	555
5.9.4	Validação do Método	566
5.10	Estatística	566
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6.1	Determinação dos parâmetros de qualidade	57
6.2	Determinação dos Fármacos	611
6.2.1	Validação do Método	611
6.2.2	Remoção dos fármacos	644
7	CONCLUSÕES	733
8	SUGESTÕES PARA FUTUROS trabalhos	733
	REFERÊNCIAS	74
	APÊNDICES	88

1 INTRODUÇÃO

Desde o final do século passado que os produtos da indústria química e farmacêutica, tais como medicamentos, desinfetantes, meios de contraste, detergentes, surfactantes, pesticidas, corantes, tintas, conservantes, aditivos alimentares e produtos para cuidados pessoais, destacam-se como micropoluentes emergentes no ambiente aquático, acarretando efeitos adversos ao meio ambiente e à saúde pública (KUMMERER, 2011).

Este conjunto específico de substâncias, encontradas em pequenas concentrações nos meios aquáticos, tem recebido maior atenção nos últimos anos, visto que as tecnologias que permitem a sua identificação também são recentes.

Esta crescente sofisticação e capacidade de análises para o rastreamento de compostos orgânicos a níveis traços é parte da razão pelo qual resíduos de fármacos começaram a ser detectados apenas nas últimas décadas. E principalmente a partir do ano de 2000, muitos trabalhos publicados colocam em evidência a ocorrência de fármacos em águas naturais como os microcontaminantes emergentes mais preocupantes (KÜMMERER; HELMERS, 2000; DAUGHTON; JONES-LEPP, 2001; KOLPIN et al., 2002; PETROVIC, et al., 2005; BILA; DEZOTTI, 2007; BUCHBERGER, 2007; KUSTER et al., 2008; VAN DE STEENE et al., 2010; VALCÁRCEL et al., 2011; HUANG et al., 2011; VULLIET et al., 2011; RODIL et al., 2012; DANESHVAR et al., 2012; RIGOBELLO, 2012).

Os fármacos destacam-se como substâncias químicas de intenso aporte para o meio ambiente, sendo consideradas substâncias indispensáveis a vida moderna, haja vista o seu emprego na medicina humana e veterinária, na agricultura e na aquicultura (COELHO, 2008).

A frequente ocorrência de fármacos no ambiente aquático e na água potável também tem levantado a questão sobre o seu impacto no meio ambiente, visto que tais compostos são altamente persistentes e seus efeitos adversos incluem toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e distúrbios endócrinos na biota em geral e no homem (KÜMMERER, 2003).

A preocupação ambiental está relacionada com algumas propriedades intrínsecas dos fármacos como, lipofilicidade, baixa volatilidade e, frequentemente, baixa biodegradabilidade. Essas propriedades conferem um grande potencial para a bioacumulação e persistência dessa classe de compostos no meio ambiente (CHRISTENSEN, 1998).

Já a presença de fármacos residuais na água potável é uma questão de saúde pública, uma vez que pouco se conhece sobre o potencial efeito à saúde humana associado ao consumo em longo prazo da mistura de compostos farmacêuticos na água para abastecimento público (STACKELBERG et al., 2004).

Outra característica que alerta para a presença de fármacos nos recursos hídricos é a ausência de regulamentação destes compostos nas legislações mundiais (OLLER et al., 2010). Nos dias atuais tanto na legislação brasileira, quanto na internacional, não existe regulamentação para o controle de resíduos farmacêuticos em água para consumo humano. Isto acontece porque a concentração de fármacos, encontrada na água potável é geralmente baixa, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , e também porque há falta de conhecimento sobre o grau de toxicidade aguda e principalmente crônica desses compostos à saúde humana. Todavia atualmente países como a União Europeia, Estados Unidos e Japão estão trabalhando nesse assunto (RIGOBELLO, 2012).

Não obstante, centenas de toneladas de produtos farmacêuticos continuam sendo produzidos e consumidos no mundo, sendo eles total ou parcialmente metabolizados pelo organismo e depois descartados no meio ambiente em sua forma original ou metabolizada (SOUZA, 2011). Este excessivo consumo de drogas fundamenta vários estudos relatando a presença de fármacos a níveis traços em diferentes partes do mundo, como em efluentes de esgotos sanitários, hospitalares, e industriais; lixiviados; águas superficiais; ambientes marinhos e sedimentos (PAL et al., 2010). Lembrando que a presença de fármacos no ambiente ocorre não apenas pelo consumo, mas também devido ao descarte incorreto dos medicamentos não utilizados (TERNES, 1998; JONES et al., 2005).

Portanto, uma questão emergente para a ciência e engenharia de meio ambiente é o desenvolvimento de tecnologias que promovam a remoção efetiva de fármacos, junto com outros poluentes emergentes, antes e após seu descarte ao meio ambiente.

Pois, apesar de existir várias tecnologias e processos avançados de tratamento de água, as Estações de Tratamento de Água (ETAs) não são projetadas para a remoção de fármacos, fato que permite que vários desses compostos sejam encontrados em água de abastecimento público de vários países (RIGOBELLO, 2012).

Uma vez que os sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto são incapazes de eliminar completamente os compostos farmacêuticos, torna-se necessária a utilização de tecnologias avançadas de tratamento. Entre estas tecnologias destacam-se recentemente no

tratamento de inúmeros compostos orgânicos, podendo ser efetivas também na remoção de fármacos, a tecnologia de biorreatores com membranas (MBRs) (GÖBEL et al., 2007; KIM et al., 2007; KIMURA et al., 2005; QUINTANA et al., 2005), os processos oxidativos avançados (ANDREOZZI et al., 2004; ANDREOZZI et al., 2005; IKEHATA et al., 2006; NAKAJIMA et al., 2005) e a adsorção em carvão ativado (HARTIG et al., 2001; TERNES et al., 2002).

No último caso, o carvão ativado é um dos materiais mais citados em trabalhos relacionados à adsorção devido ao seu custo relativamente baixo e considerável eficiência na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água, como os fármacos.

Por outro lado, o poli(tereftalato de etileno) (PET) vem atraindo atenção na comunidade científica em diversos trabalhos onde o polímero demonstrou sua capacidade de conversão em material adsorvente através de processos de reciclagem química (PARRA et al., 2004; MESTRE et al., 2009; ROSMANINHO et al., 2009 ; CABRITA, 2009).

Diante desse cenário, esta pesquisa buscou investigar o potencial de remoção de fármacos por dois materiais adsorventes: carvão ativado granular (CAG) e PET ativado. Sugerindo o último como uma possível nova opção de material aplicado as tecnologias de tratamento de água para contaminantes farmacológicos emergentes.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O desenvolvimento desta pesquisa consistiu em avaliar a eficiência de remoção de cinco compostos farmacológicos através de filtros lentos de areia seguidos por dois filtros de pós-tratamento distintos: (i) filtro de carvão ativado granular (Filtro CAG) e (ii) filtro de carvão de poli(tereftalato de etileno) ativado (Filtro PET).

2.2 Objetivos específicos

- a) Analisar o desempenho do sistema de tratamento da água composto por filtro lento seguido de filtro CAG ou filtro PET através de parâmetros físico-químicos;
- b) Verificar e quantificar a capacidade de remoção de quatro anti-inflamatórios (diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e piroxicam) e um analgésico (paracetamol) por filtro lento seguido do filtro CAG ou filtro PET através de análises cromatográficas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fármacos como micropoluentes emergentes

A presença de fármacos no ambiente aquático é relatada há mais de 30 anos (RIGOBELLO, 2012). Na década de 1970, nos EUA, foi encontrado ácido clofíbrico em efluente de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) na faixa de 0,8 a 2,0g L⁻¹ (GARRISON et al., 1976). Também nesta mesma década foram encontrados hormônios (TABAK; BUNCH, 1970), ácido salicílico e um metabólito em efluentes de esgoto (HIGNITE; AZARNOFF, 1977). Na década de 1980, foi relatada a presença de fármacos em águas de rios do Reino Unido na concentração de 1 µg L⁻¹ (RICHARDSON; BOWRON, 1985), e também no Canadá foi encontrado ibuprofeno e naproxeno em amostras de efluentes de ETE (ROGERS et al., 1986).

Nos últimos anos, principalmente a partir do ano de 2000, muitos trabalhos foram publicados sobre a ocorrência de fármacos em águas naturais e estes compostos têm sido considerados como microcontaminantes emergentes (KÜMMERER; HELMERS, 2000; DAUGHTON; JONES-LEPP, 2001; KOLPIN et al., 2002; PETROVIC, et al., 2005; BILA; DEZOTTI, 2007; BUCHBERGER, 2007; KUSTER et al., 2008; VAN DE STEENE et al., 2010; VALCÁRCEL et al., 2011; HUANG et al., 2011; VULLIET et al., 2011; RODIL et al., 2012; DANESHVAR et al., 2012).

A utilização do termo “micropoluentes emergentes” refere-se não necessariamente às suas descobertas recentes, e sim ao fato de ser um grupo em especial de características peculiares que os tornam ambientalmente importantes em razão dos usos e níveis crescentes de utilização e de contaminação. Portanto, alguns grupos de compostos que não são considerados problemáticos no presente podem se mostrar altamente indesejáveis no futuro (REIS FILHO *et al.*, 2007).

Micropoluentes emergentes podem compreender ainda uma gama de substâncias presentes em medicamentos, desinfetantes, meios de contraste, detergentes, surfactantes, pesticidas, corantes, tintas, conservantes, aditivos alimentares e produtos para cuidados pessoais, que podem ser encontrados em matrizes ambientais como esgoto, corpos receptores, sedimentos, lodo biológico e mesmo em águas de abastecimento. Tais substâncias podem

causar diferentes impactos no meio ambiente e representam um risco de saúde pública (SOUZA, 2011).

E entre esses contaminantes estão os compostos farmacológicos, que são produzidos em toneladas por ano buscando cobrir a demanda exigida pela medicina humana e veterinária, sendo que geralmente a produção exata não é publicada na literatura (BILA; DEZOTTI, 2003).

Os fármacos são considerados contaminantes ambientais emergentes devido às suas moléculas biologicamente ativas e que na grande maioria possuem características lipofílicas e frequentemente apresentam baixa biodegradabilidade no ambiente. Estas propriedades intrínsecas apresentam um grande potencial para a bioacumulação e persistência no ambiente (CHRISTENSEN, 1998). De acordo com Halling-Sorensen et al. (1998), 30% de todos os fármacos desenvolvidos são lipofílicos (hidrosolubilidade $< 10\%$), sedimentando-se em ambientes aquáticos ou transferindo-se para fase biótica.

Os fármacos podem abranger desde princípios ativos utilizados na formulação de medicamentos, tanto de aplicação veterinária quanto em seres humanos e plantas, além do uso em drogas quimioterápicas, interferentes endócrinos, anti-inflamatórios não esteroides (AINEs), agentes utilizados em diagnósticos (meios de contraste para raios-X), estimulantes e que, em sua maioria, não são prescritos (SOUZA, 2011). Tais micropoluentes são encontrados em baixas concentrações no ambiente, na ordem de nanogramas (ng L^{-1}) e microgramas ($\mu\text{g L}^{-1}$); contudo podem se acumular nas águas, nos solos e sedimentos e, gerar diversos efeitos adversos principalmente para a biota aquática (JOBBLING et al., 1998).

Outra informação importante refere-se ao fato de que a maioria dos contaminantes emergentes, incluindo os fármacos, ainda não são contemplados nas legislações ambientais, isto é, não têm seus limites de concentrações definidos.

Os efeitos dessas substâncias sobre a saúde de humanos e animais vem sendo estudados, o que futuramente poderá vir a sugerir sua regulamentação. Por outro lado, estudos alertam para o aumento crescente, nas últimas décadas (YOON et al., 2003), da variedade e das concentrações destes contaminantes emergentes nos corpos d'água. Aliás, espera-se que este aumento no consumo de medicamentos eleve-se ainda mais no futuro devido às melhorias no padrão de vida das pessoas e com o aumento da expectativa de vida da população mundial, especialmente nos países com a economia em crescimento.

Neste contexto, pesquisas visando melhorar o conhecimento a respeito do potencial toxicológico e possíveis efeitos ao meio ambiente e a saúde humana dos fármacos residuais, e o estudo de propostas de novas tecnologias de tratamento para tais micropoluentes emergentes torna-se cada vez mais necessário a fim de fundamentar uma futura regulamentação no controle de resíduos de fármacos em água para consumo humano.

3.2 Produção de fármacos no mundo

Desde os primórdios da humanidade o homem busca substâncias que diminuam suas 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. Principalmente após a segunda guerra mundial, onde a contaminação hídrica intensificou-se devido à maior produção de novos compostos xenobióticos e seu uso massivo pela população (ERBA, 2011).

Ainda hoje o constante progresso da medicina faz com que a cada dia 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 (ERBA, 2011).

Em uma revisão realizada por Giger (2002), foram registradas 100.000 substâncias químicas diferentes na União Europeia, das quais 30.000 são produtos comercializados em quantidades maiores que 1 tonelada. Entre eles estão os compostos farmacêuticos usados para consumo humano como analgésicos, anti-inflamatórios, interferentes endócrinos, antibióticos, β -bloqueadores e reguladores de lipídios. Também um grande número de fármacos é utilizado na medicina veterinária, entre eles antibióticos e anti-inflamatórios (FENT et al., 2006).

De acordo com estudos realizados pela Federação da Saúde Animal da Organização Europeia (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).

Cerca de 50.000 drogas estão registradas na Alemanha para uso humano, das quais 2700 representaram 90% do consumo total, e que, por sua vez, continham cerca de 900

substâncias ativas diferentes (KÜMMERER, 2001). Na China, as estatísticas indicam que mais de 70% das drogas prescritas são antibióticos, quando comparado a 30% nos países ocidentais (GULKOWSKA et al., 2007).

A produção exata de fármacos bem como o consumo desses compostos geralmente não é publicada na literatura, e há poucos dados disponíveis para consulta. No entanto, em todo o mundo, aproximadamente 3.000 compostos farmacológicos 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).

3.3 O aporte de fármacos para o meio ambiente

A introdução de substâncias farmacologicamente ativas no ambiente advém do seu uso intensivo e extensivo no tratamento de doenças em humanos e animais. Estas são então liberadas através da excreção na forma metabolizada ou ainda ativas alcançando, principalmente a partir do lançamento via efluentes municipais e industriais, os corpos hídricos receptores das águas servidas (CHAPMAN, 2006; PETROVIC et al., 2005; CALAMARI *et al.*, 2003). Segundo Mulroy (2001), em torno de 50% a 90% de uma dosagem de um determinado fármaco é excretada inalterada e persiste no meio ambiente, sendo que apenas alguns são degradados quimicamente ou biologicamente.

As produções de gado, avícola, suínas e em aquicultura também contribuem com o aporte desses compostos no solo, nas águas superficiais e subterrâneas, já que são utilizados frequentemente como promotores de crescimento ou aditivos alimentares (INGERSLEV et al., 2001). Cálculos têm estimado que 70% a 80% das drogas de uso veterinário administradas em fazendas são lançadas ao meio ambiente. Este fato levou países como a Suécia a proibir o uso de antibióticos como promotores de crescimento em animais, restringindo as vendas às prescrições veterinárias (HALLING-SORENSEN et al., 1998).

Outras fontes de contaminação ambiental por fármacos têm sido observadas, tais como: a disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários que contaminam as águas do subsolo próximas aos aterros; o uso de esterco como fertilizantes

que desta forma contaminam as águas superficiais e o subsolo; e a contaminação devido ao uso do lodo digestivo, como adubo orgânico na agricultura, proveniente das ETEs (BILA; DEZOTTI, 2003).

Sob condições de recarga, os resíduos de compostos farmacológicos podem também ser lixiviados, o que consiste em um processo de extração ou solubilização seletiva de constituintes químicos de um depósito sedimentar, solo, etc. pela ação de um fluido percolante e, assim, podem atingir aquíferos (HEBERER, 2002).

Uma vez adquiridos, os medicamentos podem seguir destinos muito diferentes. Isto porque uma grande parte é consumida, mas outra parte acaba por não ser administrada e fica acondicionada nas residências ou devolvida a terceiros (hospitais, farmácias etc.) ou então, descartada incorretamente nos vasos sanitários (RUHOY; DAUGHTON, 2007).

Segundo Kuspis e Krenzelok (1996), que publicaram um estudo sobre práticas de descarte de medicamentos nos Estados Unidos da América, foi possível concluir que dos 500 inquiridos, apenas 1,4% tinha devolvido os medicamentos à farmácia, 54% eliminaram-nos para o lixo convencional e 35,4% para o vaso sanitário ou lavatório, 7,2% não eliminaram nenhum tipo de medicação e apenas 2% relatou ter consumido toda a medicação antes de expirar o seu prazo de validade. Dez anos depois, em outro inquérito realizado por Seehusen e Edwards (2006), também nos EUA, a uma amostra de 301 indivíduos militares e seus familiares utentes de uma farmácia de um centro médico militar revelou os seguintes resultados relativos ao destino dado aos medicamentos fora de uso: 54,2% guardam em casa, 53,8% despejam para o vaso sanitário, 35,2% enxáguam e despejam para o lavatório, 22,9% devolvem nas farmácias, 14,0% devolvem a uma entidade médica e 11% dão a familiares/amigos. Nesse mesmo estudo, os inquiridos consideraram como aceitável os seguintes destinos: 66,7% devolver os medicamentos nas farmácias, 53,0% devolver a uma entidade médica, 35,7% despejar dentro do vaso sanitário, 21% despejar para o lavatório, 15% guardar em casa e 2,7% dar a familiares/amigos. Através do estudo foi possível associar os comportamentos de devolução dos medicamentos nas farmácias e o aporte dos mesmos no meio ambiente, principalmente através das redes coletoras de esgoto doméstico.

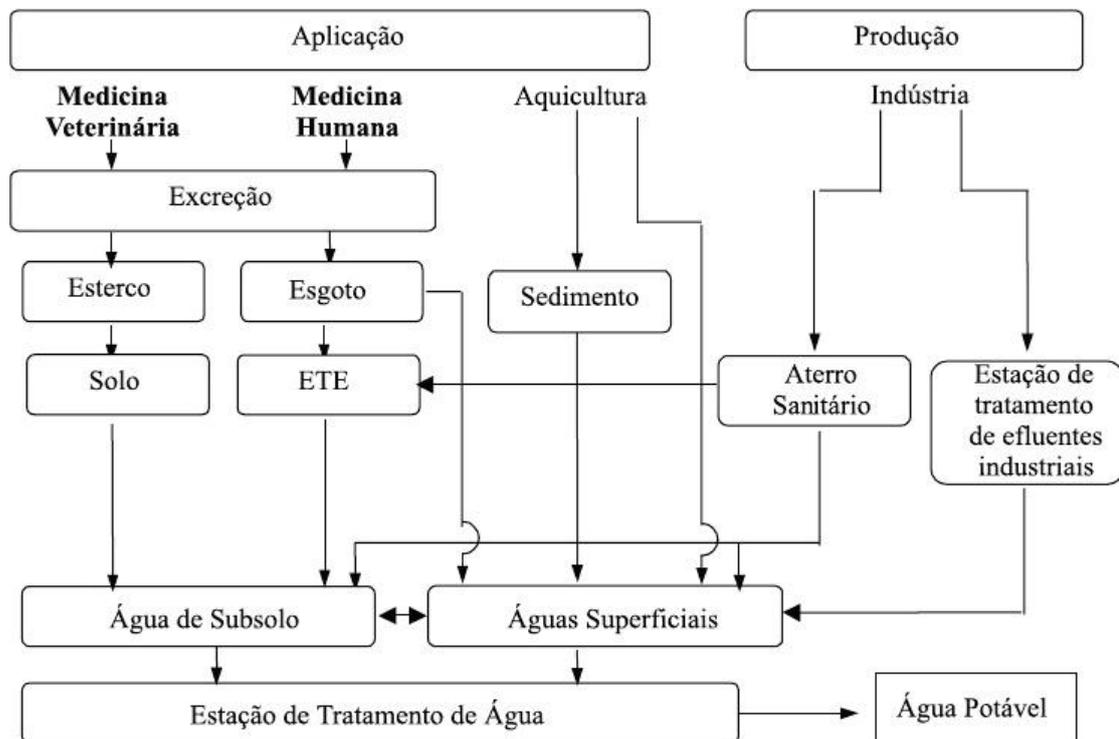
Assumindo que o medicamento é consumido de forma apropriada, este causará no organismo uma série de reações ou alterações de processos metabólicos para que seja possível desenvolver a sua ação farmacológica e terapêutica, sendo no final excretados pelo corpo humano, via de regra após degradação metabólica. Esta excreção ocorre predominantemente

por via urinária e fecal tendo fim nos meios aquáticos (águas superficiais) ou estações de tratamento de esgoto (ETEs). No entanto, a capacidade de resposta das ETEs a esta situação é limitada, verificando-se que muitos dos compostos que ali chegam persistem e são descarregados nos meios aquáticos para onde a ETE encaminha o seu efluente final (BOUND; VOULVOULIS, 2005).

A primeira ocorrência de fármacos no meio ambiente foi relatada nos EUA em águas residuais tratadas, onde ácido clofíbrico na faixa de 0,8 a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi encontrado (GARRISON *et al.*, 1976). Em 1981, compostos farmacêuticos foram detectados em rios no Reino Unido em uma concentração de até 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (RICHARDSON; BOWRON, 1985), e ibuprofeno e naproxeno foram identificados em amostras da rede de esgoto no Canadá (ROGERS *et al.*, 1986).

Como pode ser observado, diferentes fontes são indicadas para explicar o aparecimento desses compostos em ambientes aquáticos. A Figura 1 apresenta uma esquematização com as possíveis rotas dos fármacos quando descartados no meio ambiente. Observa-se que o destino final desses compostos, ou mesmo seus resíduos, é a água potável, fato que torna os fármacos residuais uma preocupação a saúde humana.

Figura 1- Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente.



Fonte: Bila e Dezotti (2003).

Observando o fluxograma da Figura 1, é possível acompanhar várias vias de contaminação por fármacos, sendo que os sítios de ocorrência ambiental podem ser divididos em alguns grupos principais, tais como:

- Águas subterrâneas: por infiltração de linhas de esgoto ou efluente;
- Águas superficiais: despejos como esgoto doméstico, industrial ou rural, quando transportadas do solo pelas chuvas;
- Águas oceânicas: por despejo de esgoto doméstico ou dos próprios rios;
- Solo: pelo despejo urbano inadequado ou do uso rural (GIL; MATHIAS, 2005).

Outro agravante ao aporte de fármacos no meio ambiente está no fato de que, segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), estima-se que menos da metade do esgoto gerado no Brasil é coletado e que, apenas, aproximadamente, um terço desse volume é encaminhado para tratamento. Portanto, grande parte desses compostos e respectivos metabólitos são diariamente lançados no meio ambiente, podendo interagir livremente com a fauna e flora, acarretando possíveis e indesejados danos ambientais (LOPES, 2009).

Estudos realizados por Ghiselli (2006) na região metropolitana da cidade de Campinas (SP) constataram a presença de diferentes compostos xenobióticos, derivados de fármacos, hormônios sexuais e produtos de higiene pessoal em águas superficiais e inclusive na água potável da região. A presença dessas substâncias na água para consumo humano implica na necessidade de um programa de monitoramento e melhora na adequação nos processos de tratamento de água potável para remoção dessas substâncias quando detectadas.

3.4 Interação dos fármacos com o meio ambiente

Micropoluentes emergentes presentes nos esgotos sanitários exercem efeitos tóxicos sobre animais silvestres, tendo o potencial de afetar adversamente a saúde humana, mesmo em concentrações da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) ou nanogramas por litro (ng L^{-1}) (LEITE et al., 2010). As evidências observadas em estudos envolvendo moluscos, crustáceos, peixes, répteis, pássaros e alguns mamíferos têm sugerido que possíveis alterações na saúde humana envolvendo o sistema reprodutivo, tal como câncer de mama e de testículo, além da infertilidade masculina, podem estar relacionadas à exposição à micropoluentes

emergentes (GHISELLI; JARDIM, 2007). Alguns micropoluentes emergentes também possuem efeito acumulativo e, em concentrações altas, tornam-se letais.

Dentre os efeitos adversos potenciais da presença de micropoluentes emergentes e seus metabólitos em ambientes aquáticos que já foram identificados, incluem-se toxicidades letais e sub-letais em organismos aquáticos, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e desregulação endócrina. É importante destacar a estabilidade desses compostos na água e seu potencial para bioacumulação na vida marinha (PEAKE; BRAUND, 2009).

O recente interesse da comunidade científica em relação à presença de produtos farmacêuticos como micropoluentes emergentes na água tem levantado questões importantes, como o impacto ambiental desconhecido e possíveis danos à flora e à fauna presentes em sistemas aquáticos (CARBALLA et al., 2004).

Os fármacos são fabricados para serem persistentes no corpo humano até atingirem os órgãos ou rotas metabólicas e moleculares específicas, podendo gerar também efeitos colaterais. Além disso, os fármacos são idealmente planejados para terem boa estabilidade ou meia-vida prolongada. Um percentual de 30% dos fármacos desenvolvidos é lipofílico (hidrosolubilidade < 10%), sedimentando-se em ambientes aquáticos ou transferindo-se para a fase biótica (GIL; MATHIAS, 2005). Tais fatos, somados a outras propriedades físico-químicas, conferem a este grupo elevada tendência a bioacumulação. Desta forma, quando fármacos alcançam o meio ambiente, podem afetar os animais atingindo órgãos, tecidos, células ou biomoléculas por rotas metabólicas semelhantes a dos humanos.

É importante reconhecer que para muitos fármacos, o efeito específico ou o modo de ação ainda não são bem conhecidos e, muitas vezes, não só um, mas muitos modos diferentes de ações ocorrem. Os ensaios ecotoxicológicos realizados hoje são desenvolvidos com testes estabelecidos com microrganismos tradicionais, com o objetivo de determinação da mortalidade. Entretanto esses testes deveriam ser realizados objetivando o efeito do fármaco em organismos vertebrados e invertebrados, baseados na hipótese de semelhança no modo de ação. Assim, a ecotoxicologia testa somente o efeito agudo (exposição em curto prazo) desses compostos em organismos vivos de diferentes níveis tróficos e, só raramente os testes são conduzidos a exposições crônicas (longo prazo) (FENT et al., 2006).

Dados conclusivos revelam que alguns fármacos promovem efeitos tóxicos adversos em organismos vivos, mesmo em baixas concentrações (ANDREOZZI, 2003). Portanto,

existe um consenso na comunidade científica da ampla possibilidade de efeitos adversos que podem surgir à saúde humana pela presença de produtos farmacêuticos na água (SANTOS et al., 2010).

Vários efeitos, embora quase insignificantes, são notados a partir de exposição contínua a concentrações subterapêuticas de drogas durante o ciclo de vida de vertebrados aquáticos e invertebrados. Entretanto, tais efeitos se acumulam lentamente e se manifestam em uma condição final irreversível, que só é frequentemente notada após várias gerações, assim afetando a evolução e a sustentabilidade populacional dos organismos aquáticos (SANTOS et al., 2010).

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). Ensaio laboratoriais realizados com truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*) exposta a diferentes concentrações de diclofenaco relataram o acúmulo deste composto nos músculos, brânquias, rins e fígado dos animais (SCHWAIGER et al., 2004). Efeitos adversos deste anti-inflamatório como insuficiência renal e declínio de populações também foram relatados em estudo na Índia e Paquistão com espécies de urubus que se alimentavam da carcaça de gados tratados com este composto (OAKS et al., 2004; SHULTZ et al., 2004 e GREEN et al., 2004), fato causador da morte de dez milhões de urubus na Ásia, deixando três de suas espécies a beira da extinção.

Hoeger et al. (2005) em um estudo com trutas marrom (*Salmo trutta f. fario*), peixe nativo dos rios alemães, expostas a concentrações de diclofenaco semelhantes às registradas em ambientes aquáticos, observaram alterações no fígado e na integridade das brânquias dos animais expostos. Análises com medaka japonês (*Oryzias latipes*) revelaram que o diclofenaco possui potencial para causar toxicidade celular e agir como estrógenos nestes organismos (HONG et al., 2007).

Efeitos tóxicos em bactérias, algas, invertebrados e peixes foram relatados em ensaios biológicos com diferentes concentrações de carbamazepina, ácido clofíbrico e diclofenaco (FERRARI et al., 2003). Resultados de ensaios ecotoxicológicos com ácido clofíbrico obtidos por Henschel et al. (1997) mostram que este composto pode provocar a mortalidade de embriões de peixes e inibir crescimento de algas.

O ibuprofeno também 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 deste medicamento 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 zooplânctônica 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.

Bioensaios com naproxeno e alguns de seus subprodutos da fotodegradação indicaram que o composto afeta a mobilidade e reprodução de crustáceos, o crescimento de algas e a reprodução de rotíferos podendo levar a morte destes organismos (ISIDORI et al., 2005). Efeitos da atividade estrogênica como anomalias no crescimento da concha de mexilhões machos e fêmeas da espécie *Elliptio complanata* foram observados por Gagne et al. (2004).

Vários estudos relacionam a poluição ambiental por fármacos das águas naturais com anomalias no sistema reprodutivo e no desenvolvimento de espécies de animais. A exposição aos desreguladores endócrinos pode ser responsável por alterações fisiológicas e histológicas em animais silvestres e de laboratório, incluindo alterações nos níveis de vitelogenina no plasma sanguíneo, feminização de peixes machos, indução ao hermafroditismo, inibição no desenvolvimento das gônadas e declínio na reprodução (BILA; DEZOTTI, 2007).

Segundo Gil e Mathias (2005), um impacto ambiental de relevância em saúde pública é o desenvolvimento da resistência. Os mesmos autores estimam que 55% de todos os microrganismos apresentem resistência a pelo menos um antibiótico. Alguns fatores podem contribuir para o desenvolvimento e disseminação de microrganismos resistentes: mutação em genes comuns que estendem seu espectro de resistência, transferência de genes de resistência entre diversos microrganismos e processos de seleção natural. Também, verificou-se o potencial mutagênico do produto de degradação da furosemida, um dos diuréticos mais consumidos no mundo.

Todavia entre os impactos ambientais mais gritantes associados a resíduos químicos farmacêuticos, pode-se destacar a genotoxicidade, ou seja, quando causam alterações genéticas. Assim, agentes antimicrobianos como penicilinas, estreptomicina, furazolidonas, ou antiparasitários podem, em um primeiro momento, interferir diretamente no ciclo biológico por inibição do crescimento e, em um segundo momento, exercer efeitos genotóxicos (GIL; MATHIAS, 2005). Eles podem ainda promover o aumento da resistência das bactérias por antibióticos, surgindo novas bactérias multirresistentes.

Em razão deste cenário na biota mundial, a presença de fármacos residuais e outros compostos xenobióticos na água potável reafirmam a sua importância como uma questão de saúde ambiental e pública e a justificam a preocupação da comunidade científica para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento eficazes para a remoção de tais contaminantes emergentes.

3.5 Regulamentação dos fármacos residuais

Atualmente, tanto na legislação brasileira e quanto na internacional, não existe regulamentação para o controle de resíduos de fármacos em água para consumo humano. Isto acontece porque a concentração de fármacos encontrada na água potável é geralmente baixa, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , e também porque há falta de conhecimento sobre o grau de toxicidade aguda e principalmente crônica desses compostos à saúde humana (RIGOBELLO, 2012).

Loos et al. (2009) analisaram 35 contaminantes orgânicos por LC-MS/MS, dentre eles fármacos, em mais de 100 amostras de água de rios de 27 países europeus. Os autores propuseram uma concentração limite de diclofenaco em águas superficiais de 100 ng L^{-1} como um indicativo de risco ambiental.

Segundo a Agência Europeia para Produtos Medicinais (EMA), se o valor de concentração do fármaco encontrado estiver abaixo de 10 ng L^{-1} o risco ambiental é considerado improvável. Acima de 10 ng L^{-1} a análise do efeito toxicológico ambiental deve ser realizada (CASTIGLIONI et al., 2005).

Muller (2002) propôs limites toxicológicos para alguns fármacos em água destinada ao consumo humano. Esses limites foram baseados sobre 10% da ingestão diária aceitável ou

para o limite máximo permitido para resíduos de fármacos veterinários em leite, considerando uma pessoa de 60 kg e uma dose diária de 2 litros de água ou de leite. Foram estabelecidos os seguintes limites para os fármacos em água destinada ao consumo humano: paracetamol, 150 $\mu\text{g L}^{-1}$; sulfametoxazol, 75 $\mu\text{g L}^{-1}$; carbamazepina, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$; metoprolol, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$; diclofenaco, 7,5 $\mu\text{g L}^{-1}$; bisoprolol, 1 $\mu\text{g L}^{-1}$; bezafibrato, 35 $\mu\text{g L}^{-1}$; eritromicina, 15 $\mu\text{g L}^{-1}$; fenofibrato, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$; ácido acetil salicílico, 25 $\mu\text{g L}^{-1}$; ibuprofeno, 150 $\mu\text{g L}^{-1}$ e ácido clofibrato, 30 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Estudos como os citados acima, assim como outros envolvendo fármacos e a sua determinação no meio ambiente, ensaios toxicológicos, produção e interação dos metabólitos formados após os tratamentos convencionais e o desenvolvimento de novas tecnologias para sua remoção eficiente; podem no futuro fundamentar limites de concentração e justificar uma provável regulamentação mundial sobre resíduos de fármacos na água nos próximos anos.

3.6 Remoção de fármacos no tratamento de água

Os fármacos como outros microcontaminantes orgânicos podem ser removidos da água por três processos básicos: químicos, físicos e biológicos. As operações físicas geralmente não alteram a estrutura molecular dos fármacos por serem removidos tanto por mudança de fase como por adsorção (por exemplo, CAG e lodos), filtração e ultrafiltração. Os processos químicos como oxidação com cloro, dióxido de cloro e ozônio e processos biológicos alteram a estrutura química do composto e estes processos podem gerar produtos de degradação e metabólitos ou mineralização. Para estimar a taxa da remoção de fármacos nesses processos consideram-se apenas as mudanças na concentração do fármaco de interesse. Não são considerados os metabólitos ou produtos de degradação e também não é avaliado se ocorreu mineralização como uma consequência do processo de remoção (WATTS et al., 2007).

A maior parte das pesquisas de remoção de fármacos em tratamento de água é realizada em escala laboratorial e algumas em escala piloto e em escala real, principalmente em países desenvolvidos, incluindo os Estados Unidos, Japão, Coreia e países da Europa (WHO, 2011).

No Brasil ainda são raros os estudos referente à remoção de fármacos em ETA. Ghiselli (2006) avaliou a qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas-SP, através da determinação dos interferentes endócrinos, fármacos e produtos de higiene pessoal. As amostras de água foram coletadas na sub-bacia do rio Atibaia, consistindo de amostras de esgoto sanitário, água tratada coletada diretamente na ETA e nas residências. Dentre os compostos monitorados, os frequentemente encontrados nas águas superficiais e potável foram: cafeína (1 - 106 $\mu\text{g L}^{-1}$), dietil e dibutilftalato (0,2 - 3 $\mu\text{g L}^{-1}$), estradiol (1,8 - 6 $\mu\text{g L}^{-1}$), etinilestradiol (1 - 3,5 $\mu\text{g L}^{-1}$), progesterona (1,2 - 4 $\mu\text{g L}^{-1}$), bisfenol A (2 - 64 $\mu\text{g L}^{-1}$), colesterol (9 - 301 $\mu\text{g L}^{-1}$) e coprostanol (5 - 41 $\mu\text{g L}^{-1}$). O DCF foi encontrado em efluente de esgoto sanitário em concentração igual a 1,78 $\mu\text{g L}^{-1}$ e em águas superficiais até 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na água tratada de torneira esteve abaixo do limite de quantificação (4,4 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Processos oxidativos com cloro e dióxido de cloro são eficazes para reduzir a concentração de várias classes de fármacos em água. No entanto, a eficiência de remoção é função, principalmente, da estrutura molecular do fármaco e da dosagem do oxidante (ZWIENER; FRIMMEL, 2000; ADAMS et al., 2002; HUBER et al., 2003; SNYDER et al., 2003; PINKSTON; SEDLAK, 2004; HUBER et al., 2005).

Outros processos de tratamento de água, tais como ozonização, processos oxidativos avançados, radiação ultravioleta combinada com ozônio, carvão ativado e membranas (por exemplo, nanofiltração, osmose inversa), são capazes de atingir altas taxas de remoção (> 99%) para alguns fármacos (WHO, 2011; ZWIENER; FRIMMEL, 2000; ROCHA et al., 2009). No entanto essas tecnologias são caras e possivelmente também não são capazes de remover completamente todos os fármacos para valores de concentração inferiores aos limites de detecção da maioria dos métodos analíticos sensíveis (WHO, 2011; ZWIENER; FRIMMEL, 2000).

Em Radjenovic et al. (2008) foi investigada a remoção de uma ampla gama de fármacos no processo de nanofiltração e osmose inversa aplicado em escala real em uma ETA e usando água subterrânea. Nesse trabalho foi observado um excelente desempenho do processo de nanofiltração e de osmose inversa na remoção de quase todos os fármacos estudados (> 85%). Entretanto, foram identificadas deteriorações nas retenções do paracetamol (44,8 - 73%), gemfibrozil (50 - 70%) e ácido mefenâmico (30 - 50%) nas membranas de nanofiltração e osmose inversa. Além disso, vários resíduos de fármacos foram

detectados no efluente desses processos em concentração de várias centenas de ng L^{-1} , e a disposição desses resíduos em rios pode representar implicações negativas desse tipo de tratamento.

Stackelberg et al. (2007) analisaram 113 compostos orgânicos incluindo fármacos, produtos de degradação de detergente, retardadores de chama e plastificantes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fragrâncias e aromatizantes, pesticidas e um repelente de insetos e esteroides em sedimentos e em amostras de água após o tratamento de clarificação (coagulação, floculação, sedimentação e filtração), desinfecção com cloro e filtração em CAG em ETA. Em geral, a clarificação foi responsável por 15% de remoção dos compostos orgânicos analisados em fase aquosa, a desinfecção por 32% e a adsorção em CAG por 53%. Segundo os autores, o emprego de CAG, como meio de adsorção em filtros complementares aos processos de tratamento tradicionais, possibilita um maior resguardo à qualidade da água produzida e distribuída em se tratando na remoção dos fármacos.

Ainda de acordo com os mesmos autores, a eficácia do tratamento varia amplamente dentro de uma classe e entre as classes de compostos. Em geral, os compostos hidrofóbicos (alto $\log K_{ow} > 4,0$ e baixa solubilidade em água), tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e esteroides, foram encontrados em elevadas concentrações em amostras de sedimentos e em baixas concentrações em amostras de água tratada. Esses compostos foram fortemente oxidados pelo cloro livre e eficientemente removidos em CAG. Entretanto, os compostos hidrofílicos (baixo $\log K_{ow} < 2,5$ e elevada solubilidade em água), tais como os fármacos sulfametoxazol, acetaminofeno (metabolito tóxico do paracetamol), dehidronifedipina (metabolito da nifedipina) e carbamazepina, foram encontrados em concentração relativamente baixa em amostras de sedimentos e em concentração mensuráveis em amostras de água após o processo de clarificação, desinfecção e adsorção em CAG.

Adams et al. (2002) também realizaram um estudo comparativo de oito técnicas para a remoção de sete antibióticos (carbadox, sulfacloropiridazina, sulfadimetoxina, sulfamerazina, sulfametazina, sulfatiazol e trimetoprima). Eles concluíram que a adsorção em CAG, a osmose inversa, a cloração e a ozonização são técnicas eficientes para a remoção dos antibióticos estudados sob os parâmetros de uma planta típica de tratamento de água.

É importante destacar que a aplicação do CAG tem se mostrado eficiente quando empregado tanto nas ETAs quanto nas ETEs. Isso acontece principalmente por sua aplicação não apenas como filtro biológico, mas também como meio altamente adsorvente aos

micropoluentes como os fármacos e potencial para formação de biofilme; além de ser uma tecnologia facilmente associada a outros tratamentos nas estações.

Borges (2010) também realizou experimentos investigando a remoção dos fármacos diclofenaco de sódio, ibuprofeno, naproxeno e amoxicilina por meio de filtros CAG, onde os resultados obtidos demonstram a remoção expressiva dos fármacos acima de 80%.

O uso de CAG em filtros em conjunto com o tratamento de água em ETAs tem demonstrado resultados satisfatórios, porém apresenta uma capacidade de adsorção limitada, o que requer sua regeneração periódica nos leitos dos filtros. Entretanto, durante o funcionamento dos filtros CAG, estes são naturalmente colonizados por microrganismos capazes de degradarem uma diversidade de compostos (BORGES, 2010). E tendo em vista que os fármacos são susceptíveis a degradação por microrganismos presentes na água, sedimentos e efluentes de esgoto (MINILLO et al., 2009); justifica-se os resultados favoráveis obtidos com os filtros CAG após a colonização e desenvolvimento do biofilme o que permite que este tratamento não haja apenas com processos físicos, mas também biológicos na remoção de tais compostos.

Além das características dos fármacos, as variações sazonais também influenciam no processo de remoção desses compostos em ETA. Vieno et al. (2005) estudaram a influencia sazonal na remoção de fármacos em ETA. Foram encontrados cerca de 8 ng L^{-1} de ibuprofeno e de cetoprofeno em efluente de ETA coletado durante o inverno, enquanto que na primavera e no verão não foram encontrados. Isso foi atribuído as mais elevadas taxas de fototransformação e degradação dos fármacos em águas superficiais durante o verão e as menores quantidades dos fármacos encontradas em efluentes de esgoto sanitário no verão.

Vieno et al. (2007) concluíram em seus estudos em escala piloto de tratamento de água que a remoção de quatro β -bloqueadores, um antiepiléptico, um regulador de lipídios, quatro anti-inflamatórios e três fluoroquinolonas por coagulação com cloreto férrico, floculação, sedimentação e filtração em areia eliminaram apenas 13% em media dos fármacos estudados. Dentre eles, somente a ciprofloxacina foi removida em maior porcentagem (30%) na coagulação. Uma remoção eficiente dos fármacos estudados foi encontrada durante a ozonização e adsorção em CAG, com exceção da ciprofloxacina, mais hidrofílico, que foi encontrada acima do limite de quantificação do método após a adsorção em CAG.

Kim et al. (2007) verificam que os processos de tratamento de água de coagulação, filtração em areia, desinfecção com cloro e ultrafiltrarão não foram efetivos na remoção dos

fármacos iopromida, ibuprofeno, cabamazepina e cafeína encontrados nas águas superficiais da Coreia do Sul na concentração de 143, 15, 4,8 e 45 ng L⁻¹, respectivamente. Entretanto, aproximadamente 99% desses compostos foram removidos por adsorção em CAG.

No entanto, ainda é importante obter mais dados sobre os mecanismos de remoção dos fármacos e subprodutos associados a esses compostos em águas de abastecimento público e em processos de tratamento de esgoto.

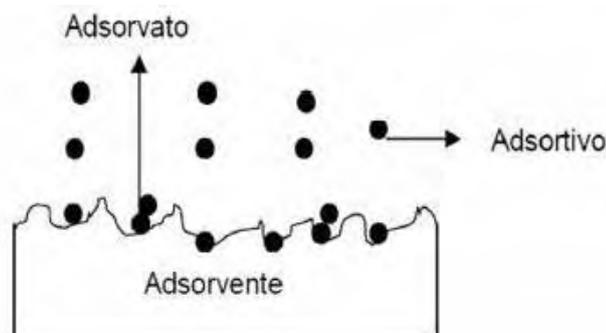
Apesar de existir várias tecnologias e processos avançados de tratamento de água, as ETA não são projetadas para a remoção de fármacos e vários desses compostos são encontrados em água de abastecimento público em vários países.

A contaminação por compostos farmacêuticos nos ambientes aquáticos e sua difícil remoção através dos tratamentos convencionais representam um desafio às companhias de saneamento.

3.6.1 Adsorção por carvão ativado

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. O adsorvato é a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de adsortivo (VALENCIA, 2007). O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente e a remoção das moléculas a partir da superfície é chamada de dessorção (PEREIRA, 2010), como ilustrado na Figura 2.

Figura 2- Ilustração de adsorvato, adsortivo e adsorvente.



Fonte: Zuim (2010).

Conforme o processo de adsorção, as moléculas presentes na água são atraídas para a zona interfacial sólido-líquido devido à existência de mecanismos intermoleculares de atração entre o adsorbato e o adsorvente. Esses mecanismos reúnem pontes químicas, interações eletrostáticas e forças de *Van der Waals* (BORGES, 2010).

A alteração do pH da água é irrelevante às interações de *Van der Waals*, mas alteram significativamente as forças eletrostáticas. Basicamente, durante a filtração para as partículas com carga neutra, a adsorção efetua-se devido às forças atrativas de *Van der Waals*; para as que apresentarem cargas positivas, a adsorção ocorrerá devido à conjugação das forças eletrostáticas e de *Van der Waals*, com as partículas de carga negativa prevalece as forças de repulsão, todavia, a magnitude das forças hidrodinâmicas proporciona uma aproximação que permite a ação das forças de *Van der Waals* (LIBÂNIO, 2005).

O carvão ativado é um material carbonáceo, não grafítico, que se caracteriza por ter área superficial e porosidade interna elevada, o que lhe confere a capacidade de adsorver várias substâncias orgânicas e inorgânicas, tanto na fase gasosa, quanto na fase líquida (JANKOWSKA et al., 1991).

O primeiro registro do uso de carvão ativado para fins de tratamento de água é datado de 1910, com a instalação de um filtro de CAG para remoção de subprodutos do cloro na água do município de Reading na Inglaterra. Nas últimas décadas, a presença de compostos orgânicos na água que conferem risco a saúde humana, tais como pesticidas, toxinas, trihalometanos e outros subprodutos da desinfecção; despertou o interesse em técnicas de adsorção, e o carvão ativado tornou-se o adsorvente mais utilizado na busca em atender aos padrões estabelecidos para concentração mínima desses contaminantes na água de consumo humano (MASSCHELEIN, 1992).

Na filtração utilizando o CAG como meio filtrante, durante o transporte da água por entre os grânulos e, por conseguinte, pelos poros do carvão, ocorre a conjugação de mecanismos de transporte e de aderência. Os primeiros constituem-se fenômenos físicos e hidráulicos afetados pelos parâmetros que governam a transferência de massa. Entretanto, a relevância da eficiência do CAG está nos mecanismos de aderência, onde ocorrem os fenômenos químicos de adsorção (BORGES, 2010).

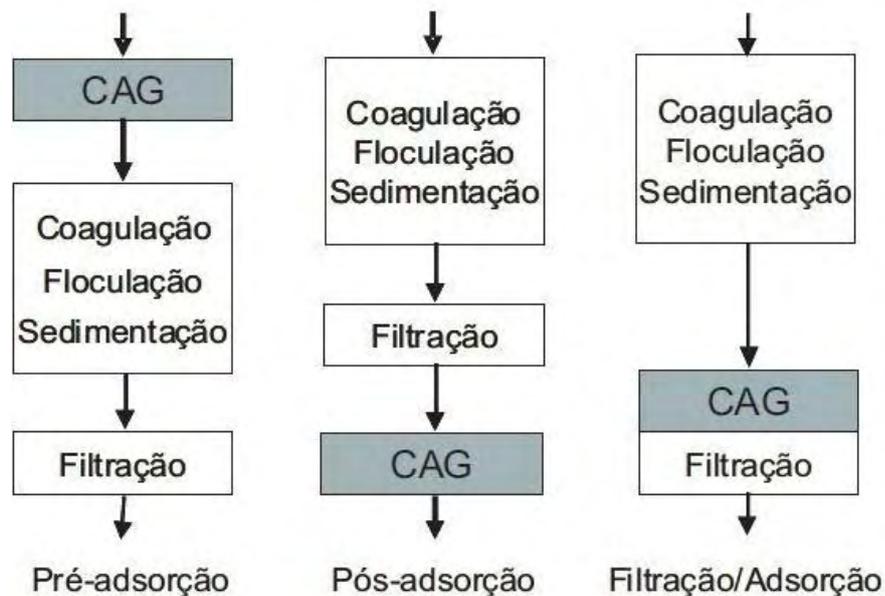
Dentre os métodos biotecnológicos avançados utilizados no tratamento de água, o processo de filtração utilizando o carvão ativado biologicamente representa uma proposta emergente que supera as diversas limitações associadas com os processos de tratamento

convencional de água. Durante o funcionamento dos filtros, observa-se que a superfície porosa do leito de CAG também favorece um meio acessível para fixação e colonização microbológica, propiciando o crescimento em seu interior de um significativo biofilme (SCHOLZ; MARTIN, 1997).

Segundo Brady (1997), existem três opções básicas de localização do CAG no tratamento convencional de água, são elas: a pré-adsorção, onde o CAG é colocado antes da unidade de mistura rápida; a pós-adsorção, em que o CAG é implantado depois da filtração rápida; e a filtração/adsorção, que é um processo combinado de filtração e adsorção em CAG. A Figura 3 mostra o esquema dessas três opções de locação do CAG.

A opção mais usual é a pós-adsorção, em que a água já filtrada passa pelo CAG apenas para remover os compostos orgânicos dissolvidos (PÁDUA, 2006).

Figura 3- Opções de locação do CAG no tratamento de água.



Fonte: Pádua (2006).

A filtração com CAG demonstra-se eficiente para a remoção de micropoluentes, porém os riscos de transpasse e a frequência da saturação do meio filtrante demandam o monitoramento periódico do efluente, e constante renovação do leito dos filtros e recuperação do carvão saturado, que oneram e causam oscilações no sucesso do tratamento (DEMPSEY et al., 2005; MERILUOTO et al., 2005). Consequentemente há um grande interesse no desenvolvimento dessa tecnologia para remoção mais eficaz de micropoluentes que interfiram

na qualidade da água. Nessa perspectiva, estudos com filtros CAG, operando em baixas taxas de filtração, relatam que a filtração biológica efetuada pelos microrganismos que se desenvolvem no interior do meio filtrante eleva a eficiência dessas unidades filtrantes. Desta forma, a filtração biológica, adjunto a capacidade adsortiva do carvão ativado representa um método promissor na remoção dos compostos indesejáveis da água, em concordância as atuais pesquisas em biotecnologia as quais relatam que a ação biológica, assim como acontece na natureza, é o principal método de degradação desses poluentes (BORGES, 2010).

3.6.2 Filtração lenta

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).

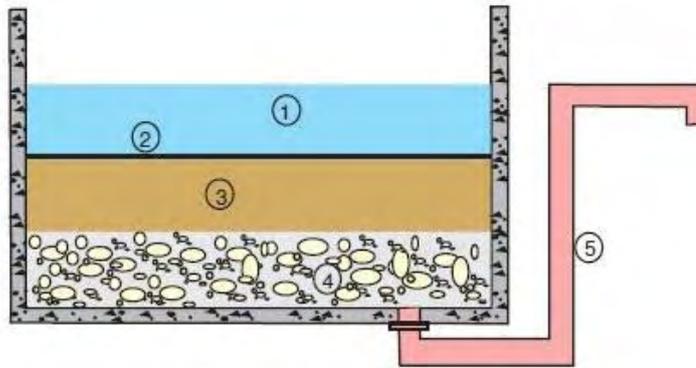
Dentre as diversas tecnologias de tratamento de água, a filtração lenta é bastante atraente, pois não necessita de aplicação de produtos químicos, não requer mão de obra especializada e apresenta excelente remoção de organismos patogênicos incluindo os cistos de *Giardia* e os oocistos de *Cryptosporidium*,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

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

Os filtros lentos são constituídos basicamente de uma lâmina de água sobrenadante (1), uma camada biológica denominada *schmutzdecke* (2), um meio filtrante (3), uma camada suporte (4), um sistema de drenagem (5), conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Representação de um filtro lento de areia.



Fonte: Camplesi (2009) adaptado por Rossi (2010).

Visto que o rendimento do filtro lento depende principalmente do processo biológico, sua eficiência inicial é baixa, melhorando à medida que progride a carreira de filtração. O período de amadurecimento do filtro pode variar de alguns dias até cerca de dois meses em função das características da água afluente, do meio filtrante e dos parâmetros de operação (DI BERNARDO et al, 1999).

Um método que possibilita a melhora da eficiência da filtração lenta na remoção de compostos de difícil degradabilidade, como substâncias húmicas, agroquímicos e fármacos, é o emprego de filtros de CAG em sequencia aos filtros lentos de areia (PROSAB, 2006). Segundo Brady (1997), o emprego do CAG no tratamento convencional de água pode ocorrer de três maneiras (no pré-tratamento, na pós-filtração, ou na própria filtração/adsorção); entretanto o mais utilizado é na pós-filtração (PÁDUA, 2006).

4 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

O poli(tereftalato de etileno) ou PET é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia das duas últimas décadas devido à sua extensa gama de aplicações e ao rápido crescimento de sua utilização em escala mundial. Por esta razão, a reciclagem do PET tornou-se necessária principalmente por dois motivos: ecológico e econômico (ROSMANINHO et al., 2009).

Em 2010, o Brasil consumiu 505.000 toneladas de PET na fabricação de embalagens, sendo que no mesmo ano, segundo o último índice de reciclagem divulgado pelo

Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE) (Tabela 1), 56% das embalagens pós-consumo foram efetivamente reciclada, totalizando 282 mil toneladas. Com este índice o Brasil alcançou o segundo lugar na reciclagem de PET no mundo, perdendo apenas para o Japão que reciclou 72,1%.

Tabela 1- Índice mundial de reciclagem.

País	% Reciclagem
Japão	72,1
Brasil	56
Europa	55
Austrália	42,3
Argentina	34
EUA	29,1

Fonte: CEMPRE (2010).

Apesar disso o PET continua como um dos principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos e por conta disso o desenvolvimento de novos processos para reciclagem de polímeros é, atualmente, uma área de relevante pesquisa científica devido a duas necessidades importantes: (i) a redução do volume crescente de rejeitos de polímeros originados de diferentes fontes e (ii) a conversão de fontes de baixo custo, por exemplo, embalagens PET, em materiais de valor agregado com aplicações tecnológicas.

No Brasil, de acordo com a portaria nº 987 de 1998 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, apenas é possível a reciclagem de PET pós-consumo em embalagens multicamadas destinadas ao acondicionamento de bebidas carbonatadas não alcoólicas (FERRO, 1999). Portanto, os artefatos fabricados de polímeros reciclados têm limitações de aplicação, ou seja, não podem ser utilizados em contato com bebidas, remédios, alimentos, brinquedos e material de uso hospitalar, pois, dependendo do uso anterior, ele pode estar contaminado. Esta limitação diminui as opções para reciclagem do PET que no país acaba sendo reutilizado principalmente como fibra têxtil (39,3%), resinas insaturadas e alquídicas (18,7%), embalagens de alimentos e não alimentos (18%), lâminas e chapas (7,9%), fitas de arquear (6,7%), tubos (1,9%) e outros (7,5%) (ABIPET, 2012).

A reciclagem do PET, assim como para outros polímeros, pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (EHRIG, 1992).

Reciclagem primária: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes às das dos produtos originais produzidos com polímeros virgens; por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento.

Reciclagem secundária: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens para obtenção de sacos de lixo.

Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.

Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética (SPINECÉ et al., 2005).

A reciclagem química é muito utilizada pela indústria na Europa e no Japão, enquanto que no Brasil ela ainda está em desenvolvimento. (SPINECÉ et al., 2005), sendo que a mais praticada ainda é a mecânica (ROMÃO et al., 2009).

Todavia, visando reduzir o descarte dos polímeros reciclados, é a reciclagem química do PET que tem atraído a atenção dos pesquisadores devido à grande variedade de processos, resultando em novos e diferentes produtos, visto que o PET pode ser reciclado por diversos tratamentos químicos, como a hidrólise catalítica, aminólise, alcoólise, glicólise, pirólise, entre outras reações e mesmo para a produção de copolímeros através da reação com outros polímeros (ROSMANINHO et al., 2009).

4.1 PET como adsorvente

A presença de grupos carboxílicos e hidroxilas na superfície do PET demonstram que este polímero pode ser usado como adsorvente de diversos compostos (ROSMANINHO et al., 2009). Esta poderia ser uma alternativa para a utilização do PET, somando não apenas vantagens no ponto de vista ambiental ao diminuir a disposição destes resíduos sólidos no meio ambiente, como também financeiro devido ao seu baixo custo e por não representar nenhuma dificuldade econômica na sua implementação em grande escala como, por exemplo, nos tratamentos de água avançados com base em processos de adsorção.

Neste sentido, a utilização de resíduos de PET como precursores de adsorventes de baixo custo poderia ser uma estratégia interessante, permitindo lidar com o problema da eliminação de resíduos de reciclagem (KARAGÖZ et al, 2008; MICHAILOF et al, 2008) além de melhorar o tratamento da água para diversos compostos.

A utilização de plásticos como adsorventes sob forma de membranas já foi descrito na literatura (AREND et al., 2008).

Rosmaninho *et al.* (2009) transformaram por meio de seus experimentos rejeitos de PET em um material com propriedades adsorventes através de um processo simples de hidrólise catalítica parcial. Este material, segundo o próprio autor, poderia ter diversas aplicações industriais e ambientais.

Parra et al. (2004) também propôs uma metodologia para a reciclagem química do PET onde realizou a pirólise e subsequentemente a ativação do polímero, em específico, obtendo um material de elevada microporosidade e alta capacidade de adsorção. As novas características assumidas pela superfície do PET ativado por pirólise apresentaram capacidade de adsorção para compostos tais como fenol e hidrocarbonetos aromáticos polialogenados (HAP) em soluções aquosas atisfatória em comparação a retenção alcançada com o carvão ativado comercial. Quanto aos testes realizados com o PET ativado para a adsorção de hidrogênio, este também demonstrou ter a capacidade de adsorção maior do que nanotubos de carbono.

Em outra pesquisa visando testar o potencial de adsorção do PET para fármacos, Mestre et al. (2009) utilizaram a mesma metodologia proposta por Parra et al. (2004) para preparar o PET ativado como um adsorvente para ibuprofeno. Os resultados obtidos para esse polímero pirolisado também demonstraram ser favoráveis à PET devido a sua única

combinação por átomo de carbono que juntamente com microporos de tamanho adequado na superfície superaram a capacidade de adsorção dos adsorventes comerciais.

Resíduos de garrafas PET e de outros materiais plásticos foram também estudados por outros autores como precursores de adsorventes relacionados à adsorção de corantes e da mesma maneira atingiram bons resultados para o tipo básico (AKMIL-BASAR et al., 2005; SYCH et al., 2006) e para um corante reativo (NAKAGAWA et al., 2004). Sendo que Sych et al. (2006) também utilizaram uma metodologia semelhante àquela descrita por Parra *et al.* (2004), onde o PET foi submetido à ativação por uma solução ácida (ácido sulfúrico concentrado) e posterior aquecimento entre 65-70°C. Em seguida ao aquecimento a amostra foi lavada e seca a 100°C. Os efeitos da ativação via ácido sulfúrico em complemento com o tratamento térmico, demonstraram aumento significativo quanto a sua capacidade de adsorção.

Cabrita (2009) durante sua pesquisa buscando obter carvões ativados eficientes na remoção de fármacos comparou o uso de dois carvões de uso comercial a um carvão obtido por resíduos de PET pós-consumo ativados por carbonização parcial. A autora concluiu ao fim de seus ensaios uma excelente remoção de paracetamol pelo PET (95%), que se mostrou superior aos valores de remoção obtidos por ambos os carvões comerciais (50%).

A regeneração do “carvão” proveniente do PET pode ser realizada por vários métodos de pirólise, principalmente pela autoclavagem, embora a mesma intenção possa ser obtida por forno de micro-ondas utilizando comprimento de onda de 2450 MHz. Ao se comparar a regeneração do polímero regenerado, por micro-ondas e forno elétrico, verificou-se que o sistema de micro-ondas é muito mais simples e demanda menos energia e tempo do que o forno elétrico. A perda de adsorção desse polímero demonstrou que a eficiência da sua capacidade de reutilização ocorre após seis ciclos (AREND et al., 2008).

Considerando o custo praticamente irrisório do PET pós-consumo e o seu alto valor de conversão em material adsorvente (próximo a 100%), sobretudo através da pirólise, a sua aplicação no tratamento de água poderia ser justificada pelo lucro ambiental e econômico. Sendo assim conveniente o desenvolvimento de estudos relacionados às alternativas de implantação de tal material em sistemas de tratamento de água para a remoção de fármacos, entre outros contaminantes emergentes.

Neste contexto, um dos objetivos principais nesta pesquisa foi avaliar a possibilidade da obtenção de um produto oriundo de PET pós-consumo que agregasse maior valor ao

resíduo. E a possibilidade de transformar, através da reciclagem química, resíduos em insumos com capacidade adsortiva, os quais podem ser utilizados, por exemplo, no tratamento de fármacos residuais na água, a um custo energético e ambiental mais baixo foi a principal motivação para realização deste trabalho.

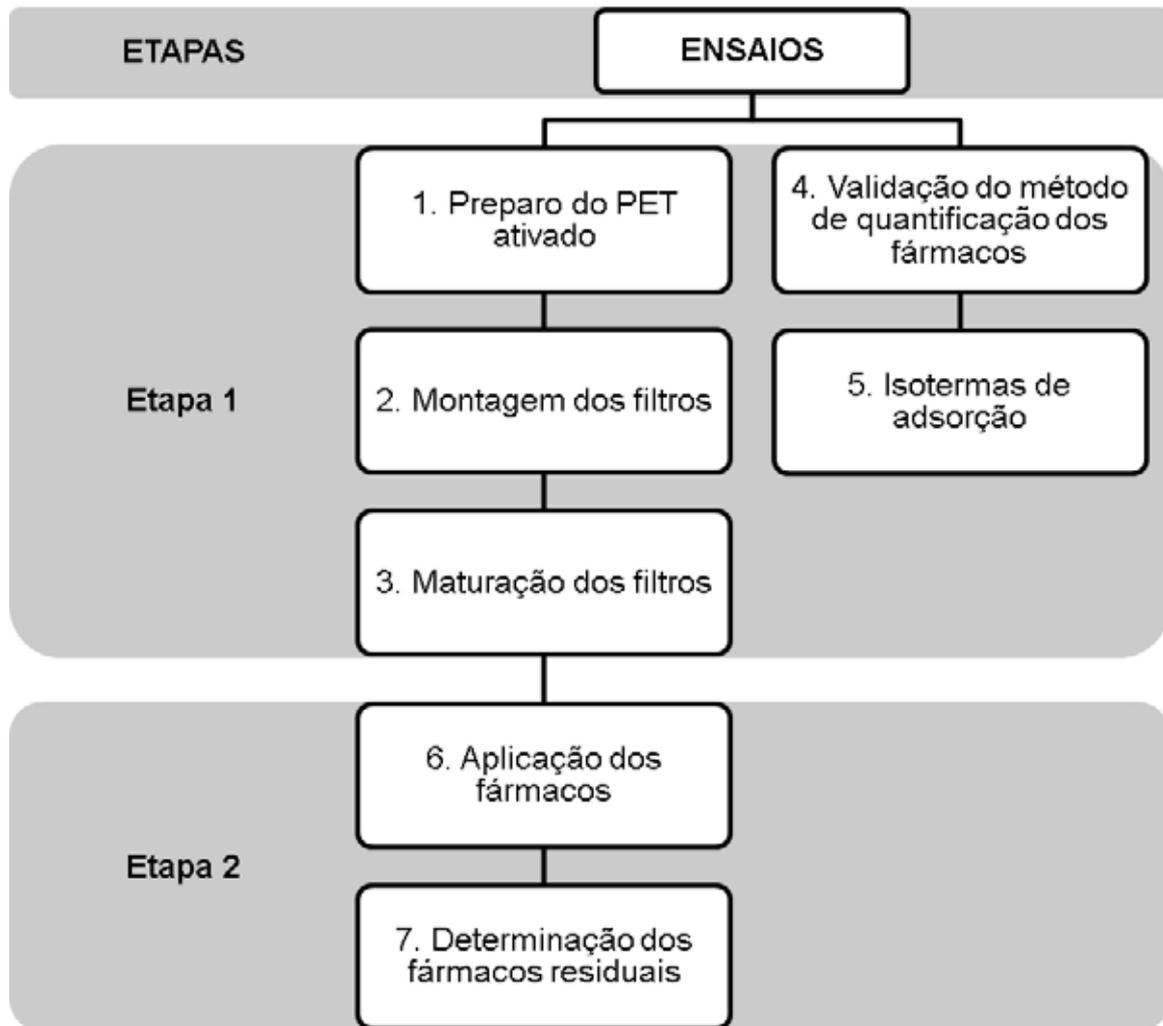
5 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Civil pertencente à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Campus de Ilha Solteira - SP.

O experimento foi dividido em duas etapas, sendo a etapa inicial composta basicamente pela preparação do sistema de tratamento através do preparo da PET ativado, montagem e maturação dos filtros. Além dos ensaios de validação do método cromatográfico para a quantificação dos fármacos e o desenvolvimento de suas isotermas de adsorção.

A segunda etapa consistiu no ensaio de tratamento de água propriamente dito. Onde realizou-se a aplicação dos fármacos monitorados a água e sua posterior determinação quantitativa no efluente gerado em sequência a cada um dos pós-tratamentos testados. A Figura 5 apresenta o fluxograma dos ensaios realizados.

Figura 5 - Fluxograma das etapas experimentais desenvolvidas ao longo da pesquisa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O cronograma dos ensaios e suas respectivas durações encontram-se demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Duração dos ensaios desenvolvidos durante a pesquisa.

Etapas	Ensaio	Duração (semanas)
Etapa 1	Preparação do PET ativado	1
	Montagem dos filtros	2
	Maturação dos filtros	8
	Validação do método	4

	Isotermas de adsorção	4
Etapa 2	Aplicação dos fármacos	10
	Determinação dos fármacos	10

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 3 encontram-se as análises realizadas e as frequência de execução referente a cada parâmetro.

Tabela 3 - Frequência de realização das análises durante a pesquisa.

Parâmetros	Etapa 1	Etapa 2	Frequência
Cor verdadeira	X	X	Semanal
pH	X	X	Semanal
Temperatura	X	X	Semanal
Turbidez	X	X	Semanal
Determinação dos fármacos		X	Semanal
Isotermas de adsorção		X	Anual

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1 Fármacos

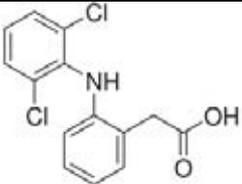
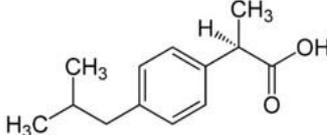
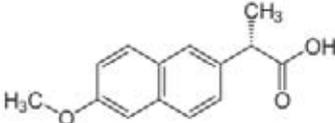
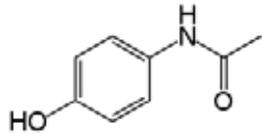
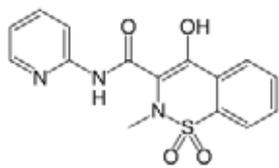
No presente trabalho, os compostos farmacológicos de uso humano selecionados para serem testados nesta pesquisa estão apresentados na Tabela 4, sendo eles: quatro anti-inflamatórios não-esteroides (diclofenaco, naproxeno, ibuprofeno e piroxicam) e um analgésico (paracetamol).

A escolha de tais fármacos justificou-se em função da frequente detecção dos mesmos em vários estudos com amostras ambientais, da disponibilidade de seus padrões espectrofotométricos e cromatográficos, e seu elevado consumo pela população.

No Brasil, os anti-inflamatórios não-esteroides e analgésicos são medicamentos de venda livre, além de terem fácil acesso para consumo devido ao grande número de apresentações disponíveis no mercado. Isso acaba por caracterizar estas classes de

medicamentos como algumas das mais prescritas por médicos e dentistas, e consequentemente, uma das mais consumidas (EMERENCIANO et al., 2008).

Tabela 4 - Caracterização dos fármacos escolhidos para a pesquisa.

Composto	Função	Estrutura Química
Diclofenaco (C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂)	Anti-inflamatório e Analgésico	
Ibuprofeno (C ₁₃ H ₁₈ O ₂)	Anti-inflamatório e Analgésico	
Naproxeno (C ₁₄ H ₁₄ O ₃)	Anti-inflamatório	
Paracetamol (C ₈ H ₉ NO ₂)	Analgésico	
Piroxicam (C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₄ S)	Anti-inflamatório	

Fonte: Elaborado pelo autor.

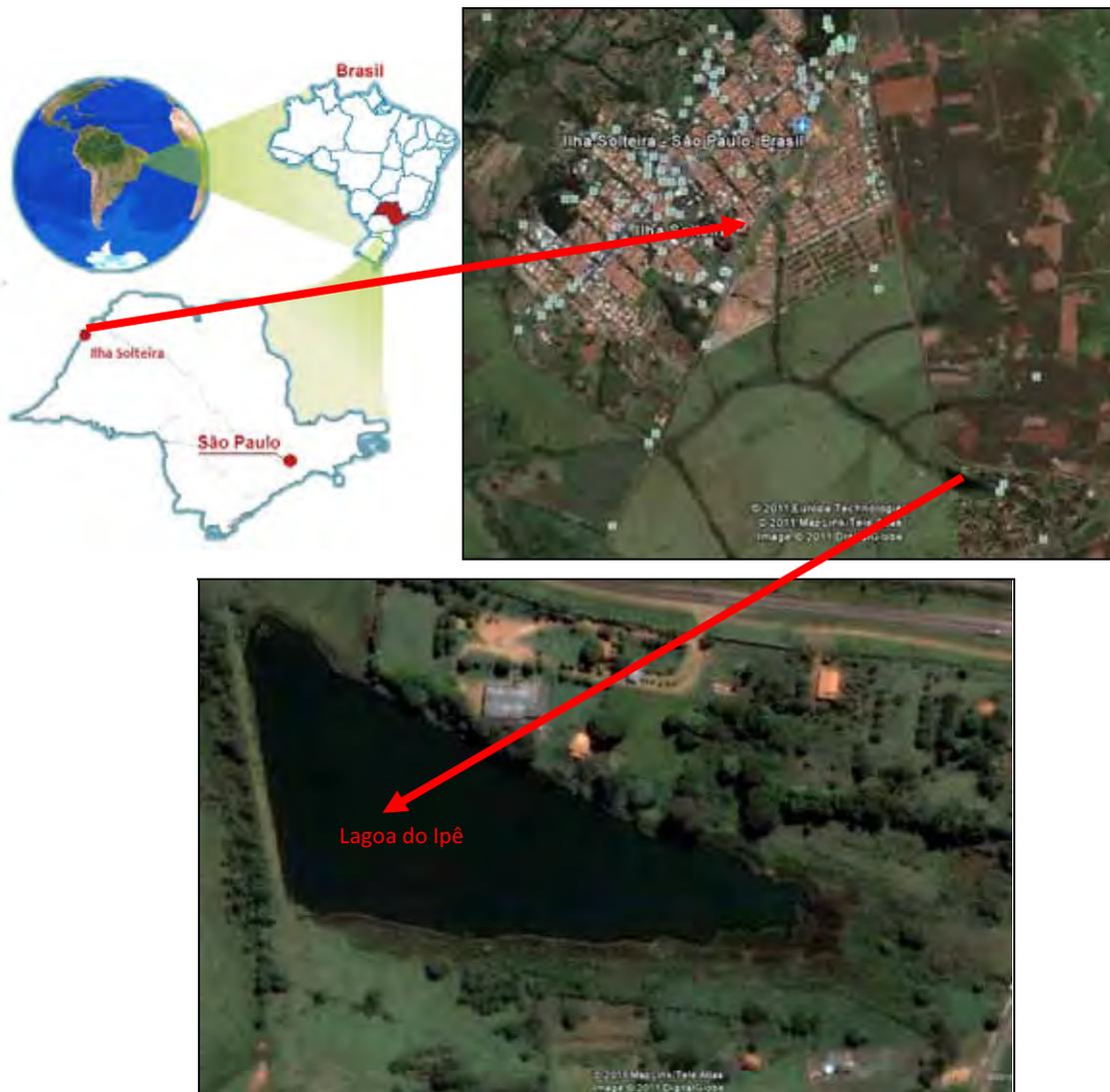
5.2 Água bruta

A água bruta utilizada no abastecimento o sistema de tratamento da água foi proveniente da Lagoa do Ipê, localizado próximo ao município de Ilha Solteira - SP, entre as seguintes coordenadas geográficas: Latitude 20°16'00" a 20°41'49" S; Longitude 51°01'14" a 51°26'41" W.

A área de captação da microbacia da Lagoa do Ipê apresenta aproximadamente 286 ha, de uso urbano-rural, com grande presença de pastagem e cultivos agrícolas anuais e perenes. Segundo Basso e Carvalho (2007), o Índice de Qualidade de Água – IQA, da Lagoa do Ipê apresenta média igual a 58, que conforme Escala de IQA (CETESB, 2004), indica boa

qualidade da água. Estudos de caracterização para abastecimento público, realizados por Tavares (2008) mostraram que a água da Lagoa do Ipê se enquadra aos limites estabelecidos por Di Bernardo et al. (1999) para filtração lenta desde que seja submetida a um pré-tratamento. A Lagoa do Ipê também foi utilizada nas pesquisas realizadas pelas autoras Borges (2010) e Américo (2010), onde também mostrou-se livre da presença de fármacos em suas águas superficiais. A Figura 6 apresenta a localização da lagoa.

Figura 6 - Localização do Lago do Ipê em Ilha Solteira - SP.



Fonte: Erba (2011) modificado pelo autor.

A coleta e transporte da água bruta da Lagoa do Ipê para o Laboratório de saneamento onde se encontravam os filtros foi realizada semanalmente e de forma contínua ao longo das 8

semanas de maturação e 10 semanas de ensaio com fármacos, garantindo a média 50 litros/semana de água para o abastecimento dos filtros.

5.3 Preparo da água com fármacos

Para o ensaio com fármacos, a água bruta coletada no reservatório Lagoa do Ipê recebeu a adição de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos fármacos selecionados (diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol e piroxicam). Esta concentração de fármacos procurou reproduzir valores semelhantes aos encontrados no meio ambiente em águas superficiais segundo alguns autores (RIGOBELLO, 2012; BORGES, 2010, ROSSI, 2010; GHISELLE, 2006; BILA; DESOTTI, 2003; DOUGHTON et al., 2001; ZWIENER; FRIMMEL, 2000).

5.4 Preparo do PET ativado

O PET utilizado nesta pesquisa foi doado pela empresa CNP Indústria e Comércio de Plásticos Técnicos Ltda. O material na forma de flakes de baixa granulometria (2 mm) é produzido através de processos de extrusão de embalagens PET pós-consumo.

A ativação do PET resultando em um material adsorvente foi realizada através da metodologia proposta por Parra et al. (2004) modificada, a qual se deu por duas etapas consecutivas: a primeira, visando ampliar a quantidade de microporos na superfície dos grãos de PET e a segunda, promovendo a sua ativação. Ao final deste processo foi obtido o PET ativado, adsorvente utilizado como leito fixo do filtro PET (Figura 7).

Para tanto, o grânulos de PET foram inicialmente submetidos a uma solução de ácido sulfúrico (10%) por 24 horas, etapa responsável pela oxidação de compostos orgânicos e também a ampliação da microporosidade da superfície do material, possibilitando assim uma maior área de aderência aos fármacos.

Após esta primeira etapa o PET foi então lavado em água destilada e posteriormente seco no decorrer de mais 24 horas à 45°C em estufa.

Em seguida, o PET seco e acondicionado em sacos especiais para autoclave foi finalmente submetido à alta pressão e temperatura por 5 horas em uma autoclave vertical modelo AV18 (Phoenix Indústria), de forma a concluir o processo de produção do PET

ativado. A etapa de ativação do PET por autoclavagem pode ser considerada uma adequação do processo de pirólise proposto por Parra *et al.* (2004).

Figura 7 - PET não ativada (a) e ativada (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

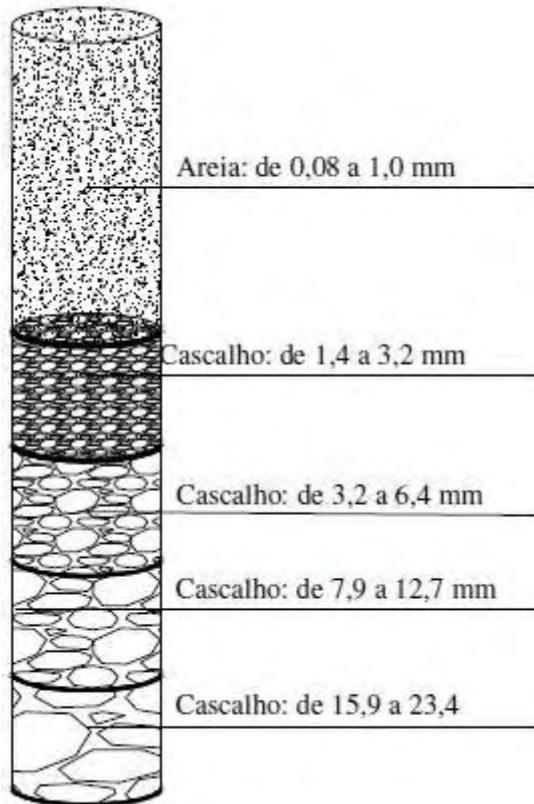
5.5 Montagem dos filtros

Foram utilizados para a pesquisa dois filtros lentos de areia, já empregados anteriormente por Rossi (2010) (Figura 10). Os dois filtros, denominados FL1 e FL2, foram construídos em PVC com as seguintes características geométricas: 100 mm de diâmetro e 2300 mm de altura, espessura do leito de areia de 700 mm e granulometria entre 0,08 a 1 mm e coeficiente de desuniformidade maior que 3. A base do filtro foi construída com 4 subcamadas de 750 mm cada e respectivas variações granulométricas, a partir da camada mais abaixo: 15,9 a 23,4 mm; 7,9 a 12,7 mm; 3,2 a 6,4 mm e 1,4 a 3,2 mm, representados na Figura 8 (ROSSI, 2010).

Em seguida, dando continuidade aos filtros lentos, foram montados dois filtros de pós-tratamento: (i) filtro com carvão ativado granular de origem vegetal (casca de coco), denominado Filtro CAG e (ii) filtro com PET ativado preparado sob a metodologia descrita anteriormente, denominado Filtro PET; ambos também construídos de tubos PVC. Os filtros CAG e PET foram constituídos acima de uma camada suporte de 5 cm de pedregulho ao fundo, seguido por 30 cm de camada de CAG e PET ativado, respectivamente para cada filtro.

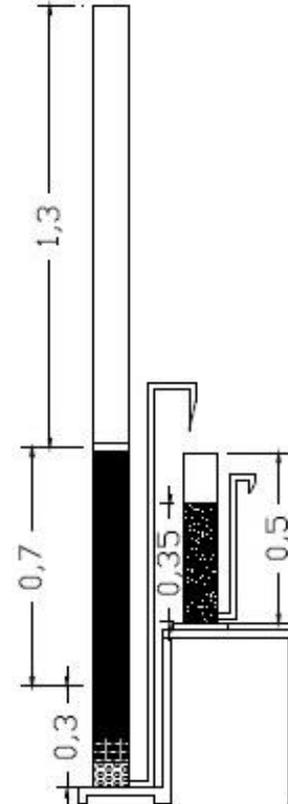
Na Figura 9 estão representadas as camadas de pedra (30 cm) e areia (70 cm) dos filtros lentos, além da camada de pedregulho (5 cm) e CAG ou PET ativado (30 cm) resultando os leitos dos filtros de pós-tratamento.

Figura 8 - Representação da granulometria do leito dos filtros de areia.



Fonte: Rossi (2010).

Figura 9 - Altura das camadas de pedra, areia, CAG ou PET ativado.



Fonte: Rossi (2010).

Figura 10 - Sistema de filtros utilizado na pesquisa.



Fonte: Rossi (2010).

5.6 Maturação dos filtros

A maturação, ou amadurecimento do biofilme nos filtros foi alcançada após dois meses de funcionamento do experimento, aplicando água bruta coletada no Córrego do Ipê livre de fármacos.

A água bruta contém abundante concentração de matéria orgânica, fitoplâncton e zooplâncton que, com o passar dos dias, se aderem nas paredes e superfícies dos grãos de areia, CAG e PET ativado, e entre os interstícios destes; formando biofilmes de grande atividade biológica.

Segundo Bott (1993), a acumulação do biofilme é um processo natural e consiste em células microbianas imobilizadas na superfície de um substrato, sendo sua composição típica constituída por água, microrganismos, substâncias poliméricas extracelulares (EPS), partículas retidas e substâncias dissolvidas e adsorvidas.

Após o crescimento do biofilme, este age concomitantemente a filtração e adsorção, garantindo também um processo de biodegradação ao tratamento de diferentes substratos orgânicos presentes na água incluindo também os fármacos.

O processo de maturação do biofilme nos filtros foi monitorado semanalmente através dos parâmetros: pH, temperatura, cor verdadeira e turbidez.

5.7 Aplicação dos fármacos

Após a maturação dos filtros os fármacos foram adicionados à água bruta, dando início ao ensaio de remoção dos mesmos pelos filtros CAG e PET propostos na pesquisa.

Todos os fármacos foram adicionados na mesma proporção: Diclofenaco ($25 \mu\text{g L}^{-1}$), Ibuprofeno ($25 \mu\text{g L}^{-1}$), Naproxeno ($25 \mu\text{g L}^{-1}$), Paracetamol ($25 \mu\text{g L}^{-1}$) e Piroxicam ($25 \mu\text{g L}^{-1}$) em valores semelhantes aos encontrados em águas superficiais naturais citados em outras pesquisas (BORGES, 2010, GHISELLE, 2006; DOUGHTON et al., 2001; ZWIENER; FRIMMEL, 2000). Os fármacos utilizados na pesquisa foram de grau comercial, tendo em consideração o seu elevado grau de pureza (80 a 90%) para todos os compostos estudados.

O ensaio desenvolveu-se ao longo de dez semanas, onde cerca de 50 litros de água fortificada com fármacos percorriam o sistema de tratamento dos filtros a cada sete dias.

A coleta de 1,3 litros de amostra do efluente tratado por cada filtro de pós-tratamento (CAG e PET) também deu-se com frequência semanal. Sendo do total amostrado, 1 litro utilizado especificamente para a determinação dos fármacos através da sua extração em fase sólida e posterior análise cromatográfica. E os demais 300 mL submetidos às análises dos parâmetros de qualidade da água: pH, temperatura, cor verdadeira e turbidez.

5.8 Determinação dos parâmetros de qualidade

Durante as etapas de maturação e ensaio com os fármacos nos filtros, foram determinados alguns parâmetros físicos (cor, temperatura e turbidez) e químico (pH) a fim de monitorar possíveis influências dos mesmos no decorrer dos ensaios. Os parâmetros escolhidos foram verificados em ambas as etapas da pesquisa semanalmente. Enquanto que as

análises para determinação dos fármacos e os ensaios para as isotermas de adsorção somente foram iniciadas após a aplicação dos fármacos ao sistema de tratamento.

Os parâmetros analisados, seus respectivos métodos e a frequência de execução ao longo da pesquisa, apresentam-se no Tabela 5 a seguir:

Tabela 5 - Relação dos métodos, equipamentos e frequência de determinação dos parâmetros.

Parâmetro	Método	Técnica/ Equipamento	Frequência
Cor Verdadeira	Centrifugação (3500 rpm durante 3 minutos) e espectrofotometria ($\lambda = 455 \text{ nm}$)	Centrífuga de bancada FEMTO e espectrofotômetro FEMTO	
pH	Potenciométrico	Potenciômetro ORION 410	Semanal
Temperatura	Termômetro de mercúrio (escala de 10 a 100°C)	Termômetro INCODERM	
Turbidez	Nefelométrico	Turbidímetro 2100P-HACH	

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.9 Determinação dos fármacos

Para a determinação quantitativa de compostos farmacológicos na 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 de alta eficiência (CLAE) ou a cromatografia gasosa (CG) (ERBA, 2011).

Assim, de acordo com a eficiência de tais métodos, para a presente pesquisa os métodos de determinação utilizados foram à extração em fase sólida (SPE) seguida pela cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

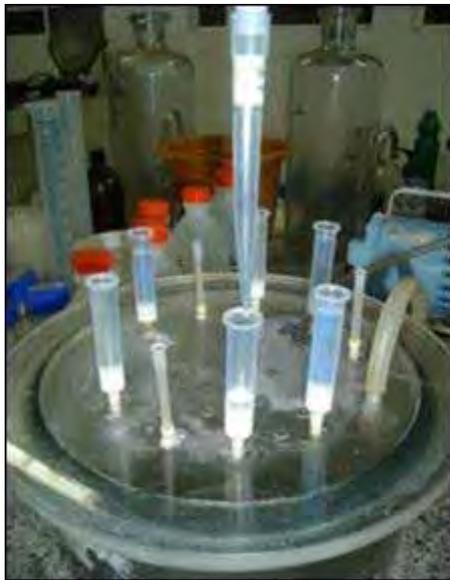
5.9.1 Extração em fase sólida (SPE)

As extrações em fase sólida dos fármacos monitorados nesta pesquisa foram realizadas segundo o método proposto por Nebot et al. (2007) adaptado em cartuchos do tipo C18.

Para tanto, realizou-se uma pré-ativação das colunas de fase reversa C18 a base de sílica (AccuBond II ODS-C18 de 500 mg) com 6,0 mL de metanol (MeOH) 100% (J. T. Baker grau HPLC), seguida posteriormente de 6,0 mL de água Milli-Q (pH próximo de 3,0). As amostras (1,0 L) foram eluidas nos cartuchos C18, utilizando um *minifold* (Figura 11) com velocidade de fluxo de 3,0 m L⁻¹/min e auxílio de bomba a vácuo. Posteriormente, as colunas foram ser mantidas em repouso a temperatura ambiente por 1 hora para secagem.

Após o período de secagem, o eluato contendo a concentração residual dos fármacos foi recolhido por meio de 8 mL de MeOH 100% seguido por 2,5 mL de acetona. O eluato obtido foi então evaporado a 55°C e posteriormente ressuspensionado em 500 µL de MeOH 100% para realização das análises cromatográficas.

Figura 11 - Processo de SPE utilizando cartuchos C18: (a) distribuição dos cartuchos C18 no *minifold* e (b) eluição das amostras nos cartuchos C18.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.9.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises para identificação e quantificação dos fármacos presentes nas amostras pesquisadas foram efetuadas com base no método cromatográfico proposto por Nebot et al. (2007) adaptado. De tal maneira que as determinações dos fármacos provenientes das amostras de efluentes dos filtros CAG e PET foram efetuadas por meio de um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu), equipado com detector "Photodiode Array" (SPD-M20A), duas bombas de alta pressão (LC-20AT e LC 20AD), utilizando uma coluna C18 (modelo Shim-pack) com 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 µm. As fases móveis serão constituídas de MeOH 100% (fase A) e água Mili-Q (fase B), ambas acrescidas de 0,1 % de ácido trifluoracético (TFA). O volume de injeção das amostras foi de 25,0 µL, sendo a identificação de cada fármaco efetuada de acordo com os seus respectivos tempos de retenção e também através de cada perfil espectrofotométrico, nos comprimentos de onda específicos de detecção para cada composto. Os resultados dos cromatogramas foram obtidos serão elaborados através do software LCsolution.

Uma visão geral do equipamento utilizado pode ser conferida na Figura 12 apresentada a seguir.

Figura 12 - Cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) utilizado para a determinação dos fármacos na pesquisa.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.9.3 Remoção dos Fármacos

Para a avaliação de remoção dos fármacos testados foi estabelecida por meio da equação a seguir (Equação 1):

$$R = \frac{G-F}{G} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

R = remoção dada em porcentagem (%);

G = valores quantificados na amostra afluyente do filtro;

F = valores quantificados na amostra efluente do filtro.

5.9.4 Validação do Método

Com o objetivo de validar o método de determinação dos fármacos utilizado nesta pesquisa, foi elaborada uma planilha de validação proposta por Ribeiro et al. (2008). E para a determinação dos parâmetros de sensibilidade (LD e LQ), precisão e exatidão; foram construídas curvas analíticas com as concentrações 0,03; 0,15; 0,50; 0,75; 1,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

A recuperação dos fármacos foi efetuada através de 3 alíquotas (5,00; 25,00; 50,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$) em quintuplicatas, resultante das curvas analíticas das amostras de fármacos.

5.10 Estatística

Os resultados obtidos durante o estudo foram armazenados em planilhas eletrônicas do Excel (*Microsoft Office 2010*) e submetidos a análises de estatística descritiva e testes t (de Student) através do Software Estatístico *BioEstat 5.3* (disponível em <www.mamiraua.org.br/downloads>), de modo a avaliar o desempenho dos filtros CAG e PET (Apêndice B).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

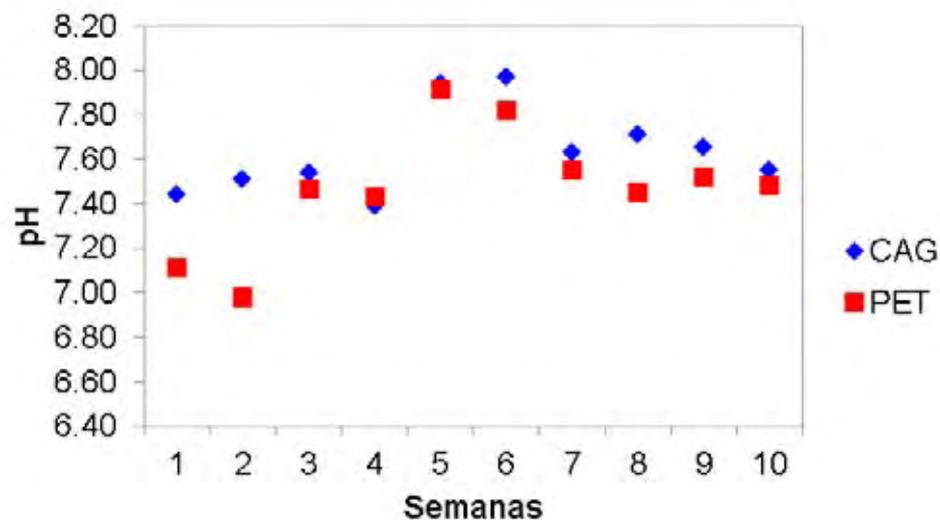
6.1 Determinação dos parâmetros de qualidade

▪ pH

Durante todo o período de ensaio com os fármacos foram monitorados os valores de pH das amostras coletadas semanalmente do efluente dos filtros CAG e PET. Desta maneira, de um modo geral, ambos os tratamentos mantiveram-se próximos da neutralidade com a média de pH 7 (Figura 13), não sendo constatadas diferenças significativas ($p < 0,05$) para os valores registrados entre os filtros monitorados.

Nestas condições a adsorção dos fármacos torna-se adequada, uma vez que a neutralidade do meio favorece a colonização do filtro por microrganismos formadores de biofilme. Alterações no pH podem causar aumento ou diminuição da repulsão eletrostática entre os contaminantes e o meio filtrante, bem como afetar as propriedades superficiais dos microrganismos e das superfícies sólidas, interferindo no processo de adsorção das moléculas, e de adesão dos microrganismos às superfícies dos substratos (LIBÂNIO, 2005).

Figura 13 - Valores de pH detectados semanalmente nos filtros CAG e PET.



Fonte: Elaborado pelo autor.

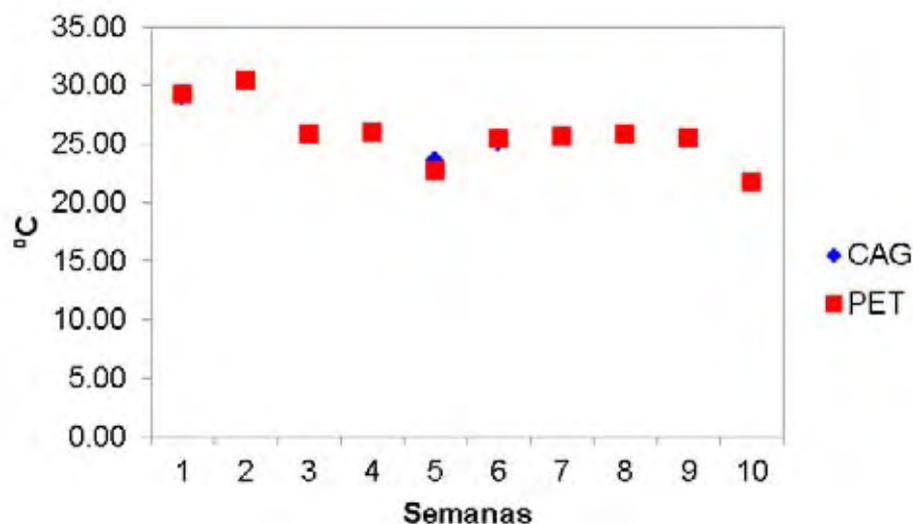
▪ Temperatura

A temperatura da água é diretamente proporcional à velocidade das reações químicas, à solubilidade das substâncias e ao metabolismo dos organismos presentes no ambiente aquático; apesar disso, o padrão de potabilidade da água brasileiro não estabelece temperatura máxima para água de consumo (LIBÂNIO, 2005).

Ao longo do período de ensaio para o tratamento da água com os fármacos, a temperaturas das amostras sofreram pequenas alterações, todavia mantendo uma média de 25°C para ambos os filtros (Figura 14). Com isto, não foram constatadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as temperaturas verificadas nos filtros.

A temperatura assim como o pH, interfere nas forças intermoleculares da adsorção das moléculas, e na adesão dos microrganismos ao carvão. Durante o estudo, a temperatura dos tratamentos pode ter contribuído no desenvolvimento do biofilme, proporcionando condições favoráveis no crescimento de organismos capazes de metabolizar tanto os constituintes orgânicos quanto os fármacos testados durante o estudo. Visto que o processo de biodegradação está diretamente condicionado a temperatura de exposição dos microrganismos e que a temperatura do ensaio permaneceu dentro do intervalo entre 21 e 30°C, pode ser considerada ideal para favorecimento da degradação microbiana segundo alguns autores (PARK et al., 2001; WANG et al., 2007).

Figura 14 - Valores de temperatura detectados semanalmente nos filtros CAG e PET.



Fonte: Elaborado pelo autor.

▪ **Cor Verdadeira e Turbidez**

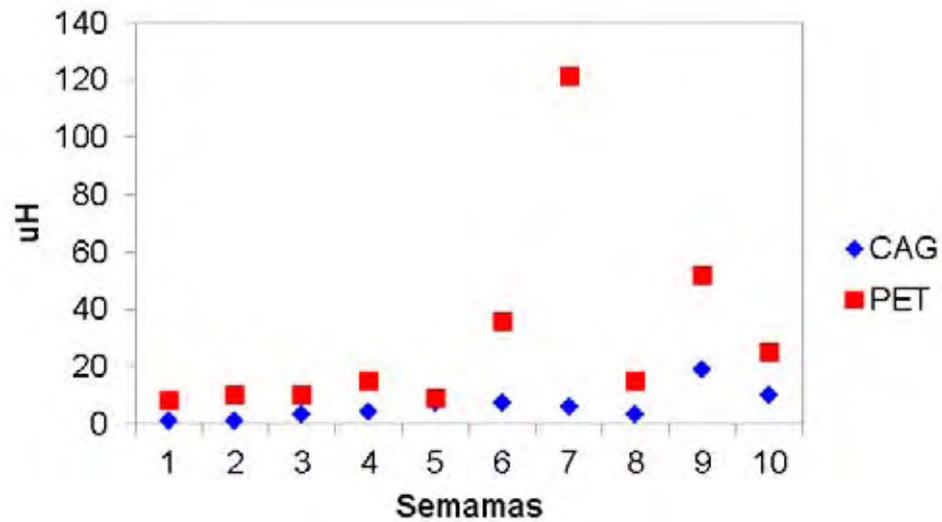
A cor verdadeira constitui-se como um importante indicador da concentração de matéria orgânica presente nas águas naturais, embora não haja menção a esse parâmetro para água tratada no atual padrão de potabilidade brasileiro (LIBÂNIO, 2005).

A presença de matéria orgânica, além de fomentar a formação de subprodutos, pode conferir odor e sabor às águas, interferir na remoção de ferro e manganês e propiciar condições para o recrudescimento de microrganismos na rede de distribuição. Já há alguns anos, pesquisadores têm investigado os fatores intervenientes no crescimento dos biofilmes nas redes de distribuição, concluindo que este ocorre quando a matéria orgânica e os sedimentos acumulam-se nas redes e a temperatura da água eleva-se. Atribui-se ainda à parcela não húmica da matéria orgânica o papel de mais relevante no desenvolvimento desses biofilmes (LIBÂNIO, 2005).

No decorrer do ensaio com os fármacos, foram constatadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os valores de cor verdadeira monitorados nos filtros CAG e PET. Obtendo uma média de cor verdadeira de 6,1 uH para o filtro CAG, enquanto de 30,1 uH para o filtro PET (Figura 15).

Esta diferença poderia ser justificada por uma manutenção realizada durante o experimento na bomba e caixa d'água localizadas na Lagoa do Ipê e responsáveis pelo recolhimento da água bruta utilizada no experimento. A manutenção ocorrida na quinta semana de ensaio resultou na ressuspensão de parte do sedimento depositado ao fundo do lago e da caixa d'água, fato que elevou subitamente os valores de cor verdadeira e turbidez da água nas semanas seguintes. Esta situação também coincidiu com o período de diminuição da taxa de remoção dos fármacos por perda de carga nos filtros explicado no item 8.2.2 desta pesquisa.

Figura 15 - Valores de cor verdadeira detectados semanalmente nos filtros CAG e PET.

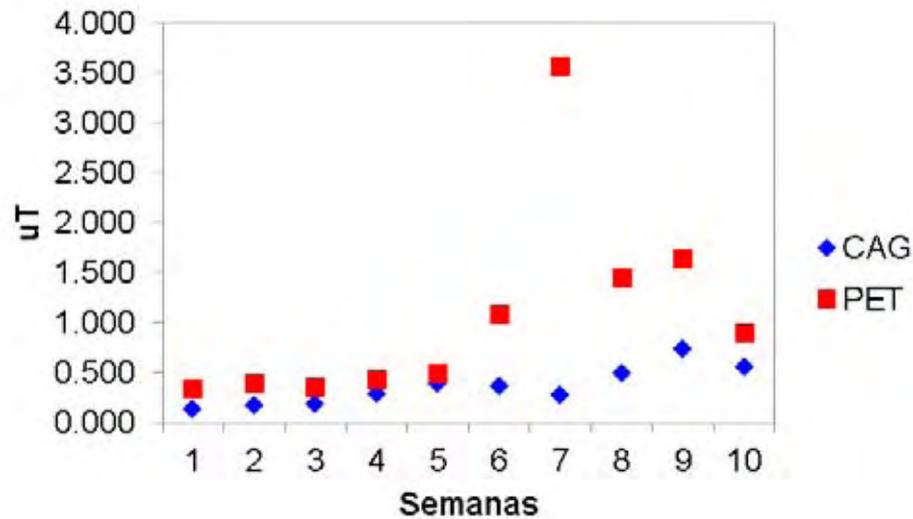


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para fins de potabilidade, a turbidez da água filtrada vem progressivamente consolidando-se como um dos principais parâmetros na avaliação do desempenho das estações de tratamento, assertiva corroborada pelo padrão de potabilidade nacional que, consoante aos padrões internacionais, estabelece para as águas de consumo humano um limite máximo permissível de 2,0 uT para água pós-filtração lenta.

No monitoramento realizado nas amostras obtidas nos filtros CAG e PET, ambos mostraram desempenho dentro do padrão de potabilidade com uma média de 0,36 uT para o filtro CAG e 1,06 para o filtro PET ao longo das 10 semanas de experimento. Apesar da diferença observada entre as médias obtidas, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os tratamentos atingidos pelos dois filtros (Figura 16).

Figura 16 - Valores de turbidez detectados semanalmente nos filtros CAG e PET.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observando os valores de cor verdadeira e turbidez obtidos e principalmente o aumento progressivo dos valores verificados entre a quinta e sétima semana, é possível perceber a correlação existente entre o crescimento dos parâmetros monitorados e o episódio ocorrido ainda na quinta semana de ensaio na bomba e caixa d'água da Lagoa do Ipê. A manutenção provavelmente foi o fator responsável pelo aumento dos valores durante o período consecutivo, onde a cor verdadeira e turbidez sofreram picos máximos de variações (Apêndice A). O evento ainda promoveu perda de carga e consequente colmatção do filtro PET que necessitou de retrolavagem ao final sétima semana para continuar seu tratamento.

6.2 Determinação dos Fármacos

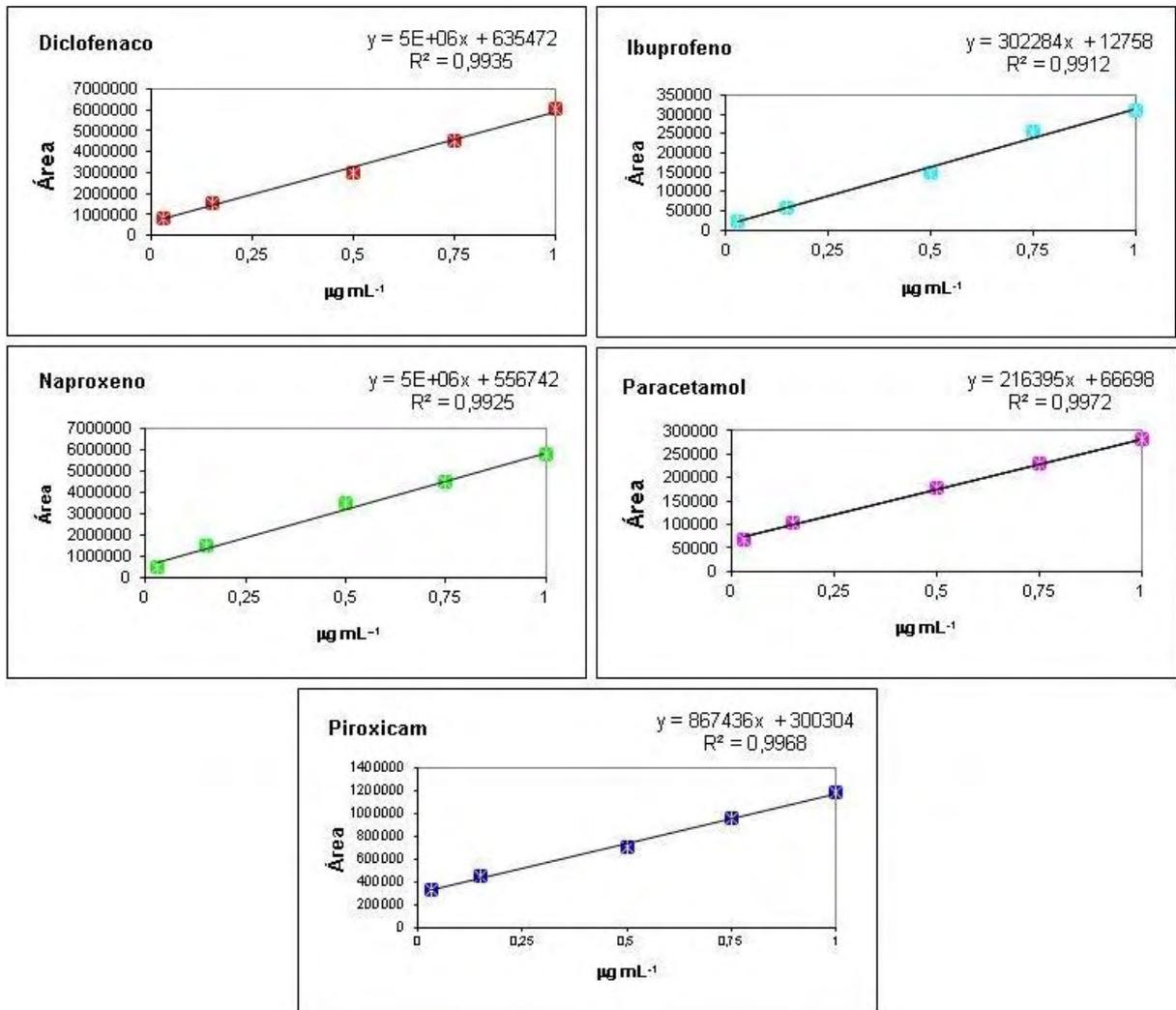
6.2.1 Validação do Método

Para garantir a validade do método de determinação dos fármacos utilizado nesta pesquisa foram elaboradas suas referentes curvas analíticas por meio do método do padrão interno e obtendo concomitantemente os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) ($\mu\text{g mL}^{-1}$) compondo a planilha de validação do método (Apêndice B)

proposta por Ribeiro et al. (2008). O LD é definido como a menor quantidade do anárito presente em uma amostra que pode ser detectada sob as condições experimentais estabelecidas. Enquanto o LQ é a menor quantidade do anárito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003).

A linearidade do método foi avaliada a partir de regressões lineares das curvas analíticas apresentadas abaixo na Figura 17.

Figura 17 - Curvas analíticas dos fármacos (0,03; 0,15; 0,50; 0,75; 1,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$).



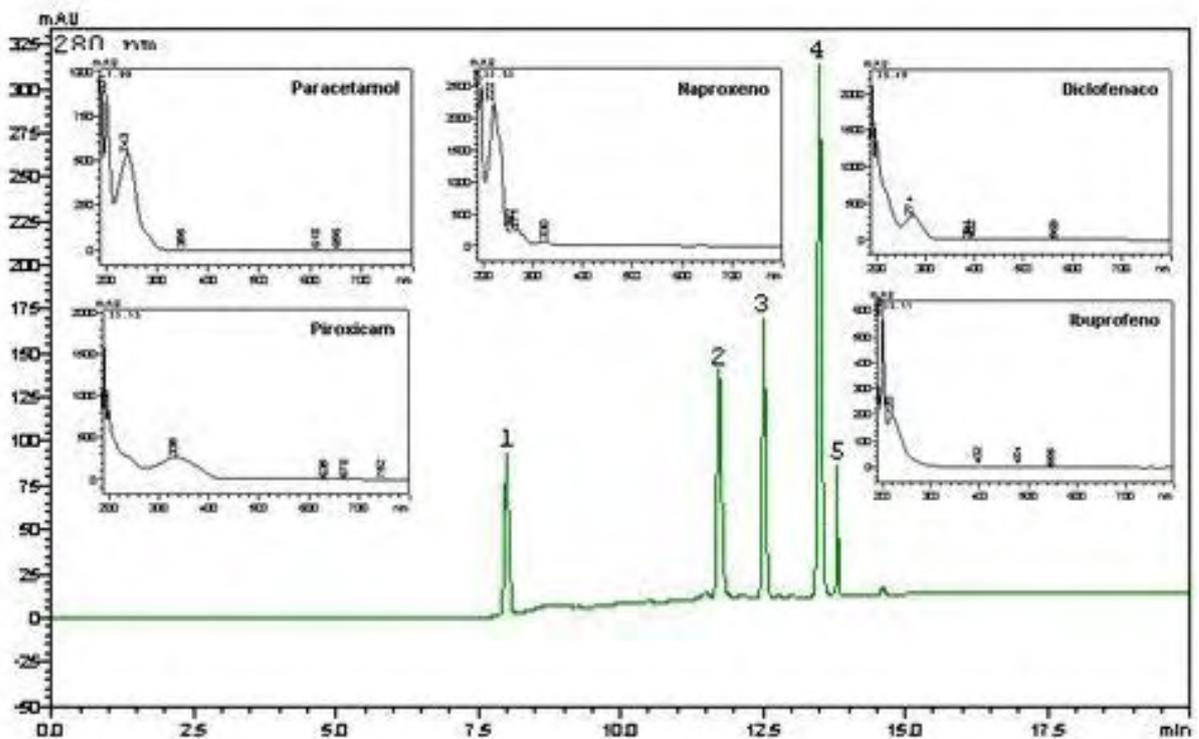
Fonte: Elaboração pelo autor.

O coeficiente de determinação (R^2) das curvas analíticas foram superiores a 0,99. O coeficiente de determinação é um parâmetro que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos

experimentais. A ANVISA recomenda um coeficiente de determinação maior ou igual a 0,99 e todos os valores de correlação linear obtidos estão acima deste valor, sendo as curvas, considerada linear.

A seguir também apresentam-se os perfis espectrofotométricos e cromatográficos (Figura 18) referentes aos padrões utilizados como base para reconhecimento dos fármacos estudados nas amostras recolhidas nos efluentes dos filtros CAG e PET.

Figura 18 - Perfil espectrofotométrico e cromatográfico dos padrões dos fármacos.



Legenda: (1) Paracetamol, (2) Piroxicam, (3) Naproxeno, (4) Diclofenaco e (5) Ibuprofeno.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da validação do método demonstram a sua aplicabilidade do método cromatográfico proposto para as análises de determinação por quantificação dos fármacos diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol e piroxicam.

6.2.2 Remoção dos fármacos

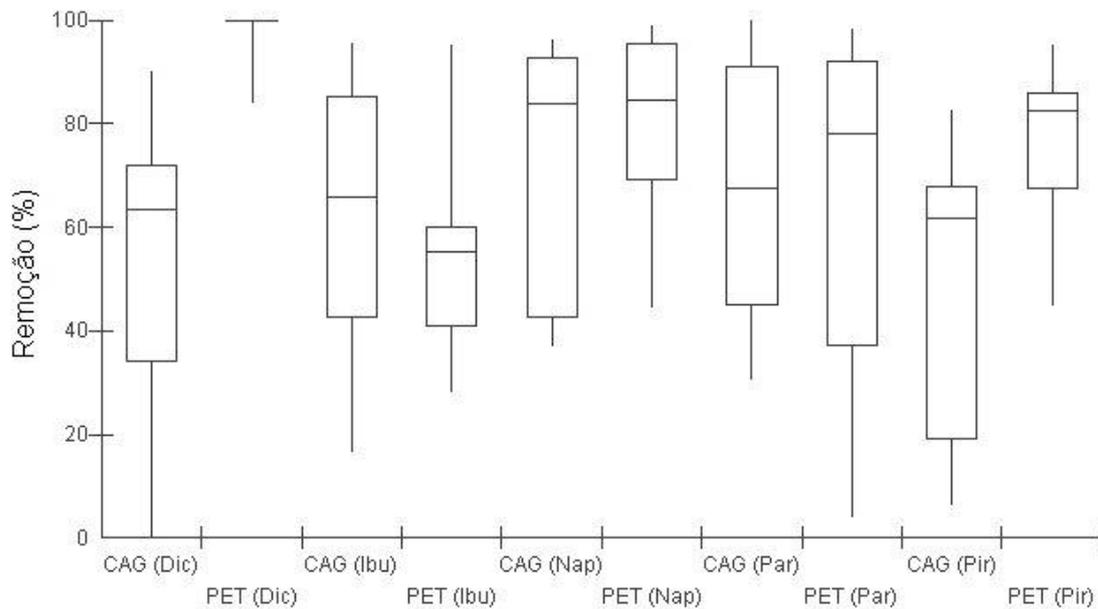
Sabe-se que uma significativa porção dos fármacos descartados em esgoto é composta por analgésicos e anti-inflamatórios classificados como AINEs, os quais são utilizados para aliviar sintomas de dor e combater processos inflamatórios, respectivamente (ZIYLAN ; INCE, 2011). Por estes motivos essa classe de fármacos encontra-se atualmente entre as mais consumidas no mundo, sendo, em alguns países, a mais consumida sem receita médica.

Estima-se que mais de 30 milhões de pessoas consumam AINE diariamente onde, apenas nos EUA, são vendidos mais de 30 bilhões de comprimidos anualmente (LUZ et al., 2006) No Brasil, apesar de geralmente não serem publicados dados referentes ao consumo e venda de fármacos por classe terapêutica, observa-se que os AINEs são amplamente usados pela população, visto que, ou, são livres de prescrição médica, como o ibuprofeno, naproxeno e paracetamol ou, apesar da legislação exigir apresentação de receituário médico para compra, são facilmente adquiridos em qualquer farmácia sem tal premissa, como, por exemplo, o diclofenaco e o piroxicam (ANVISA, 2003).

Fundamentada na importância de tais medicamentos a saúde humana e principalmente no excessivo aporte destes ao meio ambiente proporcionando um grave risco a biota, foram testadas as remoções do diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol e piroxicam em ambos os filtros CAG e PET.

Os resultados confirmam a remoção dos cinco fármacos em ambos os filtros testados durante todo o período avaliado. Sendo as maiores médias de remoção obtidas no pós-tratamento com filtro PET para os fármacos diclofenaco (98,28%), naproxeno (78,72%) e piroxicam (77,08%); enquanto que com o filtro CAG para o paracetamol (67,22%) e ibuprofeno (61,69%) (Figura 19).

Figura 19- Boxplot do percentual de remoção dos fármacos obtido nos filtros CAG e PET.



Legenda: Par, Paracetamol; Pir, Piroxicam; Nap, Naproxeno; Dic, Diclofenaco e Ibu, Ibuprofeno.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A literatura tem demonstrado que a vida útil do CAG em ETA, dependendo das características da água bruta e do adsorvato, está em torno de 6 a 12 meses (DUSSERT; VAN STONE, 1994 citado por SIMPSON, 2008). A redução da vida útil do carvão no leito filtrante pode ser observada pela perda significativa na eficiência de adsorção e pelo transpasse de concentrações consideráveis das moléculas adsorvidas para a água (HO, 2004; WANG et al., 2007). No presente estudo não foi observado saturação dos sítios de ligação do carvão durante as 10 semanas de ensaio, entretanto a partir da quinta semana o filtro PET começou a apresentar sinais de perda de carga e colmatção do meio filtrante, concluindo na sétima semana quando foi realizada retrolavagem para a reabilitação do filtro.

A situação ocorrida pode ser explicada pelo elevado crescimento microbiano sobre a área superficial do PET ativado, o qual promoveu a formação de uma densa camada de biofilme entre os grânulos de PET ativado, reduzindo desta forma a passagem da água no espaço intersticial no leito filtrante. Segundo Simpson (2008), com a intensa atividade microbiana, o biofilme cresce em espessura até determinado ponto crítico, aumentando a

pressão de queda no filtro, resultando em picos de contaminantes, e elevação da turbidez da água.

No entanto, a mesma situação também pode ser explicada pela manutenção realizada durante quarta semana de experimento na bomba e caixa d'água responsáveis pelo recolhimento da água bruta da Lagoa do Ipê utilizada nos ensaios. A manutenção ocasionou a ressuspensão de parte do sedimento depositado no fundo da lagoa e da caixa d'água, aumentando significativamente os valores dos parâmetros cor verdadeira e turbidez da água durante as semanas posteriores. Fato que coincide com o período de decréscimo da taxa de remoção dos fármacos por perda de carga no filtro PET. O maior aporte de matéria orgânica disponibilizado ao meio pelas novas condições apresentadas na água bruta a partir da quarta semana possivelmente otimizou uma intensa atividade microbiana e o desenvolvimento do biofilme até o ponto crítico de colmatação do filtro PET.

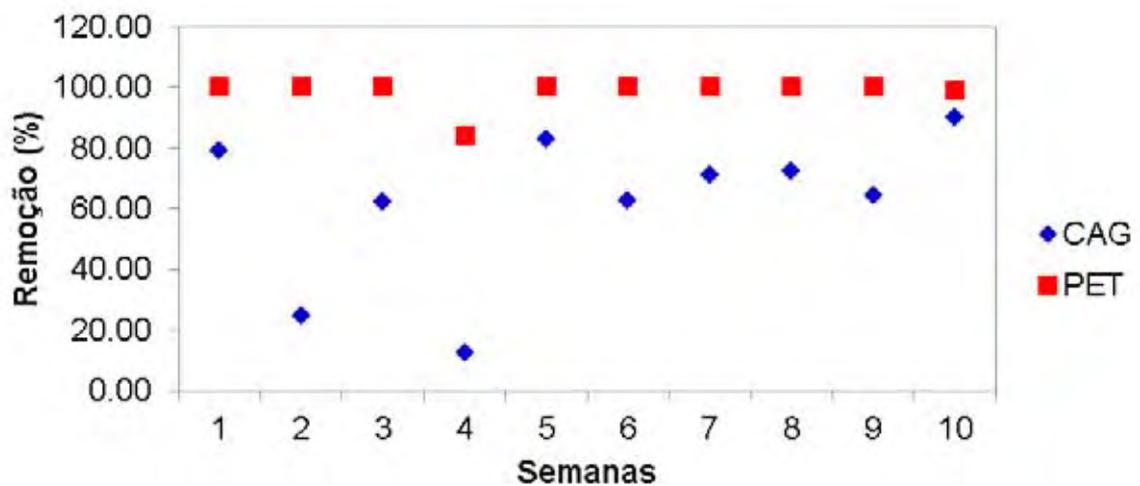
Para restaurar a taxa de filtração no filtro PET foi realizada sua retrolavagem durante a sétima semana do ensaio. Esta ação promoveu o desprendimento das bactérias e exigiu um período de readaptação destas nos filtros. Assim, a eficiência de remoção no filtro PET evoluiu devido ao aumento da adsorção favorecida após a lavagem para liberação dos sítios de ligação do PET ativado.

A seguir encontram-se os gráficos (Figuras 26 a 30) referentes aos percentuais de remoção dos fármacos ao longo das 10 semanas de experimento. A estatística descritiva dos valores de remoção semanal dos filtros encontra-se apresentada no Apêndice C.

▪ Diclofenaco

A maior diferença entre as médias de remoção ocorreram para o diclofenaco que alcançou também a maior remoção entre os fármacos durante o tratamento com o filtro PET obtendo 98,28% de remoção. O filtro CAG obteve a remoção de 62,18% do fármaco durante o mesmo período de ensaio. O percentual de remoção semanal do diclofenaco pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Percentual de remoção semanal do diclofenaco nos filtros CAG e PET.



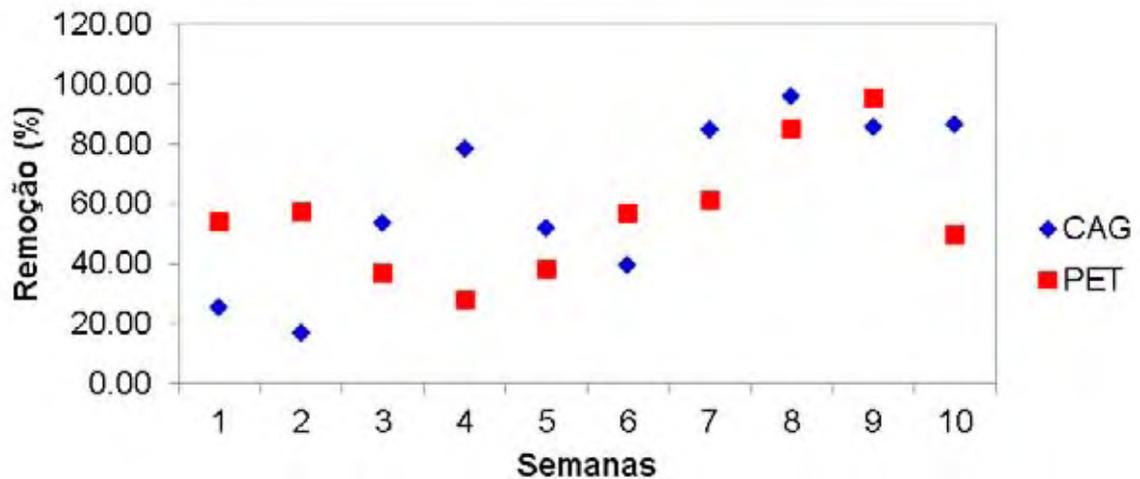
Fonte: Elaborado pelo autor.

É importante ressaltar os numerosos problemas já causados pelo diclofenaco no meio ambiente, fato que o torna atualmente um dos fármacos mais citados em diversas pesquisas científicas (FERRARI et al., 2003; SCHWAIGER et al., 2004; OAKS et al., 2004; SHULTZ et al., 2004; GREEN et al., 2004; HOEGER et al., 2005 ; HONG et al., 2007) devido a seu agressivo impacto nos diferentes níveis tróficos. Esta questão confrontada ao resultado obtido pelo PET ativado durante o ensaio experimental desta pesquisa otimiza ainda mais seu possível uso no tratamento de fármacos, principalmente para o diclofenaco.

▪ Ibuprofeno

O fármaco ibuprofeno manteve uma média de remoção equilibrada entre os filtros CAG e PET, embora apresentado melhor desempenho no filtro CAG com a remoção de 61,69%, enquanto 56,16% no filtro PET. O percentual de remoção semanal do ibuprofeno pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 - Percentual de remoção semanal do ibuprofeno nos filtros CAG e PET.



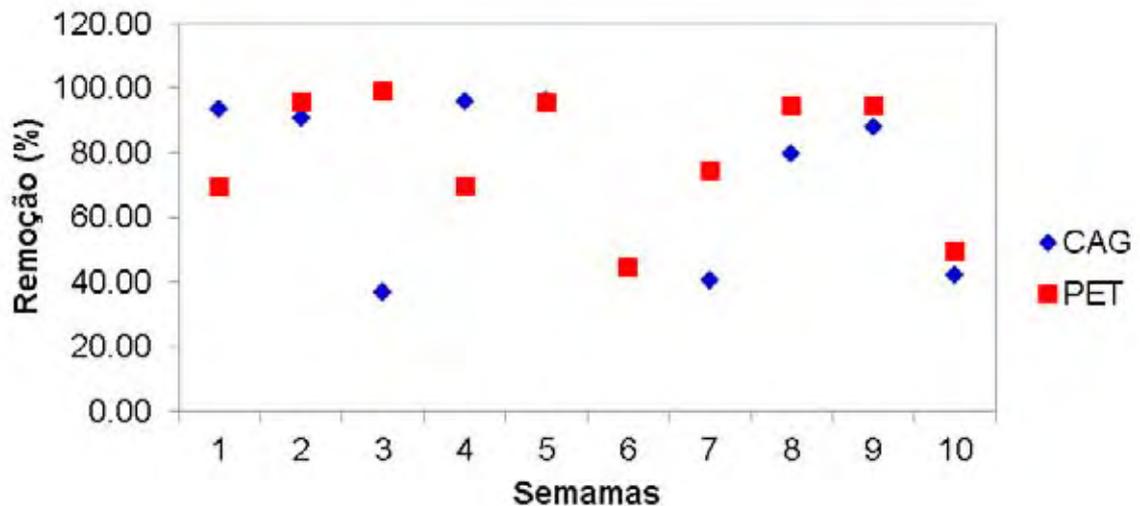
Fonte: Elaborado pelo autor.

O ibuprofeno também vem causando sérias alterações principalmente na estrutura e tamanho de comunidades de espécies aquáticas (BUSER et al., 1999; RICHARDS et al., 2004 ;HECKMANN et al., 2007), desta maneira a remoção do fármaco por ambos os filtros pode ser considerada favorável ao tratamento da água e ao meio ambiente.

▪ Naproxeno

Ambas as médias de remoção do naproxeno mantiveram-se acima de 70% para os tratamentos testados, sendo superior no filtro PET com 78,72% de remoção e 70,75% de remoção no filtro CAG. O percentual de remoção semanal do naproxeno pode ser observado na Figura 22.

Figura 22 - Percentual de remoção semanal do naproxeno nos filtros CAG e PET.



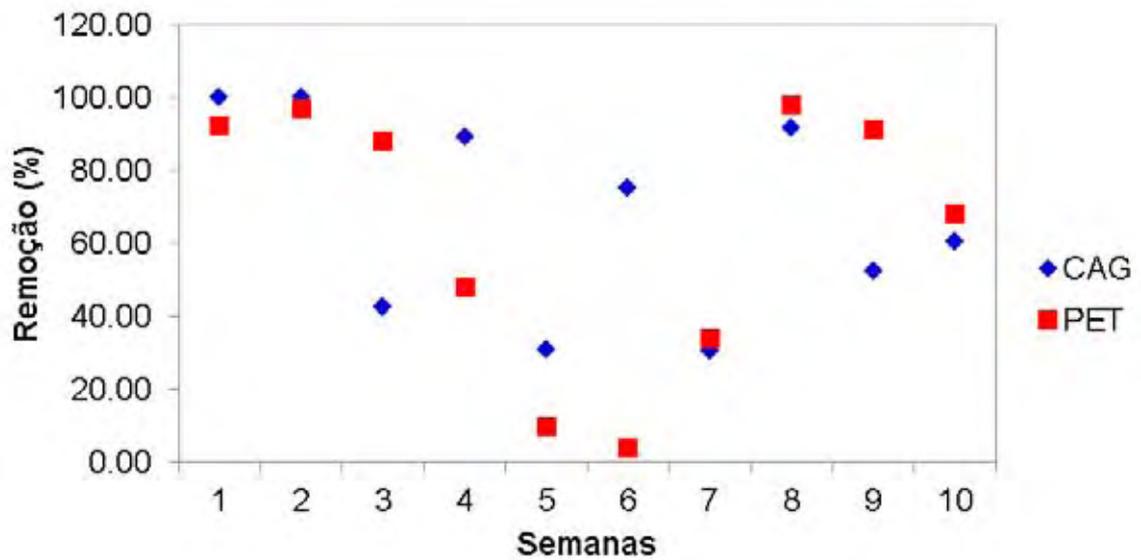
Fonte: Elaborado pelo autor.

O impacto ambiental do naproxeno na água vem prejudicando diferentes espécies do meio aquático causando, sobretudo, o aumento no índice de mortalidade e a consequente queda das populações de espécies afetadas por tais resíduos, como demonstra o trabalho de alguns pesquisadores (ISIDORI et al., 2005). Assim, tendo em consideração a questão ambiental envolvida, novamente o PET ativado mostrou-se uma opção adequada na remoção do naproxeno.

▪ Paracetamol

O paracetamol obteve médias de remoção semelhantes para ambos os filtros propostos, embora com uma ligeira vantagem para o filtro CAG onde o fármaco atingiu a média de remoção de 67,22% em contrapartida aos 63% removidos no filtro PET. O percentual de remoção semanal do paracetamol pode ser observado na Figura 23.

Figura 23 - Percentual de remoção semanal do paracetamol nos filtros CAG e PET.

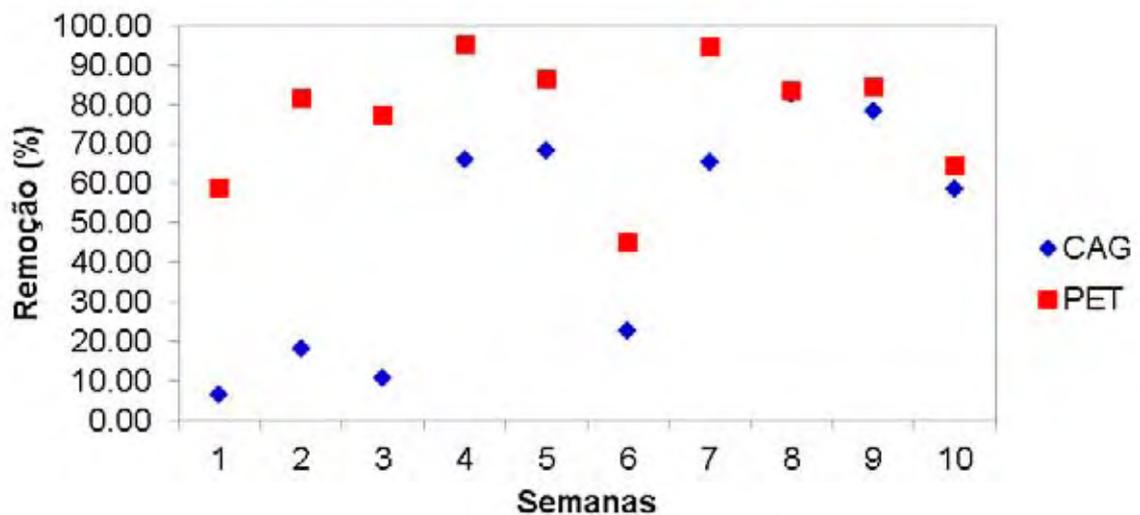


Fonte: Elaborado pelo autor.

▪ Piroxicam

Em relação ao piroxicam, a remoção mostrou-se superior no pós-tratamento promovido pelo filtro PET, onde alcançou a média de remoção de 77,08%, valor acima dos 47,66% removidos através do filtro CAG. O percentual de remoção semanal do piroxicam pode ser observado na Figura 24.

Figura 24 - Percentual de remoção semanal do piroxicam nos filtros CAG e PET.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando estatisticamente os dados obtidos pelo ensaio com os fármacos, foram confirmadas diferenças significativas ($p < 0,05$) para os fármacos diclofenaco e piroxicam que demonstraram remoção superior através do pós-tratamento obtido com o filtro PET proposto.

Apesar dos valores distintos apresentados pelos demais fármacos (ibuprofeno, naproxeno e paracetamol) testados, não houve diferença significativa entre as médias de remoção alcançadas pelos mesmos.

A análise estatística descritiva completa sobre a remoção dos fármacos durante o experimento apresenta-se no Apêndice C.

Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho foram verificados na pesquisa realizada por Cabrita (2009), onde a autora buscando obter carvões ativados eficientes na remoção de fármacos comparou o uso de dois carvões de uso comercial a um carvão obtido

por resíduos de PET pós-consumo ativados por carbonização parcial. A autora concluiu haver remoção do fármaco em todos os carvões testados, embora por volta de 50% para o carvão de PET e acima de 95% para os carvões comerciais. Para os filtros testados no presente trabalho, novamente houve maior remoção do paracetamol pelo CAG (66,8%) em comparação ao PET ativado (62,8), embora com diferença estatística não significativa ($p < 0,05$).

Em outra pesquisa visando testar o potencial de adsorção do PET para fármacos, Mestre (2009) utilizando a mesma metodologia para ativação de resíduos de PET proposto por Parra (2004) conseguiu resultados diferentes em relação à remoção do ibuprofeno, mostrando-se superior no PET ativado em relação aos carvões de uso comercial, atingindo uma elevada média de remoção em 99,5%. Na remoção do ibuprofeno pelos filtros CAG e PET, os resultados diferiram do obtido por Mestre (2009), sendo que a remoção maior ficou por conta do CAG (61,2%) e em seguida pelo PET ativado (55,8%), mesmo que estes valores não confirmam diferença significativa ($p < 0,05$) dos dados.

Uma pesquisa sobre a remoção dos mesmos fármacos realizada por Borges (2010) apresentou excelentes resultados para o tratamento por carvão ativado com e sem atividade biológica. Sendo removido ao final do experimento 90% de diclofenaco, 81% de ibuprofeno e 91% de naproxeno por carvão ativado biologicamente; e 77% de diclofenaco, 88% de ibuprofeno e 94% de naproxeno por carvão sem atividade biológica. Estes valores em comparação com a presente pesquisa corroboram com a remoção superior do diclofenaco (98,2%) obtida pelo PET ativado e inferior para o naproxeno (78,2%) e ibuprofeno (61,2%).

Erba (2011) em sua pesquisa também propôs um sistema de tratamento composto por filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular ativado biologicamente para a remoção dos mesmos fármacos. Os resultados obtidos pela autora foram favoráveis ao sistema, alcançando a remoção do diclofenaco (97,43%), ibuprofeno (85,03%), naproxeno (94,11%) e paracetamol (84,07%). Relacionando os resultados apresentados por Erba (2011) com os obtidos durante esta pesquisa ainda pode ser observada uma ligeira vantagem do tratamento por PET ativado em relação ao diclofenaco (98,2%).

7 CONCLUSÕES

- O filtro PET apresentou capacidade de remoção superior aos fármacos diclofenaco e naproxeno em relação ao desempenho do filtro CAG. Esta conclusão provavelmente ocorreu em decorrência do elevado número de carbonos e hidrogênios livres presentes na composição do PET. Para os fármacos ibuprofeno, paracetamol e piroxicam; a eficiência de remoção mostrou-se equivalente em ambos os filtros CAG e PET.
- Considerando os parâmetros de qualidade da água monitorados (pH, temperatura, cor verdadeira e turbidez) não foram expressas diferenças significativas entre os pós-tratamentos propostos. Uma vez que ambos os filtros, CAG e PET, mantiveram-se dentro do padrão brasileiro de potabilidade segundo os parâmetros citados.
- O PET ativado apresentou grande potencial no que concerne a reutilização de embalagens pós-consumo no tratamento de água. A opção de sua utilização como meio adsorvente de fármacos residuais no tratamento de água possibilitaria não apenas um lucro econômico, mas também ambiental.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Pesquisas acerca do comportamento químico analítico do adsorvente PET ativado.
- Pesquisas sobre o polimento da água através da utilização dos filtros CAG e PET em linha.
- Pesquisa sobre a caracterização dos biofilmes formados nos filtros CAG e PET.
- Pesquisas a respeito da aplicabilidade do PET ativado na remoção de outros micropoluentes emergentes, como disruptores endócrinos, antibióticos, produtos de higiene pessoal, pesticidas e outros.

REFERÊNCIAS

ADAMS, C.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 128, p. 253-260, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução n° 899**, de 23 de maio de 2003. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>> Acesso: 15 dez. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução n° 138, de 29 de maio de 2003. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 02 jun. 2003.

AGUILA, N. K. S.; del ; DI BERNARDO, L. Organismos responsáveis pelo amadurecimento do filtro lento de areia precedida da pré-oxidação com ozônio ou peróxido de hidrogênio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AMBIENTAL, 22, 2003, Joinville. **Anais...** Joinville: Associação Brasileira de Engenharia Ambiental e Sanitária - ABES, 2003.

AKMIL-BASAR, C.; ONAL, Y.; KILICER, T. E ;EREN, D. Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 127, n. 1/3, p. 73-80, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **D3860-98** - Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. Philadelphia: ASTM, 2008.

AMÉRICO, J. H. P. **Ocorrência de compostos farmacológicos no Córrego da Onça, município de Três Lagoas - MS**. 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

ANDREOZZI, R. et al. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, New York, v. 37, p. 993-1004, 2003.

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.

AREND, L. G.; RODRIGUEZ, A. L.; LOPEZ, D. A. R., MAHLMAN, F. O.; NIEDERSBERG, C. Estudo da dissolução de plástico proveniente de resíduos sólidos urbano para obtenção de material adsorvente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2008, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, [S.n.], 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET (ABIPET). **8º Censo de Reciclagem PET no Brasil (2012)**. Disponível em <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3#>>. Acesso em: 10 dez. 2012.

BASSO, E. R.; CARVALHO, S. L. Avaliação da qualidade da água em duas represas e uma lagoa no município de Ilha Solteira (SP). **Holos Environment**, Rio Claro, v. 7, n. 1, p. 16, 2007.

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

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BORGES, R. M. **Avaliação da remoção de compostos farmacológicos em filtros de carvão granular biologicamente ativado em escala de laboratório**. 2010. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

BOTT, T. R. Aspects of biofilm formation and destruction. **Corrosion Reviews**, Tel Aviv, v. 11, p. 1-24, 1993.

BOUND, J. P. ; VOULVOULIS, N. **Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom**. London: Centre for Environmental Policy, Imperial College London, 2005.

BRADY, R. D. Activated carbon processes. In: AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; AMERICAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS – ASCE. **Water treatment plant design**. New York: McGraw-Hill, p. 377-416, 1997.

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 da água ao longo da profundidade do leito: uma avaliação em instalação piloto. **Revista Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 4, p. 307-317, 2005.

BUCHBERGER, W. Novel analytical procedures for screening of drug residues in water, waste water, sediment and sludge. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 593, p. 129-139, 2007.

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.

CAHILL J. D.; FURLONG E. T.; BURKHARDT M. R.; KOLPIN D.; ANDERSON L.G. Determination of Pharmaceutical Compounds in Surface- and Ground-Water Samples by Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray

Ionization Mass Spectrometry. **Journal Chromatography**, Amsterdam, v. 1041, p. 171-180, 2004.

CALAMARI, D. et al. Strategic survey of therapeutic drugs in the Rivers Po and Lambro in northern Italy. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 37, n. 7, p. 1241-1248, 2003.

CARBALLA, M. et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, New York, v. 38, n. 12, p. 2918-2926, 2004.

CASTIGLIONI S.; BAGNATI R.; CALAMARI D.; FANELLI R.; ZUCCATO E. A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and highpressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters. **Journal Chromatography**, Amsterdam, v. 1092, p. 206-215, 2005.

COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM (CEMPRE). **Índice de reciclagem (2010)**. Disponível em <http://www.cempre.org.br/ft_pet.php>. Acesso em: 10 dez. 2012.

CHAPMAN, P. M. Emergin substances: emerging problems? **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 25, n. 6, p. 1445-1447, 2006.

CHRISTENSEN, F. M. Pharmaceuticals in the environment – a human risk? **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, New York, v. 28, n. 3, p. 212-221, 1998.

COELHO, A. D. **Degradação dos anti-inflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por ozonização**. 2008. 214 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO BÁSICO – CETESB. **Relatório da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2004.

DANESHVAR, A.; ABOULFADL, K.; VIGLINO, L.; BROSÉUS, R.; SAUVÉ, S.; MADOUX-HUMERY, A.-S.; WEYHENMEYER, G. A.; PRÉVOST, M. Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. **Chemosphere**, Oxford, v. 88, p. 131-139, 2012.

DAUGHTON, C. G.; JONES-LEPP, T. **Pharmaceuticals and personal care products in the environment: scientific and regulatory issues**. Washington: American Chemical Society, 2001. 396 p.

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.

DOUGHTON, C. G; JONES-LEPP, T. L. (Ed.). **Pharmaceuticals in the environment: overarching issues and overview, in pharmaceuticals and personal care products in the**

environment: scientific and regulatory issues. Washington, DC: American Chemical Society, 2001. p. 2-38. (Symposium Series, 791).

EHRIG, R. J.; CURRY, M. J. **Plastics recycling:** products and processes. New York: Oxford University Press: 1992.

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: 22 ago. 2012.

ERBA, C. M. **Avaliação da remoção de compostos farmacológicos em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado.** 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

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

FERRO, S. Reciclagem inicia nova fase com aplicação em pré-forma. **Plástico Moderno**, São Paulo, v. 28, p. 8-16, 1999.

GAGNE, F.; BLAISE, C.; HELLOU, J. Endocrine disruption and health effects of caged mussels, *Elliptio complanata*, placed downstream from a primary-treated municipal effluent plume for one year. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, New York, v. 138, n. 1, p. 33-44, 2004.

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.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas:** ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, W.F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, n. 6, p. 695-700, 2007.

GIGER, W. Produits chimiques : facteurs de risque pour l'environnement et La sante, **EAWAG news**, Uberlandstrasse, v. 53, n. 1, p. 3-5, 2002.

GIL, E. de S.; MATHIAS, R. O. Classificação e riscos associados aos resíduos químico-farmacêuticos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v.2, p. 87-93, 2005.

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.

GONZÁLEZ S.; PETROVIC M.; BARCELÓ D. Advanced liquid chromatography mass spectrometry (LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 26, p. 116-124, 2007.

GREEN, R.E.; NEWTON, I.; SHULTZ, S.; CUNNINGHAM, A. A.; GILBERT, M.; PAIN, D.J.; PRAKASH, V. Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the Indian subcontinent. **The Journal of Applied Ecology**, Oxford, v. 41, p. 793-800, 2004.

GULKOWSKA A.; HE Y.; SO M. K.; YEUNG L. W. Y.; LEUNG H. W.; GIESY, J. P.; LAM, P. K. S.; MARTIN, M.; RICHARDSON, B. J. The occurrence of selected antibiotics in Hong Kong coastal waters. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 54, p. 1287-1306, 2007.

HALLING-SORENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LUTZHOFT, H. C.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

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 pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 131, n. 1-2, p. 5-17, 2002.

HECKMANN, L.; CALLAGHAN, A.; HOOPER, H. L.; CONNON, 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.

HENSCHER, K. P.; WENZEL, A.; DIEDRICH, M.; FLIEDNER, A. Environmental hazard assessment of pharmaceuticals. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Duluth, v. 25, n. 3, p. 220-225, 1997.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, Elmsford, v. 20, p. 337-341, 1977.

HO, L. **The removal of cyanobacterial metabolites from drinking water using ozone and granular activated carbon.** 2004. Thesis (Ph.D.) - University of South Australia, Adelaide, Australia, 2004.

HOEGER, B. et al. Water-borne diclofenaco 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.

HONG, H. N.; KIM, K. S.; PARK, S. K. et al. Analysis of the effects diclofenac has on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) using real-time PCR. **Chemosphere**, Oxford, v. 67, p. 2115-2121, 2007.

HUANG, Q.; YU, Y.; TANG, C.; ZHANG, K.; CUI, J.; PENG, X. Occurrence and behavior of non-steroidal anti-inflammatory drugs and lipid regulators in wastewater and urban river water of the Pearl River Delta, South China. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 13, p. 885-863, 2011.

HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G.Y.; VON GUNTEN, U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 1016-1024, 2003.

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.

INGERSLEV, F.; TORÄNG, L.; LOKE, M. L.; Halling- Sørensen, B. and Nyholm, N. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. **Chemosphere, Oxford**, v. 44, p. 865–872, 2001.

ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PARRELLA, A.; PREVITERA, L.; RUBINO, M. Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 348, p. 93– 101, 2005.

JOBLING, S. et al. Widespread sexual disruption in wild fish. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 32, n. 17, p. 2498-2506, 1998.

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.

KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresource Technology**, Essex,, v. 14, p. 6214-6222, 2008.

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.

KOLPIN, D. A.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other wastewater organic contaminants in U.S. streams 1999–2000—a National reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 36, p. 1202-1211, 2002.

KÜMMERER, K.; HELMERS, E. Hospitals as a source of gadolinium in the aquatic environment. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 34, p. 573-577, 2000.

KÜMMERER, K. Drugs in the Environment: Emission of Drugs, Diagnostic Aids and Disinfectants into Wastewater by Hospitals in Relation to other Sources – A Review. **Chemosphere**, Oxford, v. 45, p. 957-969, 2001.

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

KUMMERER, K. **Emerging contaminants**. In: PETER, W. (Ed.). **Treatise on water science**. Oxford: Elsevier, 2011.p. 69-87.

KUSPIS, D.; KRENZELOK, E. What happens to expired medications? a survey of community medication disposal. **Veterinary and Human Toxicology**, Manhattan, v. 38, n. 1, p. 48–49, 1996.

KUSTER, M.; ALDA, M. J. L.; HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; MARTIN-ALONSO, J.; BARCELO, D. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 358, p. 112-123, 2008.

LEITE, G. S., AFONSO, R. J. C. F & AQUINO, S. F. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 734-738, 2010.

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

LOPES, E.L. **Estudo e determinação das condições experimentais da reação de sililação utilizada na análise multirresíduo de anti-inflamatórios não-esteroides em matrizes aquosas ambientais por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas**. 2009. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

LUZ, T. et. al. Fatores associados ao uso de anti-inflamatórios não esteroides em população de funcionários de uma universidade no Rio de Janeiro: estudo pró-saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, São Paulo, v. 9, n. 4, p. 514-526, 2006.

MASSCHELEIN, W. J. Adsorption. In: _____. **Unit processes in drinking water treatment**. New York: Marcel Dekker, 1992. p. 321-363

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

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, DF, 2006.

MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; PARRA, J. B.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C. O. - Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 5, 2009.

MIAO X. S.; KOENIG B. G.; METCALFE, C. D. Analysis of Acidic Drugs in the Effluents of Sewage Treatment Plants Using Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. **Journal Chromatography A**, Amsterdam, v. 952, p. 139-147, 2002.

MICHAILOF C.; STAVROPOULOS G.; PANAYIOTOU C. Enhanced adsorption of phenolic compounds commonly encountered in olive mill wastewaters on olive husk derived activated carbons. **Bioresources Technology**, Essex, v. 99, p. 6400-6408, 2008.

MINILLO, A.; ISIQUE, W. D.; PRADO, H. F. A.; TANGERINO, E. P. Biodegradação de fármacos na água por microrganismos. **Revista DAE (Sabesp)**, São Paulo, v. 179, p. 42-29, 2008.

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

NAKAGAWA, K.; NAMBA, A.; MUKAI, S. R.; TAMON, H.; ARIYADEJWANICH, P. E.; TANTHAPANICHAKOON, W. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. **Water Research**, New York, v. 38, n. 7, p. 1791-1798, 2004.

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.

NEBOT, C.; GIBB, S. W.; BOYD, K. G. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid tography–tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 598, p. 87-94, 2007.

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**, Londres, v. 427, n. 12, p. 630-633, 2004.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--A review. **Science of the Total Environment**, v. In Press, Corrected Proof, 2010.

PÁDUA, V. L. (Coord.). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. 504 p. (Projeto PROSAB, 2006).

PAL, A. et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 24, p. 6062-6069, 2010.

PARRA, J. B.; ANIA, C. O.; ARENILLAS A.; RUBIEIRA, F.; PALACIOS, J. M.; PIS J. J. Textural development and hydrogen adsorption of carbon material from PET waste. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 379, p. 280 – 289, 2004.

PEAKE, B. M.; BRAUND, R. Environmental Aspects of the Disposal of Pharmaceuticals in New Zealand. **Chemistry in New Zealand**, v. 73, n. 2, p. 58-63, 2009.

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes percussores utilizando FeCl₃ como agente ativante**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PETROVIC, M.; HERLANDO, M. D.; DIAZ-CRUZ, S.; BARCELO, D. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. **Journal of Chromatography A**, Oxford, v. 1067, p. 1-14, 2005.

PINKSTON, K. E.; SEDLAK, D. L. Transformation of aromatic ether- and amine-containing pharmaceuticals during chlorine disinfection. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 38, p. 4019-4025, 2004.

PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO (PROSAB). **Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: Rede Cooperativa de Pesquisas, 2006. p. 237-275.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, p. 68-76, 2001.

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**, New York, v. 39, n. 14, p. 2654-2664, 2005.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; VENTURA, F.; BARCELO, D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. **Water Research**, New York, v. 42, p. 3601-3619, 2008.

REIS FILHO, W. R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of Brazilian Society Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

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, v. 3, p. 1035-1042, 2004.

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

RIGOBELLO, S. E. **Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de água**. 2012. 259 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G. O.; LANZA, M. R. V. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/Fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 354-358, 2009.

RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; CONCHA-GRAÑA, E.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). **Chemosphere**, Oxford, v. 86, p. 1040-1049, 2012.

RODRÍGUEZ I., QUINTANA J.B., CARPINTEIRO J., CARRO A.M, LORENZO R.A., CELA R. Determination of Acidic Drugs in Sewage Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry as Tert-Butyldimethylsilyl Derivatives. **Journal of Chromatography A**, Oxford, v. 985, p. 265- 274, 2003.

ROGERS, I. H.; BIRTWELL, I. K.; KRUSNYSKI, G. M. Organic extractables in municipal wastewater of Vancouver, British Columbia. **Canadian Journal Water Pollution Research**, New York, v. 21, p. 187-204, 1986.

ROSMANINHO, MARCELO G.; JARDIM, E.; FERREIRA, G. L.; ARAUJO, M. H.; LAGO, R.M. Hidrólise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (PET):

transformando um rejeito em um material de troca catiônica para aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1673-1676, 2009.

ROSSI, C. H. **Remoção de micropoluentes na filtração lenta com pré-oxidação com radiação solar**. 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

RUHOY, I. S. ; DAUGHTON, C. G. Types and quantities of leftover drugs entering the environment via disposal to sewage - Revealed by coroner records. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 388, p. 137-148, 2007.

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, DF, 2006.

SANTOS, L. H. M. L. M. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 175, n. 1-3, p. 45-95, 2010.

SCHOLZ, M.; MARTIN, R. Ecological equilibrium on biological active carbon. **Water Research**, New York, v. 31, n. 12, p. 2959-2968, 1997.

SCHRÖDER H. Fr. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurized liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents. **Journal of Chromatography A**, Oxford, v. 1020, p. 131-151, 2003.

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.

SEEHUSEN, D. A. ; EDWARDS, J. Patient Practices and Beliefs Concerning Disposal of Medications. **Journal and American Board Famacology and Medical**, New York, v. 19, p. 542-547, 2006.

SHULTZ, S.; BARAL, H.S.; CHARMAN, S.; CUNNINGHAM, A. A.; DAS, D.; GHALASI, G. R.; GOUDAR, M.S.; GREEN, R.E.; JONES, A.; NIGHOT, P.; PAIN, D.J.; PRAKASH, V. Diclofenac poisoning is widespread in declining vulture populations across the Indian subcontinent. **Proceedings of the Royal Society of London**, London, Series B271, p. S458-S460, 2004.

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

SNYDER, S. A.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SEDLAK, D. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. **Environmental Engineering Science**, Larchmont, v. 20, p. 449-469, 2003.

SOUZA, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SPINACÉ, M. A.; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

STACKELBERG, P. E.; GIBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 377, p. 255-272, 2007.

SYCH, N. V.; KARTEL, N. T.; TSYBA, N. N. ; STRELKO, V. V. Effect of combined activation on the preparation of high porous active carbons from granulated post-consumer polyethyleneterephthalate. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 23, p. 8062-8066, 2006.

TABAK , H. H.; BUNCH, R. L. Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage. **Developments in Industrial Microbiology**, Amsterdam, v. 11, p. 367–376, 1970.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 f. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

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

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

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. *environ. Environmental Science and Technology*, Easton, v. 36, n.17, p. 3855-3863, 2002.

VALCÁRCEL, Y.; ALONSO, S. G.; RODRÍGUEZ-GIL, J. L.; MAROTO, R. R.; GIL, A.; CATALÁ, M. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic/antiinflammatory/antipyretic pharmaceuticals in river- and drinking-water of the Madrid Region in Spain. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, p. 1062-1071, 2011.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VAN DE STEENE, J. C.; STOVE, C. P.; LAMBERT, W. E. A field study on 8 pharmaceuticals and 1 pesticide in Belgium: removal rates in waste water treatment plants and occurrence in surface water. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, p. 3448-3453, 2010.

VIENO, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 39, p. 8220-8226, 2005.

VIENO, N. M.; RARKKI, H.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, F. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 41, p. 5077-5084, 2007.

VULLIET, E.; CREN-OLIVE, C.; GRENIER-LOUSTALOT, M.-F. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. **Environmental Chemistry Letters**, New York, v. 9, p. 102-114, 2011.

WANG, H. et al. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. **Water Research**, New York, v. 41, p. 4262-4270, 2007.

WATTS, C.; MAYCOCK, D.; CRANE, M.; FAWELL, J.; GOSLAN, E. **Desk based review of current knowledge on pharmaceuticals in drinking water and estimation of potential levels**. Final report prepared by Watts and Crane Associates for Drinking Water Inspectorate, Department for Environment, Food and Rural Affairs (Defra Project Code: CSA 7184/WT02046/DWI70/2/213). 2007. 107 p. Disponível em: <<http://dwi.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/dwi70-2-213.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Pharmaceuticals in Drinking-water**. Geneva: WHO, 2011. 35 p. (WHO/HSE/WSH/11.05).

YOON, Y. et al. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17[beta]-estradiol, and 17[alpha]-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. **Water Research**, New York, v. 37, n. 14, p. 3530-3537, 2003.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and nonconventional processes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 187, p. 24-36, 2011.

ZUIM, D. R **Estudo da adsorção de componentes do aroma do café (Benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 2010. 154 f.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZWIENER, C.; FRIMMEL F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, New York, v. 34, n. 6, p. 1881-1885, 2000.

APÊNDICES

Apêndice A – Estatística descritiva dos parâmetros de qualidade.

Tabela 6. Estatística descritiva dos parâmetros de qualidade.

Filtro	Parâmetros	Média	Med	Máx	Mín	DP	CV
CAG	Cor verdadeira	6,10	5,00	19,00	1,00	5,36	87,93
	pH	7,63	7,59	7,39	7,39	0,19	2,55
	Temperatura	25,87	25,75	30,50	21,70	2,47	9,58
	Turbidez	0,36	0,32	0,73	0,14	0,19	52,93
PET	Cor verdadeira	30,10	15,00	121,00	8,00	34,96	116,15
	pH	7,47	7,47	7,91	6,98	0,27	3,72
	Temperatura	25,88	27,79	30,50	21,70	2,60	10,05
	Turbidez	1,06	0,69	3,56	0,33	0,99	94,02

Legenda: Med, mediana; Máx, valor máximo; Mín, valor mínimo; DP, desvio padrão; CV, coeficiente de variação em porcentagem. Fonte: Elaborado pelo autor.

Apêndice B – Validação do método.

Tabela 7. Planilha de validação do método (Ribeiro *et al.*, 2008).

Curva Analítica dos Fármacos				
Sensibilidade				
(0,03; 0,15; 0,50; 0,75; 1,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$)				
LD	LQ	R^2		
(linearidade a 95%)	(linearidade a 95%)			
Dic 0,053 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Dic 0,21 $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,99		
Ibu 0,170 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Ibu 0,330 $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,99		
Nap 0,140 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Nap 0,280 $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,99		
Par 0,070 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Par 0,150 $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,99		
Pir 0,090 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Pir 0,170 $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,99		
Recuperação				
(Extração em Fase Sólida)				
Nível de Fortificação Estimado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Nível de Fortificação Determinado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% de Recuperação	Coef. de Variação (%)	Teste t
(5,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$)				
Dic	X: 4,6 σ : ($\pm 0,029$)	95,4	1,7	0,103
Ibu	X: 4,6 σ : ($\pm 0,038$)	99,7	4,6	
Nap	X: 4,3 σ : ($\pm 0,051$)	98,1	2,3	
Par	X: 4,8 σ : ($\pm 0,042$)	93,1	2,9	
Pir	X: 4,1 σ : ($\pm 0,022$)	84,4	2,7	
(25,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$)				
Dic	X: 22,3 σ : ($\pm 0,020$)	94,7	1,2	0,002
Ibu	X: 24,7 σ : ($\pm 0,008$)	80,9	3,9	
Nap	X: 25,0 σ : ($\pm 0,015$)	96,1	2,1	
Par	X: 24,8 σ : ($\pm 0,011$)	93,0	2,6	
Pir	X: 24,9 σ : ($\pm 0,019$)	92,6	2,2	
(50,00 $\mu\text{g mL}^{-1}$)				
Dic	X: 49,8 σ : ($\pm 0,012$)	83,9	1,1	0,016
Ibu	X: 50,1 σ : ($\pm 0,014$)	99,7	1,8	
Nap	X: 49,7 σ : ($\pm 0,034$)	98,1	2,5	
Par	X: 47,8 σ : ($\pm 0,018$)	93,1	2,2	
Pir	X: 47,9 σ : ($\pm 0,011$)	102,1	2,4	

R^2 , coeficiente de correlação; X, média das quintuplicatas; σ : desvio padrão; LD, limite de detecção; LQ, Limite de quantificação; Dic, diclofenaco; Ibu, ibuprofeno; Nap, naproxeno; Par, paracetamol e Pir, piroxicam. Fonte: Elaborado pelo autor.

Apêndice C – Estatística descritiva da quantificação dos fármacos.

Tabela 8. Estatística descritiva do percentual (%) de remoção dos fármacos.

Filtro	Fármacos	Média	Med	Máx	Mín	DP	CV
CAG	Diclofenaco	62,18	63,56	90,00	0,00	30,69	56,56
	Ibuprofeno	61,69	65,86	95,60	16,56	28,17	45,67
	Naproxeno	70,75	83,80	96,04	37,04	26,06	36,84
	Paracetamol	67,22	67,68	100,00	30,40	27,53	40,96
	Piroxicam	47,66	61,80	82,40	6,44	29,64	62,20
PET	Diclofenaco	98,28	100,00	100,00	84,00	5,03	5,12
	Ibuprofeno	56,16	55,40	95,20	28,00	20,86	37,15
	Naproxeno	78,72	84,60	98,80	44,40	20,33	25,83
	Paracetamol	63,00	67,68	98,00	4,00	36,58	58,07
	Piroxicam	77,08	82,60	95,20	44,80	16,22	21,05

Legenda: Med, mediana; Máx, valor máximo; Mín, valor mínimo; DP, desvio padrão; CV, coeficiente de variação em porcentagem. Fonte: Elaborado pelo autor.