

Artigo Científico

Pré-tratamento de águas por biofiltração para a remoção dos contaminantes atrazina, simazina, 17β-estradiol, diclofenaco e microcistina-LR

Biofiltration as pre-treatment for removal of atrazine, simazine, 17β-estradiol, diclofenac and microcystin-LR contaminants

Emily Giany Assunção^{1*} , Lucas Pizzaia Falda¹ , Emília Kiyomi Kuroda¹ 

RESUMO

O aumento das cargas poluidoras decorrentes das atividades agrícolas, industriais e do crescimento populacional urbano tem contribuído para a introdução de novos compostos nos mananciais para abastecimento de água que são persistentes ao tratamento pelas técnicas convencionais, sendo necessário realizar estudos de técnicas complementares e/ou alternativas de tratamento, como a biofiltração, que utiliza a atividade biológica para a biodegradação dos contaminantes associada à filtração em meio granular. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de diferentes concepções de biofiltração, em escala de bancada, com relação à remoção de atrazina (ATZ), simazina (SMZ), 17β-estradiol (E2), diclofenaco (DCF) e microcistina-LR (MC-LR), empregando-se como materiais granulares areia de filtro lento (AFL), areia de filtro rápido (AFR) e carvão ativado granular (CAG), visando ao pré-tratamento de águas para consumo humano. Entre os materiais granulares, o filtro de CAG apresentou maior estabilidade de desempenho quanto à remoção dos contaminantes, com valores medianos de remoção de 95,8% para ATZ, 81,0% para SMZ, 89,0% para E2, 97,2% para DCF e 93,4% para MC-LR. As remoções obtidas comprovam o potencial da aplicação da biofiltração como pré-tratamento de águas.

Palavras-chave: contaminantes emergentes; ativação biológica específica; *Sphingosinicella microcystinivorans* — B9.

ABSTRACT

The increase in polluting contaminants in the environment, due to agriculture, industrial activities, and urban population growth, has contributed to the introduction of new compounds in water sources that are not efficiently removed by conventional water treatment techniques, requiring complementary studies regarding the application of alternative techniques, such as biofiltration, which uses biological activity for biodegradation of contaminants associated with granular media filtration. Thus, the objective of this work was to evaluate the efficiency of different conceptions of biofiltration, on a bench scale, concerning the removal of atrazine (ATZ), simazine (SMZ), 17β-estradiol (E2), diclofenac (DCF), and microcystin-LR (MC-LR) using as granular media fast-sand filter (FSF), slow-sand filter (SSF), and granular activated carbon (GAC) for drinking water pre-treatment. Among granular media, the filter with CAG showed better performance stability concerning contaminants removal, with median removal values ranging from 95,8% for ATZ, 81,0% for SMZ, 89,0% for E2, 97,2% for DCF and 93,4% for MC-LR. The efficiencies obtained prove the potential of the application of biofiltration as a pre-treatment of drinking water.

Keywords: emerging contaminants; specific biological activation; *Sphingosinicella microcystinivorans* — B9.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento das cargas poluidoras decorrentes das atividades agrícolas, industriais e do crescimento populacional urbano tem contribuído para a introdução de novos compostos e princípios ativos nos mananciais para abastecimento de água que podem comprometer sua qualidade.

No Brasil, os municípios que declararam a poluição ou contaminação nos mananciais de abastecimento, seja por resíduos de agrotóxicos, seja por esgoto

sanitário e destinação inadequada de resíduos sólidos, somam 72% das incidências de poluição na captação em mananciais superficiais, 60% em poços rasos e 54% em poços profundos (IBGE, 2011). Entre os agrotóxicos, os herbicidas atrazina (ATZ) e simazina (SMZ) possuem amplo potencial de aplicação, sendo empregados em plantações de milho, cana-de-açúcar, soja e outras. Esses compostos atingem facilmente as águas superficiais e estão associados a sérios problemas ambientais e de saúde pública (ZHOU *et al.*, 2006; ZANINI *et al.*, 2014).

¹Universidade Estadual de Londrina – Londrina (PR), Brasil.

*Autora correspondente: emily.ega@hotmail.com

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflitos de interesse.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 29/06/2022 - Aceito: 05/09/2023

Os sistemas convencionais de tratamento de esgotos são ineficientes para a remoção de uma série de contaminantes, principalmente aqueles que apresentam maior polaridade, sendo esta a principal causa da ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos nas águas superficiais (SOUZA *et al.*, 2018). De 50 a 90% da dosagem dos fármacos ingerida é excretada inalterada, sendo uma pequena parcela degradada química ou biologicamente enquanto as demais persistem no meio ambiente (MULROY, 2001). Entre os fármacos comumente encontrados nos corpos d'água, assumem eminente relevância, pelo uso extensivo no Brasil, os antibióticos, os anti-inflamatórios não esteroides, especialmente o diclofenaco (DCF) e o hormônio 17 β -estradiol (E2) (SOUZA, *et al.*, 2018). O DCF é um anti-inflamatório não esteroide, que exerce atividade anti-inflamatória, analgésica e antipirética. Entre os efeitos adversos à saúde estão as reações dermatológicas, irritações gastrointestinais, nefrotoxicidade, alterações hepáticas, leucopenia, inibição da coagulação plaquetária, aumento do tempo de coagulação e asma (INMETRO, 2013). Já o E2 é hormônio sexual pertencente à classe dos estrogênios, muito utilizado na reposição hormonal em mulheres na menopausa, sendo liberado pela excreção em concentrações que poderiam afetar a biota aquática (SOUZA *et al.*, 2018).

O lançamento de efluentes em corpos hídricos pode ainda provocar o acréscimo de nutrientes e causar a eutrofização e, conseqüentemente, o crescimento excessivo de microalgas ou de cianobactérias. A pré-cloração é uma prática realizada em muitos sistemas de tratamento de água para a remoção/inativação de microalgas e cianobactérias. A utilização desse pré-tratamento em mananciais com elevadas concentrações de fitoplâncton pode provocar a liberação de metabólitos intracelulares, como as cianotoxinas, que não são eficientemente removidas no tratamento comumente empregado nas estações de tratamento de água — ETA (MONDARDO; SENS; MELO FILHO, 2006; KURODA, 2006). Entre as cianotoxinas, destacam-se as microcistinas (MC), que, por sua estrutura química, são capazes de tolerar mudanças nas características da água, tais como variações de pH e temperatura, sendo frequentemente detectadas em águas destinadas ao consumo humano, além de estarem relacionadas a diversos casos de intoxicação de humanos e animais (PAERL; HUISMAN, 2009; AZEVEDO *et al.*, 2002; CRUZ *et al.*, 2011).

As técnicas convencionais de tratamento de água para abastecimento — coagulação-floculação-sedimentação e filtração rápida — concentram os compostos no lodo e nas águas de lavagem dos filtros. Além disso, vários dos compostos denominados contaminantes emergentes são persistentes ao tratamento com as técnicas convencionais e são oxidados no processo de desinfecção ou alcançam a rede de distribuição para o abastecimento público. A oxidação desses contaminantes pode provocar o surgimento de compostos denominados subprodutos da oxidação, reportados como potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; MONTAGNER *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2018).

No Brasil, a água para abastecimento público deve atender aos padrões de potabilidade exigidos pelo Ministério da Saúde, por meio da Portaria do GM/MS nº 888 de 2021 e suas diretrizes. O valor máximo permitido (VMP) de concentrações em água após o tratamento para ATZ e SMZ é de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e, para as MC, de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2021). Já para o DCF e E2 atualmente ainda não existe regulamentação nacional ou internacional que estabeleça concentrações máximas em águas para consumo humano, nem mesmo a exigência de monitoramento ambiental.

Assim, é necessário realizar estudos de técnicas complementares e/ou alternativas aos sistemas convencionais de tratamento para a adequação das ETA existentes, buscando atender aos limites de potabilidade estabelecidos e à remoção dos novos compostos e princípios ativos (DI BERNARDO; MINILLO; DANTAS, 2010; SIMPSON, 2008; HO; SAWADE; NEWCOMBE, 2012; MONTAGNER *et al.*, 2014).

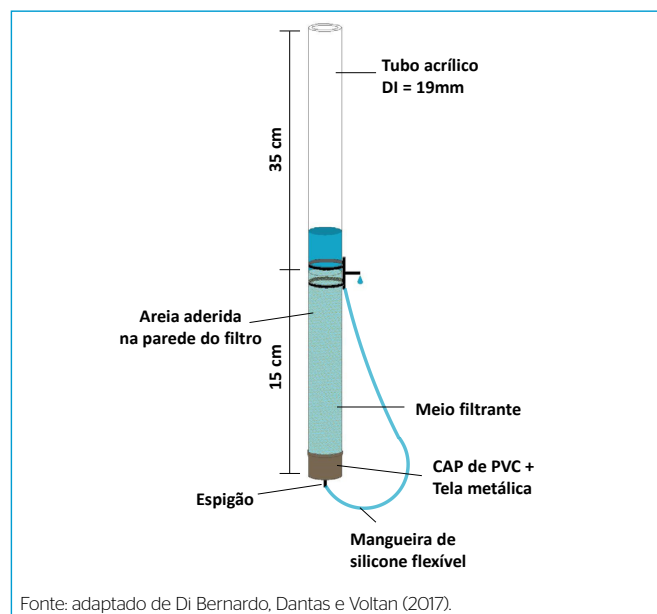
As técnicas convencionais são ineficazes na remoção/degradação desses compostos, podendo concentrá-los ou formar subprodutos com toxicidade equivalente ou até superior à dos compostos originais. A biofiltração, como técnica complementar de tratamento, apresenta-se como alternativa sustentável sob os pontos de vista técnico, ambiental e econômico, pois não necessita de produtos químicos em seus processos e apresenta baixo custo de operação e manutenção (DI BERNARDO; BRANDÃO; HELLER, 1999), sendo necessárias investigações adicionais sobre a potencialidade de diferentes concepções aplicadas como técnica complementar ao tratamento convencional.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de diferentes concepções de biofiltração, em escala de bancada, com relação à remoção dos contaminantes ATZ, SMZ, E2, DCF e MC-LR.

METODOLOGIA

Experimento de biofiltração

Para o experimento de biofiltração em escala de bancada, foram utilizados filtros de laboratório — FL (Figura 1), construídos em tubos de acrílico transparente, com diâmetro externo de 25 mm e interno aproximado de 19 mm e comprimento total de 50 cm, com um cap de cloreto de polivinila (PVC) soldável DN 25 na parte inferior, com saída em espigão e mangueira flexível de silicone e ponto de coleta posicionado a 15 cm acima do fundo do filtro. Para evitar a formação de zonas de escoamento preferencial junto à parede interna dos filtros, foi aplicada uma camada areia de granulometria fina em toda a superfície interna deles, aderida com cola de elevada resistência. Também foi utilizada



Fonte: adaptado de Di Bernardo, Dantas e Voltan (2017).

Figura 1 - Esquema do filtro de laboratório.

uma tela metálica na saída dos FL para evitar a perda de material granular (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017; ROSA, 2017).

Ao total foram operados três filtros, cada filtro de laboratório (FL) foi preenchido com 12,5 mL de um único material granular úmido (AFL, AFR ou carvão ativado granular — CAG), correspondendo a 5 cm de espessura do meio granular. Todos os materiais granulares foram previamente autoclavados a 121°C por 20 minutos.

A AFL e AFR foram previamente preparadas por Rosa (2017) baseada na curva granulométrica proposta por Di Bernardo, Brandão e Heller (1999). A AFL possui diâmetro efetivo de 0,25 mm, coeficiente de uniformidade de 2,89 e granulometria entre 0,74 e 1,18 mm. A AFR possui diâmetro efetivo de 0,60 mm, coeficiente de uniformidade de 1,31 e granulometria entre 0,42 e 1,41 mm.

Quanto ao CAG, foi selecionado por Francisco (2016) em relação à capacidade de adsorção de MC, por Melo (2017) em relação à capacidade de adsorção de ATZ e SMZ e por Pimenta (2019) entre um dos melhores em relação à capacidade de adsorção de DCF. Este CAG é de procedência nacional, proveniente de material vegetal (endocarpo de coco) e possui Índice de Iodo (NI) de 976 mg g⁻¹, Índice de Azul de Metileno (IAM) de 190 mg g⁻¹ e granulometria entre 0,8 e 1,1 mm (FRANCISCO, 2016; KAWAHIGASHI, 2012). A associação dos processos adsorptivos e de biodegradação é vantajosa pois, quando o efluente apresenta alta concentração de contaminantes, predominam os mecanismos de adsorção, e, quando a concentração é baixa, ocorre a biodegradação dos materiais orgânicos adsorvidos e reabertura dos sítios ativos (COELHO, 2002; SEREDYNSKA-SOBECKA *et al.*, 2006).

Os filtros foram operados com escoamento descendente e vazão total de alimentação de 0,29 mL min⁻¹ (417,6 mL d⁻¹), correspondendo à taxa de filtração de 1,62 m³ m⁻² d⁻¹ e ao tempo de contato de 20 minutos. A água de alimentação dos filtros foi composta de solução de contaminantes, preparada com a adição de produtos comerciais de ATZ e SMZ (produto Primatop SC, fornecido pela ADAMA BRASIL S/A, concentração de 250 g L⁻¹ de ATZ e de 250 g L⁻¹ SMZ), E2 (Laboratório Libbs, comprimidos de 1 mg, lote 19C0107) e DCF de sódio (Laboratório EMS, comprimidos de 50 mg, lote L966808) e de extrato de MC em água bruta da ETA Tibagi esterilizada. Esta foi encaminhada ao topo de cada FL por meio de uma bomba peristáltica de 12 canais (IP-N 12 ISM 947C, Ismatec), com vazão de 0,06 mL min⁻¹ por canal, correspondente a 20% da vazão total de alimentação de cada FL, de forma que após a composição resultasse nas seguintes concentrações: ATZ, SMZ, DCF: 100 µg L⁻¹; E2: 25 µg L⁻¹; MC: 50 µg L⁻¹.

As concentrações dos contaminantes foram adotadas de modo a simular uma situação de contaminação extrema da água bruta do manancial. Para ATZ, SMZ e MC foi considerado 50 vezes o valor máximo estabelecido na Portaria do GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021). Como a referida legislação não estabelece valores máximos para E2 e DCF, foram adotadas concentrações de 25 e 100 µg L⁻¹, respectivamente.

Além da solução de contaminantes, cada filtro foi alimentado com adição de cultura de bactéria B9 após a esterilização com vazão de 0,23 mL min⁻¹, correspondente a 80% da vazão total de alimentação de cada FL por meio de bomba peristáltica de oito canais (Minipuls Evolution com 2 cabeçotes MF4, Gilson). As águas de alimentação foram acondicionadas em recipientes de vidro âmbar com capacidade volumétrica de 4 L, mantidos sob agitação constante por meio de agitadores magnéticos, abastecidos de duas a três vezes por semana.

Para todos os filtros, o meio granular foi lavado a cada incremento de perda de carga de 33 cm. A lavagem foi realizada com aplicação de água ultrapura por

10 minutos no sentido ascensional, promovendo expansão média de 10% do material granular, com vazão constante de 190 mL min⁻¹, controlada por bomba peristáltica de quatro canais (Minipuls Evolution com cabeçote MF4, Gilson).

Amostragem e parâmetros de controle

As águas utilizadas foram caracterizadas após cada coleta para os parâmetros pH, turbidez, condutividade elétrica, absorvância específica no comprimento de onda 254 nm (Abs₂₅₄), cor aparente e cor verdadeira e alcalinidade. Já os efluentes dos filtros foram monitorados diariamente pelos parâmetros pH e turbidez e, duas vezes por semana, pelos parâmetros condutividade elétrica, Abs₂₅₄, cor aparente e verdadeira e alcalinidade. Todos os parâmetros de caracterização físico-química foram realizados conforme APHA, AWWA e WEF (2017). A concentração dos contaminantes ATZ, SMZ, DCF, E2 e MCs nos afluentes e efluentes dos filtros foi analisada em UPLC-PDA (Waters), com frequência semanal.

Considerando-se a qualidade dos efluentes e a concentração residual dos contaminantes após o pré-tratamento aplicado, adotou-se como critério de maturação para os filtros com AFR e AFL a ocorrência de remoção percentual mínima de 95% da concentração teórica inicial de pelo menos um dos contaminantes de interesse.

Assim, para avaliar a condição de maturação dos filtros e a qualidade dos efluentes com relação aos limites estabelecidos na Portaria do GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021), foram definidos os valores limite apresentados na Tabela 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parâmetros de controle

Os resultados do monitoramento dos parâmetros turbidez, pH, cor aparente e cor verdadeira, condutividade elétrica e absorvância no comprimento de onda Abs₂₅₄ estão apresentados na Tabela 2.

Com relação às características físico-químicas do efluente, observa-se que estas apresentaram amplitude do intervalo de valores relativamente baixa, atingindo assim o objetivo de manter as características físicas da água de estudo ao longo do tempo. Já no que tange aos afluentes, observa-se que não houve redução expressiva nos valores de turbidez, cor aparente e verdadeira e Abs_{254nm}, valores consideráveis aceitáveis para o pré-tratamento de águas.

A redução dos valores de pH e alcalinidade nos afluentes pode ter ocorrido pelo consumo de matéria orgânica pelos microrganismos aderidos no material granular, provocando a produção de CO₂ com conseqüente decréscimo dos valores de pH (ERBA *et al.*, 2012; MINILLO *et al.*, 2013; SEREDYNSKA-SOBECKA

Tabela 1 - Concentrações residuais limite estabelecidas segundo o critério de maturação e legislação vigente.

Contaminante	Valor limite - critério de maturação (µg L ⁻¹) ^(*)	Valor limite - Portaria do GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021) (µg L ⁻¹)
Atrazina	5,0	2,0
Simazina	5,0	2,0
17 β-estradiol	1,25	-
Diclofenaco	5,0	-
Microcistina-LR	2,5	1,0

^(*) atendimento a pelo menos um dos contaminantes

Fonte: elaborada pelos autores (2021).

et al., 2006) e redução de alcalinidade. Já o aumento de condutividade elétrica se deve à adição de meio de cultura sakurai na composição da água de alimentação, elevando a condutividade do afluente.

Remoção dos contaminantes de interesse

Na Tabela 3 e na Figura 2 são apresentados os resultados referentes ao contaminante ATZ. Os filtros foram operados por 84 dias com alimentação constante, ou seja, durante todo o tempo de operação, com o objetivo de promover a formação de um biofilme com imobilização da bactéria *Sphingosinicella microcystinivorans* — B9 no meio granular. Como os filtros foram alimentados ininterruptamente com água de estudo, preparada com água bruta da ETA Tibagi, autoclavada, adicionada de cultura de bactéria B9 e, separadamente, de solução de contaminantes provenientes de produtos comerciais, houve dificuldade na manutenção das concentrações dos contaminantes do afluente.

De forma geral, avaliando os resultados com relação à instabilidade na remoção dos contaminantes de interesse obtidos para todos os filtros (Figura 2) e correlacionando-os com os de turbidez (Tabela 3), pode-se constatar que a forma de alimentação da bactéria B9 visando à sua imobilização no meio granular não foi adequada. A alimentação de cultura de B9 foi realizada continuamente, porém com substituição total do volume da água de estudo no recipiente de acondicionamento realizada a cada três dias, o que pode ter dificultado a adaptação das bactérias, resultando no seu carreamento junto ao efluente. Essa possibilidade justifica-se pelos elevados valores de turbidez observados no efluente e na oscilação da eficiência na biodegradação dos contaminantes.

Analisando os resultados da Tabela 3 e da Figura 2, observa-se que o filtro com CAG apresentou a maior eficiência de remoção para todos os contaminantes analisados, com mediana dos valores residuais de 3,7; 19,8; 3,0; 3,5 e 5,5

$\mu\text{g L}^{-1}$ e remoções correspondentes de 95,8; 81,0; 89,0; 97,2 e 93,4% para ATZ, SMZ, E2, DCF e MC-LR, respectivamente. O filtro com CAG atendeu ao critério de maturação estabelecido para todos os contaminantes. No entanto, seu desempenho mostrou-se instável, observado principalmente para SMZ (Figura 2B), provavelmente em decorrência da forma de alimentação da água de estudo. As concentrações residuais de contaminante no efluente foram, na maioria dos dias, superiores ao limite máximo estabelecido na Portaria do GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021) para ATZ, SMZ e MCs. Já para E2 e DCF, vale lembrar que não há limite estabelecido na referida resolução.

Segundo Simpson (2008), a junção do biofilme e do carvão ativado biologicamente (CAB) é eficiente para o tratamento da água, pois possibilita a remoção de matéria orgânica e poluentes químicos da água, além de prolongar a vida útil do carvão (WANG *et al.*, 2007, AKTAS; ÇEÇEN, 2007). No entanto, deve-se analisar uma forma de controlar o crescimento da atividade do biofilme sobre o carvão ativado biologicamente, sendo este ainda um desafio que pode ter influenciado na remoção dos contaminantes.

Os filtros com areia apresentaram desempenho inferior ao de CAG e não atingiram a condição de maturação para este contaminante, tampouco o limite estabelecido na Portaria do GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021), com mediana dos valores residuais de 50,8; 86,1; 4,1; 96,3; 7,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para AFR e de 42,2; 74,8; 3,1; 91,7; 3,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para AFL e remoções correspondentes de 43,5; 28,9; 84,3; 29,6; 91,0% para AFR e de 35,6; 25,4; 87,0; 33,0; 96,1% para AFL, para ATZ, SMZ, E2, DCF e MC-LR, respectivamente.

As eficiências observadas para os filtros de AFL e de AFR corroboram Di Bernardo, Brandão e Heller (1999), que afirmam que meios filtrantes com menores granulometrias tendem a ser mais eficientes, pois quanto menor o tamanho dos grãos menor o tamanho dos vazios intergranulares e maior a

Tabela 2 - Valores médios e desvio padrão da caracterização físico-química do afluente e efluente dos filtros areia de filtro rápido, areia de filtro lento e carvão ativado granular.

Parâmetros	Afluente	Efluentes		
		AFR	AFL	CAG
Turbidez (uT)	8,07 ± 4,86	6,53 ± 4,36	6,72 ± 5,16	7,74 ± 4,96
pH	7,21 ± 0,08	6,04 ± 0,71	6,66 ± 0,76	6,10 ± 0,67
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	21 ± 3	26 ± 32	57 ± 38	31 ± 33
Cor Aparente (uH)	77 ± 33	98 ± 29	82 ± 46	116 ± 98
Cor Verdadeira (uH)	34 ± 12	31 ± 3	31 ± 3	28 ± 8
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	87,27 ± 16,11	795,21 ± 168,41	833,42 ± 175,37	807,33 ± 172,94
Abs _{254nm} (cm ⁻¹)	0,120 ± 0,032	0,219 ± 0,041	0,169 ± 0,035	0,112 ± 0,023

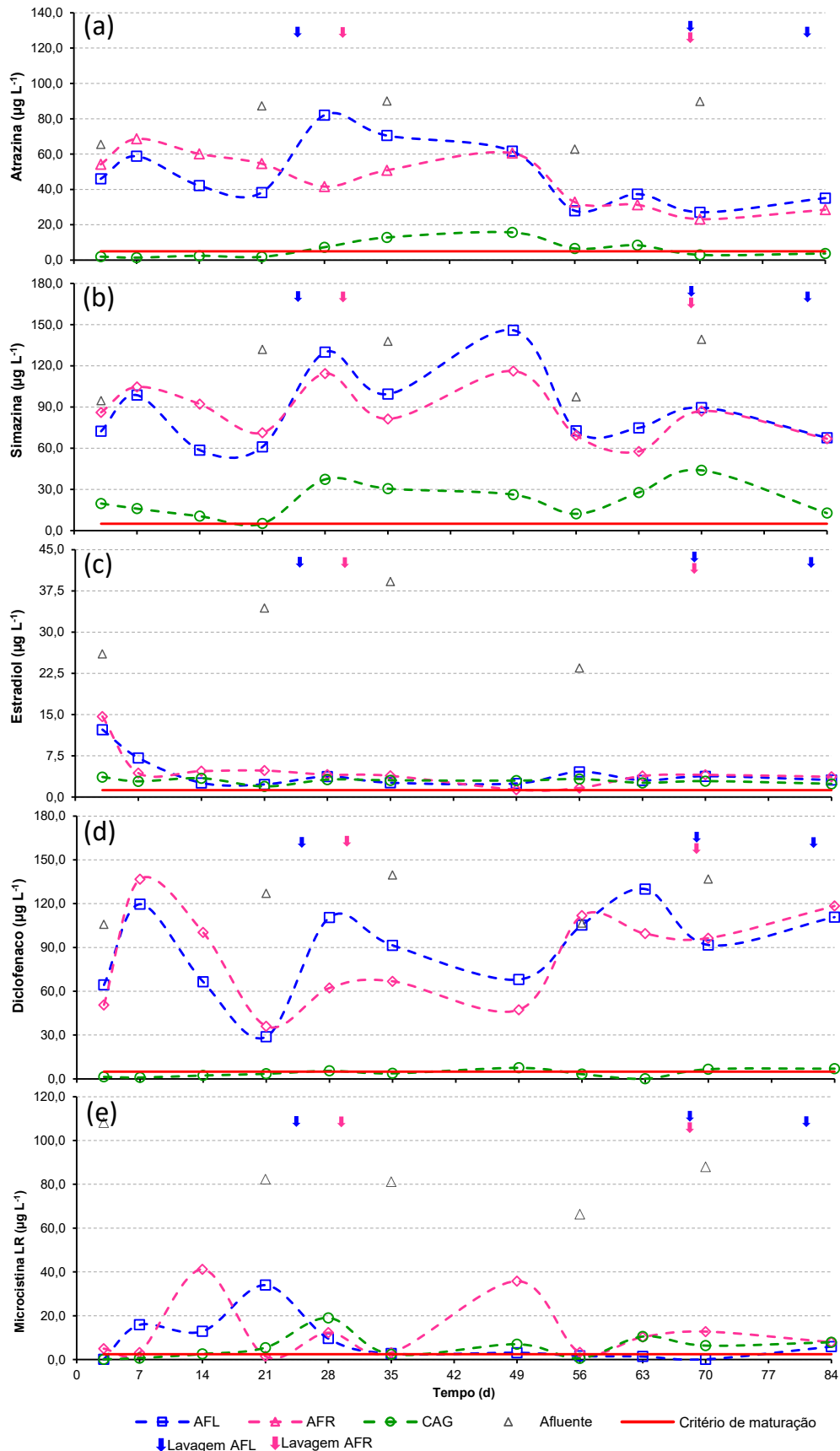
AFR: areia de filtro rápido; AFL: areia de filtro lento; CAG: carvão ativado granular.

Tabela 3 - Concentrações dos contaminantes no afluente, efluente residual e porcentagens de remoções.

Contaminante		Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)				Remoções (%)		
		Afluente	Efluente residual			AFR	AFL	CAG
			AFR	AFL	CAG			
ATZ	Mediana	87,3	50,8	42,2	3,7	43,5	35,6	95,8
SMZ		132,0	86,1	74,8	19,8	28,9	25,4	81,0
E2		30,2	4,1	3,1	3,0	84,3	87,0	89,0
DCF		127,0	96,3	91,7	3,5	29,6	33,0	97,2
MC-LR		82,3	7,9	3,1	5,5	91,0	96,1	93,4

Fonte: elaborada pelos autores (2021).

ATZ: atrazina; SMZ: simazina; E2: 17 β -estradiol; DCF: diclofenaco; MC-LR: microcistina-LR; AFR: areia de filtro rápido; AFL: areia de filtro lento; CAG: carvão ativado granular.



Fonte: elaborada pelos autores (2021).

Figura 2 - Valores de atrazina, simazina, 17 β-estradiol, diclofenaco e microcistina-LR no afluente e efluente dos filtros em função do tempo de operação.

área superficial dos grãos (DI BERNARDO; DANTAS; VOLTAN, 2017) para a adesão de microrganismos e a formação de biofilme. Aos filtros com areia, pode-se atribuir exclusivamente a função de degradação biológica (biodegradação), causada pelos microrganismos formadores do biofilme, visto que a capacidade sortiva de AFR e AFL é negligenciável (ZEARLEY; SUMMERS, 2012).

Zearley e Summers (2012) estudaram o desempenho em longo prazo de biofiltros de meios de areia para a remoção de 34 micropoluentes orgânicos com concentrações iniciais $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$ (pesticidas, produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais) em condições representativas e controladas. Após operação com tempo de contato de 7,5 e 15,8 min, não ocorreu aclimação pela ATZ e SMZ, que resultou em remoção média de 0,2 e 3,0% para ATZ e de 6,8 e 8,2% para SMZ, respectivamente, resultado inferior aos obtidos neste trabalho. Os autores consideraram que os micropoluentes que apresentaram valores inferiores a 15% de remoção eram recalcitrantes, sendo então que, entre os 34 micropoluentes estudados, 13 enquadraram-se nessa classe, incluindo ATZ e SMZ.

Coelho e Di Bernardo (2017) estudaram a remoção da ATZ por meio de uma instalação piloto composta de uma unidade de ozonização seguida de uma de filtração lenta. O filtro lento foi operado com taxa de filtração de $4 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. A instalação foi alimentada com água bruta pré-tratada de manancial superficial. Os resultados demonstram que apenas a filtração lenta não foi capaz de remover satisfatoriamente a ATZ, apresentando resultados inferiores a 0,7% de remoção. Todavia, com uma dose de ozônio de $2,8 \text{ mg L}^{-1}$ e 12 minutos de contato, o efluente produzido apresentou concentrações inferiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$; como efeito adverso, a ozonização produziu efluente com risco sanitário aumentado em razão da formação dos subprodutos que apresentam toxicidade semelhante à da ATZ.

D'Alessio *et al.* (2015) avaliaram a capacidade de duas unidades de filtração lenta de areia em remover seis fármacos (entre eles o E2). As unidades foram operadas em escala piloto, sendo a unidade 1 alimentada com água superficial com adição de 1% de efluente primário e a 2 apenas com água superficial. As remoções de E2 obtidas foram de 65 e 92% na unidade 1 e na unidade 2, respectivamente, corroborando os resultados obtidos nesta pesquisa, em que nos filtros AFL e AFR as remoções médias foram de 84,3% para AFR e de 87,0% para AFL.

Contrariamente, os experimentos de Zearley e Summers (2012), com concentrações iniciais inferiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2 e tempos de contato de 7,5 e 15,8 min obtiveram remoções médias de E2 de 12 e 22%, respectivamente. As baixas eficiências de remoção obtidas podem ter sido devidas provavelmente à baixa concentração inicial e à possível interferência dos demais poluentes no processo.

Os experimentos de Erba *et al.* (2012) avaliaram a capacidade do filtro ecológico seguido do filtro de carvão granular ativado biologicamente na remoção de DCF e outros fármacos, todos na concentração inicial de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e obtiveram resultados superiores ao deste trabalho, com remoção total de DCF de 97,4%. Os autores atribuíram a maior remoção do contaminante ao filtro ecológico, preenchido com pedregulho e 30 cm de areia com granulometria entre 0,08 e 1,00 mm, coeficiente de desuniformidade entre 2 e 3 e diâmetro efetivo de 0,25 mm, com mecanismo predominante de degradação biológica (biodegradação), representando 94,9% da remoção.

Dois pontos importantes podem ser comparados com o trabalho de Erba *et al.* (2012) com relação à taxa de aplicação superficial e à espessura do material granular. Os filtros ecológicos foram operados com taxa superficial de aplicação

de $3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, enquanto os filtros com CAG foram operados com taxa superficial de aplicação de $24 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Conforme Di Bernardo, Brandão e Heller (1999), a eficiência dos filtros diminui com o aumento da taxa. Nota-se que, de fato, a taxa de aplicação superficial é importante no dimensionamento de sistemas de biofiltração, pois mesmo filtros com CAG, que tendem a apresentar alta eficiência por conta da adsorção, podem ter sua capacidade reduzida em razão da elevada taxa aplicada.

A espessura do material granular também desempenha papel importante na eficiência dos sistemas de biofiltração. Neste trabalho, os filtros com 5 cm de espessura de areia apresentaram eficiência máxima de remoção de DCF de 33,0% (AFL), enquanto os operados por Erba *et al.* (2012), com características do material granular similares e taxas de aplicação superficial superiores às empregadas neste trabalho, porém com 30 cm de espessura de areia, apresentaram eficiência máxima de 94,9%, podendo ser este um dos principais fatores que justificam a baixa eficiência observada neste trabalho.

Borges *et al.* (2016) operaram filtros preenchidos com 3 cm de carvão ativado de casca de coco com grânulos de 0,35 a 0,50 mm, inoculados ou não com biofilme de uma coluna de polimento, com o objetivo de remover DCF e outros fármacos. Os resultados obtidos pelos autores foram condizentes com este trabalho, pois eles também obtiveram remoções próximas a 80%.

O desempenho observado neste trabalho foi superior aos encontrados por Fu *et al.* (2019), que avaliaram a remoção de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais por dois estágios de biofiltração, sendo um biofiltro de areia e antracito acoplado a um biofiltro com CAG, conduzido como pós-tratamento. O sistema completo de biofiltração removeu 53,4% dos contaminantes, e no biofiltro de CAG apenas 48,1% dos contaminantes foram removidos.

Pode-se observar que, entre os contaminantes de interesse, a MC-LR mostrou ser o de mais fácil remoção. Os resultados obtidos neste trabalho corroboram os encontrados por Bourne *et al.* (2006), que, operando filtros lentos com areia de granulometria entre 0,4 a 0,5 mm, tempo de contato de 30 horas, vazão de $2,2 \text{ mL min}^{-1}$ e taxa de filtração de $0,396 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, obtiveram remoção completa de MC-LR na concentração inicial de $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ após seis dias para os filtros com ativação biológica natural, reforçando o potencial de degradação de cianotoxinas por microrganismos presentes em biofilmes de filtros lentos de areia. No entanto, deve-se considerar que os parâmetros operacionais empregados no trabalho não são usualmente aplicados na prática.

Wang *et al.* (2007) compararam a remoção de MC-LR na concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ por filtração em colunas de CAG em condição natural com formação de biofilme e condição estéril (sistema fechado). Para a condição estéril, o filtro apresentou perda contínua de eficiência após 35 dias de operação, dada a exaustão do processo de adsorção, ao passo que, para a condição natural, não foi observado o mesmo comportamento em até 200 dias de operação. Esse fato sugere que o melhor desempenho na remoção de MC-LR na condição natural se deva à combinação de processos adsorptivos e biológicos (biodegradação).

Os resultados obtidos neste trabalho para MC-LR foram inferiores aos de Rosa (2017), que obteve remoções médias de MC de 98,3, 98,1 e 98,7% para os materiais granulares AFR, AFL e CAG, respectivamente, operando um sistema de biofiltração com ativação específica com bactéria B9 e características operacionais similares. Isso mostra que, de fato, o processo adsorptivo foi prejudicado pela forma de alimentação dos filtros ou pela presença dos demais contaminantes na água de alimentação.

Tsuji *et al.* (2006) e Kuriama (2012) avaliaram o uso da bactéria B9 na biodegradação de MC e obtiveram resultados entre 95 e 100% de remoção após 24 horas. Com base nesses estudos e também nos resultados obtidos por Rosa (2017), esperavam-se remoções superiores às de fato encontradas neste trabalho, principalmente por haver associação da biodegradação com a filtração e/ou adsorção, que pode ter sido prejudicada pela presença dos demais contaminantes (ATZ, SMZ, E2 e DCF) na água de alimentação e ter inibido a degradação de MC-LR pela bactéria B9.

CONCLUSÕES

Entre os filtros e meios granulares avaliados neste trabalho, o filtro com CAG apresentou os melhores resultados para a remoção dos contaminantes ATZ, SMZ, E2, DCF e MC-LR, com remoções correspondentes às medianas dos valores residuais de 95,8; 81,0; 89,0; 97,2 e 93,4%. Esse fato sugere que o desempenho da associação dos processos adsorptivos e biológicos (biodegradação) seja favorecida.

Para todos os meios granulares avaliados neste trabalho, as remoções correspondentes às medianas dos valores residuais dos contaminantes foram superiores a 91,0% para MC-LR, 84,3% para E2, 35,6% para ATZ, 25,4% para SMZ e 29,6% para DCF, demonstrando que os contaminantes naturais (MC-LR e E2) foram mais facilmente degradados que os sintéticos (ATZ, SMZ e DCF), e a SMZ e o DCF podem ser considerados os mais persistentes ao pré-tratamento proposto. As remoções obtidas comprovam o potencial da aplicação da biofiltração como pré-tratamento de águas.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Assunção, E.G.; Falda, L.P.; Kuroda, E.K.: Conceituação, Curadoria de Dados, Análise Formal, Obtenção de Financiamento, Investigação, Metodologia, Administração do Projeto, Recursos, Software, Supervisão, Validação, Visualização, Escrita – Primeira Redação, Escrita – Revisão e Edição.

REFERÊNCIAS

- AKTAS, O.; ÇEÇEN, F. Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 59, n. 4, p. 256-272, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.01.003>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22. ed. Washington, DC: APHA, 2017.
- AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Destino e mecanismos de remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 5-9, 2013. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>
- AZEVEDO, S.M.F.O.; CARMICHAEL, W.M.; JOCHIMSEN, E.M.; RINEHART, K.L.; LAU, S.; SHAW, G.R.; EAGLESHAM, G.K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru-Brazil. *Toxicology*, v. 181, n. 27, p. 441-446, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(02\)00491-2](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(02)00491-2)
- BORGES, R.M.; MINILLO, A.; LEMOS, E.G.M.; PRADO, H.F.A.; TANGERINO, E.P. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 4, p. 709-720, 2016.
- BOURNE, D.G.; BLAKELEY, R.L.; RIDDLES, P.; JONES, G.J. Biodegradations of the cyanobacterial toxin microcystin-LR in natural water and biologically active sand filters. *Water Research*, v. 40, n. 6, p. 1294-1302, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.022>
- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*, Brasília: Ministério da Saúde, 2021.
- COELHO, E. R. C. *Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular*. 2002. 279 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- COELHO, E.R.C.; DI BERNARDO, L. Presença e remoção de atrazina, desetilatrazina, desisopropilatrazina e desetilhidroxiatrazina em instalação piloto de ozonização e filtração lenta. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 22, n. 4, p. 789-796, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017147638>
- CRUZ, A.A.; ANTONIOU, M.G.; HISKIA, A.; PELAEZ, M.; SONG, W.; O'SHEA, K.E.; He, X.; Dionysiou, D.D. Can we effectively degrade microcystins? – Implications on human health. *Anticancer Agents in Medicinal Chemistry*, v. 11, n. 1, p. 19-37, 2011. <https://doi.org/10.2174/187152011794941217>
- D'ALESSIO, M.; YONEYAMA, B.; KIRS, M.; KISAND, V.; RAY, C. Pharmaceutically active compounds: Their removal during slow sand filtration and their impact on slow sand filtration bacterial removal. *Science of the Total Environment*, v. 524-525, p. 124-135, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.014>
- DI BERNARDO, L.; BRANDÃO, C.C.S.; HELLER, L. *Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas*. Rio de Janeiro: ABES-Projeto Prosab, 1999. 114 p.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.; VOLTAN, P.E. N. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 3. ed. São Carlos: LDiBe Editora, 2017. 1246 p.
- DI BERNARDO, L.; MINILLO, A.; DANTAS, A.B. *Florações de algas e cianobactérias: suas influências na qualidade da água e nas tecnologias de tratamento*. São Carlos: LDiBe Ltda., 2010. 536 p.
- ERBA, C.M.; TANGERINO, E.P.; CARVALHO, S.L.; ISIQUE, W.D. Remoção de diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e paracetamol em filtro ecológico seguido por filtro de carvão granular biologicamente ativado. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 2, p. 137-142, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522012000200002>
- FRANCISCO, A.A. Avaliação da remoção de Microcystis sp. E microcistinas no tratamento por ciclo completo e adsorção em carvão ativado com avaliação ecotoxicológica. 2016. 125 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

- FU, J.; LEE, W.; COLEMAN, C.; NOWACK, K.; CARTER, J.; HUANG, C. Removal of pharmaceuticals and personal care products by two-biofiltration for drinking water treatment. *Science of the Total Environment*, v. 664, p. 240-248, 2019.
- HO, L.; SAWADE, E.; NEWCOMBE, G. Biological treatment options for cyanobacteria metabolite removal - A review. *Water Research*, v. 46, n. 5, p. 1536-1548, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.018>
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Atlas de saneamento 2011*. 2011. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/pt/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=253096>. Acesso em: 12 jun. 2020.
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). *Material de referência certificado (MRC) de diclofenaco sódico*. 2013. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/mrc-descricao/mrc-8937-FISPOQ_MRC_8937_Informacoes_de_Seguranca_e_Transporte.pdf. Acesso em: 08 jun. 2020
- KAWAHIGASHI, F. Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica. 2012. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.
- KURIAMA, F.; KURODA, E.K.; GUERGOLETTI, K.B.; GARCIA, S.; NOBREGA, G.M.A.; TSUJI, K.; HARADA, K.-I.; HIROOKA, E.Y. Potencial de biodegradação de microcistinas por microrganismos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 2, p. 181-186, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522012000200007>
- KURODA, E.K. *Remoção de células e subprodutos de microcystis spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção*. São Carlos, 2006. 233 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.
- LIMA, D.R.S.; TONUCCI, M.C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO S.F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522017165207>
- MELO, T.B. *Remoção de atrazina e simazina em águas pela técnica de tratamento de ciclo completo e adsorção em carvão ativado*. 2017. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.
- MINILLO, A.; FREITAS, S.C.; ISIQUE, W.D.; PRADO, H.F.A.D.; DIMITROV, M.R.; PAIXÃO, D.A.A.; LEMOS, E.G.M.; TANGERINO, E. Biodegradação da hepatotoxina (D-Leu1)-microcistina-LR por bactérias presentes em filtros biológicos de carvão. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 205-214, 2013. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000300003>
- MONDARDO, R.I.; SENS, M.L.; MELO FILHO, L.C. Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 4, p. 337-342, 2006. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522006000400006>
- MONTAGNER, C.A.; VIDAL, C.; ACAYABA, R.D.; JARDIM, W.F.; JARDIM, I.C.S.F.; UMBUZEIRO, G.A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking Waters from the state of São Paulo (Brazil). *Analytical Methods*, v. 6, p. 6668-6677, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4AY00782D>
- MULROY, A. Monitoring and analysis of water and wastes. *Water Environmental & Technology*, v. 13, n. 2, p. 32-36, 2001.
- PAERL, H.W.; HUISMAN, J. Climate change: a catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. *Environmental Microbiology Reports*, v. 1, n. 1, p. 27-37, 2009. <https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2008.00004.x>
- ROSA, J.L. *Biofiltração aplicada ao tratamento de águas para remoção/biodegradação de microcistinas*. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.
- SEREDYNSKA-SOBECKA, B.; TOMASZEWSKA, M.; JANUS, M.; MORAWSKI, A.W. Biological activation of carbon filters. *Water Research*, v. 40, n. 2, p. 355-363, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.014>
- SIMPSON, D.R. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Research*, v. 42, n. 12, p. 2839-2848, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.025>
- SOUZA, B.P.; LIMA, D.R.S.; AQUINO, S.F.; QUARESMA, A.V.; BAËTA, B.E.L.; LIBÂNIO, M. Oxidação de fármacos por cloro e formação de subprodutos em amostras aquosas em escala de bancada. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 23, n. 2, p. 207-216, 2018. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522018155335>
- TSUJI, K.; ASAKAWA, M.; ANZAI, Y.; SUMINO, T.; HARADA, K. Degradation of microcystins using immobilized microorganism isolated in an eutrophic lake. *Chemosphere*, v. 65, n. 1, p. 117-124, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.018>
- WANG, H.; HO, L.; LEWIS, D.M.; BROOKES, J.D.; NEWCOMBE, G. Discriminating and assessing adsorption and biodegradation removal mechanisms during granular activated carbon filtration of microcystin toxins. *Water Research*, v. 41, n. 18, p. 4262-4270, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.057>
- ZANINI, J.; DEODATO ISIQUE, W.; MINILLO, A.; DE CARVALHO, S.L.; PEREIRA TANGERINO, E.; PINÉ AMÉRICO, J.H.; SÁNCHEZ ORTIZ, I.A. Atrazine herbicide removal through a combination of slow sand filtration and granular activated carbon filters. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*, v. 37, n. 2, p. 125-134, 2014. ISSN 0254-0770
- ZEARLEY, T.L.; SUMMERS, R.S. Removal of Trace Organic Micropollutants by Drinking Water Biological Filters. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 17, p. 9412-9419, 2012. <https://doi.org/10.1021/es301428e>
- ZHOU, Q.; XIAO, J.; WANG, W.; LIU, G.; SHI, Q.; WANG, J. Determination of atrazine and simazine in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for preconcentration prior to high performance liquid chromatography with diode array detector. *Talanta*, v. 68, n. 4, p. 1309-1315, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.07.050>

