



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Análise de remoção do nonilfenol etoxilado no tratamento de água

Autor: César Bergamin Duarte

Orientadora: Prof. Dr^a. Mariliz Gutterres

Co-Orientadora: Me. Aline de Cassia Campos Pena

Porto Alegre, junho de 2019

Lança o barco contra o mar,
venha o vento que houver,
e se virar,
nada.

Sumário

SUMÁRIO	III
AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS	IX
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 TRATAMENTO DE ÁGUA	3
2.1.1 <i>Etapa de Coagulação</i>	4
2.1.2 <i>Sulfato de Alumínio e Policloreto de Alumínio</i>	5
2.1.3 <i>Tanino vegetal</i>	5
2.2 DISRUPTORES ENDÓCRINOS	6
2.3 ALQUILFENÓIS	8
2.3.1 <i>Nonilfenol Etoxilado</i>	9
2.4 MÉTODOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA	11
2.5 OZONIZAÇÃO.....	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1 AMOSTRAS	13
3.2 ENSAIOS DE COAGULAÇÃO	13
3.2.1 <i>Teste de jarros</i>	14
3.3 OZONIZAÇÃO.....	15
3.4 ANÁLISES	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
4.1 AVALIAÇÃO DOS COAGULANTES.....	18
4.1.1 <i>Análise de pH</i>	19
4.1.2 <i>Análise de turbidez</i>	19
4.1.3 <i>Análise de condutividade</i>	20
4.2 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO NPE EM COAGULAÇÃO SEGUIDA DE SEDIMENTAÇÃO	20
4.3 TRATAMENTO COM OZONIZAÇÃO.....	23
5 CONCLUSÃO	24
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

Agradecimentos

Aos meus pais, José Duarte e Arlete Bergamin, por terem permitido, de diversas e indescritíveis formas, que eu chegasse até onde cheguei, me proporcionando oportunidades que a vida não lhes deu.

Aos amigos que fiz durante meu período na universidade pelo companheirismo e amizade que, nessa difícil jornada, mostraram-se vitais.

À minha orientadora, Prof. Dr^a. Mariliz Gutterres, pela acolhida e orientação. À minha co-orientadora, Me. Aline de Cassia Campos Pena, pela disposição e aconselhamento na rotina do trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por me proporcionar oportunidades inenarráveis, aprendizados e experiências que levarei comigo eternamente.

Resumo

Com a rápida industrialização do mundo nas últimas décadas, diversas novas substâncias passaram a compor os efluentes industriais e domésticos, dentre os quais uma classe chamada de micropoluentes tem alarmado a população. Pertencendo a essa classe, estão compostos conhecidos por alterar o funcionamento do sistema endócrino, os disruptores endócrinos. Assim, a remoção desses compostos no tratamento de água que abastece a população é vital. Nesse trabalho, avaliou-se a eficiência de remoção do nonilfenol etoxilado, precursor do disruptor endócrino nonilfenol, no tratamento convencional de água, cujo processo baseia-se em coagulação e sedimentação. Utilizando-se de três coagulantes diferentes e realizando a caracterização das amostras antes e depois do tratamento por meio de análises de pH, condutividade, turbidez e espectrofotometria, pôde-se verificar a ineficiência do processo tradicional na remoção do composto alvo. Verificou-se então a combinação do tratamento tradicional de água com o método oxidativo avançado de ozonização, em que foi possível observar redução de 65% em 30 minutos de tratamento na concentração de nonilfenol etoxilado em solução, não sendo possível eliminá-lo completamente. Assim, é possível utilizar o método de ozonização para redução da carga de nonilfenol etoxilado nas águas captadas para abastecimento da população, mas tratamentos complementares são necessários para sua completa eliminação;

Palavras chave: disruptor endócrino; tratamento de água; coagulantes; ozonização.

Abstract

With the industrialization of the world in the past decades, several new substances started to appear in industrial and domestic sewages, among them a new class called micropollutants is alarming the population. Belonging to it, there are compounds known as endocrine disruptors. Thus, the removal of these compounds in the water treatment that supplies the population is vital. The present paper evaluates the efficiency on removing nonylphenol ethoxylate, precursor of the endocrine disruptor nonylphenol, by conventional water treatment consisting on coagulation and sedimentation. Using three types of coagulants and characterizing the samples by pH, conductivity, turbidity and spectrophotometry analysis, it was possible to verify the inefficiency of the traditional process on the removal of the target compound. It was then verified the combination of the traditional treatment with the advanced oxidative method of ozonation, in which it was possible to verify a great reduction on the concentration of nonylphenol ethoxylate (Reduction of 65%), but not the completely elimination of it. Thus, the ozonation method is useful in reducing the amount of nonylphenol ethoxylate in water, but complementary treatment aiming its complete elimination is still required.

Key words: Endocrine disruptor; water treatment; coagulation; ozonation

Lista de Figuras

Figura 1. Etapas do tratamento de Água (DMAE, 2019)	4
Figura 2. Mecanismo de ação dos disruptores endócrinos em células humanas. (WHO/UNEP, 2012)	7
Figura 3. (i) nonilfenol, (ii) nonilfenol monoetoxilado, (iii) nonilfenol dietoxilado (Ömeroğlu, Kara Murdoch and Dilek Sanin, 2015).....	10
Figura 4. Teste de jarro realizado na Amostra A (água do guaíba) em duplicatas com três coagulantes diferentes da esquerda para direita: Sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e tanino vegetal.....	14
Figura 5. Teste de jarro realizado na Amostra B (solução de nonilfenol etoxilado) em duplicatas com três coagulantes diferentes, da esquerda para direita: Sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e tanino vegetal.....	15
Figura 6. Arranjo do tratamento por ozonização: A) Entrada do ozônio, B) Retirada da amostra, C) Tratamento do gás efluente em solução de KI	16
Figura 7. Curva de calibração NPE, equação da reta e R-quadrado.....	17
Figura 8. Comparativo entre absorbâncias no comprimento de onda 277 nm da amostra A testada com diferentes coagulantes.....	21
Figura 9. Comparativo entre absorbâncias no comprimento de onda 277 nm da amostra B testada com diferentes coagulantes.....	22
Figura 10. Comparativo entre absorbâncias no comprimento de onda 277 nm da amostra C testada com sulfato de alumínio como agente coagulante	22
Figura 11. Análise temporal de remoção do NPE via tratamento oxidativo de ozonização	23

Lista de Tabelas

Tabela 1. Disruptores endócrinos, exemplos e ocorrência (Araujo, 2015).....	8
Tabela 2 Propriedades do Nonilfenol Etoxilado 95, FISPQ.....	10
Tabela 3. Comparação entre parâmetros da amostra A sem tratamento e tratada com os coagulantes selecionados.....	18
Tabela 4. Comparação entre parâmetros da amostra B sem tratamento e tratada com os coagulantes selecionados.....	18
Tabela 5. Comparação entre parâmetros da amostra C sem tratamento e tratada com sulfato de alumínio.....	19
Tabela 6. Mecanismo de hidrólise das espécies iônicas de alumínio (Zimpel, 2013)	19

Lista de Abreviaturas

ODS – Objetivos do Desenvolvimento Sustentável

DE – Disruptores Endócrinos

DMAE – Departamento Municipal de Águas e Esgotos

PAC – Policloreto de alumínio

APE – Alquilfenol Etoxilado

NPE – Nonilfenol Etoxilado

NP – Nonilfenol

RPM – Rotações por minuto

LACOURO – Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente

1 Introdução

Um dos tópicos mais relevantes discutidos na atualidade é a qualidade da água e seu gerenciamento. Em 2015, a disponibilidade e gestão sustentável dos recursos hídricos foi eleita pela ONU como um dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), documentado na Agenda 2030. A preocupação com micropoluentes – poluentes que estão presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L – tem aumentado expressivamente nos últimos anos. Fármacos, disruptores endócrinos e poluentes orgânicos persistentes são classes de substâncias muito investigadas devido, principalmente, aos seus efeitos no meio ambiente e nos organismos da biosfera.

Dentre as classes de micropoluentes, nas últimas décadas, constatou-se que alguns compostos têm capacidade de provocar efeitos no sistema endócrino, denominados disruptores endócrinos (DE), também chamados desreguladores, interferentes ou perturbadores endócrinos. De acordo com a Environmental Protection Agency, um disruptor endócrino é definido como um agente exógeno que interfere com síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos (CLEGG et al., 2010). Esses poluentes têm recebido maior atenção devido aos seus efeitos nocivos à saúde de animais e seres humanos.

Os disruptores endócrinos atuam diretamente em todas as células que possuem atividade endócrina, mimetizando, bloqueando ou estimulando a ação de hormônios. Essa atuação resulta em uma resposta do organismo, gerando inúmeras disfunções hormonais (COLBORN; THAYER, 2000).

O nonilfenol etoxilado (NPE), precursor do disruptor endócrino nonilfenol (NP), é um produto largamente utilizado comercial e industrialmente, como em segmentos têxteis, curtumes, lavanderias, assim como na formulação de alguns plásticos, detergentes, agrotóxicos, resinas e tintas (SUN et al., 2014). Devido à ineficiência da remoção desse composto nas estações de tratamento de efluentes, estudos mostram a vasta presença de nonilfenol no meio ambiente (AHEL; CONRAD; GIGER, 2005; ARAUJO; BAUERFELDT; CID, 2019; GHISELLI; JARDIM, 2007).

No que diz respeito ao tratamento de efluentes contendo micropoluentes, as unidades de estação de tratamento de efluentes são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos e, eventualmente, nutrientes e microrganismos patogênicos, não objetivando especificamente a remoção dessa classe de poluentes. Qualquer remoção desses compostos que possa ocorrer é fortuita e inerente ao processo de tratamento (EPA, 2009). Analogamente, nas estações de tratamento de água, não há, em geral, tratamentos avançados, sendo o tratamento básico consistido de uma etapa de coagulação e sedimentação dos contaminantes, em sua essência orgânicos, e posteriormente uma etapa de desinfecção de patógenos (BOTERO, 2009). Assim sendo, investigar a persistência de disruptores endócrinos na água destinada ao consumo humano é de suma importância.

Alguns estudos têm sido realizados recentemente na avaliação de métodos avançados de tratamentos visando remoção dos DE. Os métodos estudados envolvem o uso de membranas de nano e ultrafiltração (YOON et al., 2006), membranas híbridas com compósitos para filtração e adsorção (ZHU et al., 2018), métodos eletroquímicos assistidos por ultrassom (DIETRICH et al., 2017), fotodegradação oxidativa (VELA et al., 2018), uso de microalgas (ARAUJO et al., 2019) e ozonização (NING; GRAHAM; ZHANG, 2007; SI et al., 2019; TSUNO et al., 2008)

O objetivo do presente estudo é avaliar a remoção do composto nonilfenol etoxilado, precursor do disruptor endócrino nonilfenol, no tratamento de água, avaliando o uso de diferentes coagulantes, bem como sua remoção mediante tratamento oxidativo avançado de ozonização.

2 Revisão Bibliográfica

Nesta revisão serão apresentados assuntos para a compreensão do trabalho. Primeiro, serão abordados aspectos gerais a respeito do tratamento de água, seguido de um detalhamento a respeito da etapa de coagulação, bem como os coagulantes utilizados durante a pesquisa. A seguir, será apresentada uma revisão a respeito dos disruptores endócrinos juntamente com uma abordagem sobre o nonilfenol etoxilado. E por fim, os aspectos relacionados aos tratamentos avançados de água, com ênfase na ozonização, como forma de remoção dos disruptores endócrinos.

2.1 Tratamento de Água

A finalidade do tratamento de água é tornar potável a água bruta captada e distribuí-la à população dentro dos padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação, através de operações unitárias envolvendo processos físicos e químicos. De modo geral, no tratamento de água ocorre a remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, micro-organismos e outras substâncias possivelmente deletérias à saúde humana presentes nas águas (BOTERO, 2009).

De forma amplamente conhecida, o tratamento de água convencional consiste das etapas de captação, filtração grosseira, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, correção química e fluoretação (EDZWALD, 1993; EDZWALD; TOBIASON, 1999; RIZZO et al., 2008).

Em Porto Alegre, o órgão responsável pela realização do tratamento de água é o Departamento Municipal de Águas e Esgotos (DMAE), o processo de tratamento da água municipal, que segue a tendência mundial, e é ilustrado na Figura 1. Etapas do tratamento de Água (DMAE, 2019).

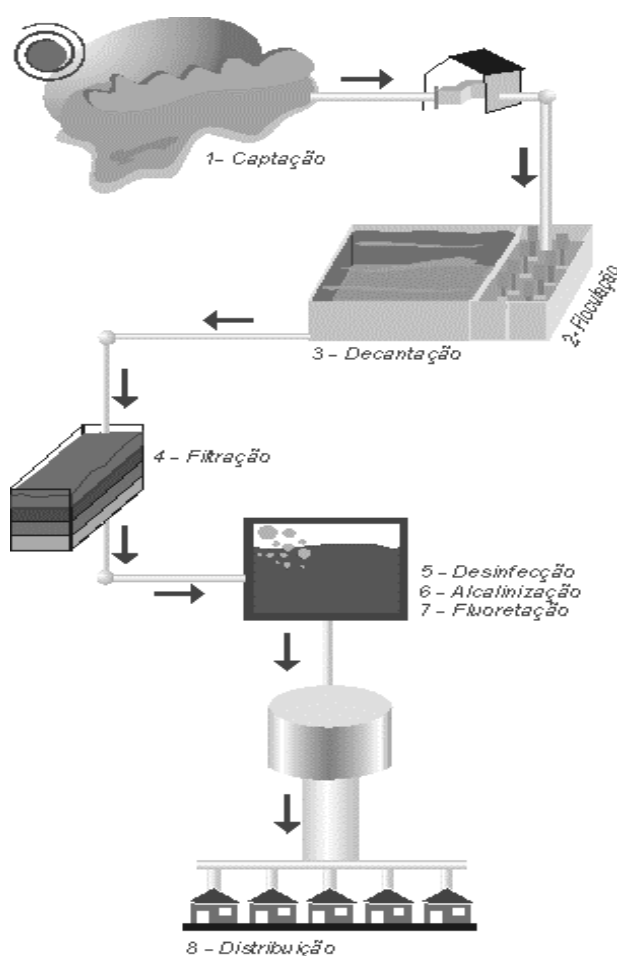


Figura 1. Etapas do tratamento de Água (DMAE, 2019)

2.1.1 Etapa de Coagulação

Uma das principais etapas do tratamento de água é a coagulação. O principal objetivo da etapa de coagulação, no tratamento de água, é o de desestabilizar a carga elétrica das partículas que estão em estado coloidal para obter partículas maiores, possibilitando a sua separação do corpo de água. Esse processo pode incluir compostos de natureza orgânica ou inorgânica. Os principais mecanismos de ação da coagulação (UYAK; TOROZ, 2007), que possibilitam a separação dos compostos orgânicos do corpo hídrico, envolvem a neutralização de carga das partículas coloidais, a precipitação na forma de humus e a coprecipitação pela adsorção dessas partículas aos hidróxidos formados pela adição dos coagulantes.

Há diversos coagulantes utilizados nas estações de tratamento, sendo os de maior utilização os sais inorgânicos de alumínio (sulfatos e policloreto), e de ferro (YANG;

GAO; YUE, 2010), porém há também estudos propondo a utilização de coagulantes de origem orgânica (biopolímeros), tais como o tanino (CHOUBEY; THAKUR, 2014).

2.1.2 Sulfato de Alumínio e Policloreto de Alumínio

Os sais de alumínio, tais como o sulfato de alumínio - $Al_2(SO_4)_3$ - e o policloreto de alumínio (PAC) - $Al_2(OH)_xCl_{6-x}$, onde x varia de 0 a 6 - são alguns dos coagulantes mais utilizados no mundo há centenas de anos para realização do tratamento de água, devido à sua facilidade de transporte e baixo custo (YAVUZ; VAIZOĞLU; GÜLER, 1999).

Sua eficiência no processo de coagulação dá-se devido à formação de diversas espécies aniônicas que aceleram o processo de coagulação da matéria orgânica, tais quais Al_3^+ , $Al(OH)_2^+$ e $Al(OH)_4^-$, em que, uma vez corrigido o pH do meio para possibilitar sua ocorrência, tornam-se extremamente eficientes (EDZWALD, 1993).

A problemática da sua utilização é que frequentemente, espécies iônicas de alumínio permanecem em solução após o tratamento da água, oferecendo riscos tanto para o meio ambiente, motivo pelo qual há parâmetros especificando a concentração máxima em efluentes, quanto para a saúde humana, sendo inclusive relacionado à ocorrência da doença de Alzheimer como explicitado na literatura desde a década de 90 (MCLACHLAN, 1995) até hoje (WALTON, 2019)

2.1.3 Tanino vegetal

Recentemente, coagulantes baseados em tanino tem sido utilizados nos processos de coagulação e floculação de algumas plantas piloto de tratamento de água (SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2010).

Taninos são compostos poliaromáticos de alta massa, presentes na natureza em uma larga variedade de plantas, tais como no extrato da resina da madeira da árvore da Acácia (ÖZACAR; ŞENGİL, 2003).

O tanino mostra-se como uma alternativa interessante para a substituição dos coagulantes inorgânicos baseados em alumínio, já que se trata de uma substância natural, sem evidências de malefícios a saúde humana e ambiental, além da grande eficiência no processo de coagulação (CHOUBEY; THAKUR, 2014).

2.2 Disruptores Endócrinos

Recentemente, um grande número de ecologistas, epidemiologistas, endocrinologistas e toxicologistas têm chamado atenção para o potencial efeito danoso dos compostos que mimetizam a ação de hormônios, como estrogênio, na saúde humana e no bem-estar da biosfera. A hipótese proposta é que certas classes de produtos químicos podem causar disfunções no sistema endócrino. Esses compostos têm sido chamados de disruptores endócrinos (DE) porque acredita-se que eles mimetizam hormônios naturais, inibam a sua ação ou alterem a função regulatória desses nos sistemas imune, nervoso e endócrino. A possível alteração no nível hormonal de um organismo humano pode levar a ocorrência de câncer de mama e endometriose (em mulheres), câncer testicular, de próstata e redução da fertilidade masculina (em homens), supressão do sistema imune e inclusive alterações comportamentais (CLEGG et al., 2010).

Os disruptores endócrinos são identificados pelo corpo humano como um hormônio natural, ligando-se aos receptores hormonais podendo agir de maneira a mimetizar ou bloquear a ação dos hormônios propriamente ditos. Por estarem presentes em concentrações extremamente baixas nos organismos humanos, a absorção de pequenas quantidades destes compostos, que alteram o funcionamento dos hormônios, já causa grande impacto na saúde (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Concentrações de DE na ordem de ng/L são capazes de surtir efeitos nocivos à saúde de animais e seres humanos, ocasionando assim diversas disfunções.

Oriundos de agrotóxicos, fármacos, produtos de higiene pessoal, químicos industriais, produtos de limpeza, metais, hormônios naturais de animais, plásticos e outros, difundem-se nas águas em uma velocidade tal qual o crescimento industrial e populacional, atingindo também os solos e a atmosfera (ARAUJO et al., 2019).

Ilustrado na Figura 2 está o mecanismo de ação pelo qual um disruptor endócrino interage com uma célula humana.

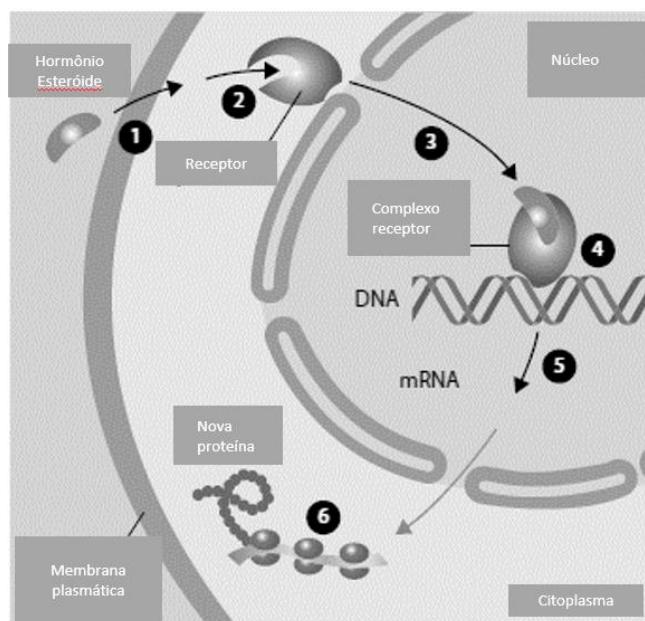


Figura 2. Mecanismo de ação dos disruptores endócrinos em células humanas. (WHO/UNEP, 2012)

No ano de 2000, a União Europeia listou 533 substâncias com capacidade de desregular o sistema endócrino, porém até hoje não existe uma lista definitiva. Desta forma, carecem estudos acerca de muitos compostos em circulação no mercado e das novas substâncias que surgem com o avanço tecnológico (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Os DE podem ser classificados em dois grandes grupos: as substâncias sintéticas, incluindo hormônios sintéticos e xenoestrogênios (substâncias de origem exógena com estrutura não esteróide, porém de ação similar aos estrogênios endógenos); e as substâncias naturais, hormônios de animais e fitoestrogênios, presentes por exemplo na soja ou naturalmente nos organismos vivos (BOLZ; HAGENMAIER; KO, 2001).

Os DE naturais não se acumulam no organismo, são excretados de forma natural, diferentemente dos sintéticos, os quais possuem compostos altamente lipofílicos, que acumulam-se nos tecidos adiposos (COLBORN; THAYER, 2000). Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de DE e algumas utilizações.

Tabela 1. Disruptores endócrinos, exemplos e ocorrência (ARAUJO, 2015)

Substâncias	Exemplos	Exemplos de ocorrência
Organoclorados	PCBs, Dioxinas	Óleos hidráulicos, plastificantes, subprodutos de combustões incompletas.
Ftalatos	Cloro ftalato	Aditivos para flexibilidade em plásticos, produtos de cuidado pessoal.
Alquilfenóis	Nonilfenol etoxilado	Detergentes, aditivos para combustíveis e lubrificantes, adesivos.
Bisfenol	Bisfenol A	Plásticos e resinas.
Fármacos	17 α etinilestradiol	Pílula anticoncepcional.
Parabenos	Benzilpareno, etilparabeno	Produtos de cuidado pessoal.
Pesticidas	DDT, Atrazina, Glifosato	Herbicidas, fungicidas, inseticidas.
Metais tóxicos	Pb, Hg, Cd	Baterias, lâmpadas, tabaco.
Fitoestrogênios	Genisteína, metaresinol	Soja, feijões.
Estrogênios Naturais	17 β -estradiol, estrona e estriol	Seres humanos e outros seres vivos.

2.3 Alquilfenóis

Surfactantes não iônicos, tais como os alquilfenol etoxilados (APEs), são alguns dos mais utilizados surfactantes.

Surfactantes são um diverso grupo de produtos químicos desenvolvidos para fins de limpeza ou solubilização. Geralmente são consistidos de um grupo polar o qual é bem solvatado pela água e um grupo apolar de hidrocarbonetos. Assim, surfactantes combinam tanto propriedades hidrofílicas quanto hidrofóbicas na mesma molécula (YING, 2006).

Baseados na parte hidrofóbica, os surfactantes podem ser classificados como catiônicos, não iônicos ou aniônicos (OLKOWSKA; RUMAN; POLKOWSKA, 2014). Eles tem sido utilizados como detergentes e emulsificantes domésticos e industriais, tais como na indústria do papel, processamento de couro e detergentes de limpeza (AHEL; CONRAD; GIGER, 2005; SUN et al., 2014; YING, 2006).

Um dos compostos mais importantes da classe dos APEs é o nonilfenol etoxilado, sendo responsável por 80% do total de produção dos APEs no mundo (CHOKWE; OKONKWO; SIBALI, 2017).

2.3.1 *Nonilfenol Etoxilado*

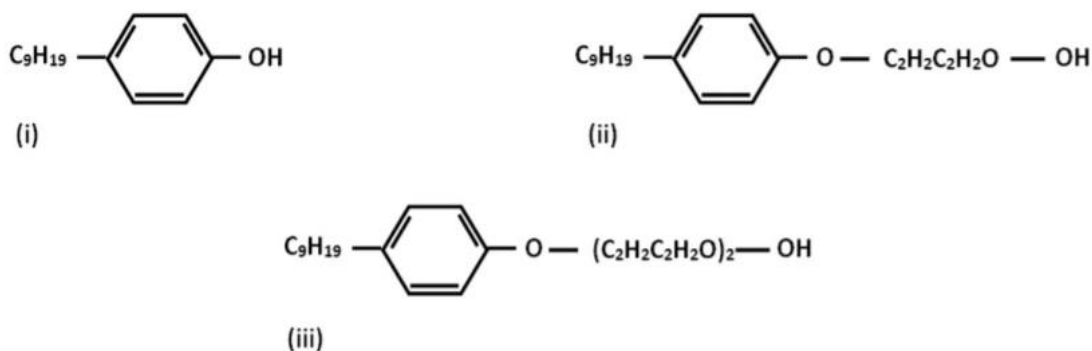
Nonilfenol etoxilados (NPEs) são utilizados largamente na indústria, agricultura, comércio e aplicações domésticas como emulsificantes, agentes umedecedores e dispersores, agentes antiestéticos e solventes (CHOKWE; OKONKWO; SIBALI, 2017). Um NPE típico é composto por um nonilfenol (NP) com uma média de dez unidades etoxiladas, porém pode variar de uma a cinquenta.

É sintetizado a partir da adição, em meio básico, de óxido de etileno a nonilfenol, formando uma molécula com uma parte hidrofílica (grupos de óxido de etileno) e uma parte lipofílica e hidrofóbica (nonilfenol), caracterizando um surfactante não iônico. O NP é um produto de origem intermediária do ciclo de refinamento do petróleo, é geralmente formado pela alquilação do fenol com uma mistura de isômeros de nonano (C_9H_{20}) em presença de catalisador ácido, gerando vários isômeros de NP, predominantemente para-substituídos como o 4-nonilfenol ou orto-substituídos como o 2-nonilfenol (BILA; DEZOTTI, 2007). O ramificado 4-nonilfenol é o isômero mais amplamente produzido e utilizado (CAREGHINI et al., 2015) e, portanto, também é o mais prevalente no ambiente.

A seguir, é apresentada a Tabela 2 (MACLER PRODUTOS QUÍMICOS LTDA, 2014), contendo as propriedades físico-químicas do nonilfenol etoxilado 95 (NP₉₅EO), ou seja, que possui em média 9,5 unidade etoxiladas para cada nonilfenol. Moléculas de nonilfenol e nonilfenol mono e dietoxilados são apresentados na Figura 3.

Tabela 2 Propriedades do Nonilfenol Etoxilado 95, FISPQ

Propriedade	Descrição
Aspecto	Líquido viscoso, incolor/amarelado
Fórmula molecular	$C_{15}H_{24}O$
Massa molecular	617,6 g/mol
pH	5,0 a 8 (sol.aq. 10%, 25°C)
Pressão de vapor	< 0,001 kPa (20°C)
Ponto de fusão	<5°C
Densidade	1055-1065 kg/m ³ (25°C)
Solubilidade	Completamente solúvel em água

**Figura 3.** (i) nonilfenol, (ii) nonilfenol monoetoxilado, (iii) nonilfenol dietoxilado (ÖMEROĞLU; KARA MURDOCH; DILEK SANIN, 2015)

A produção global de NPEs é de aproximadamente 700.000 toneladas por ano (YING, 2006). Uma vez que grande parte dessa produção seja descartada no meio ambiente, haverá degradação em cadeias menores de NPE e NP (AHEL; CONRAD; GIGER, 2005).

Um grande número de estudos já demonstrou que o NP pode mimetizar o hormônio natural estrogênio e causar alterações no sistema endócrino de várias espécies por meio de sua bioacumulação em organismos aquáticos (BILA; DEZOTTI, 2007; COLBORN; THAYER, 2000; LENZ; BECK; FUERHACKER, 2002). Por essa razão, NP e NPE de cadeias curtas foram listados como disruptores endócrinos e como poluentes prioritários no Ato de Proteção Ambiental Canadense, no Comitê Diretivo pela Água da União Europeia e na lista de contaminantes da Agência Estadunidense de Proteção Ambiental (CHOKWE; OKONKWO; SIBALI, 2017; LI; JIN; SNYDER, 2018).

NP já foi detectado em esgotos brutos e tratados de estações de tratamento brasileiras em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ (HESPANHOL, 2013).

2.4 Métodos Avançados de Tratamento de Água

Estudos estimam que somente no Reino Unido, são despejadas 6.500 toneladas de compostos alquilfenol etoxilados (APEOs) nos corpos hídricos anualmente (NING; GRAHAM; ZHANG, 2007). Assim sendo, é vital o estudo de métodos de tratamento de água que removam estes compostos, a fim de se evitar que as contaminações cheguem até a população humana e meio ambiente.

Diversas tecnologias tem sido estudadas para remoção dessa classe de poluentes das águas. Em um estudo realizado por Yoon *et al.* (2006) analisou-se a eficiência da utilização de um processo de filtração utilizando-se membranas da escala micro e nano para remoção de DE e fármacos, tendo concluído que a eficiência dos processos é dependente da polarização do composto a ser tratado, deixando margem para ampliar os estudos variando-se solventes e membranas.

Zhu *et al.* (2018) avaliaram a eficiência da remoção de disruptores endócrinos utilizando de uma membrana compósita de dupla camada, tendo alcançado resultados de remoção superiores a 80%.

No estudo realizado por Dietrich *et al.* (2017) a degradação do composto Bisfenol-A foi investigada pelo uso da combinação de ultrassom e técnicas eletroquímicas, tendo se mostrado eficiente, com remoção de 90% em solução na concentração de 1 mg/L;

Estudos de fotodegradação com irradiação solar simulada catalisado por BiVO_4 foram realizados por Kohtani *et al.* (2003), os quais, mostram que essa técnica é eficiente na remoção de compostos hidrofóbicos em meio aquoso, tendo melhores resultados em cadeias mais longas de APEOs.

Em estudos anteriores feitos no grupo de pesquisa do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS, Araujo *et al.* (2019) mostraram que é possível realizar a remoção de disruptores endócrinos utilizando uma cultura de microalgas.

2.5 Ozonização

Ozonização tem sido tradicionalmente empregada em tratamento doméstico de água em questões principalmente ligadas ao controle de sabor e odor (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009). Ainda, a ozonização tem sido discutida como tecnologia chave na remoção de contaminantes biológicos no tratamento de água, além de ser um eficiente tratamento oxidativo avançado na remoção de micro poluentes (TSUNO et al., 2008).

O ozônio é largamente utilizado e estudado como oxidante, pois tem uma alta taxa de reação e seletividade na oxidação da maioria dos compostos fenólicos.

Ikehata, Jodeiri Naghashkar e Gamal El-Din (2006) demonstraram que a ozonização pode ser utilizada como técnica para remoção de alguns fármacos contaminantes de águas e Hollender *et al.* (2009) mostraram que é possível reduzir significativamente a carga de micropoluentes aplicando-se ozonização em plantas de tratamento de efluentes.

De acordo com Ning, Graham and Zhang, (2007) alguns compostos sofreram oxidação apenas após uma exposição prolongada ao processo de ozonização, porém Ning, Graham e Zhang (2007) descobriram que há uma reação com constante cinética alta entre o ozônio e o nonilfenol, demonstrando que as reações podem ser aceleradas em condições de pH ambiental (pH entre 7 e 9).

Si *et al.* (2019), estudando diferentes tipos de efluentes, concluíram que diferentes tipos de efluentes possuem diferentes taxas de eficiência na remoção de DE's por ozonização.

3 Materiais e Métodos

Essa seção trará o detalhamento dos ensaios de coagulação e ozonização realizados, bem como descrição das análises realizadas e materiais utilizados. Todos os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.1 Amostras

Para este trabalho foram utilizadas três amostras, a primeira água de um corpo hídrico de Porto Alegre, uma solução de nonilfenol etoxilado e por fim a combinação das anteriores, como são detalhadas a seguir:

A) Amostra de corpo hídrico

A amostra A de água do lago Guaíba foi coletada à sua margem. A escolha dessa amostra baseia-se no fato de ser o local de captação da água que abastece a cidade de Porto Alegre e, também, o local de despejo do esgoto da cidade.

B) Solução Nonilfenol etoxilado

Foi utilizada solução de nonilfenol etoxilado 95 (NPE), em água destilada, na concentração de 100 mg/L, concentração que permite detectá-lo com a técnica a disposição, preparada a partir do produto comercial produzido pela Quimicamar nonilfenol etoxilado 95 chamada de amostra B.

C) Solução Combinada

Em matriz da amostra do corpo hídrico foi adicionado nonilfenol etoxilado 95 na concentração de 100 mg/L, amostra C.

3.2 Ensaios de Coagulação

Os ensaios de coagulação foram realizados nas amostras A, B e C, seguindo a metodologia de teste de jarro. Os resultados foram analisados posteriormente visando a comparação entre amostras e coagulantes utilizados.

3.2.1 Teste de jarros

A metodologia de teste de jarro foi utilizada para avaliação da coagulação. A coagulação das amostras A e B foi testada utilizando-se três coagulantes diferentes, em duplicatas. Os coagulantes foram sulfato de alumínio, policloreto de alumínio (PAC) e tanino vegetal, utilizados na concentração de 150 mg/L

Para a amostra C utilizou-se somente o coagulante (sulfato de alumínio) que apresentou o melhor resultado nas amostras anteriores, em triplicata.

Os testes de jarro foram preparados com 800 mL de cada amostra a ser tratada, em béqueres de 1 L, com período de agitação de 15 minutos a 166 rotações por minuto (RPM), seguidos de um período de 40 minutos de sedimentação. O equipamento utilizado foi um teste de jarro microprocessado da marca Sp Spencer.

Com o equipamento ligado, as soluções de coagulantes, concentração de 150mg/L foram adicionadas de uma só vez. Essa concentração é superior à utilizada nas estações de tratamento.

Nas Figura 4 e Figura 5 está ilustrado o arranjo dos experimentos de teste de jarro.

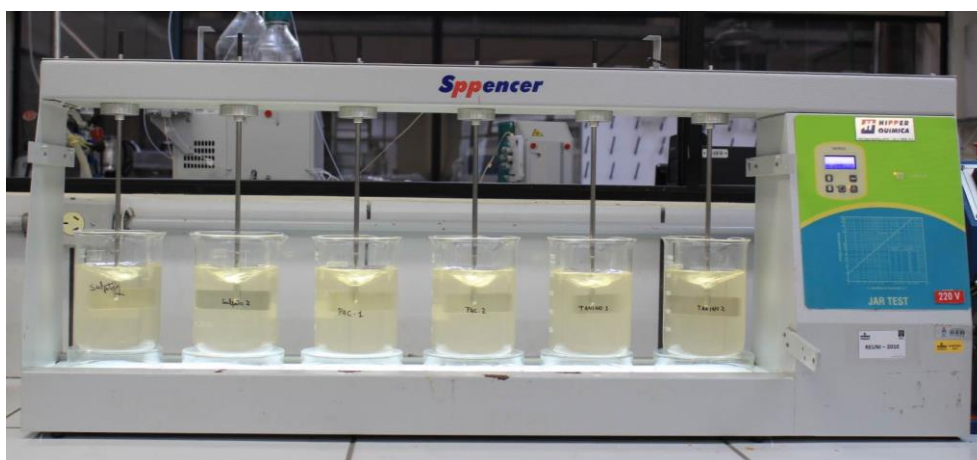


Figura 4. Teste de jarro realizado na Amostra A (água do guaíba) em duplicatas com três coagulantes diferentes da esquerda para direita: Sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e tanino vegetal.



Figura 5. Teste de jarro realizado na Amostra B (solução de nonilfenol etoxilado) em duplicatas com três coagulantes diferentes, da esquerda para direita: Sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e tanino vegetal.

3.3 Ozonização

Após realizado o teste de jarro utilizando apenas sulfato de alumínio, a amostra C, foi submetida ao processo de ozonização a fim de avaliar esse método como tratamento complementar ao tratamento convencional de água, consistido de coagulação e sedimentação.

Utilizou-se um ozonizador da marca Ozonic, modelo C10 EL, com capacidade de 10 gramas por hora, a uma vazão de 5 L/min de ozônio, na sua capacidade máxima.

O gás gerado foi borbulhado em 200 mL de amostra armazenada em frasco Duran adaptado sob vigorosa agitação. Simultaneamente ao borbulhamento, o gás efluente foi tratado sendo borbulhado em solução aquosa de KI a 3% p/p. O arranjo do experimento é ilustrado na Figura 6



Figura 6. Arranjo do tratamento por ozonização: A) Entrada do ozônio, B) Retirada da amostra, C) Tratamento do gás efluente em solução de KI

O estudo temporal da degradação por ozonização foi realizado em triplicata durante 50 minutos, com alíquotas analisadas em intervalos de 5 minutos, por espectrofotometria, a fim de avaliar-se a degradação de NPE ao longo do tempo.

3.4 Análises

Para análise dos resultados foram feitos os seguintes testes, antes e depois dos ensaios, para as amostras A, B e C:

a) pH

O equipamento utilizado foi um pHmetro Digimed, modelo DM-22, calibrado em soluções tampão aquosas de pH 4,0 e 7,0.

a) Turbidez

Parâmetro que mede a interferência da luz que atravessa uma amostra. Baseado no grau de interferência é possível medir a turbidez da amostra em unidades NTU (Unidade de Turbidez Nefelométrica). O equipamento utilizado foi um turbidímetro da marca Hannah, modelo HI88703.

b) Condutividade

Através dessa medida pode-se medir a quantidade de sais totais dissolvidos na água. O equipamento utilizado foi um condutímetro Digimed, modelo DM-32.

c) Concentração de nonilfenol etoxilado

As análises de remoção do NPE foram feitas utilizando-se a medida de absorbância em um espectrofotômetro da marca PG Instruments, modelo T80+ UV/Vis, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 4 mL. O comprimento de onda utilizado nas análises foi 277 nm, comprimento de onda característico de absorção do nonilfenol etoxilado (ARAUJO, 2015; BONENFANT et al., 2009; WANG; NONG; GE, 2011).

Com o objetivo de mensurar a concentração de NPE na faixa de concentrações trabalhada, construiu-se uma curva de calibração no comprimento de onda escolhido para a análise (Figura 7).

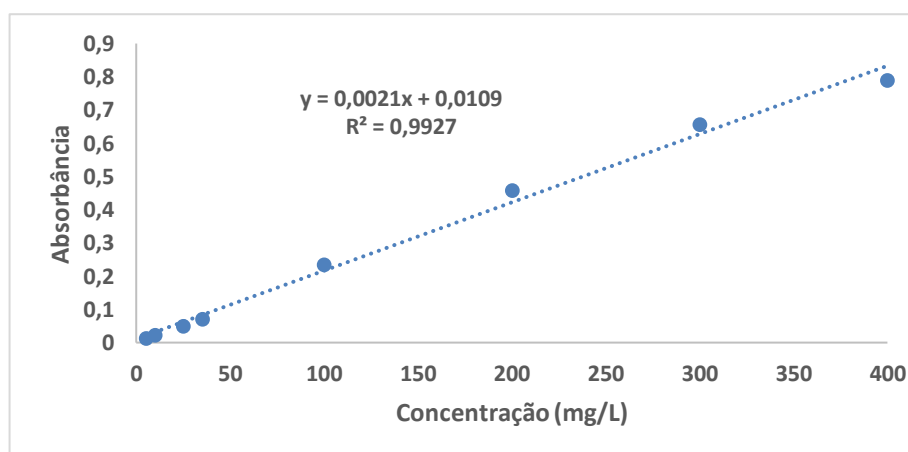


Figura 7. Curva de calibração NPE, equação da reta e R-quadrado

4 Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados alcançados nos experimentos de coagulação e ozonização realizados. Será feita uma discussão a respeito da eficiência dos coagulantes em cada processo, baseando-se nos resultados das análises e por fim, uma avaliação na remoção do nonilfenol com o processo de ozonização.

4.1 Avaliação dos coagulantes

A avaliação dos coagulantes foi realizada com base nas análises de pH, turbidez e condutividade. Os resultados das coagulações realizados nas amostras A, B e C são apresentados nas tabelas 3, 4 e 5 respectivamente.

Tabela 3. Comparação entre parâmetros da amostra A sem tratamento e tratada com os coagulantes selecionados

Amostra A: Água do Guaíba				
Análises	Sem tratamento	Sulfato de Alumínio	PAC	Tanino vegetal
pH	7,43	4,95 ± 0,09	5,00± 0,07	5,90± 0,70
Turbidez (NTU)	60,2	6,01 ± 0,59	32,45± 0,25	39 ± 2,90
Condutividade (µS/cm)	84,6	185 ± 3,83	163 ± 3,60	167 ± 4,50

Tabela 4. Comparação entre parâmetros da amostra B sem tratamento e tratada com os coagulantes selecionados

Amostra B: Solução nonilfenol etoxilado 100 mg/L				
Análises	Sem tratamento	Sulfato de Alumínio	PAC	Tanino vegetal
pH	7,23	4,17± 0,02	4,53± 0,04	4,14± 0,01
Turbidez (NTU)	-	-	-	-
Condutividade (µS/cm)	5,201	190,13± 0,00	139 ± 2,88	90 ± 1,49

Tabela 5. Comparação entre parâmetros da amostra C sem tratamento e tratada com sulfato de alumínio

Amostra C: Água do Guaíba + nonilfenol etoxilado 100 mg/L		
Análises	Sem tratamento	Sulfato de Alumínio
pH	7,3	4,55± 0,07
Turbidez (NTU)	61,2	7,2± 0,55
Condutividade (µS/cm)	87,8	190,6± 5,72

4.1.1 Análise de pH

O mecanismo de ação dos coagulantes sulfato de alumínio e policloreto de alumínio é baseada na hidrólise desses sais, cuja espécie iônica de alumínio é responsável por realizar a coagulação (PAVANELLI, 2001). A Tabela 6 mostra o mecanismo de hidrólise das espécies iônicas de alumínio em água.

Tabela 6. Mecanismo de hidrólise das espécies iônicas de alumínio (ZIMPEL, 2013)

Equações de hidrólise das espécies	Log K
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-5,02
$2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}^+$	-6,27
$6 \text{Al}^{3+} + 15 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + 15 \text{H}^+$	-47,00
$8 \text{Al}^{3+} + 20 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+} + 20 \text{H}^+$	-68,70
$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	-32,64
$\text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4 \text{H}^+$	-23,57

Devido ao mecanismo de hidrólise dos sais de alumínio, o que se percebe é a formação de hidrogênios ácidos. De forma análoga, o processo de hidrólise do tanino vegetal também produz espécies ácidas. Assim sendo, o resultado de diminuição do pH demonstrado nos experimentos é explicado e coerente. Devido à coagulação depender da hidrólise desses sais, o controle de pH é algo relevante na sua eficiência, sendo um meio com pH mais alcalino melhor para o processo, visto que desloca o equilíbrio químico para o lado do íon hidrolisado.

4.1.2 Análise de turbidez

Devido a formação de coágulos possibilitada pelos agentes coagulantes, as partículas em suspensão têm suas cargas neutralizadas, formando agregados densos que tendem a sedimentar. Com a sedimentação há menos partículas suspensas, ou seja, menos corpos responsáveis por interferir na luz que atravessa a amostra. É,

portanto, esperado que após o teste de coagulação e sedimentação a turbidez diminua, o que ocorreu com todos os coagulantes.

O sulfato de alumínio mostrou-se o coagulante mais eficiente para remoção dos corpos em suspensão, tendo apresentado o menor valor de turbidez entre os coagulantes testados, após a coagulação. Este resultado já era esperado, por se tratar do coagulante mais utilizado no mundo (ZARCHI; FRIEDLER; REBHUN, 2013).

A turbidez da amostra B não foi avaliada por se tratar de uma solução transparente, com turbidez próxima a zero.

4.1.3 Análise de condutividade

A condutividade em todos os casos apresentou elevação após os tratamentos realizados, o que é esperado devido à formação de espécies iônicas em solução por causa da adição dos coagulantes, o que aumenta a condutividade da água.

4.2 Avaliação da remoção do NPE em coagulação seguida de sedimentação

Para avaliação da remoção do nonilfenol etoxilado do meio, utilizou-se a análise de espectrofotometria em comprimento de onda característico de absorção desse composto, 277 nm.

Os testes foram realizados antes e depois dos ensaios de teste de jarro. Observou-se que a amostra A, mesmo sem adição de nonilfenol etoxilado, possui absorbância

no comprimento de onda testado, indicando que há compostos presentes no corpo hídrico que absorvem nesse comprimento de onda. Na

Figura 8 o resultado de absorbância obtidos nos testes com a amostra A é apresentado

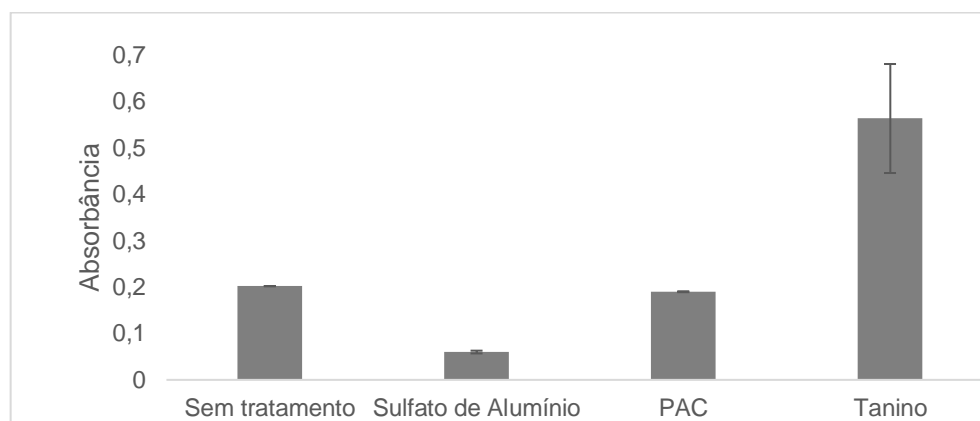


Figura 8. Comparativo entre absorbâncias no comprimento de onda 277 nm da amostra A testada com diferentes coagulantes

Observa-se que o sulfato de alumínio foi o coagulante mais eficiente na diminuição da absorbância, reduzindo em 72%, seguido do PAC, com redução de 5%. Pode-se correlacionar os resultados do sulfato de alumínio e do PAC aos resultados obtidos na análise de turbidez, pois são coagulantes que não possuem absorbância no comprimento de onda testado.

Ao realizar a coagulação na água do Guaíba com o tanino, uma maior absorbância foi observada no comprimento de onda 277 nm. Verificou-se que a solução de tanino vegetal na concentração de 150 mg/L possui absorbância de 0,229 no comprimento de onda 277 nm. Desta forma, não é possível utilizá-la como coagulante para analisar a remoção de NPE por meio da técnica de espectrofotometria.

Devido à baixa eficiência na redução da absorbância apresentada pelo coagulante PAC com a metodologia utilizada, optou-se por não dar continuidade aos testes com esse coagulante e priorizar o sulfato de alumínio.

Testou-se, também, a eficiência dos coagulantes em relação à remoção do NPE em solução de água destilada (Amostra B). Os resultados são apresentados na Figura 9.

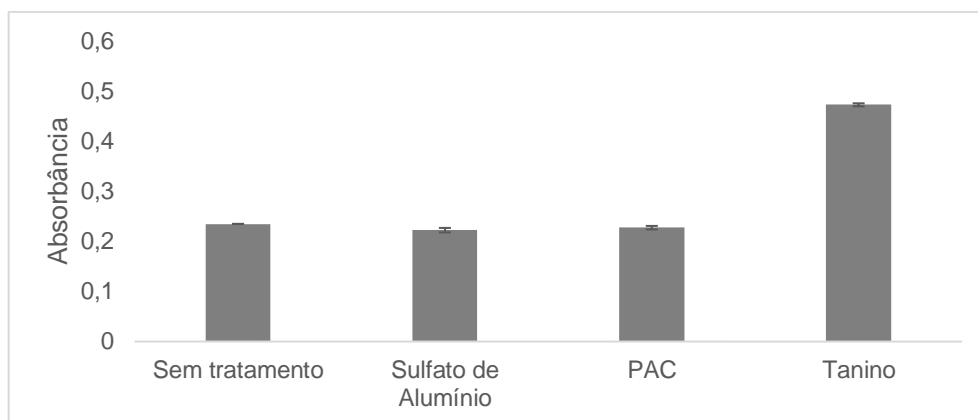


Figura 9. Comparativo entre absorvâncias no comprimento de onda 277 nm da amostra B testada com diferentes coagulantes

Observou-se que o tratamento de coagulação não apresentou resultados satisfatório de remoção de NPE (100 mg/L) para nenhum dos coagulantes testado, como é observado pelo analisando-se a Figura 9, em que não observou-se redução significativa na absorvância no comprimento de onda característico do NPE.

A absorvância observada para a amostrada testada com o tanino foi próxima a soma da absorvância da amostra sem tratamento (0,235) com a absorvância do tanino a 150 mg/L (0,229).

Para a amostra C, solução de NPE 100 mg/L em matriz de água do Guaíba, testou-se apenas a ação do coagulante sulfato de alumínio, devido a melhor performance apresentada anteriormente (Figura 10).

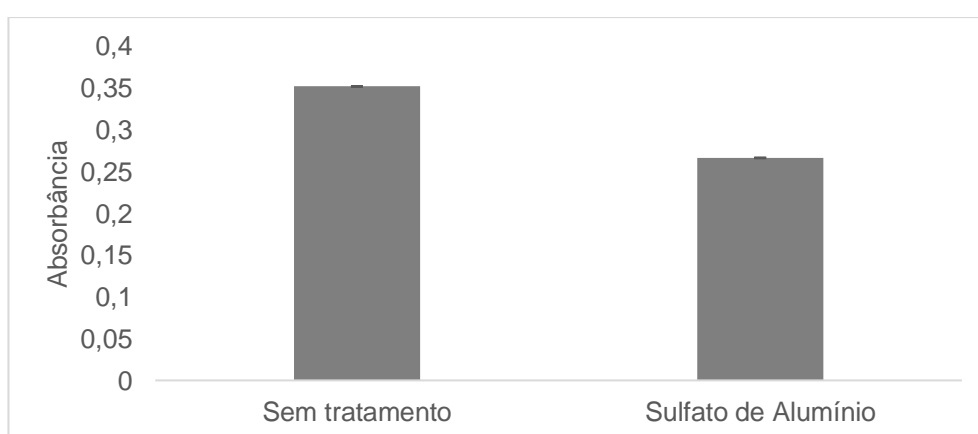


Figura 10. Comparativo entre absorvâncias no comprimento de onda 277 nm da amostra C testada com sulfato de alumínio como agente coagulante

Após o tratamento da amostra C, observou-se que houve redução de 24% na absorvância, indicando que não houve eficiência na remoção de NPE, uma vez que sem a presença de NPE a eficiência foi de 72%, indicando que a redução de 24% de

absorbância deu-se pela sedimentação da fração orgânica, enquanto o NPE permaneceu em solução.

4.3 Tratamento com ozonização

A fim de se obter uma maior remoção do NPE testou-se o processo de ozonização. Com a curva de calibração da Figura 7 foi possível correlacionar, aproximadamente, a absorbância medida à concentração de NPE. A correlação é aproximada, uma vez que se carece de análises para afirmar que há somente NPE na amostra C que esteja absorvendo a radiação do comprimento de onda de 277 nm. Porém é seguro afirmar que a absorção se dá majoritariamente por sua ação, observando-se os resultados anteriores. O resultado alcançado na ozonização da amostra C durante 50 minutos é mostrado na Figura 11.

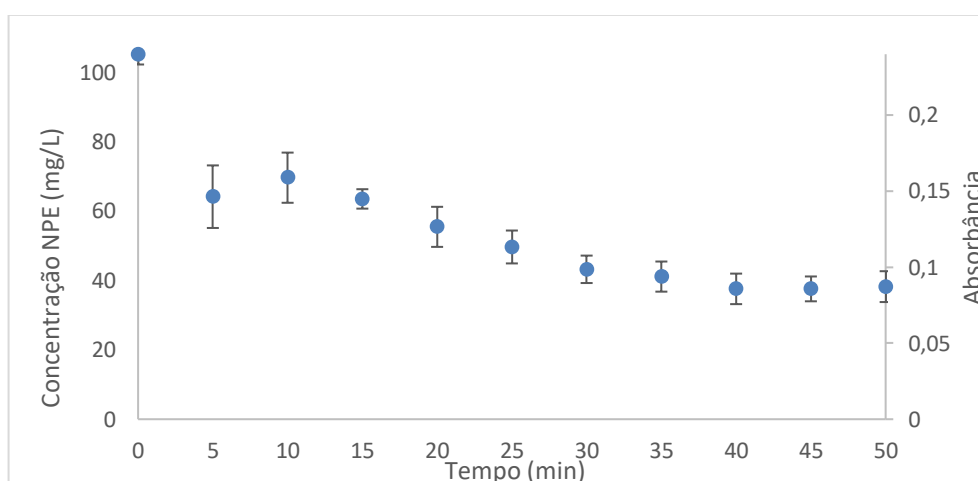


Figura 11. Análise temporal de remoção do NPE via tratamento oxidativo de ozonização

A análise da curva da Figura 11. Análise temporal de remoção do NPE via tratamento oxidativo de ozonização mostra redução na concentração de NPE em torno de 40% nos primeiros 5 minutos de ozonização, resultado coerente com o que é demonstrado na literatura. Ike *et al.* (2002) demonstraram redução de 45% na concentração em cadeias curtas de NPE nos primeiros 6 minutos de ozonização.

Após o período inicial, é observada gradual remoção ao longo do tempo, tendo o tratamento atingido saturação de eficiência a partir de 35 minutos com uma remoção média 63% de NPE.

5 Conclusão

Após a avaliação dos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, pode-se chegar as seguintes conclusões.

O coagulante mais adequado em termos de eficiência em sedimentação da matéria orgânica suspensa entre os três coagulantes testados – sulfato de alumínio, PAC e tanino vegetal - foi o sulfato de alumínio, já largamente utilizado nas estações de tratamento de água, evidenciado pela drástica redução da turbidez das amostras. Entretanto é válido salientar que a utilização desse sal proporciona a solubilização de íons hidrolisados de alumínio - como foi evidenciado pelos resultados de condutividade - que há décadas é apontado pela literatura como causador de doenças crônicas como a doença de Alzheimer.

Em relação à eficiência da remoção do nonilfenol etoxilado 95, nenhum dos três coagulantes se mostrou eficiente, o que pôde ser comprovado pelas análises de espectrofotometria. Essa conclusão é alarmante devido ao fato de processo de coagulação e sedimentação ser a principal forma de tratar águas superficiais no Brasil e já ter sido detectada a presença de NP nos esgotos que, muitas vezes, e também no caso de Porto Alegre, é descartado em um corpo hídrico que serve para captação de água para abastecimento da população.

A ozonização como tratamento oxidativo avançado objetivando remover o NPE da solução tratada mostrou-se limitadamente eficiente, tendo atingido eficiência máxima de 63% e máxima taxa de redução nos primeiros 5 minutos de tratamento. Esse tratamento pode ser utilizado com o objetivo, portanto, de reduzir a carga de NPE, porém não é eficiente para eliminar completamente sua presença. A fim de se obter maiores níveis de remoção, pode-se combinar o tratamento de ozonização com outras técnicas, tais como exposição à radiação ultravioleta na presença de fotocatalisadores, técnica que tem apresentado resultados satisfatórios na literatura visando a remoção de poluentes emergentes e disruptores endócrinos.

Em continuação ao trabalho realizado, pode-se explorar diferentes condições de pH do meio durante a ozonização, o que pode influenciar no mecanismo de degradação do NPE na presença de ozônio. É importante, também que os compostos formados pela degradação do NPE em presença de ozônio sejam mapeados, identificando assim o mecanismo de sua degradação e exata determinação da

variação da concentração de NPE ao longo do tempo, utilizando-se por exemplo a técnica de cromatografia gasosa com espectrômetro de massas acoplado.

6 Referências Bibliográficas

- AGENCY, E. P. Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works. **Epa**, [s. l.], n. August, 2009.
- AHEL, M.; CONRAD, T.; GIGER, W. Persistent organic chemicals in sewage effluents. 3. Determinations of nonylphenoxy carboxylic acids by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 21, n. 7, p. 697–703, 2005.
- ARAUJO, A. L. A. S. C. De. **Cultivo da Microalga *Scenedesmus sp.* em presença de Nonilfenol Etoxilado**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2015.
- ARAUJO, A. L. A. S. C. De et al. Disruptores endócrinos e remoção de poluentes através de microalgas. **Revista do Couro**, [s. l.], p. 62–68, 2019.
- ARAUJO, F. G.; BAUERFELDT, G. F.; CID, Y. P. Nonylphenol: Properties, legislation, toxicity and determination. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [s. l.], v. 90, n. 2, p. 1903–1918, 2019.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.
- BOLZ, U.; HAGENMAIER, H.; KO, W. 2001-EP-Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Wurttemb.pdf. [s. l.], v. 115, p. 291–301, 2001.
- BONENFANT, D. et al. UV-VIS and FTIR spectroscopic analyses of inclusion complexes of nonylphenol and nonylphenol ethoxylate with β -cyclodextrin. **Water Research**, [s. l.], v. 43, n. 14, p. 3575–3581, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135409003042>>
- BOTERO, W. G. CARACTERIZAÇÃO DE LODO GERADO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA: PERSPECTIVAS DE APLICAÇÃO AGRÍCOLA. [s. l.], v. 32, n. 8, p. 2018–2022, 2009.
- CAREGHINI, A. et al. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 5711–5741, 2015.
- CHOKWE, T. B.; OKONKWO, J. O.; SIBALI, L. L. Distribution, exposure pathways, sources and toxicity of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in the environment. **Water SA**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 529–542, 2017.

- CHOUBEY, S.; THAKUR, S. Use of Tannin based natural coagulants for water treatment: An alternative to inorganic chemicals. **International Journal of ChemTech Research**, [s. l.], v. 6, n. 7, p. 3628–3634, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/278961713_Use_of_Tannin_based_natural_coagulants_for_water_treatment_An_alternative_to_inorganic_chemicals>
- CLEGG, E. D. et al. Environmental endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. **Environmental Health**, [s. l.], v. 106, n. February, 2010.
- COLBORN, T.; THAYER, K. Aquatic ecosystems: Harbingers of endocrine disruption. **Ecological Applications**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 949–957, 2000.
- DIETRICH, M. et al. Degradation of endocrine disruptor bisphenol A by ultrasound-assisted electrochemical oxidation in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 39, p. 741–749, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.038>>
- DMAE. **Etapas do Tratamento de Água em Porto Alegre**. 2019. Disponível em: <https://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php?reg=2&p_secao=172>. Acesso em: 1 jun. 2019.
- EDZWALD, J. K. Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 27, n. 11, p. 21–35, 1993.
- EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 63–70, 1999. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00641-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00641-1)>
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.
- HESPANHOL, I. **Poluentes Emergentes , Saúde**. [s.l.] : Elsevier B.V., 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-85-352-5954-4.50020-4>>
- HOLLENDER, J. et al. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 43, n. 20, p. 7862–7869, 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es9014629>>
- IKE, M. et al. Degradation of biotransformation products of nonylphenol ethoxylates by ozonation and UV/TiO₂ treatment. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 46, n. 11–12, p. 127–132, 2002.
- IKEHATA, K.; JODEIRI NAGHASHKAR, N.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of

- Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. **Ozone: Science & Engineering**, [s. l.], v. 28, n. 6, p. 353–414, 2006. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510600985937>>
- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment international**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 402–17, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18760478>>
- KOHTANI, S. et al. Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO₄ photocatalyst under irradiation with visible light from a solar simulator. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 573–586, 2003.
- LENZ, K.; BECK, V.; FUERHACKER, M. Behaviour of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and oxidative water treatment processes. **Water Science & Technology**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 141–148, 2002. Disponível em: <<https://iwaponline.com/wst/article-pdf/50/5/141/420083/141.pdf>>
- LI, C.; JIN, F.; SNYDER, S. A. Recent advancements and future trends in analysis of nonylphenol ethoxylates and their degradation product nonylphenol in food and environment. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 107, p. 78–90, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.07.021>>
- MACLER PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. **Ficha De Informações De Segurança De Produtos Químicos**. [s.l: s.n.].
- MCLACHLAN, D. R. C. Aluminium and the risk for alzheimer's disease. **Environmetrics**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 233–275, 1995.
- NING, B.; GRAHAM, N. J. D.; ZHANG, Y. Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone - Part II: Indirect reaction. **Chemosphere**, [s. l.], v. 68, n. 6, p. 1173–1179, 2007.
- OLKOWSKA, E.; RUMAN, M.; POLKOWSKA, Ż. Occurrence of Surface Active Agents in the Environment. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, [s. l.], v. 2014, p. 1–15, 2014. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jamc/2014/769708/>>
- ÖMEROĞLU, S.; KARA MURDOCH, F.; DILEK SANIN, F. Investigation of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge samples from a metropolitan wastewater treatment plant in Turkey. **Talanta**, [s. l.], v. 131, p. 650–655, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914014006845>>

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 229, n. 1–3, p. 85–96, 2003.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. 2001.

Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001. Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-21012003-084719/>>

RIZZO, L. et al. Coagulation/chlorination of surface water: A comparison between chitosan and metal salts. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 79–85, 2008.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C.

Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 91, n. 10, p. 2051–2058, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.05.013>>

SI, X. et al. Effects of effluent organic matters on endocrine disrupting chemical removal by ultrafiltration and ozonation in synthetic secondary effluent. **Journal of Environmental Sciences (China)**, [s. l.], v. 76, p. 57–64, 2019.

SUN, H. W. et al. The bioconcentration and degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates by *Chlorella vulgaris*. **International Journal of Molecular Sciences**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 1255–1270, 2014.

TSUNO, H. et al. Advanced Sewage Treatment with Ozone Under Excess Sludge Reduction, Disinfection and Removal of EDCs. **Ozone: Science & Engineering**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 238–245, 2008. Disponível em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919510802070710>>

UYAK, V.; TOROZ, I. Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 141, n. 1, p. 320–328, 2007.

VELA, N. et al. Photocatalytic oxidation of six pesticides listed as endocrine disruptor chemicals from wastewater using two different TiO₂ samples at pilot plant scale under sunlight irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 353, p. 271–278, 2018. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.040>>

WALTON, J. R. **Bioavailable Aluminum: Its Effects on Human Health**. 2. ed. [s.l.] :

Elsevier Inc., 2019. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095489111972>>

WANG, P.; NONG, X.-H.; GE, J.-H. Aerobic biodegradation of nonylphenol ethoxylates in shaking-flask test. **Electronic Journal of Biotechnology**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 1, 2011. Disponível em:

<<http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/694>>

WHO/UNEP. **State of the science of endocrine disrupting chemicals - 2012 ; edited by Ake Bergman, Jerrold J. Heindel, Susan Jobling, Karen A. Kidd and R. Thomas Zoeller**. [s.l.: s.n.]. Disponível em:

<[http://www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/index.html%5Cnhttp://www.sciencedaily.com/releases/2013/02/130219115501.htm?utm_source=feedburner&utm_medium=email&utm_campaign=Feed:+sciencedaily/top_news/top_science+\(ScienceDaily:+Top+News+---+Top+Science\)](http://www.who.int/ceh/publications/endocrine/en/index.html%5Cnhttp://www.sciencedaily.com/releases/2013/02/130219115501.htm?utm_source=feedburner&utm_medium=email&utm_campaign=Feed:+sciencedaily/top_news/top_science+(ScienceDaily:+Top+News+---+Top+Science))>

YANG, Z.; GAO, B.; YUE, Q. Coagulation performance and residual aluminum speciation of Al₂(SO₄)₃ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 165, n. 1, p. 122–132, 2010.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.076>>

YAVUZ, C. I.; VAIZOĞLU, S. A.; GÜLER, Ç. Aluminium in drinking water. **TAF Preventive Medicine Bulletin**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 589–596, 1999.

YING, G. G. Distribution, behavior, fate, and effects of surfactants and their degradation products in the environment. **Handbook of Detergents, Part B: Environmental Impact**, [s. l.], v. 32, p. 77–109, 2006.

YOON, Y. et al. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 270, n. 1–2, p. 88–100, 2006.

ZARCHI, I.; FRIEDLER, E.; REBHUN, M. Polyaluminium chloride as an alternative to alum for the direct filtration of drinking water. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 34, n. 9, p. 1199–1209, 2013. Disponível em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2012.743594>>

ZHU, Y. et al. Fabrication of composite membrane with adsorption property and its application to the removal of endocrine disrupting compounds during filtration process. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 352, p. 53–63, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.182>>

ZIMPEL, F. **Desempenho de coagulantes combinados para tratamento de**

efluentes de curtume. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/85648>>