

I-105 - CARACTERIZAÇÃO E REMOÇÃO DE COMPOSTOS FARMACÊUTICOS EM AMOSTRAS DO RIO GUANDU E RIO PARAÍBA DO SUL - RIO DE JANEIRO

Lidia Yokoyama⁽¹⁾

Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Metalúrgica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Doutora em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Atualmente é Professor Associado II do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. É membro do Núcleo Integrado de Reúso de Águas e Efluentes do Estado do Rio de Janeiro (NIRAE - RJ)

Karla Patricia Macedo Licon⁽²⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Sergipe. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Sergipe. Doutora em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

Natália Guimarães de Figueiredo⁽³⁾

Farmacêutica Industrial pela Universidade Federal Fluminense. Mestre em Química pela Universidade Federal Fluminense. Doutora em Ciências pela Universidade de São Paulo.

Alberto Claudio Habert⁽⁴⁾

Engenheiro Químico pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Mestre em Engenharia Química pela COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Doutor em Engenharia Química pela University of Waterloo (Canadá).

Endereço⁽¹⁾: Centro de Tecnologia -Escola de Química - Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Bloco E - Sala E-206 - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro – Brasil - CEP: 21.491-909 Tel: +55 21 3938-7642 - e-mail: lidia@eq.ufrj.br

RESUMO

Para que a saúde humana e ambiental seja de fato de qualidade são necessárias boas condições de saneamento e salubridade dos corpos hídricos. Recentemente, o monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais, em concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} . Neste sentido, a remoção pode visar à recuperação dos orgânicos ou o descarte destes, pois são agentes altamente tóxicos. Desta forma, a purificação de águas de superfície e do subsolo é importante, pois se destinam ao consumo doméstico, e ao uso na agricultura e na indústria, requerendo-se água de boa qualidade. No caso de remoção de contaminantes emergentes de águas residuais, a tecnologia de membranas pode ser altamente eficaz. Nesse contexto, o presente trabalho estudou a remoção de Paracetamol, Dipirona, Diclofenaco, Ibuprofeno e Cafeína através do Processo de Osmose Inversa em 6 pontos de amostragem pertencentes ao Rio Guandu e Rio Paraíba do Sul. A concentração dos fármacos foi obtida através de HPLC-DAD e os parâmetros pH, turbidez, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e toxicidade foram analisados. Em todos os pontos de amostragem foram encontrados alguns dos fármacos estudados. A dipirona foi encontrado em 5 pontos de amostragem e em concentrações que variaram de 200 – 400 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, as concentrações máximas do paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno e cafeína encontrados foram 102 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, 252 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, 476 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e 88 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, respectivamente. Os resultados de filtração por osmose inversa mostraram a alta eficiência do processo, obtendo remoções de 100 % dos compostos estudados.

PALAVRAS-CHAVE: Fármacos, Osmose Inversa, Tratamento de águas.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um aumento na demanda pela água potável devido o contínuo crescimento exponencial da população humana. Por outro lado, a escassez de fontes naturais de água tem considerado como alternativas de recursos hídricos à utilização de grande quantidade de águas residuais, reutilizando-os após os tratamentos adequados. Como tal, a proteção da integridade dos recursos hídricos tornou-se uma das principais

questões ambientais deste século. Embora os corpos d'água constituam maioria da crosta terrestre, apenas alguns (menos de 3%) estão disponíveis para uso humano devido à alta salinidade dos demais. Além do que, estes poucos corpos de água doce estão sob contínua contaminação por efluentes de plantas de tratamento de águas residuais (ETARs), hospital, sistemas municipais de esgoto, indústrias, águas de escoamento da agricultura e outros, constituindo assim uma grande ameaça para a saúde e segurança da vida humana e aquática (ACERO et al., 2010; GANIYU et al., 2015).

Águas residuais municipais constituem uma importante fonte de abastecimento de água após purificação em estações de tratamento de águas. No entanto, muitas vezes elas contêm mais de 200 compostos químicos diferentes, muitos dos quais são tóxicos aos organismos aquáticos e oferecem riscos à saúde humana e dos animais. Embora frequentemente em concentrações muito baixas, entre os compostos orgânicos envolvidos, há um grande grupo de micropoluentes orgânicos emergentes que tem sido detectado em efluentes de águas residuais, águas receptoras, em fontes de água potável e algumas águas tratadas. Tendo em vista que os micropoluentes emergentes são de origem antrópica sendo como uma das principais fontes poluidoras, especialmente os produtos farmacêuticos que são compostos persistentes e apresentam alto potencial para bioacumulação e baixa biodegradabilidade e concentração na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ em ambientes aquáticos, faz-se necessário investigar tecnologias alternativas para sua disposição no tratamento de águas residuais municipais. A sua remoção por processos convencionais é quase impossível devido a baixa volatilidade, hidrofobicidade, estruturas complexas, concentrações muito baixas, influência de microorganismos e interação com outros solutos (ACERO et al., 2010; TAHERAN et al., 2016; OATLEY-RADCLIFFE et al., 2017).

Devido a esta preocupação, os processos de separação com membranas (PSM) foram propostos como tratamento terciário de efluentes de estações de tratamento de água. Os PSM têm sido cada vez mais utilizados no tratamento de águas para reuso e tratamento de efluentes além de mostrar um grande progresso devido às necessidades tecnológicas, econômicas e ambientais (ARMOA & JAFELICCI Jr, 2011).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a rejeição de compostos de origem farmacêutica através do Processo de Osmose Inversa (OI). Para este estudo, os produtos farmacêuticos mais consumidos pela população brasileira, pertencentes à classe dos anti-inflamatórios não-esteroidais (AINEs), analgésicos e antipiréticos, como dipirona, paracetamol, diclofenaco e ibuprofeno, além da cafeína, foram escolhidos. Todos eles formam um dos grupos farmacêuticos mais comumente detectados em amostras aquáticas, não apenas por causa do alto consumo, mas também por causa de sua alta solubilidade em água (AL- RIFAI et al., 2007; YANG et al., 2011; STAMATIS & KONSTANTINOU, 2013).

MATERIAIS E MÉTODOS

Em parceria com o Instituto Estadual do Ambiente (INEA), órgão gestor ambiental do Estado do Rio de Janeiro, foi executado um plano de amostragem. As amostras foram caracterizadas em relação aos parâmetros pH, turbidez, DQO e toxicidade, e submetidas ao sistema de OI para avaliar a remoção dos fármacos presentes nas águas naturais.

As amostras de águas superficiais foram coletadas como descrito no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras, elaborado pela Agência Nacional de Águas (BRANDAO et al, 2011). Destaca-se que as estações de amostragem listadas a seguir, são parte integrante do Plano de Monitoramento dos Corpos d'água do Estado do Rio de Janeiro elaborado e executado pela GEAG - Gerência de Avaliação de Qualidade de Água do INEA.

Seguindo o plano de amostragem do INEA no rio Paraíba do Sul e rio Guandu no Rio de Janeiro, para a realização deste estudo foram selecionados seis pontos de amostragem cobrindo desde a influência que o Estado do Rio de Janeiro recebe dos despejos oriundos de São Paulo, até a entrada da captação de água na ETA – Guandu, principal fornecedora de água tratada da Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro. Segue abaixo as estações de amostragem propostas para o Sistema rio Paraíba do Sul – rio Guandu:

- FN 130: rio Paraíba do Sul - Entrada do Reservatório de Funil – Queluz: Ponto a montante do Reservatório de Funil, água oriunda de SP, ou seja, verificar o que chega ao RJ.

- PS410: rio Paraíba do Sul - Saída do Reservatório de Funil - canal de fuga, saída das turbinas – Itatiaia: Saída do reservatório, verificar como está a água do rio Paraíba do Sul após sair de um ambiente lântico.
- PS421: rio Paraíba do Sul, ponto na BR 393, primeira ponte da estrada sentido Vargem, Alegre - Volta Redonda: Ponto Após a Companhia Siderúrgica Nacional(CSN), verificar as contribuições da Siderúrgica e por estar localizada a jusante de grandes polos industriais e residenciais, como Barra Mansa, Volta Redonda, Porto Real.
- SC200: rio Paraíba do Sul - Represa de Santa Cecília – transposição para o rio Guandu – Barra do Piraí: Local da transposição para o rio Guandu.
- GN200: rio Guandu – Ponto na barragem de captação, antes da tomada d'água, na estação de tratamento do Guandu: Captação de água da CEDAE.
- PONTO DE REDE – Ponto de rede da água distribuída mais próximo a ETA – GUANDU: Verificar a eficiência da estação frente à remoção dos poluentes.

Os parâmetros de qualidade de água adotados atualmente no Brasil foram estabelecidos pelo Índice de Qualidade das Águas (IQA-NSF), que foi criado em 1970, nos Estados Unidos, pela National Sanitation Foundation e a partir de 1975 passou a ser utilizada pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) com algumas adaptações. Nas décadas seguintes, outros estados brasileiros adotaram o IQA. O INEA utiliza a formulação e classificação definida pela NSF, porém substitui o fósforo por fósforo total (LUMB et al., 2011; CETESB, 2013). O IQA é composto por nove parâmetros, conforme descrito na Tabela 1, em função da sua importância para a conformação global da qualidade da água (CONEJO et al., 2005).

Tabela 1: Parâmetros de qualidade da água estabelecidos pelo IQA.
(Fonte: Adaptado de CONEJO et al., 2005).

Parâmetros de qualidade
Oxigênio dissolvido
Coliformes termotolerantes
Potencial hidrogeniônico (pH)
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)
Temperatura
Nitrogênio total
Fósforo total
Turbidez
Resíduo total

Segundo a Tabela 1, pode-se observar que os parâmetros utilizados para avaliar a qualidade das águas não contemplam os resíduos de fármacos.

DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DAS CONCENTRAÇÕES DE FÁRMACOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO GUANDU POR HPLC-DAD

As análises foram realizadas em sistema HPLC-DAD (Prominence UFLC System, Shimadzu) utilizando coluna Zorbax Eclipse XDB C18 (2,1 X 100 mm, 3,5 µm). O método otimizado consistiu em gradiente binário de acetonitrila e acetato de amônio (10 mM) em vazão 0,3 mL.min⁻¹ totalizando 30 min de análise. A temperatura da coluna foi mantida a 45°C durante toda a análise e o volume de injeção foi de 7 µL. Cada um dos compostos foi analisado em seu comprimento de onda máximo de absorção, sendo eles, λ₂₄₃ nm para paracetamol, λ₂₂₅ nm para ibuprofeno, λ₂₈₀ nm para diclofenaco, λ₂₇₃ nm para dipirona e cafeína. A solução estoque, contendo todos os fármacos, foi preparada em metanol-água (1:10, v/v) na concentração 1000 µg.mL⁻¹. As curvas analíticas foram preparadas a partir dessa solução em concentrações de 1 a 10 µg.mL⁻¹.

Devido às baixas concentrações em que os fármacos podem ser encontrados no ambiente aquático, foi avaliado o método de liofilização para pré-concentração das amostras, que constitui na remoção da água através da sublimação, mantendo as características da amostra. Testou-se também a pré-concentração dos fármacos em SPE.

As amostras (200 mL) naturais e fortificadas com $4 \mu\text{g.mL}^{-1}$ - valor médio da curva de calibração- foram congeladas para serem liofilizadas em Liofilizador de bancada LS3000 da marca Terroni. Após liofilização as amostras foram eluídas com Acetona: MeOH (30:80, v/v), e evaporado em atmosfera de N_2 a 40°C em um concentrador de amostra Marca SOLAB modelo SL-22/50. O fator de concentração utilizado foi 200 e as amostras foram ressuspensas em MeOH:H₂O (1:10, v/v).

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Turbidez, pH e DQO foram analisadas nas amostras antes e após os processos de osmose inversa, conforme indicado pelo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater – SMEWW (APHA, AWWA, WEF, 2012).

EXPERIMENTOS EM ESCALA DE BANCADA

A membrana de osmose inversa OI (BW30) foi obtida da Dow Filmtec. A massa molecular de corte (MWCO) da membrana BW30 está na faixa de 100 Da.

Mais informações sobre as propriedades da membrana BW30 está detalhada na Tabela 2.

Tabela 2: Características das membranas NF90 e BW30

Fornecedor	Dow Filmtec
MWCO (Da)^a	~100
Temperatura Máxima. °C^a	45
Faixa de pH^a	2-11
Raio médio dos poros (nm)^b	-
Rejeição salina^a	99,5% NaCl
Material da camada de pele^a	Poliamida

^aDe acordo com o fornecedor de membranas; ^bNGHIEM & SCHÄFER, (2004); NGHIEM & HAWKES, (2007).

O processo OI foi conduzido em unidade de filtração por membranas em escala de bancada como mostrado na Figura 1. A área efetiva da célula de membrana plana foi de 28,26 cm². A temperatura da solução de alimentação foi mantida constante a $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$ em batelada com recirculação. O sistema consiste em um tanque de alimentação, cerca de 4L, manômetro na saída da célula de permeação, válvula reguladora da pressão, rotâmetro e uma bomba para recirculação da solução de alimentação.

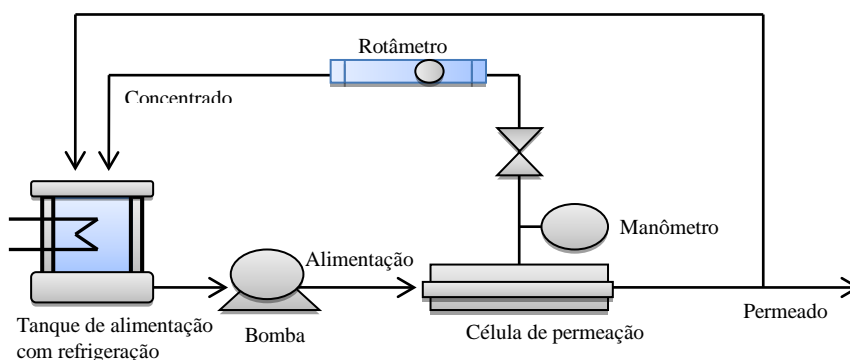


Figura 1: Sistemas de filtração com membranas em escala de bancada.

Inicialmente, o sistema de OI foi lavado com água ultrapura por pelo menos 30 minutos. A membrana foi imersa em água ultrapura por 24 horas e, posteriormente, compactada na pressão máxima de operação (30 bar) com água ultrapura até o fluxo de permeado permanecer constante. Este procedimento é necessário para evitar variação nas características da membrana ao longo dos testes de permeação, em que a membrana é submetida à

pressão elevada, e pode sofrer efeitos mecânicos de compressão do suporte poroso. A vazão empregada foi de 40 L.h⁻¹.

Os ensaios foram realizados alimentando-se o sistema com 1L das amostras. As pressões de operação utilizadas na OI foram de 10, 15, 20 e 30 bar, e o pH foi mantido o natural da água (6-7).

A rejeição da membrana foi determinada pela quantificação da concentração de fármacos na alimentação e no permeado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), conforme Equação 1:

$$\text{Rejeição (\%)} = (1 - \text{Conc. do permeado (mg.L}^{-1}\text{)} / \text{Conc. da alimentação (mg.L}^{-1}\text{)}) \times 100 \quad \text{equação (1)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras de águas superficiais coletadas nos pontos de amostragens pelo INEA foram submetidos a ensaios de Microfiltração com membrana de geometria cilíndrica do tipo fibra oca de poli(imida) a uma pressão aproximada de 5 bar, e posteriormente submetida ao Processo de Osmose Inversa na pressão 20 bar.

A influência da osmose inversa na rejeição dos PhACs foi avaliado através da determinação da concentração por HPLC e a qualidade da água foi avaliada através das análises de DQO.

Para determinar a concentração por HPLC nas amostras reais foi necessário realizar testes de concentração por liofilização e SPE a fim de avaliar procedimento com maior recuperação. Foi preparado 1L de água Miliq fortificada com os fármacos para uma concentração final de 10 mg.L⁻¹ em 1mL. Uma parte foi liofilizada e outra concentrada em SPE em cartucho Strata-X. Pode ser observado na Tabela 3 que a recuperação por liofilização foi maior, acima de 95% para todos os fármacos, exceto para o diclofenaco. Esta baixa recuperação para o diclofenaco na liofilização, provavelmente deve-se à ineficiência na eluição após a liofilização.

No caso do SPE, talvez fosse necessário um volume maior de amostra para obter uma melhor taxa de recuperação, porém essa etapa deparou-se com a limitação do volume de amostra real.

Tabela 3: Porcentagem de recuperação dos fármacos em água Miliq através da concentração dos fármacos por liofilização e SPE.

Fármacos	Eq. da reta	R ²	Recuperação (%) Água MILIQ (10 mg.L ⁻¹)	
			Liofilizada	SPE
Paracetamol	y = 40378x - 527,33	0,9998	100	18,2
Cafeína	y = 32006x + 1176,4	0,9999	96,3	68,6
Dipirona	y = 8835,9x - 789,54	0,9996	94,9	-
Diclofenaco	y = 20117x - 815,58	1	64,51	39,8
Ibuprofeno	y = 17304x - 358,39	1	97,1	50,3

Diante desses resultados, a liofilização foi o método escolhido para concentração das amostras naturais para determinação por HPLC e a recuperação das amostras reais microfiltradas e fortificadas com 4 mg.L⁻¹ foi satisfatória, como mostrado na Tabela 4, exceto para dipirona, possivelmente por ineficiência na eluição após a liofilização.

Tabela 4: Porcentagem de recuperação dos fármacos em amostras reais

Fármacos	Recuperação (%) (4 mg.L ⁻¹)					Ponto de Rede
	FN130	PS410	PS421	GN200	SC200	
Paracetamol	84,2	86,4	98,5	93,2	106,6	104,3
Cafeína	85,6	72,9	98,4	105,0	109,1	102,8
Dipirona	50,3	49,2	47,8	57,3	48,6	25,6
Diclofenaco	148,1	135,9	116,9	101,1	101,4	117,4
Ibuprofeno	95,8	90,1	95,1	104,7	107,4	88,4

FN 130: Rio Paraíba do Sul - Entrada do Reservatório de Funil – Queluz; PS410: Rio Paraíba do Sul - Saída do Reservatório de Funil; PS421: Rio Paraíba do Sul. Após a Companhia Siderúrgica Nacional(CSN); SC200: Rio Paraíba do Sul - Represa de Santa Cecília – transposição para o Rio Guandu; GN200: Rio Guandu – Ponto na barragem de captação de água da CEDAE. PONTO DE REDE – Ponto de rede da água distribuída mais próximo a ETA – GUANDU.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados de concentração dos compostos nos pontos de amostragem, antes e após o processo de Osmose Inversa na pressão 20 bar e pH natural (6-7).

Pode ser observada a eficiência do processo de osmose inversa na remoção dos fármacos em águas naturais.

Tabela 5: Concentrações dos fármacos nas amostras do Rio Guandu e Rio Paraíba do Sul

Concentração (µg.mL ⁻¹) x 200 (Fator de concentração)				
Pontos de Coleta	Fármacos	Alimentação	Permeado	Concentrado
FN 130	Paracetamol	-	-	-
	Cafeína	-	-	-
	Dipirona	2,34 ± 5,44	-	-
	Diclofenaco	0,92 ± 0,23	-	-
	Ibuprofeno	2,37 ± 0,15	-	-
PS410	Paracetamol	0,23 ± 2,64	-	0,12 ± 0,01
	Cafeína	-	-	-
	Dipirona	-	-	-
	Diclofenaco	-	-	-
	Ibuprofeno	-	-	-
PS421	Paracetamol	0,51 ± 4,2	-	0,42 ± 0,42
	Cafeína	0,44 ± 2,2	-	0,71 ± 1,32
	Dipirona	1,32 ± 4,9	-	-
	Diclofenaco	1,26 ± 1,5	0,31 ± 3,02	0,84 ± 0,68
	Ibuprofeno	2,17 ± 2,14	-	0,41 ± 6,41
SC200	Paracetamol	0,28 ± 5,3	-	0,23 ± 4,04
	Cafeína	-	-	-
	Dipirona	1,41 ± 6,0	-	-
	Diclofenaco	-	-	-
	Ibuprofeno	0,13 ± 0,2	-	-
GN200	Paracetamol	0,34 ± 1,1	0,15 ± 2,9	-
	Cafeína	-	-	-
	Dipirona	0,99 ± 3,0	-	-
	Diclofenaco	-	-	-
	Ibuprofeno	0,21 ± 7,2	-	-
Ponto de Rede	Paracetamol	0,20 ± 6,0	-	-
	Cafeína	0,37 ± 5,0	-	-
	Dipirona	2,44 ± 2,34	-	0,25 ± 0,87
	Diclofenaco	0,57 ± 7,3	-	0,35 ± 0,2
	Ibuprofeno	2,38 ± 1,1	-	0,40 ± 0,013

É fato que as águas que abastecem a Estação de Tratamento de Água (CEDAE) do Rio de Janeiro possuem os compostos estudados. Em todos os pontos escolhidos há presença de algum fármaco. Uma das razões para a presença desses compostos pode estar associada à contribuição dos afluentes do Rio Guandu e Paraíba do sul, que passam por municípios que não possuem saneamento básico, lançamento de efluentes industriais, entre outras vias. Neste contexto, os produtos não degradáveis ou parcialmente removidos contidos em ETEs são susceptíveis de serem detectados em águas superficiais (FENG et al., 2013).

Importante frisar que o Ponto de Rede são águas após tratamento da CEDAE, demonstrando a ineficiência dos tratamentos convencionais na remoção de PhACs.

Geralmente, um ou uma combinação de três mecanismos básicos pode estar envolvido durante a rejeição do soluto pela membrana de OI: efeito estérico, exclusão de carga e adsorção (RADJENOVIC et al., 2008). Para a maioria dos fármacos, o efeito estérico foi o mecanismo de rejeição predominante na filtração por membrana de OI nas amostras de águas superficiais, como a maioria dos compostos investigados tem pesos moleculares de cerca de 200-400 Da, menores do que MWCO de membrana de OI aplicada. Foi observada neste estudo, uma excelente rejeição da maioria dos fármacos pela membrana de OI, assim como em estudos anteriores (KIMURA et al., 2003, AL- RIFAI et al., 2007, RADJENOVIC et al., 2008). Além disso, a incrustação da membrana e a presença de matéria orgânica na água provavelmente contribuíram para maiores rejeições destes produtos farmacêuticos, especialmente para alguns compostos hidrofóbicos (NGHIEM & COLEMAN, 2008, COMERTON et al., 2008).

De fato, este estudo concluiu que o uso de osmose inversa é uma ótima opção para a remoção de micropoluentes uma vez que para todos os contaminantes estudados, a eficiência de remoção foi virtualmente 100%, tendo em vista que a concentração dos poluentes estudados no permeado foi inferior ao seu limite de quantificação. No entanto, os problemas de incrustação na membrana e tratamento adicional ou descarte do retentado desafiaram a aplicação da filtração por membranas de OI (VAN DER BRUGGEN et al., 2008).

A Figura 2 apresenta os resultados de pH e DQO. De modo geral, o pH nos permeados das amostras reais reduziram devido a característica de retenção de íons na membrana.

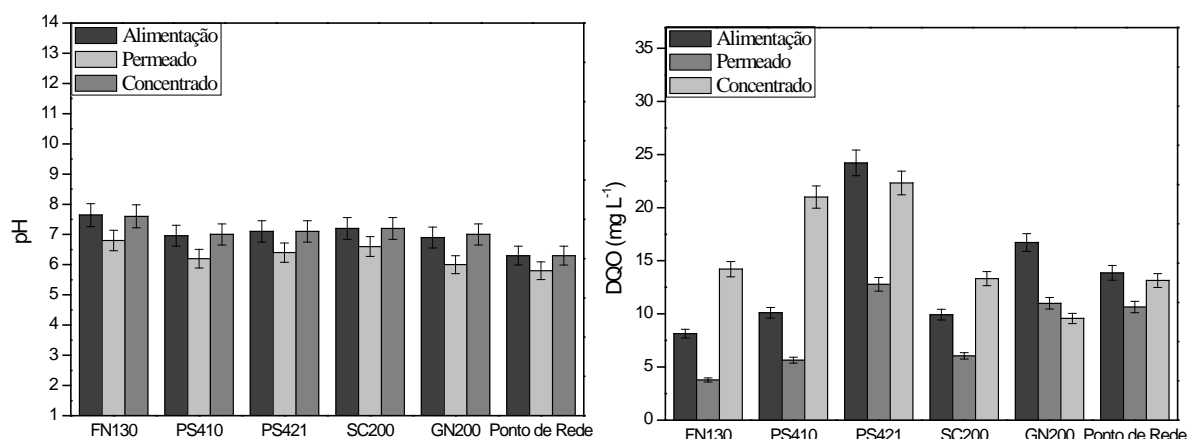


Figura 2: Valores de (a) pH e (b) DQO antes e após processo OI dos pontos de amostragens do Rio Guandu e Paraíba do Sul

Os valores de DQO na alimentação variaram entre 8 e 25 mg.L⁻¹, após o processo uma redução entre 30 - 50% foi observada, valores menores que 12 mg.L⁻¹. No ponto PS421, o valor de DQO é de 24,21 mg.L⁻¹, considerada alta comparado com as outras amostras, provavelmente devido à localização por onde passa, próximo a cidade de Volta Redonda (RJ) onde se localiza grande concentração urbana e o complexo siderúrgico.

Após a microfiltração a turbidez das amostras apresentaram valores baixos até abaixo do limite de detecção do equipamento (< 0,1NTU), enquadrando nos padrões exigidos pela CONAMA 357/2005 (até 100 NTU).

A avaliação ecotoxicológica de produtos farmacêuticos em ambiente aquático é uma área emergente de pesquisa no mundo todo. Neste trabalho, os resultados dos ensaios de toxicidade obtidos a partir da bactéria luminescente *Vibrio fischeri*, para as amostras das águas naturais e amostras do permeado e concentrado após osmose inversa foram classificados como não tóxicos frente ao organismo teste.

CONCLUSÕES

Este estudo concluiu que o uso de osmose inversa é uma ótima opção para a remoção de micropoluentes uma vez que para todos os contaminantes estudados, a eficiência de remoção foi virtualmente 100%, tendo em vista que a concentração dos poluentes estudados no permeado foi inferior ao seu limite de quantificação. No entanto, os problemas de incrustação na membrana e tratamento adicional ou descarte do retentado desafiam a aplicação da filtração por membranas de OI.

Tendo em vista a comprovação da contaminação desses corpos d'água, tratamentos mais adequados para águas poderão ser aplicados tendo-se como base os níveis de concentração destas substâncias nos corpos receptores investigados. Obviamente que medidas preventivas e/ou corretivas só terão efeito quando muitos contaminantes emergentes forem legislados, o que pode ocorrer a partir do momento em que ensaios ecotoxicológicos forem realizados no sentido de complementar as análises químicas realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACERO, J. L.; BENITEZ, F. J.; TEVA, F.; LEAL, A. I. Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 264–272, 2010.
2. AL-RIFAI, J.H.; BABEFISH, C.L.; SCHÄFER, A.I.; Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia, *Chemosphere*, v. 69, p. 803–815, 2007.
3. APHA, AWWA, WEF. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association. 22nd Edition, 2012.
4. ARMOA, M. H.; JAFELICCI Jr, M. Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas. *Ciência & Tecnologia Fatec-JB*, v. 2, n. 1, 2011.
5. ARORA, M.L., BARTH, E., UMPHRES, M.B. Technology evaluation of sequencing batch reactors. *Journal Water Pollution Control Federation*, v.57, n.8, p. 867-875, ago. 1985.
6. BRANDÃO, C. J., Botelho, M. J. C., Sato, M. I. Z., & Lamparelli, M. C. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB, 2011.
7. CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. IQA: Índice de Qualidade das Águas, 213. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wpcontent/uploads/sites/12/2013/11/02.pdf>. Acesso em: 29 out. 2017.
8. COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M.; HAO, C. The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *Journal of Membrane Science*, v. 313, n. 1-2, p. 323-335, 2008.
9. CONEJO, J. G. L.; DA COSTA, M. P.; TEIXEIRA, A. D. F. Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil. Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos, 2005.
10. DATAR, M.T., BHARGAVA, D.S. Effects of environmental factors on nitrification during aerobic digestion of activated sludge. *Journal of the Institution of Engineering (India)*, Part EN: Environmental Engineering Division, v.68, n.2, p.29-35, Feb. 1988.
11. FADINI, P.S. Quantificação de carbono dissolvido em sistemas aquáticos, através da análise por injeção em fluxo. Campinas, 1995. Dissertação de mestrado-Faculdade de Engenharia Civil-Universidade Estadual de Campinas, 1995.
12. FENG, C.; KHULBE, K. C.; MATSUURA, T.; TABE, S.; ISMAIL, A. F. Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 102, p. 118-135, 2013.

13. GANIYU, S. O.; VAN HULLEBUSCH E. D.; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN M.T A. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology*, v. 156 , p 891–914, 2015.
14. KIMURA, K.; AMY, G.; DREWES, J. E.; HEBERER, T.; KIM, T. U.; WATANABE, Y. Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of membrane science*, v. 227, n. 1-2, p. 113-121, 2003.
15. LUMB, A.; SHARMA, T. C.; BIBEALULT, J.F. A review of genesis and evolution of Water Quality Index (WQI) and some future directions. *Water, Quality, Exposure and Health*, v. 3, n. 1, p. 11-24, mar. 2011. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s12403-011-0040-0>. Acesso em: 28 out. 2017.
16. NGHIE, L. D.; COLEMAN, P. J. NF/RO filtration of the hydrophobic ionogenic compound triclosan: transport mechanisms and the influence of membrane fouling. *Separation and Purification Technology*, v. 62, n. 3, p. 709-716, 2008.
17. NGHIE, L. D.; SCHÄFER, A. Trace contaminant removal with nanofiltration. Elsevier. Chapter 20, p. 479-520. 2004.
18. NGHIE, L.D.; HAWKES, S. Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): mechanisms and role of membrane pore size, *Separation and Purification Technology*, v. 57, p. 176–184, 2007.
19. OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; WALTERS, M.; AINSCOUGH, T. J.; WILLIAMS, P. M.; MOHAMMAD, A. W.; HILAL, N. A review of research trends over the past decade. *Journal of Water Process Engineering*, v. 19, p. 164-171, 2017.
20. RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; VENTURA, F.; BARCELÓ, D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane in drinking water treatment. *Water Research* , v. 42, n. 14, p. 3601-3610, 2008.
21. Resolução CONAMA 357/2005: análise espacial e temporal de não conformidades em rios e reservatórios do estado de São Paulo de acordo com seus enquadramentos (2005-2009). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 18(2), 159-168.
22. STAMATIS, N. K.; KONSTANTINO, I. K. Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage treatment plant in Western Greece. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 48, n. 9, p. 800-813, 2013.
23. TAHERAN, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y.; ZHANG, T. C.; VALÉRO, J. R. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of the Total Environment*, v. 547, p. 60-77, 2016.
24. VAN DER BRUGGEN B.; MANTTARI M.; NYSTRÖM M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 63, p. 251-263, 2008.
25. YANG, X.; FLOWERS, R. C.; WEINBERG, H. S.; SINGER, P. C. Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant. *Water research*, v. 45, n. 16, p. 5218-5228, 2011.