

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E
DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM
SISTEMAS SIMPLIFICADOS DE TRATAMENTO
DE ESGOTO (REATORES UASB SEGUIDOS DE
PÓS-TRATAMENTO)**

Emanuel Manfred Freire Brandt

Belo Horizonte

2012

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E
DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM
SISTEMAS SIMPLIFICADOS DE TRATAMENTO
DE ESGOTO (REATORES UASB SEGUIDOS DE
PÓS-TRATAMENTO)**

Emanuel Manfred Freire Brandt

Emanuel Manfred Freire Brandt

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E
DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM SISTEMAS
SIMPLIFICADOS DE TRATAMENTO DE ESGOTO
(REATORES UASB SEGUIDOS DE PÓS-
TRATAMENTO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: saneamento

Linha de pesquisa: tratamento de águas residuárias

Orientador: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo

Co-orientador: Sérgio Francisco de Aquino

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2012

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

*Aos meus pais Wilfred Brandt
e Rowena Carvalho Freire.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir sempre a evolução consistente.

Aos meus pais (Wilfred e Rowena), minha madrasta (Heloisa) e minhas irmãs (Marina e Aline), por me apoiarem em todos os sentidos e pela compreensão nos momentos difíceis durante elaboração deste trabalho.

Aos meus amigos e familiares, que compreenderam o período de poucos encontros.

À Sue Ellen, por trazer o equilíbrio.

Aos meus orientadores, por serem verdadeiros guias profissionais e morais. Prof. Carlos, que me confiou os seus trabalhos e me ponderou durante a caminhada. Prof. Sérgio, que desde os tempos de Ouro Preto me apoia com a sua vasta experiência.

Aos professores do DESA, por transmitirem o conhecimento.

A todos os alunos do PPGSMARH que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste produto, sobretudo ao Jackson, ao Paulo Gustavo e à Érika, que foram importantíssimos durante a minha entrada e continuidade no programa de pós-graduação.

A toda a equipe da UFOP, pela oportunidade de trabalho, em especial ao Prof. Robson e à Fernanda Queiroz.

Aos alunos de iniciação científica e técnicos, fiéis escudeiros: Cristiane, Sielen, Bruna, Vinícius, Gabriel, Matheus e Laísa.

À Iara, à Suzane e ao Sr. Raimundo, pelo esforço em manter sempre tudo nas condições ótimas de trabalho para os alunos.

Ao suporte financeiro das seguintes agências: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais.

À COPASA, pelo essencial e grande apoio ao CePTS.

RESUMO

Este estudo avaliou a ocorrência de nove micro contaminantes classificados como fármacos ou desreguladores endócrinos (DE) em esgoto sanitário característico brasileiro e a remoção deles em sistemas de tratamento constituídos de reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) seguidos das seguintes unidades simplificadas de pós-tratamento: (i) dois filtros biológicos percoladores (FBP) operados em paralelo preenchidos com diferentes materiais de enchimento baseados em placas de polietileno e em esponjas de poliuretano; (ii) três lagoas de polimento operadas em série; (iii) *wetland* construída não plantada de fluxo sub-superficial preenchida com escória de alto-forno. Os compostos-alvo desta pesquisa foram: 17 β -estradiol (E2); 17 α -etinilestradiol (EE2); nonilfenol (NP); bisfenol A (BPA); sulfametoxazol (SMX); trimetoprima (TRI); bezafibrato (BZF); diclofenaco (DCF); miconazol (MCZ). As amostras de esgoto bruto e de esgoto tratado foram submetidas à extração em fase sólida (SPE) e analisadas em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência *Shimadzu* acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução híbrido *ion-trap - time of flight* (LC-IT-TOF-MS).

A ocorrência do E2, EE2, BPA e MCZ no esgoto bruto foi similar à encontrada em outros estudos, sendo que o E2, o EE2 e o MCZ foram raramente quantificados. Os antibióticos estudados (SMX e TRI) e os demais fármacos (DCF e BZF) apresentaram menor ocorrência em relação a estudos realizados em outros países, indicando um menor consumo desses medicamentos no Brasil. Os reatores UASB foram ineficientes na remoção dos DE (NP e BPA) e de alguns fármacos estudados (BZF e DCF). Para os antibióticos estudados, foi possível observar uma tendência de relação entre o tempo de detenção hidráulica (TDH) e as eficiências de remoção. A configuração UASB/lagoas de polimento foi a que apresentou as melhores eficiências de remoção para o maior número de micro contaminantes (quatro compostos foram efetivamente removidos, sendo ineficiente na remoção dos DE). O sistema UASB/*wetland* construída não-plantada apresentou elevadas eficiências de remoção para dois (SMX e TRI) dos seis micro contaminantes estudados e removeu parcialmente outros três (BPA, BZF e DCF), sendo ineficiente na remoção do NP. Os sistemas UASB/FBP apresentaram eficiência de remoção dos micro contaminantes variável, a depender do material de enchimento empregado. O material plástico mostrou-se pouco eficiente (nenhum dos compostos foi efetivamente removido), enquanto que o material baseado em esponjas proporcionou elevadas eficiências de remoção para dois compostos (SMX e BZF), sendo os demais parcialmente removidos. No caso do DCF, nenhum efeito foi observado nesse sistema.

ABSTRACT

This study evaluated the occurrence of nine micropollutants classified as pharmaceuticals or endocrine disrupting chemicals (EDC) in Brazilian sewage and assessed their removal in systems consisting of UASB reactors (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) followed by the following simplified post-treatments: (i) two trickling filters (TF) filled with different bed medias, plastic and sponge based; (ii) three polishing ponds operated in series; (iii) non-planted constructed wetland operated at subsurface flow filled with blast furnace slag. The target compounds were: 17 β -estradiol (E2); 17 α -ethinylestradiol (EE2); nonylphenol (NP); bisphenol A (BPA); sulfamethoxazole (SMX); trimethoprim (TRI); bezafibrate (BZF); diclofenac (DCF); miconazole (MCZ). These micropollutants were extracted from raw and treated sewage samples using solid phase extraction (SPE) and then analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled to mass spectrometry hybrid ion trap - time of flight (LC-IT-TOF-MS).

The occurrence of E2, EE2, BPA and MCZ in raw sewage was similar to that found in other studies, and E2, EE2 and MCZ were rarely quantified. The antibiotics studied (SMX and TRI) and the other drugs (DCF and BZF) had a lower incidence in relation to studies in other countries, indicating a lower consumption of these drugs in Brazil. The UASB reactors showed inefficient removal of the EDC (NP and BPA) and some drugs studied (BZF and DCF). For the antibiotics studied, it was observed a relationship between hydraulic retention times and the removal efficiencies. The configuration UASB/polishing ponds showed the best removal efficiencies for the greatest number of micropollutants (four compounds were effectively removed, being inefficient in the removal of the EDC). The system UASB/non-planted constructed wetland displayed high removal efficiencies for two (SMX and TRI) of the six micropollutants studied and three others were partially removed (BPA, DCF and BZF), being inefficient in the removal of NP. UASB/TF systems showed varying removal efficiencies of micropollutants, depending on the bed media used. The plastic based material proved to be ineffective (none of the compounds were effectively removed), while the sponge based material displayed high removal efficiencies for two compounds (SMX and BZF), being the other compounds partially removed. In the case of DCF, no effect was observed in this system.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	X
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 BREVE HISTÓRICO E OCORRÊNCIA DOS MICRO CONTAMINANTES NO MEIO AMBIENTE.....	5
3.2 PRINCIPAIS COMPOSTOS E RISCOS ASSOCIADOS AO MEIO AMBIENTE E À SAÚDE PÚBLICA.....	16
3.2.1 <i>Desreguladores endócrinos (DE)</i>	16
3.2.2 <i>Fármacos</i>	28
3.3 MECANISMOS E FATORES ENVOLVIDOS NA REMOÇÃO DOS MICRO CONTAMINANTES EM ETE.....	36
3.3.1 <i>Sorção</i>	36
3.3.2 <i>Transformações biológicas</i>	44
3.3.3 <i>Outros mecanismos de remoção abióticos</i>	48
3.4 REMOÇÃO DE MICRO CONTAMINANTES EM DIFERENTES PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ESGOTO.....	52
3.4.1 <i>Sistemas de Lodos Ativados</i>	52
3.4.2 <i>Outros sistemas de tratamento</i>	55
4 MATERIAL E MÉTODOS	59
4.1 UNIDADES EXPERIMENTAIS DE TRATAMENTO DE ESGOTO.....	59
4.2 AMOSTRAGEM E COMPOSTOS-ALVO.....	63
4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E EXTRAÇÃO DOS MICRO CONTAMINANTES	64
4.4 ANÁLISE DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS	65
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	66
5 OCORRÊNCIA DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO ESGOTO BRUTO E EFEITO DO TDH SOBRE A SUA REMOÇÃO EM REATORES UASB	68
5.1 OCORRÊNCIA DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO ESGOTO BRUTO.....	68
5.2 CONCENTRAÇÃO DOS FÁRMACOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS NOS EFLUENTES DOS REATORES UASB	72
5.3 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NOS REATORES UASB	77
5.4 CONCLUSÕES	77
6 EFEITO DO USO DOS DIFERENTES TIPOS DE MEIO SUPORTE SOBRE A CONCENTRAÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NOS EFLUENTES DOS FILTROS BIOLÓGICOS PERCOLADORES PÓS-REATOR UASB.....	80
6.1 CONCENTRAÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NOS EFLUENTES DOS FBP ROTOPACK E ROTOSPONGE.....	81
6.2 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NOS SISTEMAS UASB/FPB	87
6.3 CONCLUSÕES	90
7 CONTRIBUIÇÃO DOS SISTEMAS NATURAIS DE PÓS-TRATAMENTO DOS EFLUENTES DOS REATORES UASB NA REMOÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS	92
7.1 CONCENTRAÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NOS EFLUENTES DOS SISTEMAS NATURAIS DE PÓS-TRATAMENTO	92
7.2 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NOS SISTEMAS UASB/WETLAND E UASB/LAGOAS DE POLIMENTO	99
7.3 CONCLUSÕES	104

8	CONCLUSÃO GERAL.....	106
9	RECOMENDAÇÕES.....	108
10	REFERÊNCIAS.....	110
11	APÊNDICE.....	126

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1	– ROTAS DE CONTAMINAÇÃO E EXPOSIÇÃO HUMANA AOS MICRO CONTAMINANTES	7
FIGURA 3.2	– ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS ESTROGÊNIOS: (A) ESTRONA – E1; (B) ESTRADIOL – E2; (C) ESTRIOL – E3; (D) ETINILESTRADIOL – EE2.....	19
FIGURA 3.3	– DESCONJUGAÇÃO DE UM GLICURONÍDEO LEVANDO À FORMAÇÃO DE ESTRONA LIVRE.....	19
FIGURA 3.4	– ESTRUTURA QUÍMICA DO BISFENOL A.....	22
FIGURA 3.5	– ESTRUTURA QUÍMICA DE UM ALQUILFENOL	25
FIGURA 3.6	– COMPARAÇÃO ENTRE AS ESTRUTURAS DO NONILFENOL RAMIFICADO (A) E DO ESTRADIOL (B)...	25
FIGURA 3.7	– MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DOS ALQUILFENÓIS ETOXILADOS.....	26
FIGURA 3.8	– ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS FÁRMACOS DE INTERESSE NESTA PESQUISA: (A) SULFAMETOXAZOL; (B) TRIMETOPRIMA; (C) DICLOFENACO; (D) MICONAZOL; (E) BEZAFIBRATO	30
FIGURA 3.9	– INFLUÊNCIA DA IDADE DO LODO SOBRE A REMOÇÃO DE ALGUNS MICRO CONTAMINANTES EM SISTEMAS DE LODOS ATIVADOS (LA). DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA	54
FIGURA 4.1	– FLUXOGRAMA DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NA PESQUISA	59
FIGURA 4.2	– FOTOS DO SISTEMA UASB- <i>WETLAND</i> CONSTRUÍDA NÃO PLANTADA: (A) REATOR UASB 1; (B) <i>WETLAND</i> CONSTRUÍDA NÃO PLANTADA DE FLUXO SUB-SUPERFICIAL HORIZONTAL.....	60
FIGURA 4.3	– FOTOS DO SISTEMA UASB-FBP: (A) REATOR UASB 2 E FBP; (B) MATERIAL DE ENCHIMENTO <i>ROTOPACK</i> ; (C) MATERIAL DE ENCHIMENTO <i>ROTOSPONGE</i>	61
FIGURA 4.4	– FOTOS DO SISTEMA UASB-LAGOAS DE POLIMENTO: (A) REATOR UASB 3; (B) DUAS PRIMEIRAS LAGOAS DE POLIMENTO; (C) FILTRO GROSSEIRO DE PEDRA LOCADO NO FINAL DA TERCEIRA LAGOA	63
FIGURA 5.1	– <i>BOX-WHISKERS</i> COM A VARIAÇÃO DOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS NONILFENOL E BISFENOL A EM TERMOS DE ÁREA CROMATOGRÁFICA E CONCENTRAÇÃO ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), RESPECTIVAMENTE. DADOS PARA O ESGOTO BRUTO (EB) E PARA OS EFLUENTES DOS REATORES UASB OPERADOS SOB DIFERENTES TDH	72
FIGURA 5.2	– <i>BOX-WHISKERS</i> COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) DOS ANTIBIÓTICOS SULFAMETOXAZOL E TRIMETOPRIMA, RESPECTIVAMENTE, NO ESGOTO BRUTO (EB) E NOS EFLUENTES DOS REATORES UASB OPERADOS SOB DIFERENTES TDH.....	75

FIGURA 5.3 – BOX-WHISKERS COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (NG·L⁻¹) DOS FÁRMACOS BEZAFIBRATO E DICLOFENACO, RESPECTIVAMENTE, NO ESGOTO BRUTO (EB) E NOS EFLUENTES DOS REATORES UASB OPERADOS SOB DIFERENTES TDH.....	77
FIGURA 6.1 – BOX-WHISKERS COM A VARIAÇÃO DOS DESREGULADORES EENDÓCRINOS NONILFENOL E BISFENOL A EM TERMOS DE ÁREA CROMATOGRÁFICA E CONCENTRAÇÃO (NG·L⁻¹), RESPECTIVAMENTE. DADOS PARA OS EFLUENTES DO REATOR UASB 2 E DOS FBP ROTOPACK (RP) E ROTOSPONGE (RS) 81	81
FIGURA 6.2 – BOX-WHISKERS COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (NG·L⁻¹) DOS ANTIBIÓTICOS SULFAMETOXAZOL E TRIMETOPRIMA, RESPECTIVAMENTE, NOS EFLUENTES DO REATOR UASB 2 E DOS FBP ROTOPACK (RP) E ROTOSPONGE (RS).....	83
FIGURA 6.3 – BOX-WHISKERS COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (NG·L⁻¹) DOS FÁRMACOS BEZAFIBRATO E DICLOFENACO, RESPECTIVAMENTE, NOS EFLUENTES DO REATOR UASB 2 E DOS FBP ROTOPACK (RP) E ROTOSPONGE (RS).....	86
FIGURA 6.4 – BOX-WHISKERS COM A PRODUÇÃO OU A REMOÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO REATOR UASB 2 E NOS SISTEMAS UASB/FBP ROTOPACK (RP) E ROTOSPONGE (RS) N = NÚMERO DE DADOS.....	88
FIGURA 7.1 – BOX-WHISKERS COM A VARIAÇÃO DOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS NONILFENOL E BISFENOL A EM TERMOS DE ÁREA CROMATOGRÁFICA E CONCENTRAÇÃO (NG·L⁻¹), RESPECTIVAMENTE. DADOS PARA OS EFLUENTES DOS REATORES UASB 1 E 3, DA WETLAND CONSTRUÍDA (WC) E DAS LAGOAS DE POLIMENTO (LP).....	93
FIGURA 7.2 – BOX-WHISKERS COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (NG·L⁻¹) DOS ANTIBIÓTICOS SULFAMETOXAZOL E TRIMETOPRIMA, RESPECTIVAMENTE. DADOS PARA OS EFLUENTES DOS REATORES UASB 1 E 3, DA WETLAND CONSTRUÍDA (WC) E DAS LAGOAS DE POLIMENTO (LP).....	94
FIGURA 7.3 – BOX-WHISKERS COM A VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO (NG·L⁻¹) DOS FÁRMACOS BEZAFIBRATO E DICLOFENACO, RESPECTIVAMENTE. DADOS PARA OS EFLUENTES DOS REATORES UASB 1 E 3, DA WETLAND CONSTRUÍDA (WC) E DAS LAGOAS DE POLIMENTO (LP).....	98
FIGURA 7.4 – BOX-WHISKERS COM A PRODUÇÃO OU A REMOÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO REATOR UASB 1 E NO SISTEMA UASB/WETLAND CONSTRUÍDA NÃO PLANTADA (WC).....	100
FIGURA 7.5 – BOX-WHISKERS COM A PRODUÇÃO OU A REMOÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO REATOR UASB 3 E NO SISTEMA UASB/LAGOAS DE POLIMENTO (LP).....	100

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – ESTUDOS BRASILEIROS ACERCA DA OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS EM DIFERENTES MATRIZES AMBIENTAIS.....	9
TABELA 3.2 – ESTUDOS BRASILEIROS ACERCA DA OCORRÊNCIA DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM DIFERENTES MATRIZES AMBIENTAIS.....	10
TABELA 3.3 – OCORRÊNCIA TÍPICA DE ALGUNS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO ESGOTO SANITÁRIO E EM EFLUENTES DE ETE.....	12
TABELA 3.4 – OCORRÊNCIA TÍPICA DE ALGUNS FÁRMACOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS E EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO.....	13
TABELA 3.5 – OCORRÊNCIA TÍPICA DE ALGUNS DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS E EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO.....	14
TABELA 3.6 – EXCREÇÃO HUMANA PER CAPITA DE ESTROGÊNIOS ($\mu\text{G}\cdot\text{D}^{-1}$) E ESTROGENICIDADE RELATIVA AO ESTRADIOL.....	18
TABELA 3.7 – ESTROGENICIDADE RELATIVA DO NONILFENOL E SEUS DERIVADOS ETOXILADOS.....	27
TABELA 3.8 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS MICRO CONTAMINANTES RELEVANTES E POTENCIAL PARA SORÇÃO EM MATRIZES SÓLIDAS CARREGADAS NEGATIVAMENTE PRESENTES EM ETE.....	42
TABELA 3.9 – LOGARITMO DO COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO ($\text{LOG } K_d$) DE ALGUNS MICRO CONTAMINANTES RELEVANTES PRESENTES EM MATRIZES SÓLIDAS EM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS.....	43
TABELA 3.10 – ESTUDOS QUE DETERMINARAM O TEMPO DE MEIA VIDA PARA A FOTODEGRADAÇÃO DE ALGUNS MICRO CONTAMINANTES RELEVANTES EM AMBIENTES AQUÁTICOS.....	50
TABELA 3.11 – CONSTANTES DA LEI DE HENRY, COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL/ÁGUA E RELAÇÃO H/K_{ow} PARA ALGUNS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS RELEVANTES.....	51
TABELA 3.12 – DADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA PARA A OCORRÊNCIA DE ALGUNS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO ESGOTO BRUTO (EB) E EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO EM ETE COMPOSTAS POR LODOS ATIVADOS (LA) EM SUAS DIVERSAS MODALIDADES.....	53
TABELA 3.13 – ESTUDOS QUE AVALIARAM A REMOÇÃO DE ALGUNS FÁRMACOS E DE RELEVANTES EM FBP, LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO, <i>WETLANDS</i> E REATORES UASB.....	57
TABELA 4.1 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS IMPOSTAS AO SISTEMA UASB- <i>WETLAND</i> CONSTRUÍDA NÃO PLANTADA.....	60
TABELA 4.2 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS IMPOSTAS AO SISTEMA UASB-FBP.....	61
TABELA 4.3 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS IMPOSTAS AO SISTEMA UASB-LAGOAS DE POLIMENTO.....	62

TABELA 4.4 – PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO EMPREGADO POR QUEIROZ (2011).....	66
TABELA 5.1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ESGOTO BRUTO E CHUVA ACUMULADA NO PERÍODO DE AMOSTRAGEM DOS MICRO CONTAMINANTES.....	68
TABELA 5.2 – CONCENTRAÇÕES (NG·L ⁻¹) MÉDIAS, MEDIANAS, MÍNIMAS E MÁXIMAS DOS COMPOSTOS INVESTIGADOS NO ESGOTO BRUTO	69
TABELA 6.1 – CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ESGOTO BRUTO (EB), EFLUENTE DO REATOR ANAERÓBIO (UASB 2) E EFLUENTES DOS FILTROS BIOLÓGICOS PERCOLADORES (FBP) <i>ROTOPACK</i> (RP) E <i>ROTOSPONGE</i> (RS).....	80
TABELA 8.1 – AVALIAÇÃO RELATIVA DOS SISTEMAS SIMPLIFICADOS DE TRATAMENTO DE ESGOTO INVESTIGADOS NESTA PESQUISA EM RELAÇÃO À REMOÇÃO DOS MICRO CONTAMINANTES DETECTADOS NO ESGOTO BRUTO.....	107
TABELA 11.1 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS, MEDIANAS, MÍNIMAS E MÁXIMAS DOS COMPOSTOS INVESTIGADOS NOS EFLUENTES DOS REATORES UASB (NG·L ⁻¹). N = 12 AMOSTRAS PARA CADA PONTO DE COLETA...	126
TABELA 11.2 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS, MEDIANAS, MÍNIMAS E MÁXIMAS DOS COMPOSTOS INVESTIGADOS NOS EFLUENTES DOS FBP (NG·L ⁻¹). N = 12 AMOSTRAS PARA CADA PONTO DE COLETA	127
TABELA 11.3 – CONCENTRAÇÕES MÉDIAS, MEDIANAS, MÍNIMAS E MÁXIMAS DOS COMPOSTOS INVESTIGADOS NOS EFLUENTES DA <i>WETLAND</i> CONSTRUÍDA NÃO PLANTADA E DAS LAGOAS DE POLIMENTO (NG·L ⁻¹). N = 12 AMOSTRAS PARA CADA PONTO DE COLETA.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AP	alquilfenol
APEC	alquilfenol carboxilado
APEO	alquilfenol etoxilado
BPA	bisfenol A
BZF	bezafibrato
CE ₅₀	concentração de Efeito em 50% da população
CePTS	Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/COPASA
CL ₅₀	concentração Letal para 50% da população
COD	carbono orgânico dissolvido
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
DCF	diclofenaco
DE	desregulador endócrino
DQO	demanda química de oxigênio
E1	estrona
E2	17 β -estradiol
E3	estriol
EE2	17 α -etinilestradiol
EB	esgoto bruto
ETE	estação de tratamento de esgoto
FBP	filtro biológico percolador
FBP-RP	filtro biológico percolador <i>rotopack</i>
FBP-RS	filtro biológico percolador <i>rotosponge</i>
K _{bio}	constante de biodegradação

K_d	coeficiente de distribuição sólido-líquido
K'_H	constante da Lei de Henry adimensional
K_{ow}	coeficiente de partição octanol/água
LA	lodos ativados
LD	limite de detecção
LP	lagoa de polimento
LQ	limite de quantificação
MCZ	miconazol
NP	nonilfenol
NPEO	nonilfenol etoxilado
pK_a	logaritmo inverso da constante de dissociação
RP	<i>rotopack</i>
RS	<i>rotosponge</i>
SMX	sulfametoxazol
SPE	extração em fase sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)
SST	sólidos suspensos totais
TAS	taxa de aplicação superficial
TDH	tempo de detenção hidráulica
TRI	trimetoprima
UASB	reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo (<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>)
UE	União Europeia
WC	<i>wetland</i> construída não-plantada

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, o monitoramento no meio ambiente dos chamados contaminantes emergentes vem ganhando grande interesse da comunidade científica, principalmente pelo reconhecimento dos seus efeitos (TAMBOSI *et al.*, 2010): toxicidade aquática, genotoxicidade, perturbação endócrina, seleção de bactérias patogênicas resistentes (KIM e AGA, 2007; KÜMMERER, 2010), dentre outros. Nesse grupo de contaminantes estão incluídos os fármacos de diversas classes (p. ex.: analgésicos; antibióticos; reguladores lipídicos; anti-inflamatórios; hormônios sintéticos), substâncias utilizadas em produtos de limpeza e higiene pessoal, compostos aplicados na produção de resinas e plásticos, além de hormônios naturais e outros. O termo micro contaminantes também se aplica a tais contaminantes emergentes e deriva da ocorrência desses compostos no meio ambiente em concentrações da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ou inferiores.

Atenção especial vem sendo dada aos chamados desreguladores endócrinos (DE), devido às evidências de distúrbios prejudiciais ao sistema reprodutivo de animais selvagens e de seres humanos (JOBILING *et al.*, 1998; WHO, 2002; BILA e DEZOTTI, 2007). Segundo a Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA, 1997), os DE são definidos como ‘agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no corpo responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos’. Não obstante, a tradução do termo *endocrine disrupting chemicals* para o português tem gerado diferentes denominações: perturbadores endócrinos, disruptores endócrinos, interferentes endócrinos, dentre outras.

Os DE podem ser classificados em (BILA e DEZOTTI, 2007): (i) substâncias sintéticas denominadas xenoestrogênios, a exemplo dos alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policloradas (PCB), bisfenol A e agentes farmacêuticos (p. ex.: 17α -etinilestradiol); e (ii) substâncias naturais, como estrogênios (p. ex.: estrona e 17β -estradiol), androgênios (p. ex.: di-hidrotestosterona) e fitoestrogênios.

Muitos fármacos e DE atingem as redes de esgotamento sanitário através das águas cinzas, excretas de indivíduos (no caso medicamentos de uso oral e hormônios naturais) e descarte, nas instalações sanitárias, de produtos não usados ou com prazos de validade expirados. Atualmente, existem inúmeras pesquisas que apontam a ocorrência desses compostos em esgoto sanitário, efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE), águas superficiais e,

menos frequentemente, em águas utilizadas para o consumo humano (KIM *et al.*, 2007; SODRÉ *et al.*, 2010; JELIC *et al.*, 2011).

Observa-se uma ampla variação na ocorrência dos fármacos e DE no esgoto bruto, possivelmente devido ao padrão de consumo diferenciado de medicamentos e substâncias sintéticas passíveis de provocar distúrbios hormonais observado entre os países envolvidos nos estudos. Apesar do expressivo aumento das pesquisas no assunto, a ocorrência de vários fármacos e DE no esgoto sanitário ainda não foi estabelecida para muitos países, principalmente devido às dificuldades e custos das análises químicas (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). O Brasil insere-se nesse contexto com apenas algumas pesquisas nas quais a ocorrência de poucos compostos foi reportada (STUMPF *et al.*, 1999; TERNES *et al.*, 1999; GHISELLI, 2006; RAIMUNDO, 2007; MOREIRA *et al.*, 2009; SODRÉ *et al.*, 2010; MOREIRA *et al.*, 2011; PESSOA *et al.*, 2011).

Já no caso da ocorrência dos fármacos e DE em efluentes de ETE, existem diversos estudos em sistemas de lodos ativados e biorreatores de membrana, que são as configurações mais usadas nos países europeus, nos EUA e no Japão, onde são realizados a maioria dos estudos no assunto (CLARA *et al.*, 2005a; MIÈGE *et al.*, 2008; SIPMA *et al.*, 2009). Entretanto, pouco se sabe do destino dessas substâncias em sistemas de tratamento constituídos de reatores anaeróbios seguidos de unidades de pós-tratamento compactas ou simplificadas. Nesses tipos de configuração, os micro contaminantes podem apresentar degradação e rotas de transporte diferenciadas daquelas observadas nos sistemas de lodos ativados e nos biorreatores de membrana, podendo até resultar em uma remoção efetiva (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). Ademais, em vista à grande aplicabilidade dos sistemas anaeróbios com pós-tratamento em países de clima quente como o Brasil (CHERNICHARO, 2006), torna-se importante a avaliação do comportamento dos fármacos e DE nessas unidades, de forma a atuar como uma medida de minimização dos efeitos no ambiente aquático e dos riscos à saúde pública.

Segundo Suárez *et al.* (2008), o conhecimento das características dos contaminantes é muito importante para a elucidação dos mecanismos de degradação e transporte que ocorrem durante o tratamento de esgoto. Além disso, as condições operacionais e configurações das diversas unidades do tratamento podem influenciar nos mecanismos de sorção, fotodegradação, volatilização e transformações químicas e/ou biológicas dos compostos. Não

obstante, são raras as pesquisas que relacionaram parâmetros operacionais e físico-químicos com a remoção dos micro contaminantes em ETE.

Considerando a importância do tema e as lacunas do atual estado da arte, os objetivos desta pesquisa foram elaborados e apresentados no capítulo seguinte. Complementarmente, este documento se estruturou em dez capítulos, sendo que, após esta introdução e os objetivos mencionados, foi desenvolvida uma revisão bibliográfica (capítulo três) que visou subsidiar a posterior discussão dos resultados. No quarto capítulo, foi feita uma descrição geral do material e dos métodos que serviram de suporte para os objetivos específicos. Do quinto ao sétimo capítulo, cada objetivo específico da pesquisa foi abordado em separado, gerando resultados, discussões e conclusões competentes, de forma a facilitar a compreensão do leitor, à exceção dos dois primeiros objetivos específicos que foram abordados em conjunto no capítulo cinco. Por fim, os capítulos oito e nove apresentam, respectivamente, as conclusões gerais e recomendações para trabalhos futuros. O décimo capítulo contém as referências utilizadas para a elaboração desta dissertação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção de nove micro contaminantes classificados como fármacos ou desreguladores endócrinos (DE) em sistemas de tratamento de esgoto sanitário constituídos por reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) seguidos de unidades simplificadas de pós-tratamento.

2.2 Objetivos específicos

1. Verificar os níveis de ocorrência dos fármacos e DE em esgoto sanitário característico brasileiro;
2. Avaliar o efeito da aplicação de diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) sobre a concentração efluente de fármacos e DE em reatores UASB;
3. Avaliar o efeito do uso de diferentes tipos de meio suporte sobre a concentração efluente de fármacos e DE em filtros biológicos percoladores (FBP) utilizados como pós-tratamento de efluente de reator UASB;
4. Verificar a contribuição de sistemas naturais de pós-tratamento (lagoas de polimento e *wetland* construída não-plantada) na remoção dos fármacos e DE presentes em efluentes de reatores UASB.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *Breve histórico e ocorrência dos micro contaminantes no meio ambiente*

Os estudos acerca dos micro contaminantes surgiram em consequência de eventos importantes que, a princípio, estiveram vinculados aos efeitos da exposição de seres humanos e animais aos DE. Importante acontecimento nesse aspecto foi a incidência de câncer no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram entre os anos de 1940 e 1970 o dietilestilbestrol, um agente terapêutico aplicado na gravidez para reduzir o risco de aborto e, atualmente, considerado um DE (BIRKETT e LESTER, 2003 *apud* BILA e DEZOTTI, 2007).

Outro reconhecido estudo foi desenvolvido por Carlsen *et al.* (1992) na Dinamarca, em que observou-se o declínio da qualidade do sêmen de homens entre os anos de 1938 e 1990. Apesar das supostas causas estarem relacionadas à exposição progressiva dos homens aos DE, não foi objetivo do estudo confirmar essa hipótese.

Com relação à exposição de animais selvagens aos DE, um importante episódio foi observado no Lago Apopka na Flórida – EUA, em 1995, onde ocorreram anomalias no sistema reprodutivo de jacarés devido à contaminação com o pesticida DDT (2,2 bis-p-clorofenil-1,1,1-tricloroetano) e o seu metabólito DDE (2,2 bis-p-clorofenil-1,1-dicloroetileno) (GUILLETTE *et al.*, 1996).

Diversas pesquisas a respeito da feminização de peixes foram realizadas no Reino Unido no início do anos 90. Esse fenômeno foi causado por compostos estrogênicos (hormônios naturais femininos ou substâncias que mimetizam estes), a exemplo do 17 β -estradiol e dos alquilfenóis, presentes nos efluentes das ETE (SUMPTER, 1998). Esse foi o caso do estudo de Purdom *et al.* (1994), no qual constatou-se um aumento na síntese de vitelogenina em trutas mantidas em gaiolas localizadas em canais de efluentes de ETE. A vitelogenina é uma proteína que desempenha um importante papel no sistema reprodutivo de vertebrados ovíparos fêmeas e, por esse motivo, é utilizada como biomarcador para avaliar a exposição de alguns tipos de organismos a substâncias com atividades estrogênicas (SUMPTER e JOBLING, 1995).

Da mesma forma, Jobling *et al.* (1998) mostraram que peixes mantidos em gaiolas em trechos dos rios no Reino Unido a jusante dos emissários das ETE apresentaram atividade

estrogênica. Complementarmente, foi constatado que os testículos desses peixes eram muito menores do que os testículos dos animais utilizados como controle dos experimentos.

Diversos outros problemas relacionados com os DE foram citados na literatura (BILA e DEZOTTI, 2007): diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; problemas no sistema reprodutivo de répteis, pássaros e mamíferos; alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Em seres humanos, outros efeitos também foram reportados (BILA e DEZOTTI, 2007): aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e a endometriose (doença caracterizada pela presença do tecido uterino fora do útero).

Além dos DE, outros tipos de micro contaminantes (p. ex.: fármacos) estão sendo tema de vários debates internacionais e pesquisas científicas. O efeito da exposição de organismos aquáticos e terrestres a esses compostos pode se dar em qualquer nível da hierarquia biológica: célula, órgãos, organismo, população e ecossistema (BILA e DEZOTTI, 2003). O ponto principal é se há evidências significativas de que eles podem causar efeitos danosos em humanos e outros animais e se há níveis suficientes dessas substâncias no meio ambiente para gerar tais consequências. Outra questão em debate são os efeitos interativos causados pela mistura de diversos fármacos e DE no meio ambiente. Isso significa que eles podem causar consequências inesperadas quando combinados, mesmo nas concentrações baixas com que são encontrados no meio ambiente (POMATI *et al.*, 2008; QUINN *et al.*, 2009).

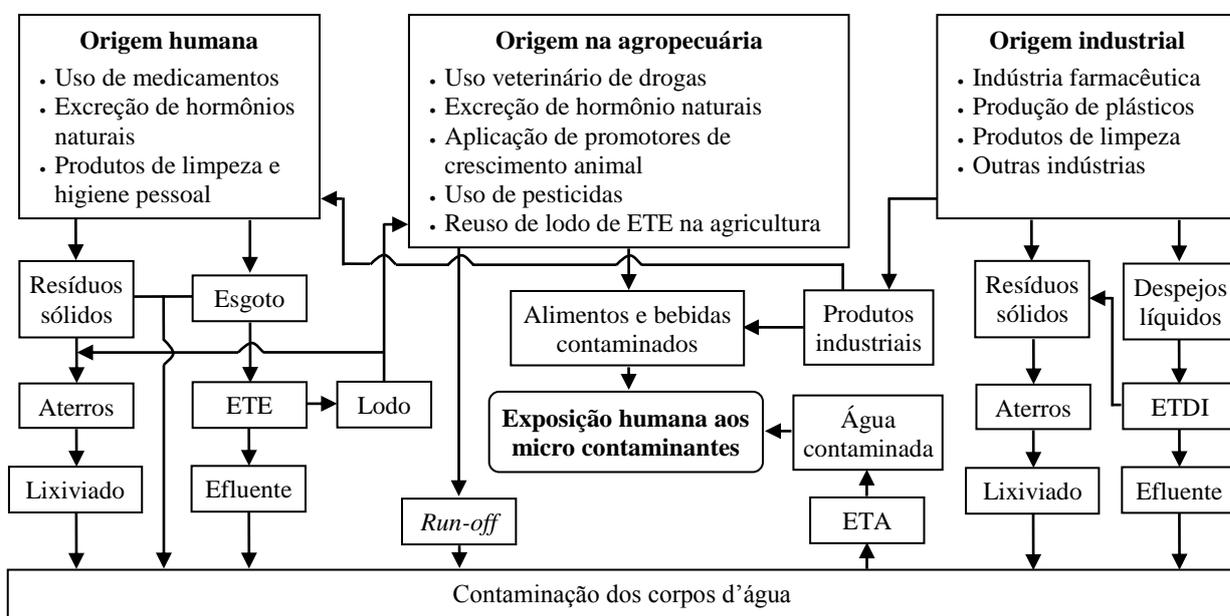
Atenção especial vem sendo despendida aos antibióticos devido à possibilidade do desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes no meio ambiente. Ash e Iverson (2004) *apud* Lindberg *et al.* (2005) identificaram bactérias resistentes às sulfonamidas (um grupo de antibióticos) e à trimetoprima em rios dos EUA. Os autores concluíram que a ocorrência contínua desses compostos nos rios poderia estar causando a resistência das bactérias aos antibióticos estudados. Além disso, há indícios de que o desenvolvimento de resistência aos antibióticos é favorecido por baixas concentrações (JORGENSEN e HALLING-SØRENSEN, 2000), como é o caso da ocorrência desses compostos nos ambientes aquáticos.

Outro estudo realizado por Miranda *et al.* (1998) apontou o desenvolvimento de resistência microbiana em uma espécie de *Aeromonas* isolada de ambientes aquáticos após exposição à vários antibióticos (cloranfenicol, trimetoprima, sulfametoxazol, tetraciclina, etc).

Embora a literatura relate há mais de três décadas os efeitos causados pela exposição aos fármacos e DE, apenas a partir dos anos 90 as pesquisas que avaliaram a ocorrência desses compostos no meio ambiente começaram a ser intensificadas, notadamente nos países europeus e nos EUA. Isso ocorreu devido ao desenvolvimento de novas técnicas analíticas (p. ex.: cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas) que permitiram o monitoramento dessas substâncias nas baixas concentrações ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) com que ocorrem no meio ambiente (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Hignite e Azarnoff (1977) realizaram um dos primeiros estudos a respeito da ocorrência de micro contaminantes no meio ambiente. Os autores constataram a presença dos ácidos clorofenoisobutírico e salicílico (metabólitos dos fármacos clofibrato e aspirina, respectivamente) no efluente de uma ETE no Estado do Kansas – EUA. Watts *et al.* (1983) *apud* Halling-Sørensen *et al.* (1998) realizaram mais tarde outra pesquisa, na qual foram encontrados antibióticos e hormônios de contraceptivos orais em amostras de água de rio.

As principais fontes de contaminação dos corpos d'água com os fármacos e DE podem ser apreendidas da Figura 3.1, bem como as rotas de contaminação e exposição dos seres humanos a esses micro contaminantes. Chama-se atenção para a via de contaminação por meio do esgoto sanitário e dos efluentes de ETE (foco desta pesquisa).



ETE e ETDI = Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA = Estação de Tratamento de Água

Figura 3.1 – Rotas de contaminação e exposição humana aos micro contaminantes

Muitos fármacos e DE atingem as redes de esgotamento sanitário através das águas cinzas, excretas de indivíduos (no caso medicamentos de uso oral e hormônios naturais) e descarte, nas instalações sanitárias, de produtos não usados ou com prazos de validade expirados. As ETE normalmente empregam o tratamento biológico e, em poucos casos, uma forma de tratamento avançado. As unidades de tratamento são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos e, eventualmente, nutrientes e patógenos. Entretanto, as ETE não são projetadas especificadamente para remover micro contaminantes. Dessa forma, qualquer remoção desses compostos que possa ocorrer é fortuita e inerente ao processo de tratamento (USEPA, 2009).

Tem-se observado que diversos fármacos e DE permanecem praticamente incólumes ao tratamento de esgoto convencional, conforme pesquisas que apontaram fármacos em efluentes de ETE, corpos d'água, e menos frequentemente em água de consumo humano (TAMBOSI *et al.*, 2010). Ademais, podem existir riscos relacionados ao transporte dos compostos da fase líquida para a sólida (biomassa) no processo de tratamento, constituindo em parte o lodo das ETE e potencializando os riscos relacionados à disposição final ou reuso do lodo na agricultura.

Apesar de toda a preocupação da comunidade científica sobre o aporte descontrolado de micro contaminantes no meio ambiente, existem poucos casos de legislações específicas, sendo que a maioria se refere à redução do uso de substâncias capazes de causarem distúrbios endócrinos. A União Européia (UE) e os EUA, através da Diretiva 88/146/EEC e pela *US Food and Drug Administration*, baniram o uso de hormônios como promotores de crescimento de animais para a produção de alimentos (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). Além disso, o nonilfenol e seus derivados etoxilados (classificados como DE) foram incluídos na lista de substâncias perigosas prioritárias na *Water Framework Directive* (EU, 2001) e o seu uso foi restrito na UE (EU, 2003).

Na literatura internacional, existem diversos estudos acerca da ocorrência de fármacos e DE nas diferentes matrizes líquidas apontadas na Figura 3.1: esgoto sanitário, efluentes de ETE, águas superficiais e de consumo humano. No Brasil, as pesquisas que abordaram a ocorrência desses compostos são esparsas. As Tabelas 3.1 e 3.2 a seguir apresentam alguns estudos verificados acerca do tema no País até o momento, destacando os principais compostos (fármacos e DE, respectivamente) e as matrizes avaliadas.

Tabela 3.1 – Estudos brasileiros acerca da ocorrência de fármacos em diferentes matrizes ambientais

Classe	Composto	Ocorrência (ng·L ⁻¹)				Referência
		Esgoto sanitário	Efluente de ETE	Água superficial	Água de abastecimento	
Analgésicos	Ác. acetilsalicílico	-	< 50	-	-	(1)
	Dipirona	36.400	23.700	-	-	(2)
	Paracetamol	18.100	59.000	< 8.300	< 8.300	(2)
Anti-inflamatórios	Cetoprofeno	570	150 – 290	< 10	-	(1)
	Diclofenaco	790	200 – 700	< 10 – 60	-	(1)
		2.870	1.780	2.000 - 6.000	< 3.200	(2)
	Ibuprofeno	350	70 – 600	< 10	-	(1)
		54.200	48.400	< 22.300	< 7.400	(2)
Naproxeno	600	120 – 600	< 10 – 50	-	(1)	
Reguladores lipídicos	Bezafibrato	1.180	580 - 1.050	< 25	-	(1)
	Genfibrozil	300	180 – 400	-	-	(1)

(1) Stumpf *et al.* (1999): Rio de Janeiro, Niterói, Resende, Três Rios e Campos (RJ)

(2) Ghiselli (2006): Campinas (SP)

Stumpf *et al.* (1999) e Terrnes *et al.* (1999) foram os primeiros autores a reportarem a ocorrência de micro contaminantes no Brasil. Foram encontrados reguladores lipídicos, anti-inflamatórios, DE e metabólitos de alguns outros fármacos em esgoto sanitário, efluentes de diversas ETE, águas de rio e de consumo humano no Estado do Rio de Janeiro (Tabela 3.1).

Mais tarde, outros estudos realizados na cidade de Campinas – SP reportaram resultados alarmantes (GHISELLI, 2006; RAIMUNDO, 2007; SODRÉ *et al.*, 2010). Foram detectadas altas concentrações de fármacos e DE em diversas matrizes ambientais, inclusive na água potável, que apresentou concentrações de alguns DE acima dos valores típicos em todo o mundo (Tabela 3.2), sendo semelhantes às concentrações médias reportadas em outros estudos para efluentes de ETE (GHISELLI, 2006; SODRÉ *et al.*, 2010). Os autores atribuíram o fato ao lançamento de esgoto *in natura*, que, juntamente com os efluentes de ETE, contribuem para a ocorrência dos micro contaminantes em corpos d’água e, possivelmente, na água potável distribuída à população.

Tabela 3.2 – Estudos brasileiros acerca da ocorrência de desreguladores endócrinos em diferentes matrizes ambientais

Classe	Composto	Ocorrência (ng·L ⁻¹)				Referência	
		Esgoto sanitário	Efluente de ETE	Água superficial	Água de abastecimento		
Hormônios naturais e sintéticos	Estrona	40	-	-	-	(1)	
		-	-	-	< 250	(2)	
		4.830	4.130	3.500 - 5.000	-	(4)	
		< 48 - 560	< 48 - 280	-	-	(5)	
		870 - 1.380	< LD	-	-	(6)	
		21	-	-	-	(1)	
	17β-estradiol	-	-	-	< 320	(2)	
		-	-	106 - 6.800	-	(3)	
		6.690	5.560	1.900 - 6.000	2.100 - 2.600	(4)	
		< 64 - 300	< 64	-	-	(5)	
		1.330 - 2.270	490 - 760	-	-	(6)	
		-	-	< 4 - 63	-	(7)	
		-	-	< 1 - 37	-	(8)	
		17α-etinilestradiol	-	-	-	< 90	(2)
	5.810		5.040	1.200 - 3.500	1.600 - 1.900	(4)	
	< 100 - 1.380		< 100 - 1.000	-	-	(5)	
	600 - 1.260		< LD - 470	-	-	(6)	
	-		-	< 5 - 64	-	(7)	
	-		-	< 1 - 54	-	(8)	
	Progesterona		-	-	-	< 50	(2)
			3.570	2.930	1.400 - 4.200	1.100 - 1.500	(4)
	Xenoestrogênicos	Bisfenol A	8.700	7.900	2.200 - 64.200	160	(2)
			-	-	140 - 11.720	-	(3)
			1.290 - 84.110	< LD - 20	-	-	(6)
-			-	9 - 168	-	(7)	
Nonilfenol		-	-	-	< 110	(2)	
		1.870	1.390	< 610	< 610	(3)	
		-	-	26 - 1.435	-	(7)	
		-	-	44 - 1.918	-	(8)	

(1) Ternes *et al.* (1999); Rio de Janeiro (RJ); (2) Sodr e *et al.* (2010); Campinas (SP); (3) Raimundo (2007); Campinas (SP); (4) Ghiselli (2006); Campinas (SP); (5) Pessoa *et al.* (2011); Fortaleza (CE); (6) Froehner *et al.* (2011); Curitiba (PR); (7) Moreira *et al.* (2011); Ouro preto, Itabirito, Rio Acima, Nova Lima (MG); (8) Moreira *et al.* (2009); Belo Horizonte (MG)

LD: limite de detec o

No Estado de Minas Gerais, os únicos trabalhos identificados a respeito da ocorrência de micro contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos foram realizados por Moreira *et al.* (2011) e Moreira *et al.* (2009), em que foram avaliadas as concentrações de alguns DE em amostras de água do Rio da Velhas (coletadas entre as cidades de Ouro Preto e Nova Lima) e de outros mananciais de abastecimento de água da Região Metropolitana de Belo Horizonte, respectivamente (Tabela 3.2).

Mais recentemente, Froehner *et al.* (2011) determinaram as concentrações de alguns DE afluentes e efluentes a três ETE na cidade de Curitiba – PR. Além de reportarem as concentração dos compostos nas matrizes líquidas (Tabela 3.2), os autores determinaram as concentrações dos DE no lodo excedente gerado em duas ETE, o que de certa forma torna o estudo inédito no Brasil, uma vez que não foram encontrados outras pesquisas que avaliaram a concentração de micro contaminantes em matrizes sólidas.

Levando em consideração a pequena quantidade de estudos acerca do tema no Brasil, esta pesquisa buscou contribuir com a ocorrência de alguns fármacos e DE relevantes em esgoto sanitário bruto e tratado característico brasileiro, comparando os resultados com as concentrações observadas em outros países. Na realidade, esta pesquisa foi desenvolvida juntamente com o trabalho de Queiroz (2011), que teve como objetivo desenvolver e validar metodologia para análise de micro contaminantes orgânicos em esgoto bruto e tratado biologicamente.

Com relação aos estudos sobre o tema realizados em outros países, pode-se apreender das Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 as concentrações típicas de alguns fármacos e DE encontrados em diversas matrizes ambientais. Dentre as classes de micro contaminantes com maior ocorrência no meio ambiente, pode-se destacar os analgésicos e os anti-inflamatórios, que foram inclusive detectados em amostras de água destinada ao abastecimento público em concentrações entre 3 e 6 ng·L⁻¹. Para os demais compostos, a despeito de serem encontrados em concentrações menores no meio ambiente, pode-se concernir em termos de riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde humana, notadamente em relação aos efeitos interativos, conforme discutido anteriormente.

Tabela 3.3 – Ocorrência típica de alguns fármacos e desreguladores endócrinos no esgoto sanitário e em efluentes de ETE

Classe	Composto	Ocorrência (ng.L ⁻¹)							
		Esgoto sanitário				Efluente de ETE			
		N	Média	Mediana	Mín. / Máx.	N	Média	Mediana	Mín. / Máx.
Analgésicos *	Ác. acetilsalicílico	16	212.000	170.00	16.000 / 606.000	5	2.500	2.800	300 / 4.800
	Paracetamol	5	80.000	26.000	5.530 / 292.000	-	-	-	-
Antibióticos *	Eritromicina	3	108	113	71 / 141	3	212	202	145 / 290
	Sulfametoxazol	10	342	157	20 / 1.250	11	115	70	18 / 320
	Tetraciclina	6	457	465	240 / 790	4	282	115	50 / 850
	Trimetoprima	10	449	281	80 / 1.300	27	118	60	20 / 550
Anti-inflamatórios *	Cetoprofeno	55	1.030	340	80 / 5.700	53	325	210	40 / 1.620
	Diclofenaco	91	1.340	997	105 / 4.110	101	680	420	35 / 1.950
	Ibuprofeno	101	14.600	3.200	170 / 83.500	109	1.960	800	2 / 24.600
	Naproxeno	45	26.400	6.000	1.790 / 611.000	53	1.890	880	170 / 33.900
Reguladores lipídicos *	Bezafibrato	25	2.440	2.000	100 / 7.600	21	816	250	20 / 4.800
	Genfibrozil	4	1.630	1.400	700 / 3.000	21	564	600	60 / 1.340
Hormônios naturais e sintéticos *	Estrona	109	67	60	2 / 670	79	21	10	1 / 95
	17β-estradiol	108	22	19	3 / 125	63	3	2	0,3 / 30
	17α-etinilestradiol	70	4	2	0,4 / 70	33	1	0,5	0,2 / 5
Xenoestrogênicos **	Bisfenol A	17	743	424	3 / 2.847	10	281	95	12 / 1.530
	Nonilfenol	12	6.300	4.030	381 / 22.857	8	411	244	57 / 1.904

Fonte: * Revisões de Miège *et al.* (2008, 2009); ** Clara *et al.* (2005 b), Nakada *et al.* (2006), Tan *et al.* (2007), Pothitou e Voutsas (2008), Ying *et al.* (2008), Janex-Habib *et al.* (2009), Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009), McAdam *et al.* (2011), Zhang *et al.* (2011).

Tabela 3.4 – Ocorrência típica de alguns fármacos em ambientes aquáticos e em água de abastecimento

Classe	Composto	Ocorrência (ng.L ⁻¹)		Referência
		Água superficial	Água de abastecimento	
Analgésico	Ácido acetilsalicílico	28,3 - 35,6	-	(1)
	Eritromicina	< 4 – 70	-	(2)
		300	-	(3)
	Sulfametoxazol	1,7 – 36	-	(4)
		30	-	(5)
Antibióticos		320 – 520	-	(6)
	Tetraciclina	160 – 980	-	(6)
	Trimetoprima	20	-	(7)
		3,2 - 5,3	-	(4)
		4 – 19	-	(2)
		-	6	(8)
Anti-inflamatórios	Diclofenaco	1,1 - 6,8	-	(4)
		9 – 282	-	(9)
	Ibuprofeno	150	-	(10)
		270	-	(7)
		-	3	(8)
Anti-inflamatórios	Ibuprofeno	11 – 38	-	(4)
		61,3 - 115,2	-	(1)
		144 – 2370	-	(2)
	Naproxeno	70	-	(10)
		1,8 – 18	-	(4)
	17 – 313	-	(9)	
	70	-	(10)	
Regulador lipídico	Genfibrozil	52	-	(10)

(1) Moldovan (2006); (2) Roberts e Thomas (2006); (3) Brown *et al.* (2006); (4) Kim *et al.* (2007); (5) Stackelberg *et al.* (2007); (6) Yang e Carlson (2003); (7) Focazio *et al.* (2008); (8) Jones *et al.* (2005); (9) Kosjek *et al.* (2005); (10) Ternes (1998).

Fonte: Revisão de Tambosi *et al.* (2010)

Tabela 3.5 – Ocorrência típica de alguns desreguladores endócrinos em ambientes aquáticos e em água de abastecimento

Classe	Composto	Ocorrência (ng.L ⁻¹)		Referência	
		Água superficial	Água de abastecimento		
Hormônios naturais e sintéticos	Estrona	-	0,7	(1)	
		1,5 - 12,0	-	(2)	
		1,4 - 1,8	-	(3)	
	17β-estradiol	0,6	0,7	(1)	
		2 - 5	-	(2)	
		1,7 - 2,1	-	(3)	
		17α-etinilestradiol	0,8	0,35	(1)
			< LD - 1	-	(2)
			1,3 - 1,4	-	(3)
			3,6 - 14,0	-	(4)
Xenoestrogênio	Nonilfenol	< 29 - 195	-	(5)	
		36 - 33.231	-	(6)	
		0,1 - 7.300,0	-	(7)	

(1) Kuch e Ballschmiter (2001); (2) Lagana *et al.* (2004); (3) Cargouet *et al.* (2004); (4) Vanderford *et al.* (2003); (5) Jonkers *et al.* (2009); (6) Peng *et al.* (2008); (7) Shao *et al.* (2005).

Fonte: Virkutyte *et al.* (2010) **LD:** limite de detecção

Observa-se, ainda, uma grande variabilidade da ocorrência dos fármacos e DE no esgoto sanitário bruto e tratado, o que possivelmente pode ser explicado pelo padrão de consumo diferenciado dessas substâncias. Países e regiões diferem em todo o mundo na prevalência de doenças, nos processos de tratamento de esgoto, nos hábitos culturais ou até nas restrições econômicas relacionadas com o mercado farmacêutico (ZUCCATO *et al.*, 2006).

Ademais, as concentrações dos micro contaminantes no esgoto bruto dependem do índice pluviométrico no período amostrado. Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009) observaram que a maioria dos micro contaminantes estudados em amostras de esgoto bruto (55 ao todo) dobraram as concentrações quando as vazões afluentes às ETE estiveram duas vezes menores no período de estiagem. Da mesma forma, a chuva afetou a ocorrência dos micro contaminantes estudados nos corpos receptores, em que, em geral, foi consideravelmente elevada durante as condições de tempo seco e baixa durante o período chuvoso devido à diluição das águas dos rios com as chuvas.

Outra importante consideração a respeito da variabilidade da ocorrência dos fármacos e DE em esgoto bruto e tratado, refere-se ao tipo de amostragem adotado. Recomenda-se fortemente que as amostras sejam compostas em alíquotas coletadas em intervalos máximos de 60 min, perfazendo um período de 24 h (JOSS *et al.*, 2005). Plósz *et al.* (2010) avaliaram a variação diária da concentração de alguns fármacos e DE presentes no esgoto bruto em uma ETE localizada em Oslo – Noruega. Os autores observaram que, no caso dos medicamentos administrados a cada doze horas, houve uma tendência de diminuição da carga afluyente ao longo do dia, sendo os maiores valores observados no período da manhã e os menores no período da madrugada. Para os fármacos administrados a cada oito horas, o pico de carga diário foi observado em amostras coletadas quando a ETE esteve sob máxima vazão afluyente (próximo às 12:00 h). Devido a essa variação diária, amostras pontuais são pouco representativas e dificultam a interpretação dos resultados de eficiência das ETE.

Ainda com relação às faixas de ocorrência observadas nas Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5, deve-se considerar o efeito sazonal sobre a variação das concentrações dos compostos nas diferentes matrizes ambientais. Vieno *et al.* (2005) verificaram no inverno um aumento na concentração de micro contaminantes presentes na água de um rio próximo à cidade de Turko – Finlândia. O efeito foi atribuído ao aumento das concentrações dos compostos presentes nos efluentes das ETE, que por sua vez apresentaram menores eficiências de remoção dos compostos devido à menor taxa de degradação em temperaturas menores (~7 °C para o inverno). Ademais, nos rios e lagos os micro contaminantes são sujeitos a processos de degradação, dos quais a fotólise é importante (BUSER *et al.*, 1998; ANDREOZZI *et al.*, 2003). No entanto, a fotólise ocorrerá em menor intensidade nas estações do ano em que a incidência solar é menor ou, em países de clima frio, será totalmente desprezível no inverno, quando os rios estão cobertos por gelo e neve.

Além da sazonalidade, outros fatores também são importantes na remoção dos micro contaminantes em ETE e contribuem com as diferentes concentrações efluentes observadas na literatura. As configurações das diversas unidades do tratamento e as condições ambientais (p. ex.: pH) e operacionais (p. ex.: idade do lodo e TDH) podem influenciar nos mecanismos de volatilização, sorção, fotodegradação e transformações químicas e/ou biológicas dos compostos, conforme será abordado nos itens 3.3 e 3.4 deste capítulo.

3.2 Principais compostos e riscos associados ao meio ambiente e à saúde pública

3.2.1 Desreguladores endócrinos (DE)

Os hormônios são substâncias químicas produzidas e secretadas pelas glândulas endócrinas e que, lançadas na corrente sanguínea, coordenam o funcionamento de um organismo como um todo (atividades de órgãos completos, níveis de sais, açúcares e líquidos no sangue, o uso e armazenamento de energia, o crescimento e o desenvolvimento de um determinado organismo, sua reprodução, suas características sexuais, etc.) (GHISELLI, 2006).

Quimicamente, os hormônios são glicoproteínas, polipeptídeos, peptídeos, esteróides, aminoácidos modificados, catecolaminas, prostaglandinas e ácidos retinóicos (USEPA, 1997). A ação de um hormônio em um determinado organismo inicia-se através da ligação a um receptor hormonal, que possui elevada sensibilidade e afinidade pelos grupos químicos da sua molécula.

Os DE são substâncias exógenas que podem se ligar aos receptores hormonais e imitar a ação de um hormônio desencadeando reações bioquímicas semelhantes, ou ainda bloquear os receptores impedindo as ações dos hormônios naturais (USEPA, 1997). Portanto, os DE são substâncias capazes de mimetizar ou inibir a função de hormônios naturais nos seres vivos.

Os DE podem ser de origem: (i) natural, a exemplo dos hormônios femininos (estrogênios), masculinos (androgênios) ou produzidos por plantas (fitoestrogênios); (ii) sintética, como algumas substâncias químicas utilizadas em produtos de limpeza, pesticidas, plásticos, fármacos, cosméticos, tintas ou diversos outros produtos.

Conforme foi abordado no item anterior, o interesse no estudo dos DE foi motivado a partir de observações sobre a ocorrência de anormalidades no sistema endócrino de seres humanos e animais selvagens expostos a alguns desses compostos. Para se mensurar a resposta do sistema endócrino exposto a um DE, inúmeras técnicas foram desenvolvidas. Essas técnicas estimam a potência relativa de um DE em relação ao 17 β -estradiol ou E2 (estrogênio).

Testes *in vitro* demandam menos custos, consomem menos tempo e, geralmente, necessitam de uma especialização menor por parte dos pesquisadores. Vários métodos foram desenvolvidos, tais como (SOARES *et al.*, 2008): ensaios recombinantes com leveduras;

testes com linhagens de células cancerígenas da mama; uso de hepatócitos de peixes; dentre outros.

Por outro lado, os testes *in vivo* são mais confiáveis para se avaliar os reais efeitos de um DE sobre um organismo, tais como (SOARES *et al.*, 2008): sobrevivência, crescimento, desenvolvimento sexual, peso de órgãos, nível de vitelogenina no plasma sanguíneo, fecundidade, viabilidade de gametas e histologia. Os efeitos adversos nas populações também podem ser previstos avaliando-se a relação entre o números de organismos femininos e masculinos. No entanto, testes *in vivo* são demorados, caros, exigem equipamentos sofisticados e recursos humanos altamente especializados.

Nos próximos subitens serão abordados alguns DE relacionados com esta pesquisa, com destaque nos estudos que avaliaram os riscos ao meio ambiente e à saúde humana através da exposição de organismos a esses compostos.

3.2.1.1 Estrogênios

Os estrogênios são hormônios responsáveis pelo desenvolvimento das características femininas. Dentre suas principais funções no organismo feminino, pode-se destacar: regulação do ciclo menstrual; estímulo ao desenvolvimento do endométrio (membrana mucosa que reveste a parede uterina) e dos seios; influência sobre o desenvolvimento e comportamento do organismo como um todo (NASSIF *et al.*, 2005).

Estrogênios naturais, a exemplo da estrona (E1), do 17β -estradiol ou estradiol (E2) e do estriol (E3), são diariamente produzidos e excretados pelas mulheres e animais vertebrados fêmeas via urina e fezes (RIBEIRO *et al.*, 2010). O 17α -etinilestradiol ou etinilestradiol (EE2) é um estrogênio sintético usado em pílulas anticoncepcionais, que apresenta maior atividade do que os hormônios naturais, sendo também excretado diariamente por mulheres que fazem o seu uso. Johnson *et al.* (2000) estimaram as quantidades diárias dos estrogênios excretados por humanos (Tabela 3.6). Como pode-se apreender da Tabela 3.6, homens também produzem estrogênios em quantidades menores (*idem* para os animais vertebrados machos).

A exposição de organismos masculinos aos estrogênios exógenos (naturais ou sintéticos) pode causar diversos efeitos (p.ex.: a feminização) devido à interação das moléculas desses hormônios com os receptores de estrogênio, conforme já demonstrado para peixes e anfíbios.

Compostos que causam esse efeito são chamados de estrogênicos. Com base em ensaios *in vitro* realizados por Svenson *et al.* (2003), a atividade estrogênica da E1, do E3 e do EE2 foi estimada em relação à atividade do E2 (Tabela 3.6).

Tabela 3.6 – Excreção humana per capita de estrogênios ($\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) e estrogenicidade relativa ao estradiol

Categoria	Naturais			Sintético
	Estrona	Estradiol	Estriol	Etinilestradiol
Mulheres no ciclo menstrual *	8,0	3,5	4,8	-
Mulheres grávidas *	600,0	259,0	6000,0	-
Mulheres na menopausa *	4,0	2,3	1,0	-
Mulheres que fazem uso de pílulas anticoncepcionais *	-	-	-	35,0
Homens *	3,9	1,6	1,5	-
Estrogenicidade relativa **	0,1900	1,0000	0,0036	2,3000

Fonte: * Johnson *et al.* (2000) ** Svenson *et al.* (2003)

As estruturas químicas do E1, E2, E3 e EE2 estão apresentadas na Figura 3.2 a seguir. Na realidade, os estrogênios são excretados de um organismo na forma de conjugados de sulfato e glicuronídeos, sendo que a desconjugação pode ocorrer naturalmente nas redes coletoras de esgoto e nas ETE (GOMES *et al.*, 2009). A conversão de compostos químicos em conjugados é um método utilizado pelos organismos para auxiliar na solubilização e excreção de substâncias pouco solúveis em água, como é o caso dos estrogênios naturais e sintéticos. Um glicuronídeo é produzido pela ligação do ácido glicurônico a qualquer outra substância via interação glicosídica. A Figura 3.3 exemplifica a desconjugação de um glicuronídeo da estrona, formando o estrogênio original livre (GOMES *et al.*, 2009).

Com relação aos efeitos dos estrogênios exógenos em seres humanos, já existem a um certo tempo evidências de que esses compostos podem desempenhar um papel importante na etiologia do câncer de mama e do câncer endometrial (THOMAS, 1984). A hipótese é que o excesso de estrogênios pode aumentar o risco de proliferação das células epiteliais com transformações parciais malignas, além de favorecer a endometriose.

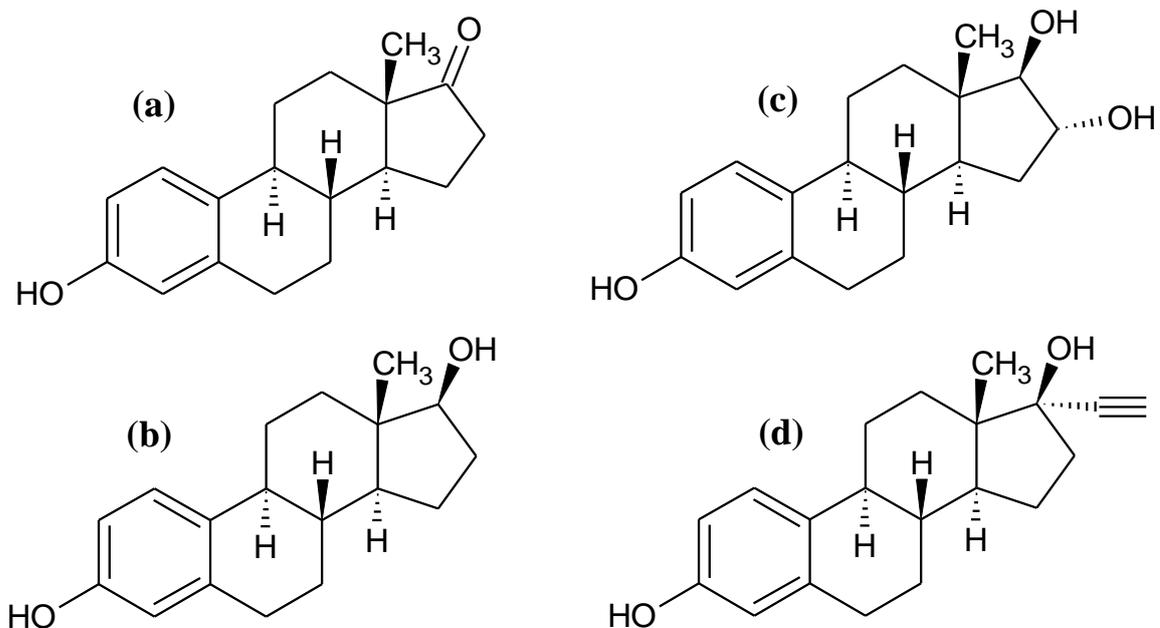
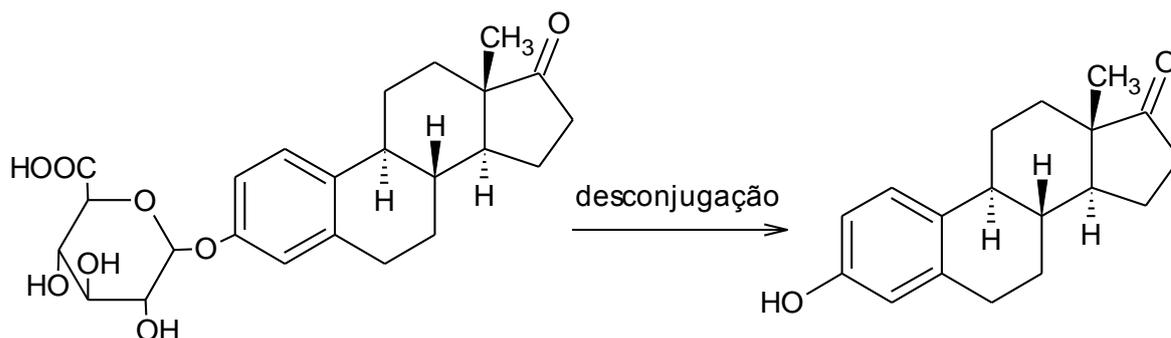


Figura 3.2 – Estruturas químicas dos estrogênios: (a) estrona – E1; (b) estradiol – E2; (c) estriol – E3; (d) etinilestradiol – EE2



Fonte: adaptado de GOMES *et al.* (2009)

Figura 3.3 – Desconjugação de um glicuronídeo levando à formação de estrona livre

Mais recentemente, algumas pesquisas apontam para a incidência de câncer de próstata em animais de laboratório causada pela exposição excessiva aos estrogênios no período pré-natal (HESS-WILSON e KNUDSEN, 2006). Como exemplo, a exposição de um feto pode ocorrer em mulheres que eventualmente engravidaram fazendo o uso de contraceptivos orais contendo o EE2.

Timms *et al.* (2005) submeteram fêmeas de camundongos grávidas a quantidades de EE2 equivalente às doses reais de exposição de mulheres grávidas ($10 \mu\text{g de EE2}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$) e

observaram aumento do volume prostático nos fetos machos. Esse efeito interrompeu permanentemente o sistema de controle celular e predisps os animais ao câncer de próstata na fase adulta.

Outro estudo realizado por Thayer *et al.* (2001) reportou redução na contagem diária de espermatozoides de camundongos machos adultos submetidos a doses muito baixas de EE2 (0,002 a 2,000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$) durante o período fetal.

A despeito das pesquisas realizadas até o momento evidenciarem alguns problemas relacionados à exposição de humanos e animais de laboratório aos estrogênios, não se pode concluir algo em termos dos riscos à saúde pública. Isso se deve à escassez de estudos epidemiológicos que relacionaram os níveis de exposição humana aos estrogênios com as doenças mencionadas. Por outro lado, as pesquisas sobre os efeitos causados pelos estrogênios em ambientes aquáticos apontam resultados alarmantes.

Kashiwada *et al.* (2002) realizaram um estudo no Japão no qual avaliou-se o efeito da exposição de peixes *medaka* (espécie bastante corriqueira naquele país) ao E2, além de outros DE como será visto adiante. Os pesquisadores determinaram os níveis da concentração letal (CL_{50}) e da concentração de efeito (CE_{50}) para os DE. A CL_{50} é a concentração do agente tóxico que causa 50% de mortalidade na população de organismos submetidos ao teste, enquanto que a CE_{50} é a concentração do agente tóxico responsável por algum efeito inibitório em 50% da população dos organismos testados. No estudo de Kashiwada *et al.* (2002), o valor da CL_{50} para o E2 em peixes adultos e embriões foi 3,50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 0,46 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A CE_{50} para a inibição da eclosão de ovos foi 0,47 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Esses valores são milhares ou milhões de vezes superiores às concentrações típicas detectadas em águas de rio no Japão e em outros países no mundo (ver Tabelas 3.2 e 3.5).

Entretanto, na mesma pesquisa observou-se um aumento de proteínas específicas do sexo feminino no sangue dos peixes machos adultos quando esses foram continuamente expostos a concentrações de E2 entre 0,005 e 1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (valores relevantes em termos da ocorrência nos ambientes aquáticos). Esses resultados demonstraram a real possibilidade de feminização de peixes em ambientes contaminados com o E2.

Os estrogênios podem causar efeitos adversos não somente em peixes, mas também em outros animais como: anfíbios, répteis e invertebrados (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). Como exemplo,

Palmer e Palmer (1995) constataram que uma dose de E2 equivalente a $1,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ foi suficiente para induzir em uma semana um aumento na síntese de vitelogenina em sapos africanos *Xenopus laevis*.

Em geral, as pesquisas acerca da exposição de animais aos estrogênios apontam evidências suficientes para se afirmar que as concentrações típicas desses DE nos ambientes aquáticos podem causar efeitos crônicos a alguns organismos, sendo que efeitos agudos somente poderiam ser observados em ambientes extremamente contaminados com os estrogênios. Ainda são necessários mais estudos sobre os efeitos interativos causados pela mistura desses compostos com outros micro contaminantes presentes nos ambientes aquáticos.

3.2.1.2 Xenoestrogênios

Além dos estrogênios, outras substâncias usadas na indústria têm chamado a atenção da comunidade científica pela capacidade estrogênica aliada à constante presença em amostras de águas naturais e esgoto (bruto e tratado). São elas: pesticidas; ftalatos (aditivos usados na produção de plásticos); alquilfenóis; bifenilas policloradas; hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; dentre outras. Essas substâncias sintéticas competem com o E2 pelos receptores de estrogênio e podem exercer efeito sobre um organismo, mesmo não sendo hormônios. Pelo fato de serem substâncias exógenas e estranhas a um organismo, são frequentemente chamadas de xenoestrogênios (o prefixo 'xeno' tem origem grega e significa estranho, estrangeiro). Dois xenoestrogênios amplamente encontrados em matrizes ambientais e de particular interesse neste trabalho são: bisfenol A (BPA) e nonilfenol (NP).

Bisfenol A:

O BPA é uma substância amplamente utilizada como monômero na produção de polímeros do tipo policarbonatos, resinas epóxi e resinas de poliéster-estireno insaturadas (STAPLES *et al.*, 1998). O BPA é também usado como antioxidante em alguns plastificantes e como inibidor da polimerização no PVC. Sua estrutura química está representada na Figura 3.4.

Segundo informações disponibilizadas no banco de dados de substâncias perigosas (*Hazardous Substances Data Bank*) da *United States National Library of Medicine – Toxnet Toxicology Data Network* (TOXNET, acessado em 2011), a produção global do Bisfenol A em 2004 foi cerca de 3,7 milhões de toneladas, sendo o maior produtor os EUA, com uma

contribuição de 768 mil toneladas. O Brasil apresentou uma produção de 27 mil toneladas no referido ano.

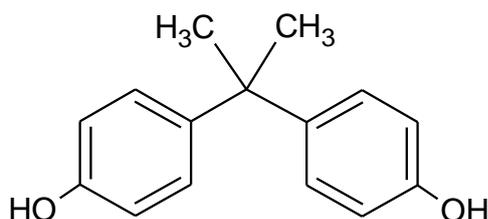


Figura 3.4 – Estrutura química do bisfenol A

Com base em estudos *in vitro*, o BPA foi classificado como um DE e, comparado com o E2, a sua atividade estrogênica equivalente é 2×10^{-3} (HARRIS *et al.*, 1997). A exposição humana ao BPA ocorre principalmente via ingestão direta de alimentos e bebidas contaminados, sendo estimada em uma faixa de doses que variam de < 1 a $5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ (VANDENBERG *et al.*, 2007).

Em 1993, Krishnan *et al.* (1993) descobriram que a autoclavagem de meios de cultura em frascos de policarbonato causou a libertação de uma substância estrogênica desconhecida. Usando técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de massa, verificou-se que o BPA foi a substância lixiviada dos frascos. Naquela época, Krishnan *et al.* (1993) especularam que esse fenômeno poderia ter impactando outros experimentos científicos que usaram meios autoclavados em frascos de policarbonato.

Estudos subsequentes verificaram a lixiviação do BPA em mamadeiras para bebês produzidas à base de policarbonato (SUN *et al.*, 2000; WONG *et al.*, 2005). Diferentes recipientes de policarbonato (p. ex.: *tupperware*) potencialmente podem liberar o BPA, sendo que muitos desses produtos são comercializados para uso no forno de micro ondas e o aquecimento pode aumentar a lixiviação da substância (VANDENBERG *et al.*, 2007).

Outras fontes de contaminação de alimentos e bebidas com o BPA podem ser citadas: filmes plásticos a base de cloreto de polivinila usados para embalar alimentos, que empregam o BPA como inibidor no processo de polimerização (LOPEZ-CERVANTES e PASEIRO-LOSADA, 2003); resinas epóxi utilizadas como revestimento interno de latas metálicas para proteção contra ferrugem e corrosão (GOODSON *et al.*, 2002); embalagens de papel e papelão que utilizam o BPA em sua produção (OZAKI *et al.*, 2004).

Com relação aos efeitos causados pela exposição humana ao BPA, uma pesquisa realizada por Newbold *et al.* (2009) apresentou semelhança com o caso do dietilestilbestrol mencionado no item 3.1 deste capítulo. Assim como o agente terapêutico que foi aplicado na gravidez durante os anos de 1940 e 1970, o BPA provocou a longo prazo efeitos adversos e cancerígenos ao sistema reprodutivo de ratos quando a exposição ao contaminante ocorreu durante o período gestacional. As fêmeas de camundongos grávidas foram submetidas a quantidades de BPA que variaram de 0,1 a 1.000,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$, sendo que os efeitos mencionados foram observados a partir da aplicação de uma dose de 1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ (quantidade compatível com a exposição humana apresentada anteriormente).

Outro estudo realizado por Braun *et al.* (2009) mostrou uma associação entre a exposição de mulheres grávidas ao BPA e o comportamento de suas filhas no segundo ano de vida, que apresentaram maior hiperatividade e agressão.

Apesar de existirem algumas pesquisas a respeito dos possíveis efeitos da exposição de humanos e animais de laboratório ao BPA, o aprofundamento científico ainda é extremamente limitado (p. ex.: escassez de estudos epidemiológicos), o que impossibilita conclusões concretas em termos de riscos à saúde pública.

Pelo fato do BPA ser amplamente empregado em produtos de uso doméstico e em indústrias de plásticos e resinas, espera-se a sua ocorrência no esgoto sanitário e em ambientes aquáticos, conforme já abordado no item 3.1 deste capítulo. Entretanto, os riscos à saúde pública estão mais relacionados à sua grande produção mundial e à exposição direta e contínua de seres humanos via alimentos e bebidas contaminados, do que à sua capacidade estrogênica e persistência nos ambientes aquáticos. Nesse aspecto, o aporte do BPA nos corpos d'água deve ser avaliado em termos de riscos aos organismos aquáticos.

No estudo de Kashiwada *et al.* (2002) realizado no Japão, os valores de CL_{50} para o BPA em peixes *medaka* adultos (masculinos e femininos) e embriões foram 6,8; 8,3 e 5,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A CE_{50} para a inibição da eclosão de ovos foi 9,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Essas concentrações de BPA são centenas ou milhares de vezes superiores àquelas típicas detectadas em águas de rio no Japão e em outros países no mundo, o que levou à conclusão de que a ocorrência do BPA nos ambientes aquáticos não deve ter efeito letal sobre a espécie de peixes. Entretanto, a exposição dos peixes masculinos durante cinco semanas à uma concentração superior a 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ causou a indução de proteínas femininas específicas no

sangue dos animais (efeito de feminização). Considerando a ocorrência individual do BPA em ambientes aquáticos, a feminização de peixes não deve ser esperada nos rios em geral (KASHIWADA *et al.*, 2002), a exceção de casos extremos em que foram reportadas elevadas concentrações do BPA (vide estudos realizados em Campinas – SP no item 3.1 deste capítulo).

Oehlmann *et al.* (2006) realizaram outro estudo de toxicidade crônica com o uso de *Marisa cornuarietis*, de nome popular Caramujo Amarelo ou Chifre de Carneiro, no qual foram observados efeitos de superfeminização em concentrações de BPA relevantes para ambientes aquáticos: CENO = $7,9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (concentração de efeito não observado – concentração do agente tóxico que não causa efeito deletério na sobrevivência e reprodução de um organismo).

Em contra partida, a exposição de larvas de um sapo africano (*Xenopus laevisna*) à concentrações de BPA entre 0,83 e $497,0 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ não exerceu efeito observável sobre o crescimento, desenvolvimento ou diferenciação sexual (PICKFORD *et al.*, 2003).

Em geral, as pesquisas acerca dos efeitos causados pelo BPA em ambientes aquáticos direcionam à seguinte conclusão: não existem evidências significativas de que as concentrações típicas do BPA existentes nos ambientes aquáticos possam causar efeitos agudos nos organismos, mas existem estudos suficientes que apontam efeitos crônicos em organismos mais sensíveis (p. ex.: crustáceos e moluscos) submetidos a concentrações relevantes em termos de ocorrência em ambientes aquáticos.

Alquilfenóis:

O alquilfenóis (AP) são substâncias utilizadas na fabricação de antioxidantes, aditivos de óleos lubrificantes e, principalmente, na produção de alquilfenóis etoxilados (APEO). Os APEO são surfactantes não iônicos altamente eficazes que apresentam um elevado custo-benefício. Conseqüentemente, são amplamente utilizados como detergentes, emulsionantes, agentes umectantes e dispersantes (SOARES *et al.*, 2008).

Os AP são produzidos industrialmente pela alquilação do fenol com alquenos em condições de catálise ácida, formando uma mistura de isômeros cuja estrutura básica está representada na Figura 3.5. O grupamento ‘R’ depende da estrutura do alqueno empregado no processo, sendo mais comum o uso de cadeias de nove carbonos, o que leva à formação do nonilfenol

(NP). O NP é matéria-prima para a produção dos nonilfenóis etoxilados (NPEO), que representam 80% da produção mundial total dos APEO (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

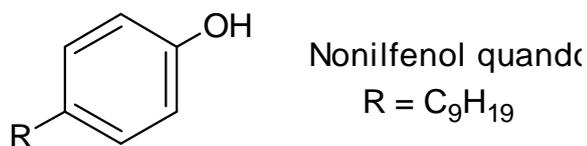


Figura 3.5 – Estrutura química de um alquilfenol

Considerando que o NP é uma substância que apresenta cerca de 550 isômeros (GUENTHER *et al.*, 2006), pesquisas mais recentes estão relacionando a atividade estrogênica com as estruturas dos isômeros em uma linha de pesquisa que foi iniciada por Routledge e Sumpter (1997). Acredita-se que o grupo ‘OH’ fenólico seja o causador da estrogenicidade do NP, sendo que cadeias alquílicas ramificadas na posição ‘para’ em relação ao grupo fenólico parecem determinar um maior grau de estrogenicidade ao composto devido à maior similaridade da molécula do NP com a estrutura do E2 (Figura 3.6) (ODUM *et al.*, 1997; TABIRA *et al.*, 1999; KIM *et al.*, 2004).

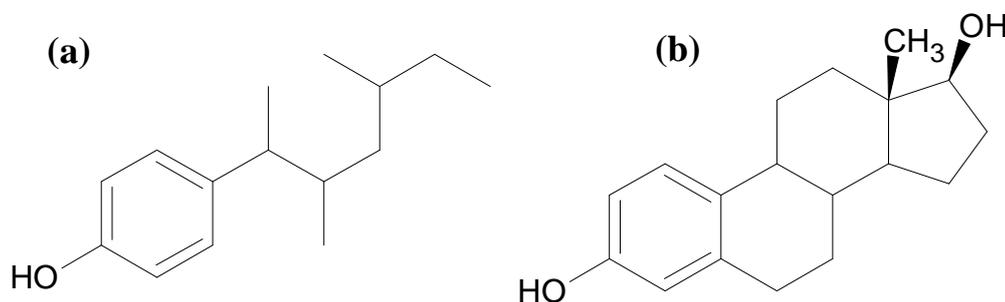
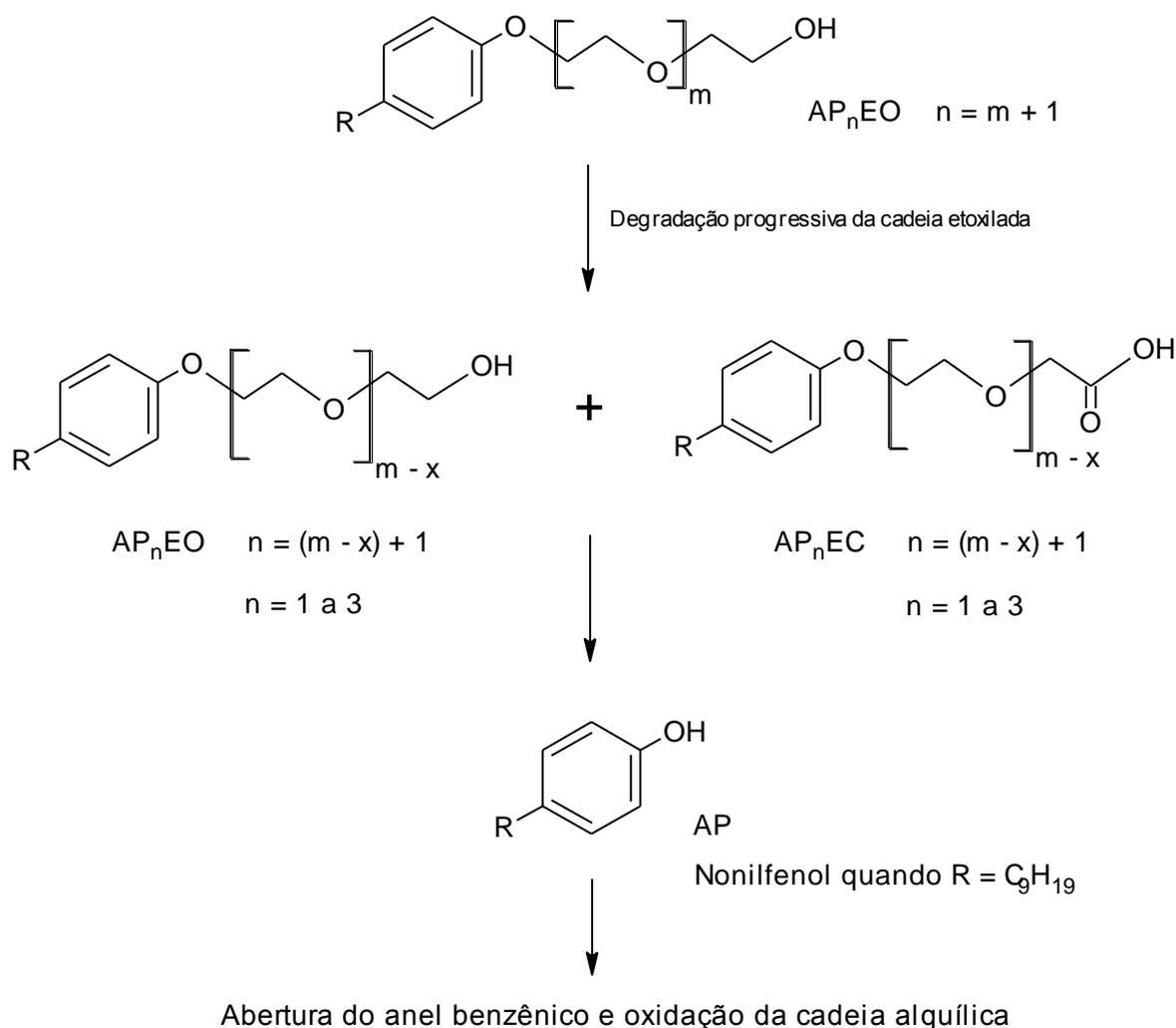


Figura 3.6 – Comparação entre as estruturas do nonilfenol ramificado (a) e do estradiol (b)

Além de insumo, o NP é também um subproduto da biodegradação dos NPEO, sendo essa a principal via de contaminação ambiental do micro contaminante (LANGFORD e LESTER, 2002 *apud* SOARES *et al.*, 2008). A biodegradação de um APEO pode ocorrer tanto em condições aeróbias, quanto em condições anaeróbias ou anóxicas. O processo resulta na produção de metabólitos mais persistentes e estrogênicos, consistindo de alquilfenóis mono a trietoxilados (AP₁EO, AP₂EO e AP₃EO), alquilfenóis mono a tricarbóxilados (AP₁EC, AP₂EC e AP₃EC) e AP, dentre os quais pode-se destacar os NP (MAKI *et al.*, 1996; EJLERTSSON *et al.*, 1999; MANZANO *et al.*, 1999).

A Figura 3.7 apresenta o processo de degradação dos APEO, no qual ocorre a diminuição progressiva da cadeia etoxilada formando os mencionados metabólitos. O grupo hidrofílico etoxilado é mais disponível para a degradação por microrganismos do que o grupo alquílico 'R' hidrofóbico. A biodegradação final dos AP ou NP ocorre mais lentamente, principalmente sob condições anaeróbias, devido à presença do anel de benzênico e da cadeia alquílica (LANGFORD e LESTER, 2002).



APEO = alquilfenóis etoxilados; APEC = alquilfenóis carboxilados; AP = alquilfenóis

Fonte: Adaptado de Ahel *et al.* (1994) e Langford *et al.* (2005)

Figura 3.7 – Mecanismo de degradação dos alquilfenóis etoxilados

Os estudos sobre a estrogenicidade do NP surgiram em 1983, quando Giger *et al.* (1984) constataram que os AP apresentavam maior toxicidade para a vida aquática do que os seus

derivados APEO. Com base em estudos *in vitro* e *in vivo*, a atividade estrogênica do NP e dos seus derivados etoxilados foi classificada de acordo com a Tabela 3.7 (USEPA, 1997).

Em uma revisão de diversos estudos realizada recentemente por Soares *et al.* (2008), verificou-se uma maior estrogenicidade do NP quando comparada à estrogenicidade apresentada por USEPA (1997), ainda que o valor de estrogenicidade relativa ao E2 seja de apenas 0,023. Ou seja, segundo Soares *et al.* (2008), o NP é cerca de 43 vezes menos estrogênico do que o E2.

Tabela 3.7 – Estrogenicidade relativa do nonilfenol e seus derivados etoxilados

Composto	Estrogenicidade relativa
17β-estradiol (E2)	1
Nonilfenol etoxilado n=9 (NP ₉ EO)	0,0000002
Nonilfenol etoxilado n=2 (NP ₂ EO)	0,0000060
Nonilfenóis carboxilados (NP _n EC)	0,0000063
Nonilfenol (NP)	0,0000090

Fonte: adaptado da USEPA (1997)

Contudo, como no caso dos outros DE, não é possível afirmar que existem evidências significativas de que a estrogenicidade do NP seja um problema para a saúde pública, apesar de existirem alguns estudos que demonstraram *in vitro* complicações em células da placenta e efeitos negativos sobre o desenvolvimento de células de embriões humanos, o que poderia até levar ao aborto (BECHI *et al.*, 2006; BECHI *et al.*, 2010). Apesar de serem testes *in vitro*, foram empregadas concentrações do NP relevantes em termos dos níveis de exposição humana a esse DE. Assim, os estudos concluiriam que existe uma real preocupação acerca da exposição de mulheres grávidas ao NP.

Em termos dos problemas relacionados à ocorrência do NP no meio ambiente, é possível que tal contaminante cause efeitos de longo prazo sobre organismos aquáticos, notadamente em ambientes com elevado grau de contaminação (STAPLES *et al.*, 2004; VAZQUEZ-DUHALT *et al.*, 2005; SOARES *et al.*, 2008). Entretanto, as pesquisas no tema indicam que os efeitos do NP são muito variados e são dependentes do tipo e do estágio de desenvolvimento dos organismos avaliados, além das características ambientais (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Recentemente, Hirano *et al.* (2009) investigaram os efeitos da exposição de crustáceos da espécie *Americamysis bahia* ao NP em concentrações que variaram de 0,3 a 30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo esses valores representativos da ocorrência do NP em ambientes aquáticos (ver Tabelas 3.2 e 3.5). Os autores avaliaram a sobrevivência, o crescimento e o desenvolvimento sexual dos organismos durante 14 dias. Foram observados efeitos sobre o crescimento em concentrações tão baixas quanto 1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, além da mortalidade de parte dos crustáceos em concentrações entre 10,0 e 30,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Esses resultados indicam claramente que as concentrações típicas encontradas em ambientes aquáticos podem causar efeitos crônicos sobre organismos mais sensíveis, como é o caso dos crustáceos. A mortalidade seria observada apenas em casos extremos de contaminação.

Complementarmente, Kashiwada *et al.* (2002) observaram a indução de proteínas femininas específicas em peixes *medaka* machos submetidos a ambientes com o NP em concentrações iguais ou superiores a 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ durante cinco semanas. Essa pesquisa indicou que até mesmo os organismos aquáticos mais resistentes podem sofrer efeitos quando em contato de longo prazo com o NP nas concentrações geralmente encontradas em águas superficiais. Além dos efeitos crônicos de feminização dos organismos aquáticos, outros problemas relacionados com o NP foram reportados na literatura, a exemplo da bioacumulação em algas, peixes e pássaros (AHEL *et al.*, 1993; VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

3.2.2 Fármacos

Os fármacos são compostos ativos complexos, com peso molecular entre 200 e 1.000 Da, desenvolvidos e usados com o objetivo de promover efeitos biológicos específicos nos organismos (KÜMMERER, 2009). Tais compostos podem ser administrados oralmente, topicamente (aplicação na pele e mucosas) ou parenteralmente (injeções e infusões). Depois da administração, essas substâncias são absorvidas, distribuídas, parcialmente metabolizadas, e finalmente excretadas do corpo (via fezes e urina) em suas formas originais, conjugadas ou como metabólitos (TAMBOSI, 2008).

O metabolismo dos fármacos em um organismo inicia-se por diversas reações bioquímicas de hidroxilação, epoxidação, redução, hidrólise e adição de grupos funcionais. Em seguida, moléculas endógenas altamente polares ligam-se aos metabólitos formados nas reações anteriores ou aos próprios fármacos originais não-metabolizados (TAMBOSI *et al.*, 2010). Essas moléculas polares tornam os metabólitos e os fármacos mais solúveis em água e

auxiliam na excreção na forma de conjugados. Dentre as diversas moléculas endógenas responsáveis por esse processo, pode-se destacar os glicuronídeos, sulfatos e amino ácidos.

Tanto os fármacos e seus metabólitos, quanto os conjugados, são frequentemente encontrados no esgoto doméstico e em efluentes de ETE, sendo essa a principal rota de contaminação do meio ambiente. Além dessa via, os próprios efluentes das indústrias farmacêuticas e outras fontes podem ser consideradas (ver Figura 3.1 do item 3.1 deste capítulo).

Ao contrário dos outros micro contaminantes, cujas concentrações no meio ambiente tenderão a diminuir nos próximos anos por meio de restrições legais, é esperada uma ampliação no consumo dos fármacos devido aos seus efeitos benéficos à saúde e, conseqüentemente, espera-se também um aumento na sua ocorrência no meio ambiente (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

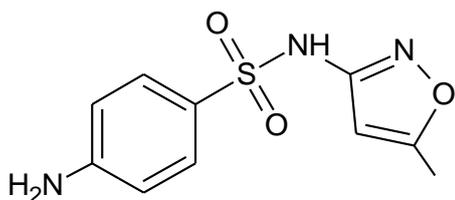
Dentre as classes de fármacos residuais mais frequentemente encontradas em ambientes aquáticos, pode-se destacar (SANTOS *et al.*, 2010): os anti-inflamatórios, os antibióticos e os reguladores lipídicos. O ibuprofeno e o diclofenaco são típicos representantes dos anti-inflamatórios mais reportados na literatura. O reguladores lipídicos são utilizados para diminuir os níveis de gordura em um organismo, sendo o bezafibrato o medicamento mais abordado na literatura. Já os antibióticos, são caracterizados por uma grande variedade de substâncias, a exemplo das penicilinas, tetraciclina, sulfonamidas e fluoroquinolonas. Na literatura internacional existem dados para todas essas categorias, sendo mais frequente a ocorrência do sulfametoxazol, da trimetoprima e da tetraciclina. Os dois primeiros antibióticos são normalmente estudados em conjunto por constituírem o princípio ativo do medicamento Bactrim®.

A Figura 3.8 apresenta a estrutura química de alguns fármacos mais estudados em matrizes ambientais e de particular interesse neste trabalho: diclofenaco (DCF), sulfametoxazol (SMX), trimetoprima (TRI) e bezafibrato (BZF). O miconazol (MCZ), medicamento antimicótico de uso tópico, também foi alvo desta pesquisa e a sua estrutura química está igualmente exposta na Figura 3.8.

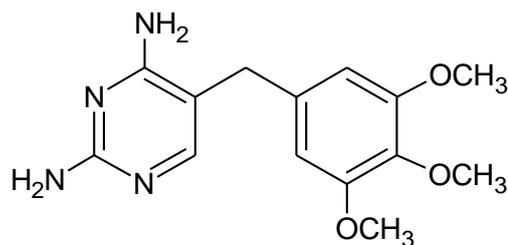
A ocorrência contínua dos fármacos no meio ambiente, mesmo em concentrações sub-terapêuticas, representa uma ameaça potencial à saúde pública, embora ainda não seja possível avaliar com clareza os efeitos da exposição humana a esses micro contaminantes

(SANTOS *et al.*, 2010). Esses efeitos são estimados com base em estudos ecotoxicológicos, nos quais são usados alguns organismos que possuem vias metabólicas e receptores semelhantes aos encontrados em seres humanos. Esses organismos são expostos aos fármacos nas concentrações relevantes em termos de ocorrência no meio ambiente e os efeitos agudos e crônicos são avaliados.

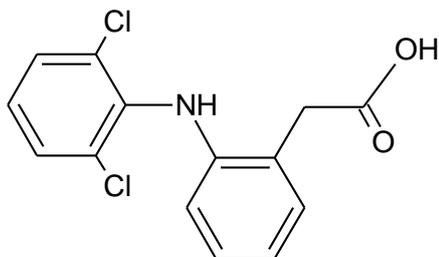
(a) SMX



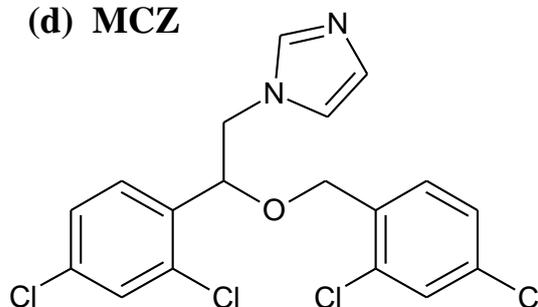
(b) TRI



(c) DCF



(d) MCZ



(e) BZF

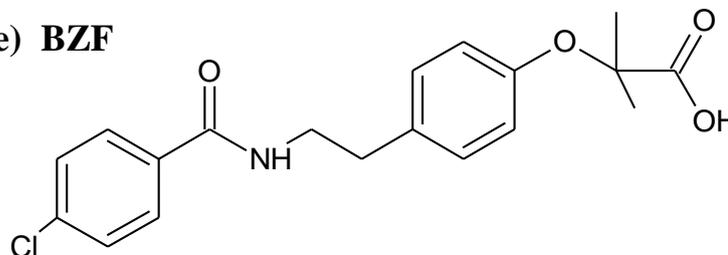


Figura 3.8 – Estruturas químicas dos fármacos de interesse nesta pesquisa: (a) sulfametoxazol; (b) trimetoprima; (c) diclofenaco; (d) miconazol; (e) bezafibrato

Em geral, as pesquisas apontam que a maioria dos fármacos apresentam toxicidade aguda aos animais em concentrações muito superiores (100 a 1000 vezes) às aquelas geralmente encontradas no meio ambiente, o que de certa forma também poderia ser extrapolado para os seres humanos (CHOI *et al.*, 2008; FARRÉ *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2008). Entretanto, deve-se destacar que os fármacos são encontrados no meio ambiente misturados e os efeitos tóxicos interativos ainda são pouco conhecidos. Experimentos de toxicidade em misturas de

anti-inflamatórios demonstraram efeitos em concentrações em que o fármaco sozinho não havia oferecido risco (CLEUVERS, 2004).

Por outro lado, a toxicidade crônica é uma questão de grande interesse, uma vez que alguns estudos indicam a possibilidade de ocorrência de efeitos em alguns animais expostos em concentrações relevantes em termos de ocorrência no meio ambiente (SCHWAIGER *et al.*, 2004; TRIEBSKORN *et al.*, 2004; COSTANZO *et al.*, 2005; BROWN *et al.*, 2007).

Com base nessas informações, nos próximos subitens serão abordados alguns grupos de fármacos relacionados com esta pesquisa, com destaque para as pesquisas que avaliaram a exposição de organismos aquáticos a esses micro contaminantes.

O grupo dos antimicóticos não será focado devido à escassez de estudos no tema. Ademais, pelo fato desses medicamentos serem usados topicamente em pequenas doses, a ocorrência no meio ambiente é baixa e geralmente menor do que o limite de quantificação (LQ) dos métodos analíticos (ROBERTS e BERSUDER, 2006; HUANG *et al.*, 2010; LINDBERG *et al.*, 2010), o que diminui a preocupação da comunidade científica acerca dos efeitos causados por esse grupo de medicamentos. Como exemplo, um paciente que faz o uso do MCZ utiliza em média 12 mg por dia do medicamento, o que é muito inferior à dose diária dos outros fármacos pesquisados neste trabalho como: BZF (dose diária entre 400 e 600 mg), DCF (dose diária entre 100 e 200 mg), SMX (dose diária entre 400 e 3.200 mg) e TRI (dose diária entre 80 e 640 mg).

3.2.2.1 Anti-inflamatórios

Os anti-inflamatórios são ácidos orgânicos fracos que inibem, de forma reversível ou irreversível, as enzimas ciclo-oxigenases envolvidas na síntese das prostaglandinas. As prostaglandinas são hormônios que fazem a quimiotaxia de células especializadas na fagocitose de restos celulares resultantes de um processo inflamatório e, quando presentes em altos níveis em um estágio inflamatório, elevam a temperatura corporal e ativam as terminações nervosas locais da dor (VANE e BOTTING, 1998 *apud* SANTOS *et al.*, 2010).

Segundo Santos *et al.* (2010), os anti-inflamatórios são os fármacos mais estudados e com maior ocorrência nos ambientes aquáticos, sendo que em 16% dos artigos publicados no tema entre 1997 e 2009 essa classe terapêutica foi reportada. Dentre os diversos anti-inflamatórios

de uso humano, o DCF foi apontado nas pesquisas como o representante mais tóxico (SANTOS *et al.*, 2010).

Como exemplo, ensaios de toxicidade crônica realizados em trutas *Oncorhynchus mykiss* evidenciaram alterações citológicas no fígado, rins e brânquias após 28 dias de exposição à apenas $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ do DCF. Para uma concentração de $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, lesões renais foram evidentes, assim como a bioacumulação da droga no fígado, nos rins, nas brânquias e nos músculos (SCHWAIGER *et al.*, 2004, TRIEBSKORN *et al.*, 2004). Outra espécie de truta (*Salmo trutta fario*) apresentou problemas citológicos semelhantes e uma redução de hemácias após 21 dias de exposição a $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ do DCF (HOEGER *et al.*, 2005).

Por outro lado, Cleuvers (2003) observou toxicidade aguda em crustáceos cladóceros, algas do grupo *Chlorophyta* e macrófitas aquáticas somente para concentrações elevadas do DCF em termos da ocorrência típica em ambientes aquáticos e em efluentes de ETE. O autor verificou CE_{50} para imobilização da *Daphnia magna* igual a $68,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As algas verdes *Desmodesmus subspicatus* apresentaram uma CE_{50} para inibição do crescimento igual a $72,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Com relação às macrófitas *Lemna minor*, a CE_{50} para inibição do crescimento foi $7,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nas pesquisas sobre a ocorrência do DCF (Tabelas 3.1 a 3.5 do item 3.1 deste capítulo), o anti-inflamatório foi detectado em efluentes de ETE em concentrações que variaram entre 35 e $1.950 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que em águas superficiais a ocorrência variou entre 1,1 e $282 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Esses dados de certa forma não descartam a possibilidade da observância de efeitos crônicos em organismos aquáticos, notadamente naqueles ambientes altamente contaminados, como foi o caso das concentrações do DCF encontradas por Ghiselli (2006) na cidade de Campinas - SP. Em águas de abastecimento, a ocorrência desse fármaco é milhões de vezes inferior aos valores de toxicidade crônica verificados.

3.2.2.2 Antibióticos

Os estudos a respeito da ocorrência desta classe de fármaco no meio ambiente foram motivados a partir da hipótese da disseminação de bactérias patogênicas resistentes aos antibióticos causada pelo aporte contínuo desses compostos nos diversos ambientes. A resistência aos antibióticos é um problema importante na saúde pública, pois gera

complicações no tratamento de doenças e aumenta o uso de medicamentos com maior espectro de ação contra as bactérias, que geralmente são mais caros e potentes.

Wirtz *et al.* (2010) coletaram dados de vendas nacionais de antibióticos para o setor de varejo entre 1997 e 2007 em oito países latino-americanos (Argentina, Brasil, Chile, Colômbia, México, Peru, Uruguai e Venezuela). Dado o contexto desses países, em que as restrições para venda de antibióticos somente com receita médica não são aplicadas com rigor, incluiu-se no estudo as vendas sem prescrição. Esses dados são utilizados pelas indústrias farmacêuticas para se estimar o volume anual de vendas de medicamentos e têm sido amplamente utilizados em estudos de mercado.

Segundo Wirtz *et al.* (2010), dentre os países avaliados o Brasil e o Uruguai apresentaram menor consumo de antibióticos, sendo que a Dose Diária Definida para cada 1.000 habitantes por dia ($DDD \cdot 1.000 \text{ hab}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$) no Brasil variou de 6,5 em 1997 a 7,0 em 2007, enquanto que para o México (país latino-americano com o maior consumo de antibióticos) o valor variou de 15,7 a 13,3 nos mesmos anos. A $DDD \cdot 1.000 \text{ hab}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ é uma unidade utilizada nos estudos de consumo de fármacos definida como a dose média diária de prescrição de um determinado medicamento recomendada pela Organização Mundial de Saúde.

Comparado com os países europeus, o consumo dos antibióticos na América Latina é baixo. Em 2004, a Holanda foi o país da UE que apresentou menor consumo de antibióticos ($DDD \cdot 1.000 \text{ hab}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1} = 9,7$). Já a Grécia, país com maior consumo de antibióticos da UE, o valor foi equivalente a 33,4 (SANDE-BRUINSMA *et al.*, 2008).

Wirtz *et al.* (2010) também analisaram a distribuição das classes de antibióticos mais consumidas nos oito países em 2007 e constataram que as penicilinas foram os medicamentos mais usados, seguido pelos macrolídeos (p. ex.: eritromicina, azitromicina, claritromicina), estreptograminas e o grupo das quinolonas (p. ex.: ciprofloxacina, cinoxacina). A TRI e as sulfonamidas (p. ex.: SMX) estiveram entre os antibióticos menos consumidas na América Latina e no Brasil. A pesquisa de Sande-Bruinsma *et al.* (2008) na Europa apresentou distribuição de consumo semelhante.

Como base nesses dados, poder-se-ia dizer que as pesquisas sobre a ocorrência dos antibióticos nos ambientes aquáticos de certa forma contrariam a tendência mundial de consumo desses fármacos, já que elas abordam exatamente as classes de antibióticos menos

consumidas em todo o mundo (sulfonamidas e a TRI). Entretanto, vale destacar neste momento que a definição dos compostos-alvo de uma pesquisa não pode ser baseada somente no consumo do medicamento, já que um determinado fármaco pode ser pouco biodegradável e apresentar uma grande solubilidade em água e, portanto, uma ampla mobilidade no meio ambiente. Sendo assim, a probabilidade de ocorrência (detecção) desse antibiótico no ambiente aquático será maior, ainda que seu consumo seja menor. Ademais, deve-se levar em consideração os métodos analíticos disponíveis para a determinação dos compostos.

Ressalta-se que o SMX e a TRI foram escolhidos nesta pesquisa em função do grande uso do Bactrim® como antibiótico de largo espectro no combate a diferentes infecções e, principalmente, devido à sua baixa biodegradabilidade e sobremaneira detecção no meio ambiente.

Para os estudos ecotoxicológicos, verifica-se uma ampla variedade das classes de antibióticos abordados. Isidori *et al.* (2005) estudaram o efeito de vários antibióticos (eritromicina, tetraciclina, SMX, floxacina, lincomicina e claritromicina) sobre organismos aquáticos pertencentes a diferentes níveis tróficos (bactérias, algas, rotíferos, crustáceos e peixes). Como no caso dos anti-inflamatórios abordados no subitem anterior, os resultados de Isidori *et al.* (2005) mostraram que o nível de toxicidade aguda foi da ordem de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que a toxicidade crônica foi observada em concentrações da ordem de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, notadamente para o caso das algas. Os antibióticos testados mostraram-se menos ativos no caso dos rotíferos, crustáceos e peixes, os quais nenhum efeito foi observado, mesmo para concentrações iguais a $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Testes de toxicidade crônica realizados em algas mostraram resultados semelhantes, com CE_{50} para inibição do crescimento variando de $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de tiamulina (antibiótico de uso veterinário) em cianobactérias *Microcystis aeruginosa* até $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TRI em algas verdes *Selenastrum capricornutum* (HOLTEN LÜTZHØFT *et al.*, 1999; HALLING-SØRENSEN, 2000).

Para outros organismos menos sensíveis, a exemplo de peixes ou mesmo crustáceos, aparentemente não são observados efeitos crônicos em concentrações relevantes ambientalmente (SANTOS *et al.*, 2010).

3.2.2.3 Reguladores lipídicos

Os fármacos inclusos na classe terapêutica dos reguladores lipídicos são frequentemente prescritos com o objetivo de reduzir a concentração do colesterol e dos triglicérides no sangue. São divididos em dois grupos principais: as estatinas e os fibratos.

As estatinas agem através da inibição das HMG-CoA redutases (3-hidroxi-3-metil-glutaril-coenzima A redutases) envolvidas na formação do colesterol no fígado (SANTOS *et al.*, 2010). Já os fibratos, atuam na diminuição dos níveis de triglicérides no sangue pelo aumento da ação da proteína lipase, responsável pela lipólise (STAELS, 1998). Além disso, agem na ativação de receptores nucleares denominados PPAR (receptores ativados por proliferadores peroxissomais), que desempenham papel importante no catabolismo dos ácidos graxos e no transporte reverso do colesterol. Como resultado, ocorre a diminuição da concentração de triglicérides no sangue e o aumento do nível de HDL, conhecido como ‘colesterol bom’ (BOULANGER, 2006).

Os PPAR também desempenham papel-chave em uma série de outros processos fisiológicos importantes como: crescimento, metabolismo, diferenciação celular, etc. A exposição de organismos que possuem esses receptores nucleares aos reguladores lipídicos do grupo dos fibratos pode levar a alterações de alguns processos fisiológicos, sendo esse o motivo da preocupação acerca do aporte dos reguladores lipídicos no meio ambiente (SANTOS *et al.*, 2010). Dentre o grupo dos fibratos mais usados na medicina e que apresentam maior ocorrência no meio ambiente, pode-se destacar: clofibrato, genfibrozil e benzafibrato (avaliado nesta pesquisa).

A pequena quantidade de dados disponíveis na literatura sobre os efeitos causados pelos reguladores lipídicos no meio ambiente apontam que, de uma maneira geral, a ocorrência típica desses micro contaminantes nos ambientes aquáticos, se avaliados individualmente, não deve decorrer em alterações significativas nos organismos. Contudo, há que se considerar os efeitos interativos ainda pouco conhecidos.

Raldúa *et al.* (2008) realizaram ensaios ecotoxicológicos com peixes da espécie *Danio rerio* (de nome popular Paulistinha) e constataram que as larvas expostas a $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de clofibrato tiveram as suas características morfológicas alteradas e apresentaram comportamento letárgico. Já no caso do genfibrozil e do benzafibrato, Quinn *et al.* (2009) avaliaram os seus

efeitos agudos e crônicos em cnidários *Hydra attenuata* e constataram elevados valores de CL_{50} (22,4 e 70,7 $mg \cdot L^{-1}$, respectivamente) e de CE_{50} para alterações morfológicas (1,2 e 35,9 $mg \cdot L^{-1}$, respectivamente), quando comparados às concentrações típicas encontradas em ambientes aquáticos ou até mesmo em esgotos brutos ou tratados.

3.3 Mecanismos e fatores envolvidos na remoção dos micro contaminantes em ETE

Devido ao reconhecimento de que os esgotos domésticos bruto e tratado estão entre as principais fontes de contaminação dos corpos d'água com os micro contaminantes, muitas pesquisas avaliaram a remoção desses compostos em ETE, notadamente naquelas compostas por sistemas de lodos ativados e biorreatores de membrana.

Para se entender o destino dos fármacos e DE em uma ETE, deve-se avaliar os mecanismos de remoção envolvidos no processo, que por sua vez são definidos pelas propriedades físico-químicas das moléculas dos micro contaminantes, pelas configurações dos sistemas de tratamento, pelas condições ambientais e pelos parâmetros operacionais aplicados ao sistema de tratamento (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). Os possíveis mecanismos de remoção serão detalhados nos próximos subitens, sendo eles (CALIMAN e GAVRILESCU, 2009): sorção, biodegradação, transformações químicas, fotodegradação e volatilização.

3.3.1 Sorção

O termo sorção refere-se ao fenômeno de transferência de massa no qual moléculas passam de uma fase fluida (líquida ou gasosa) e tornam-se associados a uma fase sólida ou líquida. A sorção de compostos orgânicos pode ser dividida nas seguintes categorias (PIGNATELO, 2000): (i) adsorção, que é relacionada à interface entre as fases; (ii) absorção, que ocorre quando moléculas penetram na fase sólida ou líquida além da interface.

A transferência de massa na sorção de compostos presentes em meio aquoso pode ser estimada com o conhecimento do coeficiente de distribuição ou partição sólido-líquido (K_d), definido como a relação entre as concentrações de uma substância nas fases líquida e sólida em condições de equilíbrio (SUÁREZ *et al.*, 2008). No caso dos mecanismos envolvidos na sorção de micro contaminantes em uma ETE, pode-se dizer que, para um composto i em condições de equilíbrio entre as fases líquida e sólida, a concentração na fase sólida ($C_{i,s}$) ou

a massa de i por kg de sólidos ($C_{i,S} \cdot SS^{-1}$) é proporcional à concentração do composto i na fase líquida ($C_{i,L}$), conforme mostra a Equação 3.1 (TERNES *et al.*, 2004):

$$C_{i,S} = K_d \cdot SS \cdot C_{i,L} \quad (3.1)$$

na qual:

$C_{i,S}$ = concentração do composto i na fase sólida ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

K_d = coeficiente de distribuição sólido-líquido ($\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$)

SS = concentração de sólidos suspensos no esgoto ou produção de lodo por litro de esgoto tratado ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)

$C_{i,L}$ = concentração do composto i dissolvido na fase líquida ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Nos estudos de balanço de massa de micro contaminantes em sistemas de lodos ativados, normalmente se desconsidera a liberação de sítios para a sorção devido ao processo de biodegradação (sobre a fase sólida ou no seio líquido), assumindo-se que apenas o lodo recém-gerado é disponível para o processo de sorção dos compostos que adentram continuamente o reator biológico (TERNES *et al.*, 2004). Contudo, tal premissa é uma simplificação do modelo e pode ser aplicada ao sistema de Lodos Ativados porquê o tempo de retenção do lodo no sistema é muito maior do que o TDH e a geração de sólidos no sistema é grande quando comparada à liberação dos sítios para a sorção. Nesse caso, o termo SS não é a concentração de sólidos totais (ST) do lodo, mas sim a quantidade de lodo gerado por unidade de esgoto tratado.

O K_d depende das características da molécula do composto, assim como do tipo de lodo (primário, aeróbio, anaeróbio, etc.) ou sólidos suspensos em questão. Além disso, está relacionando aos processos de absorção e adsorção, conforme será abordado a seguir (TERNES *et al.*, 2004; SUÁREZ *et al.*, 2008). Ternes *et al.* (2004) propuseram um método rápido para a determinação do K_d para se estimar a contribuição da sorção na remoção de micro contaminantes em ETE.

3.3.1.1 Absorção

A absorção é um processo no qual as moléculas presentes em uma determinada fase fluida são transferidas para outra fase, sólida ou líquida. No caso dos micro contaminantes em um

sistema de tratamento biológico, refere-se às interações dos grupos alifáticos e aromáticos da substância presente na fase líquida com a membrana celular lipofílica dos microrganismos presentes na biomassa (lodo) ou com as frações lipídicas presentes nos sólidos suspensos (SUÁREZ *et al.*, 2008). Portanto, a lipofilicidade ou hidrofobicidade é a principal propriedade de um micro contaminante que determina a sua capacidade absorção nas matrizes sólidas presentes em uma ETE.

Para se quantificar o grau de lipofilicidade de uma substância, é utilizado o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}). O valor de K_{ow} corresponde ao equilíbrio de partição de um soluto entre uma fase orgânica composta por octanol e uma fase aquosa. Altos valores de K_{ow} caracterizam compostos hidrofóbicos com grande tendência para sorção em matrizes orgânicas. Normalmente o K_{ow} é expresso na forma de sua grandeza logarítmica ($\log K_{ow}$).

Micro contaminantes que apresentam $\log K_{ow} < 2,5$ são caracterizados por alta hidrofiliicidade e baixa tendência de absorção na biomassa e nas frações lipídicas dos sólidos suspensos. Para aqueles que apresentam o $\log K_{ow}$ entre 2,5 e 4,0, espera-se uma tendência moderada de absorção nessas matrizes. Já os micro contaminantes com $\log K_{ow} > 4,0$ são altamente hidrofóbicos e têm um grande potencial para serem encontrados sorvidos nos sólidos presentes nos sistemas de tratamento de esgoto (ROGERS, 1996; TER LAAK *et al.*, 2005).

3.3.1.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transporte de massa que consiste na transferência física de um soluto em um gás ou líquido para uma superfície sólida. O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na interface sólido/líquido ou sólido/gás (FOUST *et al.*, 1982).

No caso dos micro contaminantes em um processo de tratamento de esgoto, a adsorção refere-se às interações eletrostáticas dos grupos positivamente carregados dos compostos com as superfícies carregadas negativamente da biomassa ou às forças de interação de Wan der Waals dos grupos alifáticos dos micro contaminantes com as superfícies hidrofóbicas da biomassa e da matéria orgânica em suspensão. Para efeito prático nesse caso, as forças de Wan der Waals são desconsideradas por serem mais fracas do que as interações eletrostáticas, sendo determinantes no processo de absorção por efeito da hidrofobicidade ou lipofilicidade, conforme já mencionado.

Portanto, a adsorção está relacionada com a capacidade de uma substância estar ionizada ou dissociada na fase aquosa. Moléculas ionizadas negativamente no pH do efluente tenderão a sofrer repulsão pela biomassa carregada negativamente (SUÁREZ *et al.*, 2008).

O grau de ionização de uma molécula orgânica em meio aquoso é caracterizado pela constante de dissociação ou acidez (K_a), definida conforme a Equação 3.2 genérica para um ácido fraco.

$$K_a = \frac{[R-COO^-] \cdot [H^+]}{[R-COOH]} \quad (3.2)$$

na qual:

K_a = constante de dissociação

$[R-COO^-]$ = concentração molar da base conjugada dissociada formada a partir do ácido genérico $R-COOH$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$[H^+]$ = concentração molar de íons H^+ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$[R-COOH]$ = concentração molar de um ácido orgânico genérico ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

A K_a é proporcional à concentração dos íons formados a partir de um ácido ou de uma base e, quanto maior for o seu valor, maior a tendência de ionização da molécula. Como o termo K_a é uma constante definida para cada substância, chama-se atenção para o fato de que a ionização de uma molécula orgânica depende da concentração de íons H^+ no meio e, portanto, do pH.

A K_a normalmente é expresso na forma do logaritmo inverso (pK_a), sendo que o grau de ionização de um ácido fraco orgânico ou uma base fraca orgânica depende do seu pK_a e do pH do meio. Assim ocorre também para os micro contaminantes que adentram um determinado sistema de tratamento de esgoto operado em um pH definido. As Equações 3.3 e 3.4 representam o significado do pK_a para moléculas orgânicas ácidas e básicas, respectivamente.

$$pK_a = pH + \log \frac{[R-COOH]}{[R-COO^-]} \quad (3.3)$$

$$pK_a = pH + \log \frac{[R-NH_3^+]}{[R-NH_2]} \quad (3.4)$$

nas quais:

pK_a = logaritmo inverso da constante de dissociação

pH = potencial hidrogeniônico ou logaritmo inverso da concentração de H^+

$[R-COO^-]$ = concentração molar da base conjugada ionizada formada a partir do ácido genérico $R-COOH$ ($mol \cdot L^{-1}$)

$[R-COOH]$ = concentração molar de um ácido orgânico genérico ($mol \cdot L^{-1}$)

$[R-NH_3^+]$ = concentração molar do ácido conjugado ionizado formado a partir da base genérica $R-NH_2$ ($mol \cdot L^{-1}$)

$[R-NH_2]$ = concentração molar de uma base orgânica genérica ($mol \cdot L^{-1}$)

Com base nessas informações, pode-se fazer um estudo de caso aplicando a Equação 3.4 para a TRI em um sistema de tratamento de esgoto composto por reator anaeróbico do tipo UASB. Conforme será abordado no próximo subitem, a TRI possui um pK_a igual a 7,1, sendo a sua forma ionizada constituída pela adição de um próton (H^+) ao grupo amino ‘-NH₂’, que se torna ‘-NH₃⁺’ (vide estrutura química na Figura 3.8). O pH de operação de um reator UASB geralmente é próximo de 6,8. Assim, aplicando a Equação 3.4, tem-se:

$$10^{pK_a - pH} = \frac{[R - NH_3^+]}{[R - NH_2]} \quad (3.5)$$

$$10^{7,1 - 6,8} = \frac{[R - NH_3^+]}{[R - NH_2]} \quad (3.6)$$

$$2,0 = \frac{[R - NH_3^+]}{[R - NH_2]} \quad (3.7)$$

A partir da Equação 3.7, verifica-se para o estudo de caso que, dentre as moléculas de TRI que adentram um reator UASB, cerca de 67% são ionizadas positivamente e são passíveis de adsorção no lodo.

Entretanto, há que se considerar que os sólidos também podem adquirir carga positiva ou neutra em função do pH do meio. O valor do PCZ – ponto de carga zero (pH em que a soma de cargas é zero) ou do potencial zeta (pH em que o potencial na superfície do sólido é zero) indicam esse efeito.

Para se estimar a porcentagem de uma substância adsorvida em uma matriz sólida, é mais conveniente o uso do coeficiente de adsorção normalizado em função do conteúdo orgânico (K_{oc}), que pode ser calculado a partir do K_d e da fração orgânica (f_{oc}) nos sólidos, conforme mostra a Equação 3.8 abaixo (CARBALLA *et al.*, 2008):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} = \frac{K_d}{\%CO} \times 100 \quad (3.8)$$

na qual:

K_{oc} = coeficiente de adsorção normalizado em função do conteúdo orgânico ($L \cdot kg^{-1}$)

K_d = coeficiente de distribuição sólido-líquido ($L \cdot kg^{-1}$)

f_{oc} = fração orgânica da matriz sólida

$\%CO$ = percentual de carbono orgânico da matriz sólida

Por ser dependente do K_d e, por consequência, do pK_a e do $\log K_{ow}$, o K_{oc} é um coeficiente que abrange a adsorção referente às interações eletrostáticas e não eletrostáticas (p.ex.: forças de Wan der Waals, ligações de hidrogênio) com as superfícies da matéria orgânica.

Carballa *et al.* (2008) usaram digestores de lodo em escala de bancada para determinar o K_{oc} de diversos fármacos e DE em lodo digerido. Os autores estimaram ainda o K_{oc} através do modelo proposto por Schwarzenbach *et al.* (1993), sendo os valores do modelo ligeiramente inferiores aos determinados experimentalmente.

3.3.1.3 Propriedades físico-químicas de alguns micro contaminantes relevantes

Conforme abordado no subitem anterior, o potencial para a sorção dos micro contaminantes nas matrizes sólidas presentes em ETE é função do caráter lipofílico ($\log K_{ow}$) e da capacidade de ionização das moléculas (pK_a). A Tabela 3.8 apresenta os valores de $\log K_{ow}$ e pK_a para alguns micro contaminantes de interesse particular desta pesquisa. Com base nesses valores, a tendência para a sorção (absorção e adsorção) foi estimada qualitativamente na Tabela 3.8. Pelo fato da adsorção por interações eletrostáticas ser dependente do pH do meio e do caráter ácido/básico da molécula, a tendência foi apresentada nessa caso para diferentes valores de pH do meio.

No caso específico do SMX, pelo fato da molécula desse antibiótico possuir duas aminas ionizáveis (Figura 3.8), são verificados dois valores de pK_a . Como resultado, se o pH do meio estiver entre os valores do pK_a , o SMX estará presente como uma espécie predominantemente neutra. Se o pH do ambiente estiver abaixo ou acima do primeiro e do segundo pK_a , o SMX estará presente como uma espécie carregada positivamente ou negativamente, respectivamente.

Tabela 3.8 – Propriedades físico-químicas de alguns micro contaminantes relevantes e potencial para sorção em matrizes sólidas carregadas negativamente presentes em ETE

Composto	Abreviação	Identificador CAS*	log K_{ow} **	pK_a **	Tendência para a sorção								
					Sorção lipofílica	Adsorção por interações eletrostáticas							
						pH	3	5	6	7	8	9	11
17 β -estradiol	E2	50-28-2	4,01	10,4	++	/	/	/	/	/	/	/	--
17 α -etinilestradiol	EE2	57-63-6	3,67	10,4	+	/	/	/	/	/	/	/	--
Bisfenol A	BPA	80-05-7	3,32	10,2	+	/	/	/	/	/	/	/	--
Nonilfenol	NP	25154-52-3	5,71	10,3	++	/	/	/	/	/	/	/	--
Diclofenaco	DCF	15307-86-5	4,51	4,2	++	/	--	--	--	--	--	--	--
Sulfametoxazol	SMX	723-46-6	0,89	(1) 1,6 (2) 5,7	--	/	-	--	--	--	--	--	--
Trimetoprima	TRI	738-70-5	0,91	7,12	--	++	++	++	+	/	/	/	/
Bezafibrato	BZF	41859-67-0	4,32	3,3	++	-	--	--	--	--	--	--	--
Miconazol	MCZ	22916-47-8	6,25	6,7	++	++	++	++	+	/	/	/	/

* CAS: Chemical Abstract Service. Número que corresponde à identificação química da substância

** Fonte: Hazardous Substances Data Bank – United States National Library of Medicine – Toxnet Toxicology Data Network (TOXNET, acessado em 2011)

(1) e (2): Primeiro e segundo pK_a ++ : grande tendência + : tendência moderada

- : hidrofiliabilidade ou repulsão moderadas -- : hidrofiliabilidade ou repulsão intensas / : sem efeito

A forma mais simples para se estimar a afinidade dos micro contaminantes pelos sólidos é baseada nas propriedades físico-químicas das moléculas, conforme apresentado na Tabela 3.8. Essas estimativas são razoáveis, mas apresentam desvios do real potencial para a sorção. Muitos fármacos e DE possuem grupos funcionais polares (p. ex.: grupos carboxílicos, aldeídos e aminas), que podem interagir com grupos específicos da matéria orgânica presentes nos sólidos. Portanto, em alguns casos os valores log K_{ow} e pK_a são inadequadas para se estimar os mecanismos de sorção nas matrizes sólidas presentes em ETE (TERNES *et al.*,

2004). Nesses casos, o uso do coeficiente de distribuição sólido-líquido (K_d) é mais adequado por se tratar de valores baseados em estudos experimentais.

Avanços recentes na metodologia analítica permitem atualmente a determinação das concentrações dos micro contaminantes sorvidos nos sólidos, e alguns valores de K_d já foram reportados na literatura (TERNES *et al.*, 2004; CARBALLA *et al.*, 2008; SUÁREZ *et al.*, 2008). Conforme já abordado, o K_d não depende somente das propriedades da molécula do composto, mas também das características do sólido em questão. Dessa forma, é necessário que se determine o K_d para cada tipo de matriz encontrada nos diversos tipos de sistemas de tratamento de esgoto. Em geral, valores de $\log K_d \leq 2,0$ indicam uma tendência quase nula para a adsorção do micro contaminante em questão (TERNES *et al.*, 2004). Já a faixa de $\log K_d$ compreendida entre 2,0 e 2,7, indica uma baixa tendência para a adsorção do composto (TERNES *et al.*, 2004). Valores superiores a 2,7 demonstram alta tendência do contaminante para a adsorção em uma matriz específica (TERNES *et al.*, 2004).

Até o momento, os valores do K_d foram reportados apenas para as matrizes sólidas presentes em ETE na modalidade lodos ativados, a exemplo dos lodos de decantadores primários, tanques de aeração e digestores anaeróbios (Tabela 3.9). Ainda são necessários mais estudos para se determinar o K_d em outras matrizes sólidas presentes nos diversos sistemas de tratamento de esgoto (p. ex.: reatores anaeróbios, sistemas naturais, reatores aeróbios com biomassa aderida, etc.).

Tabela 3.9 – Logaritmo do coeficiente de distribuição sólido-líquido ($\log K_d$) de alguns micro contaminantes relevantes presentes em matrizes sólidas em sistema de lodos ativados

Composto	$\log (K_d)$		
	Lodo primário (decantador primário)	Lodo secundário (lodos ativados)	Lodo digerido (digestores anaeróbios)
Estrona	2,8	2,9	-
17 β -estradiol	-	2,4 - 3,0	2,7
17 α -etinilestradiol	2,4	2,5 - 3,0	2,6
Diclofenaco	2,7	1,2	1,8
Sulfametoxazol	2,6	2,3 - 2,6	1,4
Trimetoprima	-	2,3	-

Fonte: Clara *et al.*, (2004); Ternes *et al.*, (2004); Andersen *et al.*, (2005); Göbel *et al.*, (2005); Carballa *et al.*, (2007); Carballa *et al.*, (2008); Suárez *et al.*, (2008).

3.3.2 Transformações biológicas

Embora a biodegradação seja uma das transformações mais significantes no tratamento de esgoto, no caso dos micro contaminantes o processo é limitado do ponto de vista cinético devido às baixas concentrações dos compostos verificadas no esgoto bruto. Segundo Joss *et al.* (2006), a maior parte dos micro contaminantes apresentam cinética de degradação de pseudo-primeira ordem, o que significa que a taxa de transformação biológica é diretamente proporcional à concentração dos compostos presentes na fase líquida, além da concentração da biomassa no sistema, que é considerada em excesso e constante para fins de integração da equação diferencial (Equação 3.9).

$$\frac{dC_i}{dt} = k_{bio} \cdot SS \cdot C_{i,L} \quad (3.9)$$

na qual:

C_i = concentração total do composto i ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

t = tempo (d)

K_{bio} = constante de biodegradação do composto i ($\text{L}\cdot\text{g}_{\text{ss}}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

SS = concentração de sólidos totais no lodo ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

$C_{i,L}$ = concentração do composto i dissolvido na fase líquida ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

A proporcionalidade é definida pela constante de biodegradação (K_{bio}), obtida por meio de ensaios de laboratório realizados para a determinação dos termos da Equação 3.9. Para se evitar dispendiosas análises dos compostos sorvidos nos sólidos, pode ser útil reformular a Equação 3.9 assumindo o equilíbrio de sorção apresentado na Equação 3.1. Deve-se considerar ainda que a concentração total de um composto i (C_i) é igual à concentração dissolvida na fase líquida ($C_{i,L}$) somada à concentração na fase sólida ($C_{i,S}$). Assim, obtém-se a Equação 3.10 em que o valor de K_{bio} é determinado em ensaios de batelada em bancada apenas através das concentrações dos micro contaminantes presentes na fase líquida. Para tanto, deve-se assumir um K_d previamente determinado em outros estudos (JOSS *et al.*, 2006).

$$\frac{dC_{i,L}}{dt} = \frac{-k_{bio}}{1 + K_d \cdot SS} \cdot SS \cdot C_{i,L} \quad (3.10)$$

na qual:

$C_{i,L}$ = concentração do composto i dissolvido na fase líquida ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

t = tempo (d)

K_{bio} = constante de biodegradação ($\text{L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$)

K_d = coeficiente de distribuição sólido-líquido ($\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$)

SS = concentração de sólidos totais no lodo ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Joss *et al.* (2006) realizaram experimentos para a determinação do K_{bio} de vários micro contaminantes. A pesquisa foi realizada em ensaios de bancada com lodo aeróbio ($0,5 \text{ g SSV}\cdot\text{L}^{-1}$) proveniente de um processo de lodos ativados (idade do lodo de 10 a 15 dias). Foram adicionados vários micro contaminantes em concentrações relevantes em termos de ocorrência no esgoto sanitário ($3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). Os valores de k_{bio} foram obtidas através das medidas do decaimento das concentrações dos compostos, ajustando-se os dados para a cinética de pseudo-primeira ordem. Alguns valores de k_{bio} de interesse particular para esta pesquisa foram (JOSS *et al.*, 2006): 550 a 950 $\text{L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ para o E2; 7 a 9 $\text{L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ para o EE2; $< 0,1 \text{ L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ para o DCF; $< 0,1$ a $0,3 \text{ L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ para o SMX; 4 a 7 $\text{L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ no caso do BZF.

Joss *et al.* (2006) também concluíram que, no caso dos compostos com pouca tendência para a sorção na biomassa aeróbia ($\log K_d \leq 2,0$), a divisão do volume reacional do reator em vários compartimentos (reator de fluxo em pistão) melhorou significativamente a remoção dos compostos biodegradáveis, quando comparado a um reator de mistura completa. Com base nesses resultados, Joss *et al.* (2006) ainda propuseram a seguinte classificação dos micro contaminantes quanto ao grau de biodegradabilidade:

- Substâncias com o $K_{bio} < 0,1 \text{ L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ não apresentam remoção satisfatória pelo mecanismo de biodegradação, sendo a eficiência máxima $< 20 \%$ para compostos com grande tendência para a sorção ($\log K_d > 3$);
- Substâncias com o K_{bio} entre $0,1$ e $10 \text{ L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ devem ser parcialmente biodegradados (eficiência entre 20 e 90%);
- Para compostos com $K_{bio} > 10$ espera-se uma boa remoção biológica (acima de 90%), sendo a eficiência dependente do regime hidráulico do reator (melhores remoções para reatores de fluxo em pistão). O impacto positivo da aproximação do reator ao regime

hidráulico de fluxo em pistão foi menos significativo para compostos com grande tendência para a sorção.

Outro estudo realizado por Joss *et al.* (2004) demonstrou que a remoção biológica de alguns estrogênios foi claramente dependente da atividade do lodo e do potencial redox dos sistemas de tratamento. Dessa forma, a concentração de oxigênio dissolvido no ambiente é um importante fator na remoção biológica dos micro contaminantes, notadamente para o caso dos DE, que são mais facilmente degradados em condições aeróbias quando comparadas às condições anaeróbias (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). A baixa biodegradabilidade dos DE provavelmente decorre da presença dos anéis aromáticos fenólicos em suas estruturas, que são dificilmente biodegradados em ambientes anaeróbios.

A despeito da importância do estabelecimento do K_{bio} para os micro contaminantes em diversos sistemas de tratamento sobre condições ambientais e operacionais variadas, nenhum estudo adicional foi encontrado na literatura, o que indica a necessidade do aprofundamento científico no tema. Por outro lado, fatores que afetam a remoção biológica dos fármacos e DE em ETE são frequentemente relatados na literatura.

A disponibilidade dos micro contaminantes para a assimilação pelos microrganismos é um dos fatores mais importantes na determinação da taxa de biodegradação em ETE (BURGESS *et al.*, 2005). Em geral, a biodisponibilidade é definida pela combinação dos aspectos físico-químicos relacionados à distribuição e à transferência de massa dos compostos entre as fases líquida e sólida, e dos aspectos fisiológicos relacionados aos microrganismos. Uma alta biodisponibilidade depende principalmente da solubilidade do micro contaminante em meio aquoso (CIRJA *et al.*, 2008). Compostos com $\log K_{ow} < 2,5$ possuem uma elevada hidrofilicidade e, portanto, uma boa biodisponibilidade (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

A biodisponibilidade depende também da atividade dos microrganismos e, dessa forma, a temperatura é um fator importante, pois a taxa de crescimento dos microrganismos aumenta em ambientes mais quentes. Ademais, em temperaturas maiores o processo de sorção é desfavorecido e o composto estará mais solúvel em meio aquoso, favorecendo mais uma vez a biodisponibilidade (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

O TDH e o tempo de retenção dos sólidos no sistema (idade do lodo) são outros importantes fatores que influenciam na remoção biológica dos micro contaminantes em ETE. Na

realidade, esses fatores também definem os mecanismos de sorção. Um longo TDH, assim como uma elevada idade do lodo, permitem um maior tempo para a biodegradação e para a sorção dos compostos.

Suárez *et al.* (2008) relacionaram as propriedades físico-químicas das moléculas, o TDH dos sistemas e a idade do lodo com a remoção biológica dos micro contaminantes em ETE e generalizaram as seguintes conclusões:

- Compostos com elevadas K_{bio} e baixos valores de K_d são muito bem biodegradados independentemente do TDH e da idade do lodo;
- Compostos com baixas K_{bio} e altos valores de K_d são retidos no sistema de tratamento através da sorção e biodegradados quando a idade do lodo é suficiente para permitir desorção e subsequente biodegradação;
- Compostos com elevadas K_{bio} e valores de K_d intermediários são moderadamente biodegradados independentemente do TDH. A remoção dessas substâncias é ainda ligeiramente dependente da idade do lodo;
- Compostos com baixos valores de K_{bio} e K_d não são removidos por sorção, nem biodegradados, independentemente do TDH e da idade do lodo.

Servos *et al.* (2005) realizaram um estudo em 12 ETE no Canadá em que se verificou pequenas correlações ($r^2 < 0,53$) entre o TDH e a remoção de alguns estrogênios ou a idade do lodo e a remoção desses compostos. Apesar de poucas evidências estatísticas, os autores observaram que as estações operadas com maiores TDH (> 27 h) ou idades do lodo elevadas (> 35 dias) apresentaram eficiências de remoção da E1 e do E2 muito superiores àquelas verificadas em plantas operadas com menores TDH e baixas idades do lodo (2 a 5 dias). Adicionalmente, a variabilidade dos dados de eficiência de remoção foi menor no primeiro caso (SERVOS *et al.*, 2005).

O efeito do TDH sobre a remoção dos micro contaminantes em ETE também foi estudado por Gros *et al.* (2007) em sistema de Lodos Ativados. Os maiores TDH (23 a 25 h) permitiram melhores eficiências de remoção para a maioria dos fármacos estudados, enquanto que as ETE operadas com TDH de 8 h mostraram-se ineficientes na remoção de grande parte dos compostos.

Conforme visto no estudo de Servos *et al.* (2005) existem evidências de que a capacidade de biodegradação e sorção dos micro contaminantes é tanto maior, quanto mais elevada for a idade do lodo. O maior tempo de retenção da biomassa pode permitir o desenvolvimento de bactérias de crescimento mais lento especializadas na remoção de alguns fármacos e DE, ou ainda pode proporcionar uma melhor adaptação dos microrganismos para a remoção desses compostos (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Tambosi (2008) verificou que um biorreator com membranas operado com idade do lodo de 30 dias apresentou frequentemente remoção de alguns anti-inflamatórios (acetaminofeno, cetoprofeno e naproxeno) e antibióticos (roxitromicina, sulfametoxazol e trimetoprima) superior à outro biorreator com membranas operado com idade do lodo de 15 dias.

Saino *et al.* (2004) sugeriram que é necessário o emprego de uma idade do lodo de pelo menos 10 a 12 dias para promover a remoção da E1 e do E2 em sistemas de lodos ativados. Da mesma forma, Clara *et al.* (2005b) concluíram que a idade do lodo de 10 dias foi suficiente para permitir a remoção de alguns micro contaminantes biodegradáveis em sistemas de tratamento de esgoto nas modalidades lodos ativados e biorreator com membranas. Para ETE operadas com idade do lodo abaixo desse valor crítico, é esperado que as concentrações efluentes sejam da mesma ordem de grandeza que as concentrações afluentes ou que a remoção seja de acordo com a capacidade de sorção dos compostos.

Será avaliado com maior detalhe a influência da idade do lodo sobre a remoção de alguns micro contaminantes de interesse particular nesta pesquisa em sistemas de lodos ativados (LA) oportunamente neste capítulo de revisão da literatura (item 3.4).

3.3.3 Outros mecanismos de remoção abióticos

A degradação de micro contaminantes em ETE pode ocorrer via processos químicos, físicos ou biológicos, sendo os dois primeiros abióticos ou independentes do metabolismo de micro organismos presentes nas unidades de tratamento.

A degradação química pode ocorrer, por exemplo, no processo de hidrólise de substâncias conjugadas dos fármacos e DE. Contudo, é desprezível na maior parte dos casos, já que os processos biológicos são muito mais importantes no fenômeno da desconjugação (CIRJA *et*

al., 2008). Muitas vezes, a ação dos microrganismos na hidrólise de conjugados se inicia antes mesmo da entrada do esgoto na ETE (GOMES *et al.*, 2009).

Os processos físicos de remoção ocorrem principalmente via mecanismos induzidos pela luz (fotodegradação ou fotólise) ou por volatilização dos micro contaminantes durante o tratamento de esgoto.

3.3.3.1 Fotodegradação

A fotodegradação ou fotólise pode ocorrer de forma direta ou indireta. A fotodegradação direta é observada quando a molécula do micro contaminante possui uma ligação química que é clivada quando exposta e excitada pela luz (GURR e REINHARD, 2006). Na fotodegradação indireta, algumas moléculas presentes no meio são excitadas pela luz da mesma forma como no mecanismos anterior e, após a clivagem dessas moléculas, são formados radicais livres que podem reagir degradando o micro contaminante (GURR e REINHARD, 2006).

Na maioria das vezes a fotodegradação é um mecanismo desprezível para a remoção de micro contaminantes em ETE. Isso se deve principalmente às configurações das unidades de tratamento (VIRKUTYTE *et al.*, 2010). Nos sistemas compactos, a área superficial disponível para a incidência solar é pequena, sendo restrita apenas às primeiras camadas da coluna de água em unidades abertas, a exemplo de decantadores e tanques de aeração (ZHANG *et al.*, 2008). Contudo, a fotodegradação torna-se relevante em sistemas naturais (p. ex.: lagoas de estabilização), nos quais são empregadas grandes áreas superficiais para a incidência solar. O processo nesse caso pode ser limitado pelos períodos noturnos e pelos dias nublados.

Não obstante, até o momento não foram verificados estudos que objetivaram a avaliação da contribuição da fotodegradação na remoção de micro contaminantes em ETE. As pesquisas no tema são restritas ao processo de fotodegradação que ocorre em águas superficiais, sendo a maior parte delas desenvolvidas em escala laboratorial com o uso de lâmpadas para simular a luz solar natural.

A Tabela 3.10 apresenta alguns estudos verificados até o momento que determinaram o tempo de meia vida para decaimento das concentrações de alguns micro contaminantes relevantes para esta pesquisa via fotodegradação em ambientes aquáticos.

Tabela 3.10 – Estudos que determinaram o tempo de meia vida para a fotodegradação de alguns micro contaminantes relevantes em ambientes aquáticos

Composto	Tipo de estudo	Tempo de meia vida	Referência
E2 e EE2	Água de um rio no Reino Unido exposta à luz com espectro similar ao natural emitido pelo sol no verão	> 10,0 d	Jürgens <i>et al.</i> (2002)
	Água de um lago na Suíça exposta à luz solar natural (outubro - latitude 47°N)	< 1,0 h	Buser <i>et al.</i> (1998)
DCF	Água sintética exposta à luz com espectro similar ao natural emitido pelo sol (verão - latitude 20°N a inverno - latitude 50°N)	2,5 - 47,0 h	Andreozzi <i>et al.</i> (2003)
SMX	Água sintética exposta à luz com espectro similar ao natural emitido pelo sol (verão - latitude 20°N a inverno - latitude 50°N)	3,1 - 22,9 d	Andreozzi <i>et al.</i> (2003)

Pode-se apreender da Tabela 3.10 que o DCF é um fármaco bastante propenso para ser degradado por processos induzidos pela luz. Quanto aos demais compostos, apesar de apresentarem um tempo de meia vida maior, é possível que ocorra a fotodegradação naqueles sistemas com elevados TDH e com expressiva área superficial para a exposição solar. Entretanto, é importante destacar que as pesquisas apresentadas na Tabela 3.10 foram realizadas para se estimar a fotodegradação em águas superficiais, nas quais as concentrações de sólidos suspensos e matéria orgânica são muito inferiores àquelas encontradas em sistemas de tratamento de esgoto. Conforme mencionado, ainda são necessários estudos para se avaliar a real contribuição do processo de fotodegradação em sistemas de tratamento de esgoto.

3.3.3.2 Volatilização

A volatilização dos micro contaminantes em ETE pode ser estimada pela constante da Lei de Henry adimensional (K'_H), que determina o equilíbrio entre moléculas dissolvidas na fase líquida com aquelas presentes na fase gasosa em um sistema fechado. O processo é expressivo somente para compostos que apresentam $K'_H > 10^{-4}$ (STENSTROM *et al.*, 1989). Além disso, o mecanismo de volatilização pode ser influenciado pelo K_{ow} , pois elevados valores desse coeficiente favorecem a retenção das substâncias nos sólidos em detrimento do processo de volatilização (ROGERS, 1996; GALASSI *et al.*, 1997). Compostos que apresentam uma relação $K'_H/K_{ow} < 10^{-9}$ possuem baixo potencial para a volatilização, mesmo quando K'_H é maior do que 10^{-4} (ROGERS, 1996).

A maioria dos fármacos e DE possuem estruturas moléculas muito grandes e, por consequência, são pouco voláteis. Por esse motivo, o mecanismo de remoção desses compostos em ETE via volatilização é desprezado em praticamente todas as pesquisas no tema. A Tabela 3.11 apresenta os valores das constantes da Lei de Henry e das relações K'_H/K_{ow} dos micro contaminantes de interesse particular desta pesquisa. Conforme apreende-se desta Tabela, para nenhum dos compostos de interesse desta pesquisa o mecanismo de volatilização deve ser expressivo.

Tabela 3.11 – Constantes da Lei de Henry, coeficiente de partição octanol/água e relação H/K_{ow} para alguns fármacos e desreguladores endócrinos relevantes

Composto	Constante da Lei de Henry K'_H *	K_{ow} **	K'_H/K_{ow}
E2	$2,5 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^4$	$2,5 \times 10^{-14}$
EE2	$1,5 \times 10^{-10}$	$4,7 \times 10^3$	$3,1 \times 10^{-14}$
BPA	$4,1 \times 10^{-10}$	$2,1 \times 10^3$	$1,9 \times 10^{-13}$
NP	$4,5 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^5$	$8,8 \times 10^{-11}$
DCF	$1,9 \times 10^{-10}$	$3,2 \times 10^4$	$5,9 \times 10^{-15}$
SMX	$2,6 \times 10^{-11}$	$0,8 \times 10^1$	$3,3 \times 10^{-12}$
TRI	$9,8 \times 10^{-13}$	$0,8 \times 10^1$	$1,2 \times 10^{-13}$
BZF	$8,7 \times 10^{-14}$	$2,1 \times 10^4$	$4,1 \times 10^{-18}$
MCZ	$1,0 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^6$	$5,6 \times 10^{-14}$

Fonte: * *Hazardous Substances Data Bank – United States National Library of Medicine – Toxnet Toxicology Data Network* (TOXNET, acessado em 2011); Mes *et al.* (2005). ** Suárez *et al.* (2008).

Mesmo em sistemas de tratamento aerados artificialmente, nos quais pode ocorrer o *stripping* de substâncias, a remoção de micro contaminantes por volatilização é desprezível. Segundo Suárez *et al.* (2008), a possibilidade de *stripping* dos fármacos e dos DE em sistema de lodos ativados é praticamente nula, quando se leva em conta as taxas de aeração comumente aplicadas em ETE.

3.4 Remoção de micro contaminantes em diferentes processos de tratamento de esgoto

A remoção dos fármacos e DE presentes no esgoto sanitário representa uma importante barreira no controle do aporte de micro contaminantes aos ambientes aquáticos. Algumas possíveis tecnologias disponíveis para a efetiva remoção desses compostos em ETE podem ser citadas (VIRKUTYTE *et al.*, 2010): processos avançados de oxidação, ozonização, reatores com lâmpadas ultravioleta, processos de adsorção em carvão ativado, dentre outras. Contudo, esses processos demandam altos custos de investimento e apresentam operação mais sofisticada.

Considerando que a maior parte das ETE ainda não empregam tais tecnologias, torna-se importante a avaliação da remoção dos micro contaminantes em sistemas de tratamento de esgoto convencionais, que utilizam reatores biológicos. Nesse aspecto, existem diversos estudos que avaliaram a remoção de fármacos e DE em sistemas de lodos ativados e biorreatores com membrana, que são as configurações mais usadas nos países europeus e nos EUA, onde são realizados a maioria dos estudos no assunto (CLARA *et al.*, 2005a; MIÈGE *et al.*, 2008; SIPMA *et al.*, 2009). Porém, pouco se sabe do destino dessas substâncias em sistemas de tratamento com maior aplicabilidade no Brasil, a exemplo dos reatores anaeróbios seguidos de sistemas simplificados de pós-tratamento (CHERNICHARO, 2006).

Nos próximos subitens serão abordados algumas pesquisas realizadas até o momento acerca da remoção de micro contaminantes em sistemas convencionais de tratamento de esgoto (lodos ativados) e alguns poucos estudos verificados para outras modalidades de tratamento (p. ex.: reatores anaeróbios, reatores aeróbios compactos, sistemas naturais e unidades simplificadas em geral).

3.4.1 Sistemas de Lodos Ativados

Pode-se apreender da Tabela 3.12, que foi construída com base em uma ampla revisão da literatura feita no decorrer deste trabalho, a ocorrência de alguns fármacos e DE de interesse particular para esta pesquisa no esgoto sanitário e as suas respectivas eficiências de remoção em sistemas de tratamento na modalidade lodos ativados (valores médios, medianos, mínimos e máximos). Contudo, conforme abordado anteriormente (subitem 3.3.2), a idade do lodo é um importante fator que influencia na remoção biológica e sorção dos micro contaminantes

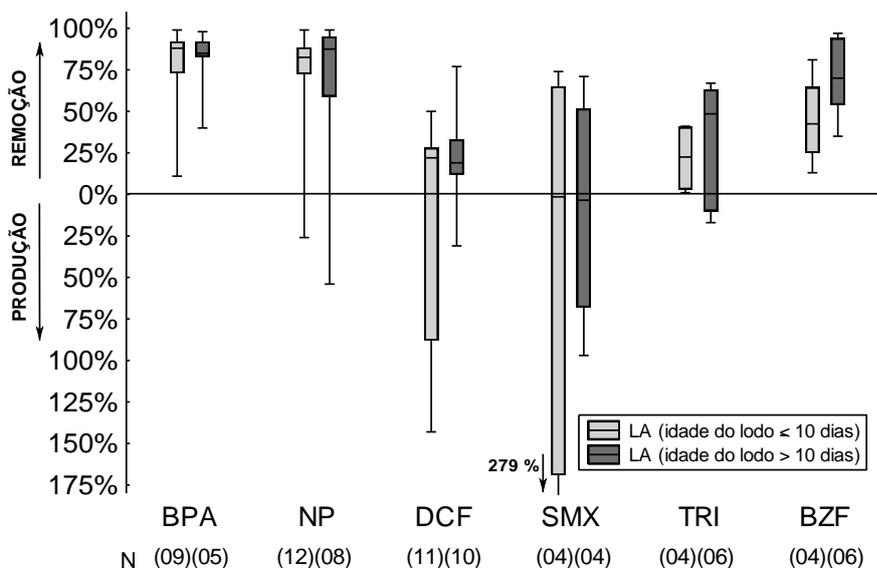
em ETE (SAIANO *et al.*, 2004; CLARA *et al.*, 2005b; SERVOS *et al.*, 2005; SUÁREZ *et al.*, 2008; TAMBOSI, 2008; TAMBOSI *et al.*, 2010).

Para se eliminar o efeito das condições operacionais diferenciadas verificadas em cada estudo, os dados encontrados na literatura foram segregados de acordo com a idade do lodo aplicada aos sistemas de tratamento. A Figura 3.9 apresenta um gráfico do tipo *box-whiskers* com as eficiências de remoção dos micro contaminantes nos sistemas de lodos ativados com idades do lodo inferiores e superiores a 10 dias. Optou-se pela comparação da idade do lodo de 10 dias pelo fato de ser esse um valor crítico para a remoção dos compostos (SAIANO *et al.*, 2004; CLARA *et al.*, 2005b), além de ser o maior valor admitido para que um sistema de lodos ativados seja definido como ‘convencional’ (VON SPERLING, 2002).

Tabela 3.12 – Dados encontrados na literatura para a ocorrência de alguns fármacos e desreguladores endócrinos no esgoto bruto (EB) e eficiência de remoção em ETE compostas por lodos ativados (LA) em suas diversas modalidades

Composto	Concentração no EB ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)				Eficiência de remoção no sistema LA (%)			
	N	Média \pm DP	Med.	Mín./Máx.	N	Média \pm DP	Med.	Mín./Máx.
BPA	17	743 \pm 799	424	3/2847	14	76 \pm 27	87	11/99
NP	12	6300 \pm 7176	4030	381/22857	20	70 \pm 40	85	-54/99
DCF	14	1047 \pm 1000	966	69/3518	23	(- 4) \pm 58	14	-143/77
SMX	10	619 \pm 971	104	24/2842	12	5 \pm 109	56	-279/93
TRI	8	795 \pm 1110	262	88/2925	10	29 \pm 31	41	-17/67
BZF	11	3197 \pm 4407	1575	420/14900	10	60 \pm 27	59	13/97

A Figura 3.9 evidencia as medianas, percentis 25% e 75% e extremos (mínimo e máximo). O número de dados encontrados na literatura para cada composto nas duas condições operacionais também está apresentado na Figura (números entre parênteses). Para a construção da Tabela 3.12 e da Figura 3.9 foram utilizadas as seguintes referências: Carballa *et al.* (2004), Clara *et al.* (2005a, 2005b), Joss *et al.* (2005), Vieno *et al.* (2005), Batt *et al.* (2006), Bernhard *et al.* (2006), Lishman *et al.* (2006), Nakada *et al.* (2006), Göbel *et al.* (2007), Radjenovic *et al.* (2007), Tan *et al.* (2007), Gulkowska *et al.* (2008), Pothitou e Voutsas (2008), Ying *et al.* (2008), Janex-Habib *et al.* (2009), Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009), Radjenovic *et al.* (2009), Choubert *et al.* (2011), Jelic *et al.* (2011), McAdam *et al.* (2011), Pedrouzo *et al.* (2011), Zhang *et al.* (2011).



* Valores entre parênteses significam o número de dados obtidos na literatura que foram utilizados para o cálculo da eficiência de remoção

BPA=bisfenolA; NP=nonilfenol; DCF=diclofenaco; SMX=sulfametoxazol; TRI=trimetoprima; BZF=bezafibrato

Figura 3.9 – Influência da idade do lodo sobre a remoção de alguns micro contaminantes em sistemas de lodos ativados (LA). Dados encontrados na literatura

Pode-se apreender da Tabela 3.12 e da Figura 3.9 que alguns compostos em geral permanecem praticamente incólumes ao tratamento por sistema de lodos ativados (p. ex.: DCF e SMX). Outros apresentam remoção parcial (p. ex.: TRI e BZF) e, finalmente, existem aqueles que possuem uma remoção mais elevada nesse tipo de tratamento, como é o caso dos DE BPA e NP. Em algumas pesquisas observou-se inclusive a formação de alguns compostos, sendo que o aumento da concentração dos fármacos (DCF, SMX e TRI) normalmente é atribuído ao fenômeno de hidrólise de conjugados originalmente presentes no esgoto bruto, conforme já abordado neste capítulo. No caso do NP, a produção observada em alguns estudos é atribuída à degradação de compostos precursores a exemplo dos APEO presentes nas formulações de produtos de limpeza (GUENTHER *et al.*, 2006).

A Figura 3.9 mostra também que os xenoestrogênicos (BPA e NP) são relativamente bem removidos (medianas > 80%) independentemente da idade do lodo. Devido aos seus elevados valores de log de K_{ow} (ver Tabela 3.8), a sorção foi apontada como o principal mecanismo de remoção do BPA e do NP nos sistemas de tratamento de esgoto (CIRJA *et al.*, 2008).

No caso do DCF, por ele ser um fármaco com baixo log K_d (ver Tabela 3.9) e ainda apresentar um $K_{bio} < 0,1$ (JOSS *et al.*, 2006), é esperada uma baixa remoção por sorção e uma

pequena biodegradabilidade, independentemente da idade do lodo (SUÁREZ *et al.*, 2008). Tal premissa foi confirmada pelas baixas eficiências de remoção encontradas na literatura (medianas < 20%) aparentemente independentes da idade do lodo (Figura 3.9). Porém, é importante observar a maior variabilidade dos dados e a maior quantidade de resultados de produção do DCF nos sistemas de lodos ativados com idades do lodo menores ou iguais a 10 dias, o que de certa forma demonstra uma pequena dependência da remoção do fármaco com esse parâmetro operacional. Possivelmente os sistemas com idades do lodo maiores do que 10 dias são mais eficientes na remoção do DCF do que aqueles com idades do lodo menores, pois além de removerem parte do DCF presente no esgoto sanitário, degradam praticamente todo o fármaco formado a partir da hidrólise dos conjugados (há pouquíssimos dados de produção do DCF em ETE com idades do lodo superiores a 10 dias).

Ainda com relação à Figura 3.9, percebe-se que, em termos medianos, os sistemas de lodos ativados não removem o SMX, mesmo aqueles operados com idades do lodo superiores a 10 dias. Entretanto, como no caso do DCF, observa-se uma menor variabilidade dos dados e uma menor produção do fármaco nos sistemas com idades do lodo maiores. Segundo Suárez *et al.* (2008), micro contaminantes com baixos valores de K_{bio} e K_d (como é o caso do SMX) não são retidos nas unidades de tratamento nem biodegradados, independentemente da idade do lodo, o que de certa forma está de acordo com os dados encontrados na literatura.

Com relação à TRI e ao BZF, os dados da literatura (Figura 3.9) mostram que os compostos são moderadamente transformados nos sistemas de lodos ativados, com valores medianos de remoção entre 20 e 75% tendendo a ser dependentes da idade do lodo. Esse efeito é observado provavelmente porque os compostos apresentam K_{bio} baixa/intermediária e moderadas tendências para a sorção (ver Tabela 3.8). Portanto, uma maior idade do lodo permite também um maior tempo para a retenção dos compostos no sistema de tratamento e subsequente degradação.

3.4.2 Outros sistemas de tratamento

Conforme já mencionado, existem poucos estudos que avaliaram a remoção de micro contaminantes em ETE com configurações diferenciadas daquela do sistema de lodos ativados. Verifica-se na literatura pouquíssimas pesquisas em ETE com processos compactos aeróbios ou anaeróbios, a exemplo dos FBP e dos reatores UASB. Já para os sistemas

naturais, como as lagoas de estabilização e as *wetlands*, é encontrada uma maior quantidade de estudos, se bem que esparsos.

Sendo assim, não foi possível agrupar os dados da mesma forma como feito no caso dos sistemas de lodos ativados. A Tabela 3.13 sumariza a remoção de alguns fármacos e DE de interesse nesta pesquisa em FBP, lagoas de estabilização, *wetlands* e sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto.

De uma maneira geral, observa-se baixa remoção dos fármacos e DE em FBP e eficiências intermediárias ou elevadas em sistemas naturais (lagoas de estabilização e *wetlands*). Possivelmente os maiores TDH e a exposição à luz solar verificadas nos sistemas naturais favorece alguns dos mecanismos de remoção dos micro contaminantes abordados anteriormente (p. ex.: biodegradação, fotodegradação). Adicionalmente, verifica-se que, como no caso dos processos de lodos ativados, os DE são os micro contaminantes com maior remoção nos sistemas de tratamento abordados na Tabela 3.13.

Quanto aos processos anaeróbios de tratamento de esgoto, pouco ainda se sabe sobre a remoção dos micro contaminantes, sendo que foram encontrados apenas dois estudos que avaliaram o comportamento de alguns fármacos e DE em reatores do tipo UASB e pouquíssimas pesquisas em lagoas anaeróbias (apresentadas na Tabela 3.13 juntamente com outros sistemas de lagoas de estabilização). A fim de investigar o potencial dos processos anaeróbios para a remoção de micro contaminantes, alguns estudos de degradação em escala de bancada foram feitos até o momento (EJLERTSSON *et al.*, 1999; JÜRGENS *et al.*, 2002; LEE e LIU, 2002; JOSS *et al.*, 2004).

Tabela 3.13 – Estudos que avaliaram a remoção de alguns fármacos e DE relevantes em FBP, lagoas de estabilização, *wetlands* e reatores UASB

Sistema	Referência	Detalhes do estudo	Resultados
Filtros Biológicos Percoladores	Ternes <i>et al.</i> (1999)	<ul style="list-style-type: none"> • FBP tratando esgoto doméstico • Amostras simples coletadas 8:00, 12:00 e 18:00 h 	Eficiência de remoção: E1 = 67 % E2 = 92 % EE2 = 64 %
	Spengler <i>et al.</i> (2001)	<ul style="list-style-type: none"> • FBP nitrificante tratando esgoto sanitário (50 % doméstico e 50 % industrial) • Amostras compostas em 24 h 	Concentração efluente (ng·L⁻¹): E1 = 18,0 E2 = 5,4 EE2 = 12,0 BPA = 1,0 NP = 2,3 NP ₂ EO = 3,5 NP ₁ EC = 5,8
	Jiang <i>et al.</i> (2005)	<ul style="list-style-type: none"> • FBP tratando esgoto sanitário • Amostras simples 	Eficiência de remoção: E1 = 50 % E2 = 81 % NP = 60 % BPA = 65 %
	Kasprzyk-Hordern <i>et al.</i> (2009)	<ul style="list-style-type: none"> • FBP tratando esgoto doméstico • Amostras compostas em 24 h 	Eficiência de remoção: BPA = 91 % DCF = -45 %* SMX = -21 %* TRI = 40 % BZF = 50 %
Lagoas de estabilização	Servos <i>et al.</i> (2005)	<ul style="list-style-type: none"> • Duas lagoas aeradas facultativas tratando esgoto doméstico • Equivalente populacional = 2.000 e 6.500 hab • Amostragem simples 	Eficiência de remoção: E1 = 94 % E2 = 97 %
	Servos <i>et al.</i> (2005)	<ul style="list-style-type: none"> • Lagoa anaeróbia tratando esgoto doméstico • equivalente populacional = 1.600 hab • Amostragem simples 	Eficiência de remoção: E1 = 96 % E2 = 98 %
	Karthikeyan e Meyer (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Duas lagoas aeradas facultativas tratando esgoto doméstico • Equivalente populacional = 3.300 e 2.600 hab • Amostragem simples 	Eficiência de remoção: SMX = 42 % TRI = 69 %
	Karthikeyan e Meyer (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Lagoa aerada facultativa tratando efluente hospitalar • Amostragem simples 	Eficiência de remoção: SMX = 28 % TRI = 66 %
	Ying <i>et al.</i> (2008)	<ul style="list-style-type: none"> • Dez lagoas de estabilização em série (2 anaeróbias + 1 aerada de mistura completa + 7 facultativas) tratando esgoto doméstico • Equivalente populacional = 3.300 hab • Amostras compostas em 24 h 	Eficiência de remoção: NP = -9 %* NP + NP ₁ EO + NP ₂ EO = 64 % BPA = 20 % E1 = 1 % E2 = 47 % EE2 = 25 %
	Ying <i>et al.</i> (2008)	<ul style="list-style-type: none"> • Seis lagoas de polimento tratando efluente de sistema de Lodos Ativados • Equivalente populacional 1.300.000 hab • Amostras compostas em 24 h 	Eficiência de remoção da unidade de pós-tratamento: NP ~ 0 % NP + NP ₁ EO + NP ₂ EO ~ 60 % BPA ~ 60 % E1 = 3 % E2 = 32 % EE2 = 32 %
	Conkle <i>et al.</i> (2008)	<ul style="list-style-type: none"> • Três lagoas aeradas facultativas tratando esgoto sanitário (TDH total = 27 d) • Amostragem simples 	Eficiência de remoção: SMX = 78 %
	Froehner <i>et al.</i> (2011)	<ul style="list-style-type: none"> • Quatro lagoas de estabilização em série (1 anaeróbia + 1 facultativa + 3 polimento) tratando esgoto doméstico na Cidade de Curitiba - Brasil • Equivalente populacional = 580.000 hab • Amostragem simples 	Eficiência de remoção: E1 ~ 100 % E2 = 57 % EE2 ~ 99 % BPA ~ 100 %

Tabela 3.13 (continuação)

Processo	Referência	Detalhes do estudo	Resultados
Wetlands	Matamoros e Bayona (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Duas <i>Wetlands</i> construídas de fluxo sub-superficial em escala piloto plantadas com <i>Phragmites australis</i>. Tratamento de esgoto doméstico • Profundidades de 0,27 e 0,50 m • Amostragem simples 	Eficiência de remoção: profundidade de 0,27 m - DCF = 0 - 11 % profundidade de 0,50 m - DCF = 0 - 45 %
	Matamoros <i>et al.</i> (2008)	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Wetland</i> construída de fluxo sub-superficial plantada com <i>Typha</i> e <i>Phragmites</i> tratando efluente de Lodos Ativados • Amostragem simples 	Eficiência de remoção da unidade de pós-tratamento: DCF = 73 - 96 %
	Conkle <i>et al.</i> (2008)	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Wetland</i> construída de fluxo superficial plantada com <i>Hydrocottle spp.</i> e <i>Phragmites australis</i>. Tratamento de efluente de lagoas aeradas facultativas • Amostragem simples 	Eficiência de remoção da unidade de pós-tratamento: SMX = 66 %
	Matamoros <i>et al.</i> (2009)	<ul style="list-style-type: none"> • Cinco <i>Wetlands</i> construídas plantadas de fluxo sub-superficial tratando esgoto doméstico • Equivalente populacional = 80 - 280 hab • Amostragem simples 	Eficiência de remoção média dos sistemas: DCF = 21 %
	Verlicchi <i>et al.</i> (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Wetland</i> construída de fluxo sub-superficial em escala piloto plantada com <i>Phragmites australis</i>. Tratamento de efluente secundário de ETE • Micro contaminantes adicionados no afluente e amostras compostas em 24 h 	Eficiência de remoção: SMX = 20 % TRI = 56 %
	Galletti <i>et al.</i> (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Wetland</i> construída em escala piloto (28,0 m x 1,0 m x 1,2 m) de fluxo sub-superficial plantada. Tratamento de efluente secundário de ETE • TDH de aproximadamente 1 d • Amostras compostas em 24 h 	Eficiência de remoção: DCF = 5 % TRI = 36 % SMX = 15 %
Reatores UASB	Reyes <i>et al.</i> (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • Reator UASB (25,5 m³) tratando esgoto sanitário TDH = 5 - 14 h • Amostragem simples 	Eficiência de remoção: DCF -0 %
	Graaff <i>et al.</i> (2011)	<ul style="list-style-type: none"> • Reator UASB em escala piloto (50 L) tratando águas negras de uma comunidade em Friesland - Holanda • TDH = 8,7 h • Amostragem simples 	Eficiência de remoção: DCF = 22 % TRI ~100 %

* As eficiências negativas são devido à produção do contaminante no sistema de tratamento, provavelmente devido ao fenômeno de desconjugação ou degradação de substâncias precursoras

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Unidades experimentais de tratamento de esgoto

As unidades experimentais estão instaladas no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento UFMG/COPASA (CePTS), localizado junto à ETE Arrudas, em Belo Horizonte – MG. Os reatores são alimentados com esgoto bruto de origem predominantemente doméstica retirada de um canal a montante dos decantadores primários da planta em larga escala, após ser submetido ao tratamento preliminar para a remoção de sólidos grosseiros e areia.

Os experimentos foram conduzidos em três sistemas compostos por três reatores anaeróbios do tipo UASB, em escala de demonstração e operados em paralelo, seguidos de unidades de pós-tratamento, conforme apresentado no fluxograma da Figura 4.1. Os pontos de amostragem também estão destacados no fluxograma.

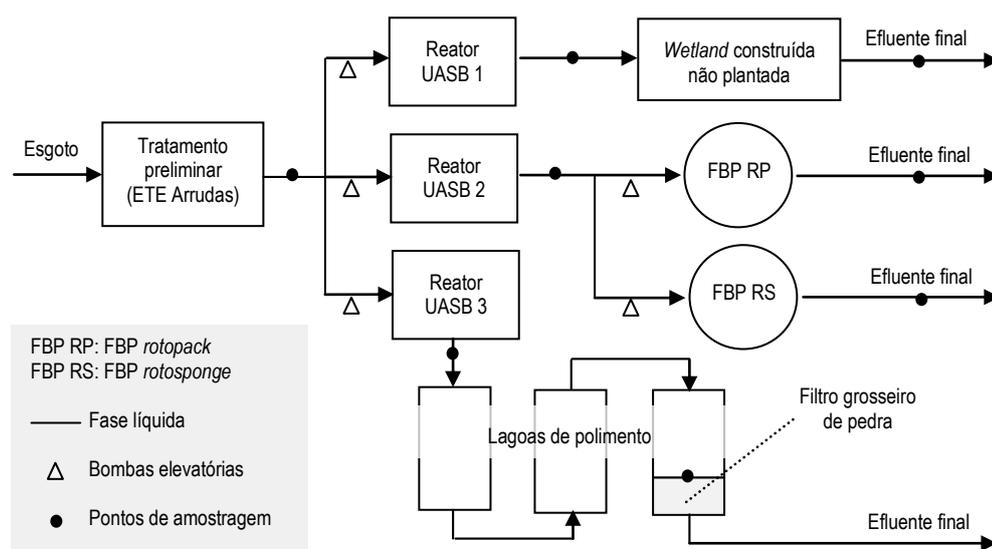


Figura 4.1 – Fluxograma das unidades experimentais utilizadas na pesquisa

A Tabela 4.1 apresenta as principais características do sistema UASB-*wetland* construída não plantada, bem como as condições operacionais médias impostas durante a realização desta pesquisa. O reator UASB 1 foi operado atendendo a um equivalente populacional de cerca de 260 habitantes, sendo parte do seu efluente encaminhado à *wetland* não plantada (equivalente populacional próximo de 60 habitantes). A unidade de pós-tratamento possuía fluxo sub-superficial horizontal e era preenchida por escória de alto-forno com granulometria semelhante à brita Nº 0. Maiores informações acerca do reator UASB 1 e da *wetland* não

plantada podem ser obtidas em Paula (2007), Dornelas (2008) e Costa *et al.* (2011). A Figura 4.2 detalha as fotos das unidades desse sistema.

Tabela 4.1 – Principais características e condições operacionais impostas ao sistema UASB-*wetland* construída não plantada

Características e condições operacionais	Reator UASB 1	Wetland não plantada
Material de construção	Aço carbono	Escória de alto-forno
Seção transversal (m)	1,2 x 1,2	3,0 x 24,1
Altura útil (m)	5,0	0,3
Volume reacional (m ³)	7,2	9,0*
Inclinação longitudinal do fundo	-	0,5%
Vazão média ± DP (m ³ .d ⁻¹)	32,3 ± 1,5	7,4 ± 0,8
TDH médio ± DP (h)	5,4 ± 0,3	29,2 ± 2,9*
TAS média ± DP (m ³ .m ⁻² .d ⁻¹)	-	0,10 ± 0,01

* Volume e TDH considerando a porosidade da escória

DP = desvio padrão; TDH = tempo de detenção hidráulica; TAS = taxa de aplicação superficial



Figura 4.2 – Fotos do sistema UASB-*wetland* construída não plantada: (a) reator UASB 1; (b) *wetland* construída não plantada de fluxo sub-superficial horizontal

Com relação aos sistemas UASB-FBP, pode-se aprender da Tabela 4.2 as características e condições operacionais médias impostas durante o período de coleta. O reator UASB 2 foi operado atendendo a um equivalente populacional de cerca de 370 habitantes (ALMEIDA *et al.* 2008), sendo uma parcela do seu efluente encaminhado aos dois FBP em escala piloto (equivalente populacional de 40 habitantes, cada), operados sem decantadores secundários.

Os FBP possuíam diferentes materiais de enchimento, sendo um denominado *rotopack* (RP) e outro *rotosponge* (RS). O RP é um material de enchimento constituído de placas corrugadas de polietileno, enquanto que o RS é composto de esponjas de poliuretano fixadas em placas de polietileno. A Figura 4.3 detalha as unidades do sistema e os materiais de enchimento.

Tabela 4.2 – Principais características e condições operacionais impostas ao sistema UASB-FBP

Características e condições operacionais	Reator UASB 2	FBP	
		RP	RS
Material de construção	Aço carbono	Polietileno	Polietileno
Seção transversal (m)	1,40 x 2,50	D = 0,76	D = 0,76
Altura útil (m)	4,8	4,0	4,0
Volume reacional (m ³)	16,8	0,45	0,45
Material de enchimento	-	<i>Rotopack</i>	<i>Rotosponge</i>
Vazão média ± DP (m ³ /d)	46,7 ± 5,2	4,6 ± 0,2	5,0 ± 0,4
TDH médio ± DP (h)	8,7 ± 1,0	0,25*	2,00*
TAS média ± DP (m ³ /m ² ·d)	-	10,2 ± 0,4	11,1 ± 0,9

*Os tempos de detenção hidráulica nos FBP foram determinados com o uso de traçadores radioativos, considerando as condições operacionais apresentadas neste trabalho

DP = desvio padrão; TDH = tempo de detenção hidráulica; TAS = taxa de aplicação superficial



Figura 4.3 – Fotos do sistema UASB-FBP: (a) reator UASB 2 e FBP; (b) material de enchimento *rotopack*; (c) material de enchimento *rotosponge*

Almeida *et al.* (2011) verificaram que o sistema UASB-FBP RS foi capaz de manter menores concentrações efluentes de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos suspensos totais (SST) e N-amoniaco, quando comparado ao sistema UASB-FBP RP. Os autores atribuíram a melhor performance do reator à retenção intersticial da biomassa no material de enchimento à base de esponja, em detrimento da aderência superficial da biomassa no material de enchimento RP. O desempenho superior do FBP RS foi atribuído também ao seu maior TDH. De qualquer forma, as baixas concentrações efluentes permitiram a operação dos dois FBP sem decantadores secundários.

Em sequência às unidades experimentais utilizadas nesta pesquisa, a Tabela 4.3 apresenta as principais características e as condições operacionais médias impostas ao sistema UASB-lagoas de polimento. O reator UASB 3 foi operado atendendo a um equivalente populacional de cerca de 250 habitantes e todo o seu efluente foi encaminhado às três lagoas de polimento em série, sendo a última delas conjugada a um filtro grosseiro de pedras (brita 3) contíguo à saída do efluente final (Figura 4.4). O filtro grosseiro objetivava a remoção parcial das algas, contribuindo para a remoção adicional de SST e matéria orgânica (ANDRADA, 2005). Vale destacar que as amostras do efluente da série das lagoas de polimento foram coletadas antes do filtro grosseiro de pedras (vide pontos de amostragem na Figura 4.1).

Tabela 4.3 – Principais características e condições operacionais impostas ao sistema UASB-lagoas de polimento

Características e condições operacionais	Reator UASB 3	Lagoas de polimento		
		L1	L2	L3*
Material de construção	Ferrocimento	-	-	-
Seção transversal (m)	D = 2,00	5,25 x 25,00	5,25 x 25,00	5,25 x 16,56**
Altura útil (m)	4,5	0,75	0,70	0,50
Volume reacional (m ³)	14,2	64,7	60,3	42,0
Vazão média ± DP (m ³ /d)	30,9 ± 2,2	30,9 ± 2,2	30,9 ± 2,2	30,9 ± 2,2
TDH médio ± DP (h)	11,0 ± 0,8	50,5 ± 3,7	47,1 ± 3,4	32,8 ± 2,4

* Lagoa de polimento com filtro grosseiro locado dentro da unidade

** Valor excluído do comprimento do filtro grosseiro

DP = desvio padrão; TDH = tempo de detenção hidráulica



Figura 4.4 – Fotos do sistema UASB-lagoas de polimento: (a) reator UASB 3; (b) duas primeiras lagoas de polimento; (c) filtro grosseiro de pedra locado no final da terceira lagoa

4.2 Amostragem e compostos-alvo

A escolha dos compostos-alvo desta pesquisa ocorreu com base na importância e ocorrência reportada na literatura (ver subitens 3.1 e 3.2), bem como na disponibilidade e viabilidade técnica do método analítico utilizado. Dessa forma, nesta pesquisa foram avaliados os seguintes compostos: 17β -estradiol (E2); 17α -etinilestradiol (EE2); nonilfenol (NP); bisfenol A (BPA); sulfametoxazol (SMX); trimetoprima (TRI); bezafibrato (BZF); diclofenaco (DCF); miconazol (MCZ).

Para a avaliação da ocorrência desses micro contaminantes, foi realizada uma campanha de 12 coletas do esgoto bruto e dos efluentes das unidades de tratamento (pontos destacados na Figura 4.1) entre junho e agosto de 2010. Em cada ponto foram coletados 10 L de amostra composta em 24 h e devidamente resfriada, exceto para o efluente das lagoas de polimento e da *wetland* não plantada. Nesses sistemas, as amostras foram coletadas de forma simples no período da manhã entre 8:00 e 10:00 h. Nesse caso, a amostragem simples é representativa e usual, um vez que essas unidades de tratamento apresentam TDH maiores do que o próprio intervalo de tempo da amostragem composta (vide Tabelas 4.1 e 4.3).

Para caracterizar o esgoto bruto afluente às unidades experimentais, bem como contribuir na elucidação da dinâmica de remoção dos fármacos e DE nos sistemas UASB2-FBP, foram

monitorados os seguintes parâmetros físico-químicos nas entradas e saídas de cada unidade: temperatura, pH, carbono orgânico dissolvido (COD), DQO, DBO e SST. As análises foram feitas *in loco* e no laboratório de análises físico-químicas do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA/UFMG), em conformidade com o *Standard Methods* (APHA, 2005). Os parâmetros COT, DQO, DBO e SST foram obtidos por meio das amostras compostas em 24 h, enquanto que as medidas de temperatura e pH foram realizadas em amostras simples coletadas no período da manhã entre 8:00 e 10:00 h.

Para subsidiar a discussão dos resultados de remoção dos micro contaminantes nos sistemas UASB1-*wetland* não plantada e UASB3-lagoas de polimento, foram utilizados dados históricos obtidos em outras pesquisas do Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG (ASSUNÇÃO, 2009; DORNELAS, 2008).

4.3 Preparação das amostras e extração dos micro contaminantes

De cada amostra coletada foi retirada uma alíquota de cerca de 300 mL que, em seguida, foi filtrada em filtro de 0,7 µm para posterior procedimento de extração dos compostos de interesse. As amostras filtradas foram estocadas em frascos de vidro âmbar (500 mL) com tampas de roscas com batoque e foram extraídas em um prazo de 48 h após o início do período de amostragem.

Para a extração dos fármacos e DE, foi utilizada uma metodologia de extração em fase sólida (SPE) adaptada do Método 1694 da USEPA (2007) por Queiroz (2011). Essa metodologia isola e concentra os analitos de interesse, bem como promove a separação de espécies que possam interferir na análise. Dentre os diversos compostos interferentes, destacam-se os alquilbenzeno sulfonados de cadeia linear (LAS) e os ácidos sulfonocarboxílicos que estão presentes em altas concentrações no esgoto doméstico (QUEIROZ, 2011).

A SPE envolve basicamente quatro etapas: (1) condicionamento do cartucho (fase sólida onde os analitos serão sorvidos): uso de solvente adequado para disponibilizar os sítios ativos e para ajustar as forças dos solventes de eluição com o solvente da amostra; (2) extração dos analitos da amostra: passagem da amostra através do cartucho; (3) lavagem do cartucho para eliminar possíveis interferentes e (4) eluição dos analitos de interesse: passagem de solvente específico através do cartucho para subsequente análise.

Dois cartuchos foram utilizados para *clean-up* das amostras e concentração dos compostos: Strata SAX® (500 mg) e Strata X® (500 mg), ambos da *Phenomenex*. Um volume de 100 mL de cada amostra foi passado pelos cartuchos Strata SAX previamente condicionados com 10 mL de metanol e 10 mL de água destilada. Os eluidos recolhidos tiveram o pH ajustado para $2,0 \pm 0,5$ com HCl e foram acrescentados de 50 mg de EDTA. Após duas horas em repouso, esses eluidos foram passados pelos cartuchos Strata X previamente condicionados com 10 mL de metanol, 10 mL de água destilada e 6 mL de água acidificada com HCl (pH 2,0). A vazão utilizada para essas extrações foi de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para a recuperação dos analitos de interesse, os cartuchos Strata SAX foram eluidos com 10 mL de acetato de etila e, os cartuchos Strata X, com 10 mL de metanol e 6 mL de uma mistura metanol e acetona (1:1). Os extratos foram juntados e evaporados com fluxo de nitrogênio gasoso para serem ressuspensos com 0,4 mL de uma mistura de ácido fórmico e metanol (1:3). Essa mistura foi armazenada em *vials* para posterior análise dos compostos.

4.4 Análise dos fármacos e desreguladores endócrinos

As análises dos extratos orgânicos foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (DEQUI/UFOP) em um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) *Shimadzu* acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução híbrido *ion trap - time of flight* (LCMS-IT-TOF).

Duas colunas C18 em série (*Shimpack VP ODS* da *Shimadzu* - 150mm x 2mm x 3 μ m) foram utilizadas para separação dos analitos. A fase móvel empregada na cromatografia líquida foi água e metanol, ambas com 0,005% de NH_4OH , sendo o fluxo de $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os analitos foram separados utilizando gradiente de concentração, perfazendo um tempo de cromatografia de 35 min. As análises no espectrômetro de massas foram realizadas no modo de ionização positivo para o SMX, a TRI e o MCZ, sendo que para os demais compostos foi utilizado o modo negativo.

Tendo em vista que as análises dos compostos foram realizadas na UFOP e não foi objetivo do presente trabalho o desenvolvimento e validação do método analítico, não serão descritos maiores detalhes a respeito da metodologia de análise dos extratos. Para maiores informações, consultar Queiroz (2011). Dados de linearidade, precisão, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) e recuperação dos contaminantes analisados, obtidos por Queiroz (2011) estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros de validação do método analítico empregado por Queiroz (2011)

Composto	R**	Precisão intra-dia (%)*	LD (ng·L ⁻¹)**	LQ(ng·L ⁻¹)**	Índice de recuperação (%)
Estradiol	0,99	5	9,3	31,0	43 ± 6
Etilinilestradiol	0,99	5	12,4	41,3	30 ± 9
Bisfenol A	0,99	4	1,2-2,1	4,0-7,1	63 ± 5
Sulfametoxazol	0,99	11	1,5-2,2	5,1-7,4	40 ± 2
Trimetoprima	0,99	6	1,0-1,4	3,3-4,7	68 ± 3
Bezafibrato	0,99	9	3,4-5,1	11,3-17,1	56 ± 4
Diclofenaco	0,99	10	5,0-8,8	16,5-29,3	47 ± 2
Miconazol	0,97	4	2,6-4,1	8,7-13,8	33 ± 3

* média de três níveis de concentração (10, 50 e 100 µg.L⁻¹), n=21.

** LD e LQ foram calculados pelo método da relação sinal/ruído (S/R = 3 para o LD e S/R = 10 para LQ) considerando um fator de concentração de 250, índice de recuperação e supressão do sinal observados para amostras reais.

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação

Os LD e LQ obtidos por Queiroz (2011) na análise dos micro contaminantes estudados foram satisfatórios para atingir os objetivos propostos nesta pesquisa, uma vez que estiveram abaixo das faixas típicas de concentrações encontradas no esgoto sanitário e em efluentes de ETE (Tabela 3.3). No caso dos hormônios natural e sintético E2 e EE2, os LD e LQ estiveram próximos aos valores típicos de ocorrência no esgoto sanitário apontados na Tabela 3.3. Contudo, seria necessário a validação de um novo método analítico considerando um fator de concentração maior no procedimento de SPE, o que não foi objetivo deste estudo.

Ademais, os LD e LQ de todos os micro contaminantes foram inferiores às concentrações consideradas relevantes em termos de riscos ao meio ambiente e à saúde humana, conforme abordado no subitem 3.2 deste trabalho.

4.5 Análise estatística dos dados

Para possibilitar comparações entre as medidas de tendência central dos grupos de dados amostrais obtidos nesta pesquisa, foram realizados testes estatísticos de hipótese por meio do *software* STATISTICA 7.0. A análise estatística objetivou o suporte à discussão dos resultados nos próximos capítulos.

Como os dados obtidos nesta pesquisa não seguiram uma distribuição próxima à normal, foram utilizados testes estatísticos não-paramétricos, que são mais apropriados para distribuições de dados assimétricas (CALLEGARI-JACQUES, 2003). Considerou-se o nível de significância de 5% para os testes (valor comumente utilizado em estudos ambientais).

Para se testar a hipótese de remoção dos compostos em uma determinada unidade de tratamento de esgoto, foi utilizado o teste estatístico não-paramétrico *U* de *Mann-Whitney* para amostras independentes. Nesse caso, fez-se a comparação dos grupos de dados de concentrações dos compostos afluentes e efluentes, dois a dois.

Quando a hipótese a ser testada foi o efeito da aplicação de um determinado parâmetro operacional sobre a concentração dos compostos efluentes de um sistema de tratamento, utilizou-se o teste estatístico não-paramétrico de comparações múltiplas entre grupos *Kruskal-Wallis*, comparando os grupos de dados de concentração efluente nas diferentes condições operacionais.

No caso específico da avaliação do efeito do uso dos diferentes tipos de materiais de enchimento nos FBP sobre a remoção dos compostos, optou-se pelo uso do teste estatístico de *Wilcoxon* para amostras pareadas ou dependentes. A técnica do pareamento ou emparelhamento aumenta a eficiência do teste estatístico, tornando-o mais sensível a diferenças pequenas (CALLEGARI-JACQUES, 2003). Para os FBP, foi possível a aplicação da técnica do pareamento pelo fato das unidades apresentarem as mesmas características construtivas (exceto por serem preenchidos com diferentes tipos de meio suporte), além de receberem o mesmo efluente do reator UASB 2 e serem submetidos a TAS aproximadamente iguais (ver Tabela 4.2).

5 OCORRÊNCIA DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO ESGOTO BRUTO E EFEITO DO TDH SOBRE A SUA REMOÇÃO EM REATORES UASB

5.1 Ocorrência dos fármacos e desreguladores endócrinos no esgoto bruto

As principais características físico-químicas do esgoto bruto afluente às unidades experimentais do CePTS no período das coletas das amostras para as análises dos micro contaminantes estão apresentadas na Tabela 5.1. Adicionalmente, observa-se o total de chuvas acumuladas (24 h) em Belo Horizonte no mesmo período (9 de junho a 5 de agosto de 2010).

Os dados da Tabela 5.1 mostram que o esgoto bruto apresentou características físico-químicas dentro dos padrões típicos esperados para esse tipo de matriz. Além disso, observa-se que Belo Horizonte esteve em um longo período de estiagem durante a campanha de coleta das amostras para as análises dos micro contaminantes, uma vez que não foram observados valores de chuva acumulada. Esses resultados confirmam que não houve diluição do esgoto com as águas das chuvas e explicam as características físico-químicas do esgoto bruto verificadas durante a campanha de amostragem.

Tabela 5.1 – Características físico-químicas do esgoto bruto e chuva acumulada no período de amostragem dos micro contaminantes

Parâmetro	N	Média ± DP	Mediana	Mín.	Máx.
Demanda química de oxigênio (mg.L ⁻¹)	21	556 ± 125	565	340	794
Demanda bioquímica de oxigênio (mg.L ⁻¹)	13	270 ± 71	265	203	490
Carbono orgânico total (mg.L ⁻¹)	21	55 ± 14	58	27	88
Sólidos suspensos totais (mg.L ⁻¹)	21	348 ± 182	285	166	794
Temperatura (°C)	21	21,4 ± 1,7	21,7	16,0	23,2
pH	21	7,1 ± 0,1	7,1	6,9	7,4
Chuva acumulada em 24 h (mm) *	58	0,0 ± 0,0	0,0	0,0	0,0

DP = desvio padrão

* Cortesia de ClimAgora/INMET

Para os micro contaminantes investigados nesta pesquisa, a Tabela 5.2 apresenta a sua ocorrência no esgoto bruto em termos de concentração em ng.L⁻¹. Os estrogênios E2 e EE2 foram raramente detectados e, quando presentes nas amostras, suas concentrações foram menores do que o LQ do método, estimado em 9,3 e 12,4 ng.L⁻¹, respectivamente. Já o NP foi

detectado em todas as amostras, mas não pôde ser quantificado devido ao fato de que há cerca de 550 isômeros de tal composto (GUENTHER *et al.*, 2006), sendo que a separação cromatográfica desses isômeros não foi objetivo desta pesquisa.

Tabela 5.2 – Concentrações ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) médias, medianas, mínimas e máximas dos compostos investigados no esgoto bruto

Composto	N	Média \pm DP	Mediana	Mín.	Máx.
17 β -estradiol (E2)	12	<LD	<LD	<LD	<LQ
17 α -etinilestradiol (EE2)	12	<LD	<LD	<LD	<LQ
Bisfenol A (BPA)	12	175,3 \pm 63,9	164,6	55,7	308,8
Sulfametoxazol (SMX)	12	35,0 \pm 46,8	13,0	<LD	150,8
Trimetoprima (TRI)	12	64,5 \pm 28,1	61,5	23,2	113,7
Bezafibrato (BZF)	12	95,1 \pm 75,5	94,4	<LD	249,2
Diclofenaco (DCF)	12	105,2 \pm 81,3	99,9	<LD	240,2
Miconazol (MCZ)	12	<LQ	<LQ	<LD	13,9

DP = desvio padrão LQ = limite de quantificação LD = limite de detecção

A baixa detecção do E2 e do EE2 no esgoto bruto pode ter ocorrido devido à degradação parcial desses estrogênios ao longo do sistema de esgotamento sanitário, levando à produção da E1 e de compostos hidroxilados (CAJTHAML *et al.*, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2010), além da presença desses estrogênios no esgoto na forma de conjugados, compostos esses que não foram incluídos no método analítico deste estudo. Tais resultados estiveram em conformidade com outras pesquisas que também reportaram baixas concentrações desses DE em esgoto sanitário (ver Tabela 3.3).

De acordo com Joss *et al.* (2004), o tempo de meia vida para degradação do E2 em ambientes anaeróbios é cerca de 5 h. Considerando o escoamento do esgoto nas redes e nos interceptores da cidade de Belo Horizonte sob condições anaeróbias em um tempo médio da ordem de 2 a 3 h, os resultados encontrados nesta pesquisa de certa forma corroboram com a cinética de degradação do E2 proposta por Joss *et al.* (2004).

Uma vez que a presença do E2 e do EE2 em corpos d'água provém basicamente do lançamento de esgoto, os dados obtidos neste estudo também corroboram com os resultados de Moreira *et al.* (2011), que detectaram o EE2 em apenas 8 das 56 amostras de água coletadas no Rio das Velhas em pontos próximos à Região Metropolitana de Belo Horizonte

(concentrações entre 5,6 e 63,8 ng·L⁻¹), ao passo que, o E2 foi encontrado em apenas uma amostra.

No caso do BPA, a ocorrência no esgoto sanitário observada nesta pesquisa (55,7 a 308,8 ng·L⁻¹) esteve dentro da faixa de concentrações do composto apontada na literatura (Tabela 3.3). Os resultados corroboram o estudo de Balest *et al.* (2008) realizado na Itália, em que foi observada a ocorrência do BPA no esgoto bruto em concentrações variando entre 62 e 160 ng·L⁻¹. Entretanto, em outras pesquisas foram reportadas concentrações do BPA em maiores magnitudes. Esse foi o caso do estudo de Clara *et al.* (2005b), em que se investigou a presença do BPA no esgoto afluyente a diversas ETE, sendo que os resultados encontrados estiveram entre 720 e 2.376 ng·L⁻¹. Os próprios valores de tendência central do BPA encontrados no presente estudo foram inferiores às concentrações médias e medianas apresentadas na Tabela 3.3.

Contudo, esta pesquisa teve caráter de contribuir com a caracterização do esgoto sanitário brasileiro quanto à presença de micro contaminantes, já que no nosso País ainda existem poucos trabalhos no tema. As concentrações dos fármacos e DE em esgoto sanitário encontradas na literatura, resultantes de pesquisas em outros países, possivelmente mostram uma realidade diferente.

No estudo de Sodré *et al.* (2010), realizado na cidade de Campinas – SP (Tabela 3.2), a concentração média do BPA no esgoto sanitário esteve várias vezes acima dos valores observados nesta pesquisa (Tabela 5.2). Contudo, os autores destacaram o alto grau de contaminação dos corpos d'água na região de Campinas. A discrepância entre os resultados desta pesquisa e o estudo de Sodré *et al.* (2010) demonstra a variabilidade da ocorrência dos micro contaminantes no esgoto sanitário e a necessidade de mais estudos nas diversas regiões do País.

Ainda com relação aos resultados apresentados na Tabela 5.5, os antibióticos SMX e TRI foram encontrados em uma faixa de concentrações abaixo dos valores típicos reportados na literatura (Tabela 3.3). As médias e medianas obtidas neste estudo estiveram várias vezes abaixo daquelas apresentadas na Tabela 3.3 e podem indicar um menor consumo desses antibióticos no Brasil. Tais resultados corroboram com a pesquisa de Wirtz *et al.* (2010), na qual verificou-se que, entre 1997 e 2007, o consumo de sulfonamidas e TRI no Brasil correspondeu a apenas 5% do uso total de antibióticos. Complementarmente, a dose diária de

antibióticos definida para cada 1.000 habitantes por dia ($DDD \cdot 1000 \text{hab}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$) no Brasil variou de 6,5 em 1997 a 7,0 em 2007 (WIRTZ *et al.*, 2010), enquanto que nos países europeus a $DDD \cdot 1000 \text{hab}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ no ano de 2004 foi muito maior, variando entre 9,7 e 33,4 (SANDEBRUINSMA *et al.*, 2008).

Com relação ao BZF e ao DCF, os resultados da Tabela 5.2 mostram também baixas concentrações desses fármacos no esgoto bruto quando comparadas às faixas típicas reportadas na literatura (Tabela 3.3). As concentrações médias e medianas encontrada para o BZF e para o DCF nesta pesquisa foram próximas aos limites inferiores geralmente reportados na literatura (MIÈGE *et al.*, 2008, 2009). Esses resultados podem indicar um menor consumo desses medicamentos no Brasil em relação ao consumo em outros países, assim como foi verificado para os antibióticos anteriormente. Por outro lado, o estudo de Stumpf *et al.* (1999) realizado no Estado do Rio de Janeiro apontou concentrações do BZF e do DCF em esgoto sanitário superiores aos valores encontrados nesta pesquisa. Mais uma vez percebe-se a necessidade da caracterização do esgoto sanitário brasileiro quanto à presença de fármacos e DE nas diversas regiões do País.

No caso do antifúngico MCZ, verificou-se neste estudo que ele foi raramente detectado ou quantificado no esgoto bruto. Somente uma das amostras esteve acima do limite de quantificação de $11,3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. A amostra quantificada apresentou ainda baixa concentração do antifúngico ($13,9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$).

Lindberg *et al.* (2010) realizaram um estudo em várias ETE na Suécia para avaliar a concentração de seis antifúngicos, dentre eles o MCZ. Todos os dados obtidos pelos autores estiveram abaixo do limite de quantificação de $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, o que de certa forma mostra uma coerência com o presente estudo, apesar do elevado limite de quantificação obtido por Lindberg *et al.* (2010). Huang *et al.* (2010) também reportaram baixas concentrações do MCZ em amostras de esgoto bruto na China ($3 \pm 1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), ao passo que Roberts e Bersuder (2006), analisando efluentes domésticos no Reino Unido encontraram concentrações máximas de $9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ de tal antifúngico.

De uma forma geral, as concentrações dos fármacos no esgoto produzido na cidade de Belo Horizonte foram inferiores àquelas encontradas nos estudos realizados em outros países ou até mesmo nas pesquisas feitas em outras regiões do Brasil, notadamente para o caso dos

antibióticos SMX e TRI. Para os DE, os resultados obtidos nesta pesquisa estiveram em conformidade com outros estudos.

5.2 Concentração dos fármacos desreguladores endócrinos nos efluentes dos reatores UASB

A Tabela 11.1 apresentada no item Apêndice ao final desta dissertação evidencia as estatísticas descritivas das concentrações dos micro contaminantes investigados nos efluentes dos três reatores UASB operados sob diferentes TDH. Já a Figura 5.1 a seguir, mostra a variação dos DE avaliados neste estudo no esgoto bruto e nos efluentes dos reatores anaeróbios (medianas, percentis 25% e 75% e extremos mínimos e máximos). Para o NP, a variação é apresentada em termos de área cromatográfica uma vez que não foi possível sua quantificação, enquanto que para o BPA, a variação é apresentada em termos de concentração em $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

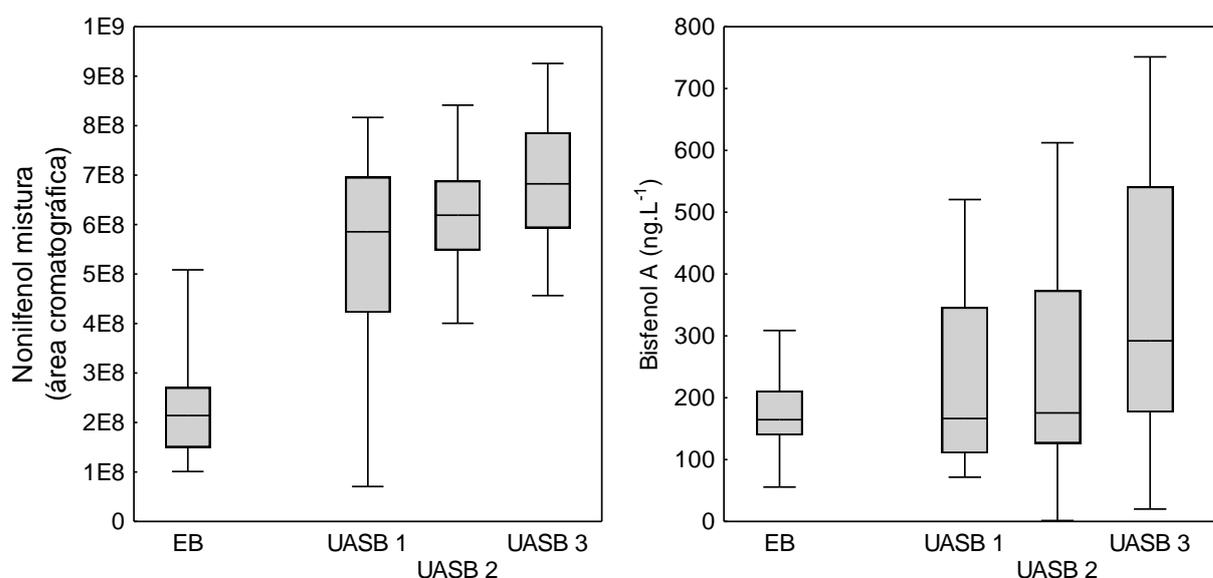


Figura 5.1 – *Box-whiskers* com a variação dos desreguladores endócrinos nonilfenol e bisfenol A em termos de área cromatográfica e concentração ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente. Dados para o esgoto bruto (EB) e para os efluentes dos reatores UASB operados sob diferentes TDH

Pode-se apreender desses resultados que todos os reatores UASB foram ineficientes na degradação do BPA, sendo que no caso do NP foi observado aumento de sua concentração relativa durante a passagem do esgoto pelo reatores UASB.

Para o NP, a aplicação do teste estatístico não-paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha = 5\%$), comparando as áreas cromatográficas do NP no esgoto bruto e nos efluentes dos reatores UASB individualmente, apontou diferenças significativas em todos os casos ou, em outras palavras, confirmou que houve a produção do NP nos três reatores UASB. Conforme já discutido no Capítulo três, o aumento do NP em sistemas de tratamento de esgoto ocorre em função da degradação dos APEO, principalmente do NPEO, presentes nas formulações de produtos de limpeza. A degradação desses compostos inicia-se pela cadeia lateral, pela remoção dos grupos etoxilados, formando os AP, dois quais os isômeros NP são os mais representativos (MAKI *et al.*, 1996; EJLERTSSON *et al.*, 1999; MANZANO *et al.*, 1999).

Percebe-se pela Figura 5.1 que, em termos medianos, houve uma tendência de maior produção do NP no reator UASB 3 (TDH = 11,0 h), seguido dos reatores UASB 2 (TDH = 8,7 h) e UASB 1 (TDH = 5,4 h), indicando que, possivelmente um aumento do TDH no reator UASB levou a um maior acúmulo do NP, o que é coerente, já que a degradação de compostos aromáticos como o NP é mais difícil e de cinética mais lenta em ambientes anaeróbios (LANGFORD e LESTER, 2002). No entanto, a não uniformidade ou mesmo a pequena quantidade de dados ($N = 12$ para cada reator) não permitiu a confirmação dessa tendência. A aplicação do teste estatístico não-paramétrico de comparações múltiplas entre grupos (*Kruskal-Wallis*) a um nível de significância de 5% não indicou diferenças estatísticas entre as áreas cromatográficas dos efluentes dos três reatores UASB.

Por meio da Tabela 3.8, apreende-se uma elevada hidrofobicidade do NP ($\log K_{ow} = 5,71$). Dessa forma, a despeito de ter ocorrido a produção do NP nos reatores UASB por meio da degradação dos NPEO, é bastante provável que parte do composto formado tenha sido removida via descarte periódico da biomassa excedente, o que pode indicar um potencial impacto na gestão do lodo gerado nos reatores.

Quanto ao BPA, foi possível observar diferença significativa ($\alpha = 5\%$) entre as concentrações no esgoto bruto e nos efluentes dos reatores anaeróbios apenas no reator UASB 3. É possível que tal composto tenha lixiviado de tubulações de PVC aumentando as concentrações efluentes nessa unidade de tratamento especificadamente. Contudo, tal hipótese não pôde ser confirmada, uma vez que nos demais reatores UASB não foi observado aumento nas concentrações do composto.

Observa-se ainda na Figura 5.1 uma alta recalcitrância do BPA ao tratamento anaeróbio, sendo que não há na literatura estudos a respeito da biodegradação desse composto em ambientes anaeróbios ou da remoção em sistemas anaeróbios de tratamento de esgoto. Por outro lado, sabe-se que o BPA é altamente biodegradável em ambientes aeróbios (STAPLES *et al.*, 1998), além de possuir uma tendência moderada para a sorção em matrizes sólidas devido ao seu valor de $\log K_{ow}$ (ver Tabela 3.8). Por esses motivos, normalmente verifica-se elevadas eficiências de remoção do BPA em sistemas de lodos ativados e nos demais sistemas aeróbios de tratamento de esgoto (Figura 3.9 e Tabela 3.13, respectivamente).

Já para os antibióticos avaliados, a Figura 5.2 apresenta gráficos do tipo *box-Whiskers* com a variação das concentrações no esgoto bruto e nos efluentes dos três reatores UASB operados sob diferentes TDH. Em termos medianos, observa-se que aparentemente apenas o reator UASB 3 (TDH = 11,0 h) foi efetivo na remoção do SMX, sendo que nos demais reatores não houve remoção, havendo inclusive aumento da concentração do antibiótico. Contudo, a aplicação do teste estatístico não-paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha = 5\%$), comparando as concentrações do SMX no esgoto bruto e nos efluentes dos reatores UASB individualmente, não apontou diferenças significativas, indicando que em nenhum dos reatores UASB as concentrações efluentes do antibiótico foram estatisticamente superiores ou inferiores às concentrações presentes no esgoto bruto. É possível que a pequena quantidade de dados ($N = 12$ para cada ponto de amostragem) tenha dificultado a detecção de uma diferença estatística significativa entre os grupos das amostras.

De qualquer forma, é esperada uma baixa remoção do SMX em sistemas biológicos de tratamento de esgoto, uma vez que o composto possui baixa tendência para a sorção nas matrizes sólidas, notadamente em ambientes anaeróbios (ver valores de $\log K_d$ para as diferentes etapas de tratamento nos sistemas de lodos ativados - Tabela 3.9) e, segundo JOSS *et al.* (2006), apresenta um baixo valor de K_{bio} ($< 0,1$ a $0,3 \text{ L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$). Porém, deve-se atentar para o fato de que no estudo de JOSS *et al.* (2006) os valores de K_{bio} foram obtidos através de ensaios com lodo aeróbio.

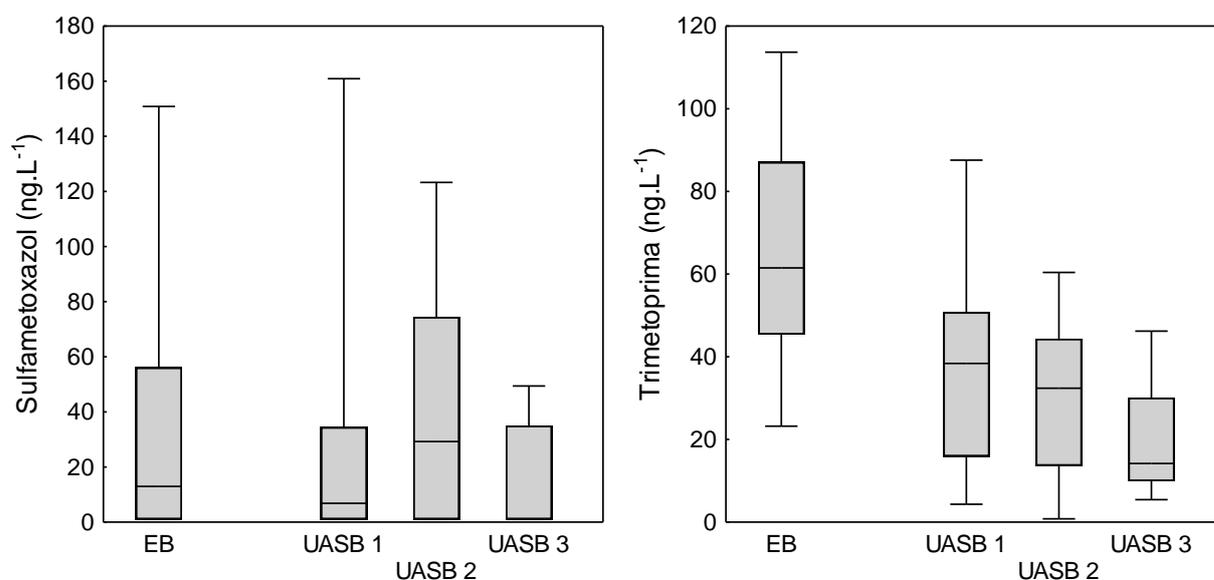


Figura 5.2 – *Box-whiskers* com a variação da concentração ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) dos antibióticos sulfametoxazol e trimetoprima, respectivamente, no esgoto bruto (EB) e nos efluentes dos reatores UASB operados sob diferentes TDH

No caso do reator UASB 2, verifica-se na Figura 5.2 um aumento aparente da concentração do SMX, o que também foi reportado por Plosz *et al.* (2010) em reatores biológicos. Os autores atribuíram o fato ao fenômeno da hidrólise de conjugados originalmente presente no esgoto bruto, produzindo o antibiótico na forma não-conjugada original. Em vista dessa observação, os resultados obtidos no presente estudo para o reator UASB 3 indicaram que o TDH de 11 h pareceu ser suficiente, tanto para desconjugar os precursores do SMX, como para garantir uma degradação parcial do antibiótico na unidade anaeróbia de tratamento.

Ainda sobre a Figura 5.2, verificou-se em termos estatísticos que as concentrações medianas da TRI nos efluentes dos reatores UASB estiveram abaixo das concentrações medianas do antibiótico no esgoto bruto, o que indica que houve de fato uma remoção parcial do composto nos reatores anaeróbios (teste *U* de *Mann-Whitney*, $\alpha = 5\%$). Adicionalmente observou-se uma tendência de relação entre a remoção da TRI e o TDH nos reatores anaeróbios. Contudo, essa tendência não foi confirmada estatisticamente (teste *Kruskal-Wallis*, $\alpha = 5\%$) possivelmente devido à grande variabilidade dos dados e à pequena quantidade de amostras ($N = 12$ para cada ponto de amostragem).

A remoção da TRI nos sistemas ocorreu provavelmente pelo processo de adsorção, já que o valor de pK_a do composto igual 7,1 (Tabela 3.8) é coincidente com a faixa de pH observada

na operação dos reatores UASB (6,8 a 7,2). Isso favoreceu a presença de pelo menos 50% da TRI na forma ionizada catiônica, passível de adsorção por interações eletrostáticas com a biomassa carregada negativamente (SUÁREZ *et al.*, 2008). Tal premissa é coerente com a possível correlação entre o TDH e a remoção do antibiótico, uma vez que a adsorção pode ser limitada do ponto de vista cinético.

No estudo realizado por Graaff *et al.* (2011) utilizando reator UASB (TDH = 8,7 h) para tratamento de águas negras (ver Tabela 3.13), foi verificado que a maior parte da TRI foi removida no sistema. Contudo, a pesquisa de Graaff *et al.* (2011) foi desenvolvida em tratamento de águas negras, em que as concentrações dos fármacos na matriz líquida são de maior magnitude. É possível que a maior remoção reportada por Graaff *et al.* (2011) em relação ao presente estudo tenha ocorrido em função do favorecimento dos mecanismos de biodegradação devido às maiores concentrações da TRI, já que a cinética das reações envolvidas nesse mecanismo de remoção são de pseudo-primeira ordem (JOSS *et al.*, 2006).

Para os fármacos BZF e DCF, pode-se apreender dos gráficos tipo *box-Whiskers* na Figura 5.3 a variação das concentrações no esgoto bruto e nos efluentes dos reatores anaeróbios operados sob diferentes TDH. Os resultados indicaram que esses fármacos não foram removidos nos reatores UASB (teste *U* de *Mann-Whitney*, $\alpha = 5\%$) e o TDH teve pouco efeito sobre o comportamento dos compostos nos reatores, sem diferenças estatísticas entre as concentrações efluentes nas três unidades de tratamento a um nível de significância de 5% (teste não-paramétrico de comparações múltiplas *Kruskal-Wallis*).

A recalcitrância desses fármacos pode ser explicada pelas propriedades de suas moléculas. O BZF possui valores de pK_a e $\log K_{ow}$ de cerca de 3,3 e 4,3 respectivamente e, o DCF, tem valores de pK_a e $\log K_{ow}$ de cerca de 4,2 e 4,5 respectivamente (ver Tabela 3.8). Dessa forma, os compostos têm elevada tendência a ficarem retidos no lodo (elevado $\log K_{ow}$), mas encontram-se na forma negativa desprotonada no pH de operação dos reatores UASB devido aos seus valores de pK_a , podendo sofrer repulsão pela biomassa também carregada negativamente (SUÁREZ *et al.*, 2008). Tais fatores antagônicos podem ter sido decisivos para as baixas eficiências de remoção desses compostos observadas nos reatores UASB. Aliado a esse fator, tanto o BZF quanto o DCF apresentam baixas taxas de degradação anaeróbia (KUJAWA-ROELEVELD *et al.*, 2008), o que corrobora com a recalcitrância desses fármacos observada neste estudo. Nas pesquisas realizadas por Reyes *et al.* (2010) e Graaff *et al.* (2011)

também foram observadas baixas eficiências de remoção do DCF, variando de 0 a 22% (ver Tabela 3.13).

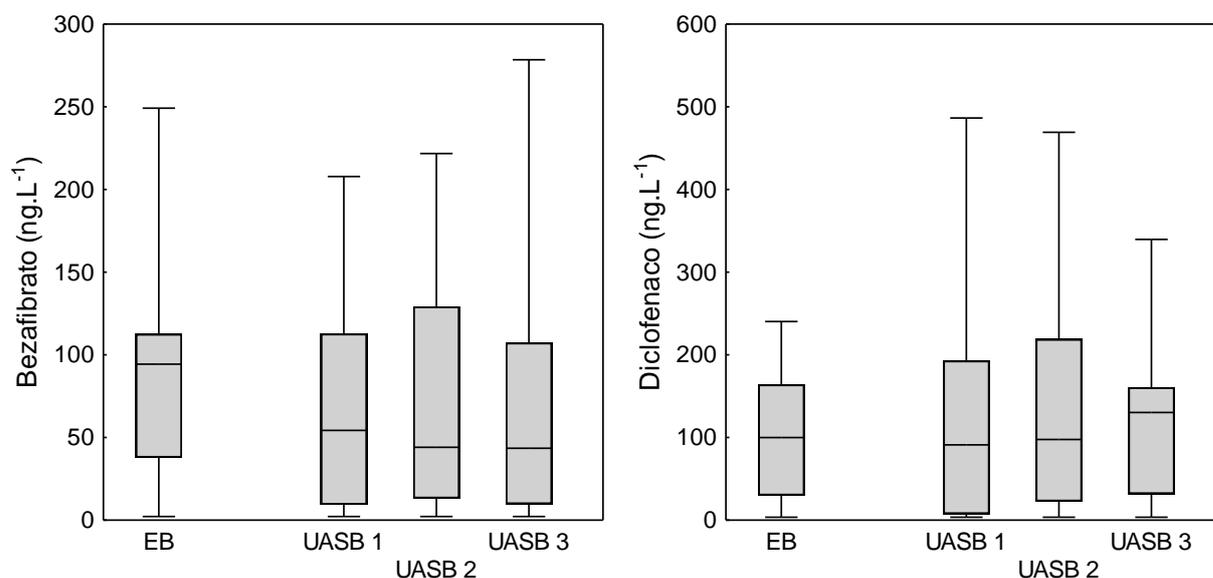


Figura 5.3 – *Box-whiskers* com a variação da concentração (ng.L⁻¹) dos fármacos bezafibrato e diclofenaco, respectivamente, no esgoto bruto (EB) e nos efluentes dos reatores UASB operados sob diferentes TDH

No caso do E2, do EE2 e do MCZ, não foi possível fazer uma análise profunda nos reatores UASB devido à baixa quantidade de amostras quantificadas.

5.3 *Eficiência de remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos nos reatores UASB*

5.4 *Conclusões*

Considerando os resultados apresentados e discutidos neste capítulo, conclui-se que:

- Os estrogênios 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2) foram raramente detectados no esgoto sanitário da cidade de Belo Horizonte – MG, possivelmente devido à degradação parcial desses compostos ao longo do sistema de esgotamento sanitário. Da mesma forma, o antifúngico miconazol (MCZ) foi detectado em apenas uma amostra do esgoto bruto, de um total de doze analisadas. A baixa detecção observada deveu-se possivelmente ao fato desse medicamento ser utilizado topicamente em pequenas doses,

se comparadas às doses dos demais fármacos comumente administradas. Em ambos os casos, a baixa ocorrência também foi reportada nos estudos encontrados na literatura.

- O nonilfenol (NP) não pôde ser quantificado pelo fato de ser uma misturas de isômeros, dos quais a separação cromatográfica não foi objetivo desta pesquisa. De qualquer forma, o NP foi detectado em todas as amostras analisadas com sinal cromatográfico forte, indicando uma concentração no esgoto bruto elevada.
- Para o xenoestrogênio bisfenol A (BPA), a ocorrência no esgoto sanitário observada nesta pesquisa (55,7 a 308,8 ng·L⁻¹) esteve dentro da faixa de concentrações do composto apontada na literatura, se bem que abaixo das médias e medianas típicas.
- Já em relação aos antibióticos sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TRI), verificou-se uma menor ocorrência no esgoto sanitário da cidade de Belo Horizonte – MG, com concentrações médias (35,0 e 64,5 ng·L⁻¹, respectivamente) e medianas (13,0 e 61,5 ng·L⁻¹, respectivamente) muito inferiores aos dados encontrados na literatura. Essa baixa ocorrência pode ser justificada pelo menor uso da classe terapêutica desses fármacos no Brasil. Para o diclofenaco (DCF) e o bezafibrato (BZF), também verificou-se menor ocorrência no esgoto bruto (<6,9 a 240,2 ng·L⁻¹ para o DCF e <4,3 a 249,2 ng·L⁻¹ para o BZF), se bem que ainda próxima às faixas típicas reportada na literatura. Tal fato pode indicar também um menor consumo desses medicamentos no Brasil.
- Os reatores UASB demonstraram-se ineficientes na degradação dos DE consistentemente detectados no esgoto bruto (NP e BPA), sendo que, em alguns casos, foi observado aumento em termos medianos de tais compostos no efluente, principalmente do NP. Observou-se uma tendência para maior produção do NP nos reatores operados sob maiores TDH. Contudo, tal tendência não pôde ser confirmada estatisticamente. De qualquer forma, a degradação dos APEO pareceu desempenhar um papel importante nesse caso, levando ao acúmulo do NP altamente recalcitrante ao tratamento anaeróbio.
- Os resultados obtidos neste estudo também indicaram que o TDH de 11 h pareceu ser suficiente tanto para desconjugar os precursores do SMX como para garantir uma maior remoção do antibiótico no reator UASB, sendo que nos reatores operados com TDH menores (8,7 e 5,4 h) foi observada tendência de aumento nas concentrações do fármaco no efluente.

- Para o antibiótico TRI, verificou-se de fato uma remoção parcial do composto em termos medianos nos reatores anaeróbios (38% a 77%). Parece existir uma relação entre o TDH dos reatores UA;SB e a eficiência de remoção do antibiótico. Contudo, essa relação não pôde ser confirmada estatisticamente.
- Quanto ao BZF e ao DCF, foram observadas baixas eficiências de remoção em termos medianos nos reatores UASB (42% a 53% para o BZF e ~0% para o DCF). Além disso, não foi verificado efeito do TDH sobre a concentração efluente desses fármacos nos reatores, o que pôde ser justificado pelos fatores antagônicos de tendência para a sorção e para a repulsão eletrostática determinados pelas propriedades de suas moléculas ($\log K_{ow}$ e pK_a) e pelas baixas taxas de degradação anaeróbia dos compostos.

6 EFEITO DO USO DOS DIFERENTES TIPOS DE MEIO SUPORTE SOBRE A CONCENTRAÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS NOS EFLUENTES DOS FILTROS BIOLÓGICOS PERCOLADORES PÓS-REATOR UASB

Para subsidiar a discussão nos próximos itens acerca da remoção dos fármacos e DE nos sistemas UASB/FBP, foram monitorados alguns parâmetros físico-químicos relevantes nas entradas e saídas de cada unidade de tratamento (Tabela 6.1).

Almeida *et al.* (2011) verificaram que o sistema UASB/FBP-RS foi capaz de manter menores concentrações efluentes de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Sólidos Suspensos Totais (SST), quando comparado ao sistema UASB/FBP-RP. Os autores atribuíram a melhor performance do reator à retenção intersticial da biomassa no material de enchimento à base de esponja, em detrimento da aderência superficial da biomassa no material de enchimento RP. O desempenho superior do FBP-RS foi atribuído também ao seu maior TDH (ver Tabela 4.2).

Tabela 6.1 – Características físico-químicas do Esgoto Bruto (EB), efluente do reator anaeróbio (UASB 2) e efluentes dos Filtros Biológicos percoladores (FBP) *Rotopack* (RP) e *Rotosponge* (RS)

Parâmetro	EB		UASB 2		FBP-RP		FBP-RS	
	N	Média ± DP	N	Média ± DP	N	Média ± DP	N	Média ± DP
DQO (mg.L ⁻¹)	21	556 ±125	21	229 ±45	21	168 ±51	21	112 ±40
DBO (mg.L ⁻¹)	13	270 ±71	13	56 ±17	13	52 ±10	13	21 ±11
COT (mg.L ⁻¹)	21	55 ±14	21	23 ±9	21	11 ±3	21	9 ±1
SST (mg.L ⁻¹)	21	348 ±182	20	59 ±17	21	54 ±18	21	19 ±13
Temperatura (°C)	21	21,4 ±1,7	20	20,9 ± 1,1	20	19,6 ±1,5	20	19,5 ±1,3
pH	21	7,1 ±0,1	21	6,7 ±0,1	21	7,8 ±0,1	21	6,1 ±0,5

DP = Desvio Padrão N = Número de dados DQO = Demanda Química de Oxigênio

DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio COT = Carbono Orgânico Total SST = Sólidos Suspensos Totais

Outro importante aspecto a ser observado na Tabela 6.1 diz respeito ao pH de operação dos FBP. O uso do material de enchimento *Rotosponge*, aliado às baixas TAS, permitiram o estabelecimento de bactérias oxidadoras de amônia no biofilme e, por consequência, levaram

a uma maior consumo da alcalinidade disponível no meio e à diminuição do pH de operação do FBP-RS (MAC CONELL *et al.*, 2011).

6.1 Concentração dos fármacos e desreguladores endócrinos nos efluentes dos FBP Rotopack e Rotosponge

A Tabela 11.2 apresentada no Apêndice ao final desta dissertação evidencia as estatísticas descritivas das concentrações de todos os micro contaminantes investigados nos efluentes dos FBP. A seguir será feita uma discussão em cima de cada composto avaliado. A Figura 6.1 mostra a variação dos DE no efluente do reator UASB 2 e nos efluentes dos FBP preenchidos com os diferentes tipos de meio suporte (medianas, percentis 25% e 75% e extremos mínimos e máximos). Para o NP, a variação é apresentada em termos de área cromatográfica, enquanto que para o BPA, a variação é apresentada em termos de concentração em ng.L^{-1} .

Pode-se apreender desses resultados que os efluentes dos FBP *Rotopack* e *Rotosponge* apresentaram concentrações relativas medianas do NP e do BPA inferiores às concentrações relativas medianas encontradas no efluente do reator UASB 2. Em termos medianos, ocorreu no FBP-RP a remoção de 52% do NP e 77% do BPA, enquanto que no FBP-RS ocorreu a remoção de 83% do NP e 64% do BPA.

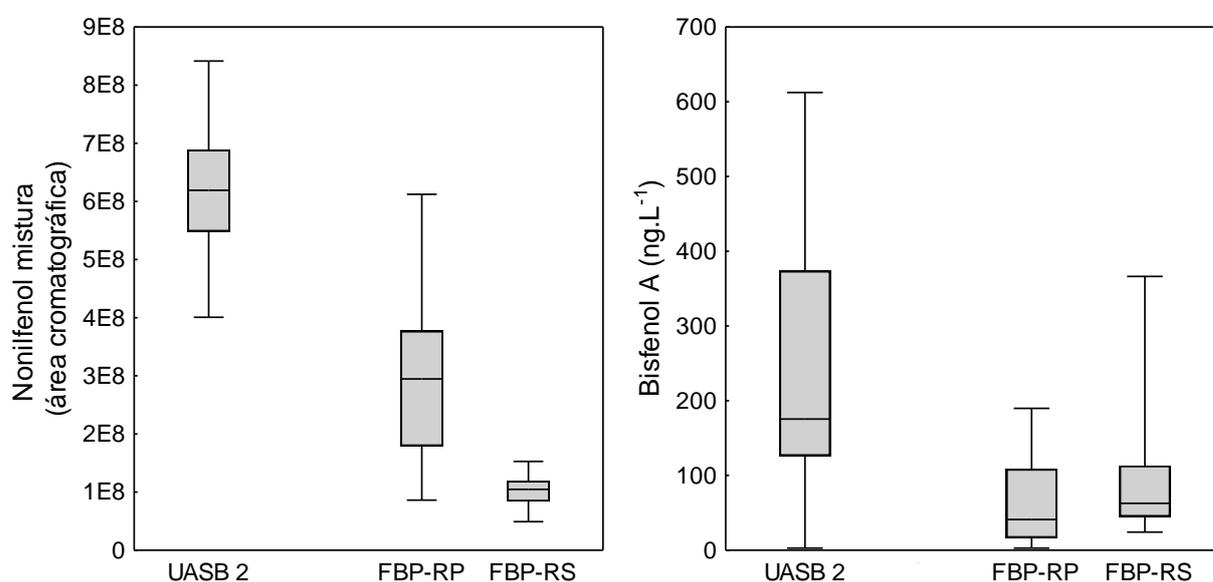


Figura 6.1 – Box-whiskers com a variação dos desreguladores endócrinos nonilfenol e bisfenol A em termos de área cromatográfica e concentração (ng.L^{-1}), respectivamente. Dados para os efluentes do reator UASB 2 e dos FBP *Rotopack* (RP) e *Rotosponge* (RS)

As menores concentrações relativas dos DE nos efluentes dos FBP foram confirmadas pelo teste estatístico não-paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha = 5\%$), em que foram comparadas as concentrações relativas dos compostos no efluente do reator UASB 2 e nos efluentes dos dois FBP individualmente.

Jiang *et al.* (2005) reportaram eficiências de remoção do NP e do BPA em FBP convencional tratando esgoto sanitário pós-decantador primário da ordem de 60% e 65%, respectivamente (ver Tabela 3.13). Portanto, no presente estudo, a remoção dos DE em termos medianos foi relativamente próxima àquelas eficiências de remoção apontadas por Jiang *et al.* (2005), exceto para o caso do NP no FBP-RS, que apresentou uma remoção relativamente maior.

De fato, a aplicação do teste estatístico não-paramétrico *t* de *Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) apontou diferenças significativas entre as áreas cromatográficas do NP nos dois FBP, mas não indicou diferenças no caso do BPA. Optou-se nesse caso pelo uso do teste estatístico de *Wilcoxon* pelo fato dele ser utilizado para a comparação entre medianas de dois grupos de amostras pareadas ou dependentes. A técnica do pareamento ou emparelhamento aumenta a eficiência do teste estatístico, tornando-o mais sensível a diferenças pequenas (CALLEGARI-JACQUES, 2003). Para os FBP, foi possível a aplicação da técnica do pareamento pelo fato das unidades apresentarem as mesmas características construtivas (exceto por serem preenchidos com diferentes tipos de meio suporte), além de receberem o mesmo efluente do reator UASB 2 e serem submetidos a TAS aproximadamente iguais (ver Tabela 4.2).

De acordo com Virkutyte *et al.* (2010), o NP possui uma baixa taxa de biodegradação aeróbia e, pela Tabela 3.8, apreende-se uma elevada hidrofobicidade do composto ($\log K_{ow} = 5,71$). Portanto, a remoção do NP em sistemas aeróbios de tratamento de esgoto deve ocorrer via mecanismos de sorção nas matrizes sólidas, em detrimento da biodegradação. As concentrações relativas do NP nos efluentes dos dois FBP possivelmente foram distintas devido às diferentes capacidades de retenção de sólidos suspensos apresentadas pelos materiais de enchimento (ver Tabela 6.1). No FBP-RS, a maior retenção do material particulado e, conseqüentemente do NP sorvido, pode ter contribuído para aumentar o tempo de contato e a biodegradação de tal micro contaminante. Para o BPA, esse comportamento não foi observado provavelmente pelo fato dele apresentar um $\log K_{ow}$ mais baixo (3,32) e, portanto, ser um composto menos hidrofóbico do que o NP (ver Tabela 3.8).

Complementarmente, pela estrutura dos dois DE (Figuras 3.4 e 3.5) pode-se especular que o BPA é um composto mais recalcitrante do que o NP.

A faixa de concentração do BPA nos efluentes dos sistemas UASB/FBP esteve em conformidade com a faixa típica apresentada na literatura para a ocorrência do BPA em efluentes de ETE (Tabela 3.3).

Com relação aos antibióticos SMX e TRI, a Figura 6.2 mostra gráficos do tipo *Box-Whiskers* com a variação das concentrações afluentes e efluentes aos FBP estudados. Pode-se apreender desses resultados que os FBP contribuíram na remoção do SMX presente no efluente do reator UASB, enquanto que a TRI foi recalcitrante ao pós-tratamento. Possivelmente a maior remoção do SMX em relação à TRI ocorreu devido à maior biodegradabilidade do primeiro (LI e ZHANG, 2010), mesmo que o valor de K_{bio} do SMX seja ainda considerado baixo (JOSS *et al.*, 2006), uma vez que ambos possuem valores próximos de $\text{Log } K_{ow}$ e são compostos fortemente hidrofílicos.

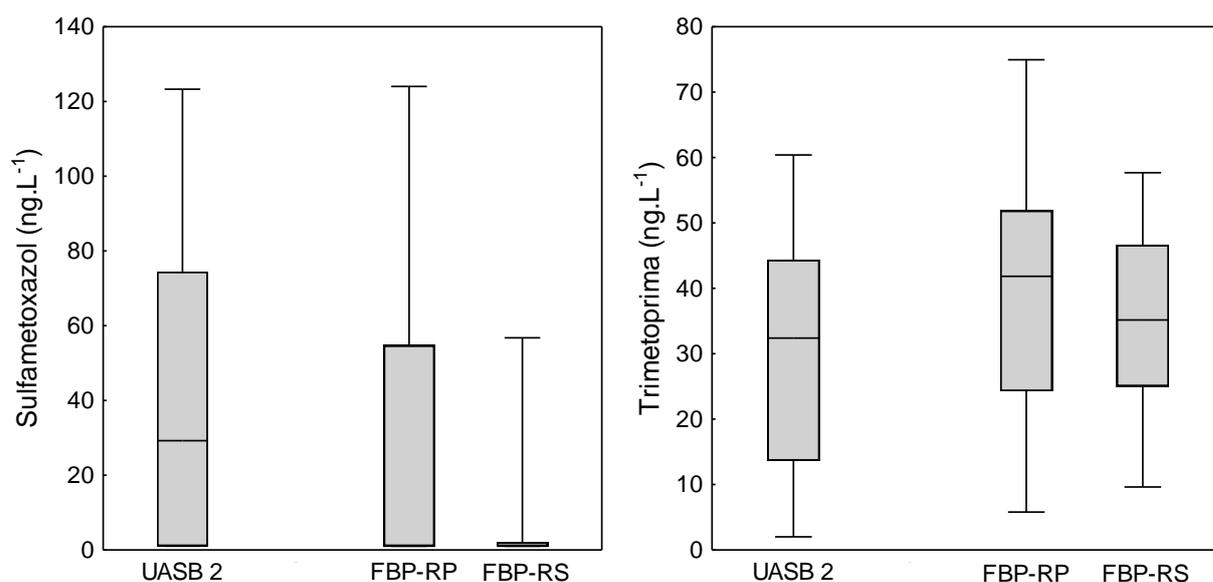


Figura 6.2 – *Box-whiskers* com a variação da concentração (ng.L^{-1}) dos antibióticos sulfametoxazol e trimetoprima, respectivamente, nos efluentes do reator UASB 2 e dos FBP *Rotopack* (RP) e *Rotosponge* (RS)

A aplicação do teste estatístico não-paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha = 5\%$), comparando as concentrações dos antibióticos no efluente do reator UASB 2 e nos efluentes dos FBP individualmente, apontou diferenças significativas apenas para o SMX no FBP-RS,

demonstrado uma real remoção do antibiótico nessa unidade de pós-tratamento. No FBP-RP, a despeito de aparentemente as concentrações do SMX efluentes serem menores do que as concentrações afluentes, não foi possível verificar uma diferença significativa. Isso ocorreu possivelmente devido à quantidade limitada de dados (N = 12 para cada ponto de amostragem).

Ademais, percebe-se que o FBP-RS foi notadamente mais robusto do que o FBP-RP para o parâmetro SMX, uma vez que produziu efluente com menor variabilidade nas concentrações do antibiótico (menor área entre os quartis inferior e superior).

O melhor desempenho do FBP-RS, em relação ao FBP-RP, na remoção do SMX pode ser atribuído a alguns fatores como: (i) favorecimento da biodegradação devido ao maior TDH (2,00 h para o FBP-RS e 0,25 h para o FBP-RP - Tabela 4.2); (ii) faixa de pH de operação do FBP-RS ($\text{pH} = 6,1 \pm 0,5$ - Tabela 6.1) coincidente com o segundo pK_a do SMX ($\text{pK}_a = 5,7$ - Tabela 3.8), o que favorece uma maior quantidade de moléculas do antibiótico em seu estado não ionizado e uma menor repulsão eletrostática do composto pela biomassa carregada negativamente (ver Tabela 3.8).

No caso da TRI, percebe-se que ambos os FBP não contribuíram em nada para a remoção da carga do antibiótico efluente do reator UASB. Uma hipótese para explicar tal fato seria a maior recalcitrância da TRI, em relação ao SMX, conforme apontado por Li e Zhang (2010), aliado aos baixos valores de TDH nos FBP, que foram estimados em 0,25 e 2,0 h para o FBP-RP e FBP-RS, respectivamente. Dessa forma, ainda que o pH de operação do FBP-RS tenha ficado em uma faixa favorável para promover a adsorção da TRI (ver Tabela 3.8), o TDH pareceu ser inferior ao tempo de equilíbrio necessário para a efetiva adsorção.

Adicionalmente, as concentrações do SMX nos efluentes dos sistemas UASB/FBP ficaram, em termos medianos, abaixo do limite de detecção do método e foram inferiores às concentrações típicas apresentada na literatura para a ocorrência do SMX em efluentes de ETE (Tabela 3.3). Contudo, conforme abordado no Capítulo 5, a ocorrência desse antibiótico no esgoto bruto também foi inferior à faixa típica esperada, o que justifica esses resultados. Para a TRI, as faixas de concentração observadas nos efluentes dos sistemas UASB/FBP estiveram em conformidade com aquelas típicas mostradas na Tabela 3.3, apesar do composto

também ter apresentado uma baixa ocorrência no esgoto bruto. Tal fato corrobora com a elevada recalcitrância da TRI observada nos sistemas de tratamento.

Quanto aos fármacos BZF e DCF a Figura 6.3 mostra a variação das concentrações afluentes e efluentes aos FBP estudados. O primeiro possui valores de pK_a e $\log K_{ow}$ de cerca de 3,3 e 4,32, respectivamente e, o segundo, possui valores de pK_a e $\log K_{ow}$ de cerca de 4,2 e 4,51, respectivamente. Portanto, tais compostos têm elevada tendência a ficarem retidos nos biossólidos (elevado $\log K_{ow}$), mas encontram-se na forma negativa desprotonada no pH de operação dos sistemas de tratamento devido aos seus valores de pK_a , podendo sofrer repulsão pela biomassa também carregada negativamente (SUÁREZ *et al.*, 2008). Tais fatores antagônicos podem ter sido decisivos nas diferenças observadas entre as concentrações efluentes desses fármacos nos FBP. Além disso, o valor da K_{bio} para o DCF é menor do que $0,1 \text{ L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ e, no caso do BZF, varia de 4 a $7 \text{ L}\cdot\text{g}_{SS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ (JOSS *et al.*, 2006), indicando respectivamente, baixa e intermediária biodegradabilidade dos compostos.

Apesar da aplicação do teste estatístico não-paramétrico U de *Mann-Whitney* ($\alpha = 5\%$), comparando as concentrações dos fármacos no efluente do reator UASB 2 e nos efluentes dos FBP individualmente, não apontar diferenças significativas entre as concentrações afluentes e efluentes, fica evidente a produção do BZF e do DCF no FBP-RP, enquanto que no FBP-RS observa-se uma diminuição nas concentrações desses fármacos em geral. De fato, a aplicação do teste estatístico não-paramétrico t de *Wilcoxon* ($\alpha = 5\%$) para amostras pareadas apontou diferenças significativas entre as concentrações efluentes dos dois fármacos nos FBP, indicando que o uso dos diferentes tipos de meio suporte apresentou efeito sobre as concentrações efluentes nos FBP.

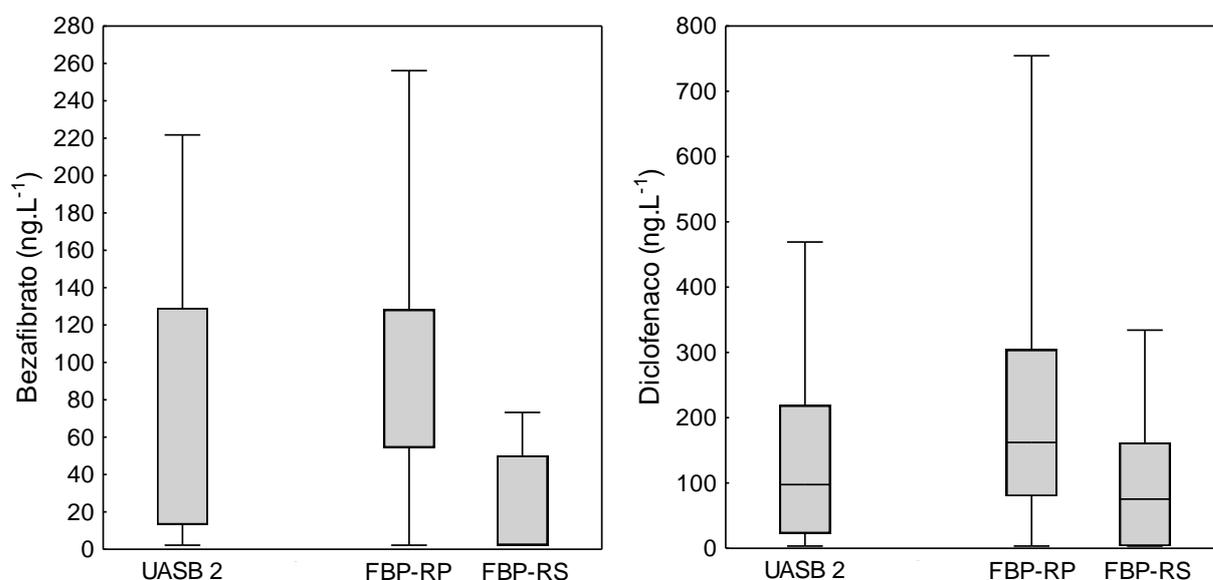


Figura 6.3 – *Box-whiskers* com a variação da concentração (ng.L⁻¹) dos fármacos bezafibrato e diclofenaco, respectivamente, nos efluentes do reator UASB 2 e dos FBP *Rotopack* (RP) e *Rotosponge* (RS)

Um aumento na concentração do DCF também foi observado por Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009) em FBP tratando efluente primário, sendo que os autores atribuíram o fato à hidrólise de conjugados. Já para o BZF, os mesmos autores reportaram eficiência de remoção de cerca de 50% no sistema de tratamento. Dessa forma, o FBP-RS pareceu ser mais efetivo na remoção desses dois compostos do que os FBP convencionais tratando efluente primário, enquanto que o FBP-RP pareceu ser menos efetivo. Essa observação pode ser justificada mais uma vez pelas diferentes capacidades de retenção dos sólidos suspensos apresentadas pelos dois tipos de materiais de enchimento, que podem alterar o tempo de contato dos contaminantes sorvidos nos sólidos com a biomassa. Adicionalmente, o baixo TDH do FBP-RP pode ter dificultado a biodisponibilidade desses micro contaminantes presentes na fase líquida.

Comparativamente, a faixa de concentrações do BZF e do DCF nos efluentes dos sistemas UASB/FBP estiveram abaixo da faixa típica apresentada na literatura para a ocorrência desses fármacos em efluentes de ETE (Tabela 3.3), o que pode ser explicado pela menor ocorrência desses compostos no esgoto bruto.

Com relação aos estrogênios investigados nesta pesquisa (E2 e EE2) e ao antifúngico MCZ, não foi possível fazer uma análise profunda nos sistemas UASB/FBP devido à baixa quantidade de amostras quantificadas.

6.2 Eficiência de remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos nos sistemas UASB/FBP

Para permitir uma avaliação global do desempenho dos sistemas de tratamento UASB/FBP na remoção dos micro contaminantes, bem como verificar a contribuição da etapa anaeróbia no processo de remoção ou produção dos compostos, fez-se o cálculo das eficiências de remoção dos fármacos e DE conforme apresentado na Figura 6.4. Essa análise também permitiu a comparação do desempenho dos sistemas simplificados avaliados nesta pesquisa com os sistemas de Lodo Ativado já apresentado no Capítulo 3 (Revisão da Literatura, Figura 3.9).

Para o cálculo das eficiências de remoção dos micro contaminantes nos sistemas estudados, foram eliminados os valores nos quais as entradas e saídas estiveram simultaneamente abaixo do limite de quantificação ou detecção. Nos casos em que apenas um ponto (entrada ou saída) esteve abaixo do limite de quantificação ou detecção, a eficiência de remoção foi calculada considerando a metade dos limites de quantificação e detecção, conforme recomendado por Oliveira e Gomes (2011). A prática de substituição dos dados censurados por qualquer valor entre zero e os limites de detecção e quantificação é operacionalmente simples e pode ser adequada, em termos práticos, quando o percentual de dados censurados for menor do que 20% (OLIVEIRA e GOMES, 2011).

Conforme apreende-se da Figura 6.4, a configuração UASB 2/FBP-RP demonstrou, em termos medianos, uma eficiência de remoção do NP e do BPA de cerca de -29% e 77%, respectivamente, enquanto que a configuração UASB 2/FBP-RS apresentou uma eficiência de remoção desses mesmos compostos da ordem de 52% e 63%, respectivamente. A comparação dos resultados de eficiência de remoção dos DE obtidos nesta pesquisa para os sistemas UASB/FBP com as eficiências de remoção desses compostos obtidas em outras pesquisas para os sistemas de Lodos Ativados (Figura 3.9) mostra que os sistemas simplificados não tiveram desempenhos comparáveis a esses últimos para os parâmetros NP e BPA.

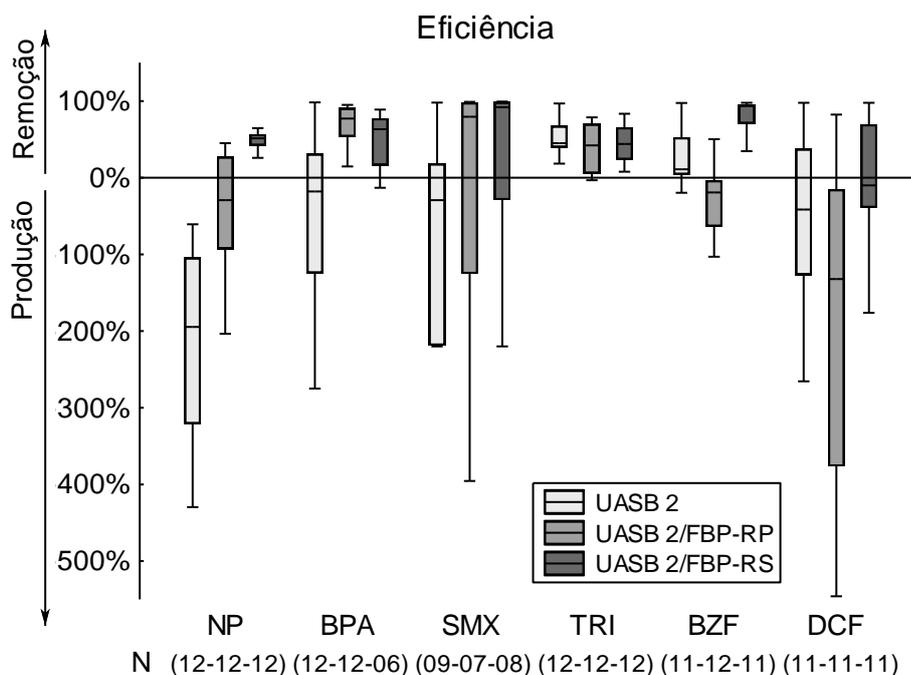


Figura 6.4 – *Box-whiskers* com a produção ou a remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos no reator UASB 2 e nos sistemas UASB/FBP *Rotopack* (RP) e *Rotosponge* (RS)
N = número de dados

Por outro lado, os sistemas simplificados UASB/FBP apresentaram desempenho de remoção do SMX várias vezes superiores àqueles normalmente verificados nos sistemas de Lodos Ativados (~0%), conforme pode-se apreender comparando as Figuras 3.9 e 6.4. Considerando a pesquisa de Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009), em que se reportou a produção de 21% do SMX em FBP tratando efluente primário (ver Tabela 3.13), o uso dos FBP como pós-tratamento do reator UASB no presente estudo pareceu ser vantajoso. É possível que a hidrólise dos conjugados do antibiótico tenha ocorrido na primeira unidade de tratamento anaeróbia, favorecendo assim a biodegradação aeróbia do SMX no sistema de pós-tratamento.

Com relação à TRI, a comparação das Figuras 3.9 e 6.4 permite inferir que os sistemas simplificados de tratamento UASB/FBP apresentaram desempenho superior aos sistemas de Lodos Ativados com idade do lodo menor ou igual a 10 dias, e desempenho inferior aos sistemas de Lodos Ativados com idade do lodo superior a 10 dias.

No estudo realizado por Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009), verificou-se a remoção de aproximadamente 40% da TRI em FBP tratando efluente primário. Assim, a utilização dos FBP como pós-tratamento do reator UASB no presente estudo aparentemente não demonstrou

vantagens no caso da TRI, sendo que remoção semelhante àquela reportada por Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009) foi verificada já mesmo no reator UASB 2 e nenhuma remoção adicional foi observada no pós-tratamento. Esses resultados corroboram a alta recalcitrância da TRI ao tratamento biológico reportada em pesquisas anteriores (VIRKUTYTE *et al.*, 2010).

Já em relação ao BZF, o sistema UASB/FBP-RS apresentou eficiência de remoção comparável à modalidade de Lodos Ativados com idade do lodo acima de 10 dias (ver Figuras 3.9 e 6.4). No caso do sistema UASB/FBP-RP não observou-se qualquer remoção do BZF, provavelmente devido ao baixo TDH verificado no FBP-RP. Complementarmente, observa-se um grande efeito do uso dos diferentes tipos de material de enchimento sobre a eficiência de remoção desse fármaco, conforme já foi apontado no item anterior.

Esse efeito foi verificado provavelmente porquê o BZF possui uma K_{bio} intermediária (JOSS *et al.*, 2006) e moderadas tendências para a sorção (ver Tabela 3.8). A maior retenção dos sólidos no FBP-RS provavelmente permitiu também uma maior retenção do composto no sistema de tratamento e, conseqüentemente, um maior tempo para a sua biodegradação.

Para o DCF, todas as configurações UASB/FBP foram ineficientes se comparadas aos sistemas de Lodos Ativados (ver Figuras 3.9 e 6.4), apresentando inclusive eficiências negativas. Um aumento na concentração do DCF também foi observado por Kasprzyk-Hordern *et al.* (2009) em FBP tratando efluente primário, sendo que os autores atribuíram o fato à hidrólise de conjugados. Como no caso do BZF, verificou-se um grande efeito do uso dos diferentes tipos de material de enchimento sobre a eficiência de remoção ou produção do DCF.

No caso dos estrogênios investigados nesta pesquisa (E2 e EE2) e do antifúngico MCZ, não foi possível fazer uma análise profunda nos sistemas de tratamento devido à baixa número de amostras em que tais compostos foram quantificados.

6.3 Conclusões

Considerando os resultados apresentados e discutidos neste capítulo, conclui-se que:

- A remoção do nonilfenol (NP) e do bisfenol A (BPA) nos FBP foi relativamente próxima àquela encontrada na literatura para FBP usado no tratamento do esgoto sanitário pós-decantador primário (aproximadamente 60% e 65%, respectivamente), exceto para o FBP-RS, que apresentou uma remoção mais elevada do NP (83%). As concentrações relativas do NP nos efluentes dos dois FBP possivelmente foram distintas devido às diferentes capacidades de retenção de sólidos suspensos apresentadas pelos materiais de enchimento. Para o BPA, a influência do material de enchimento não foi observada provavelmente pelo fato dele apresentar um $\log K_{ow}$ mais baixo e, portanto, ser um composto com menor tendência para a sorção nas matrizes sólidas dos sistemas de tratamento. A configuração UASB 2/FBP-RP demonstrou, em termos medianos, uma eficiência de remoção do NP e do BPA de cerca de -29% e 77%, respectivamente, enquanto que a configuração UASB 2/FBP-RS apresentou uma eficiência de remoção desses mesmos compostos da ordem de 52% e 63%, respectivamente. A comparação das eficiências de remoção de NP e BPA nos sistemas UASB/FBP com as eficiências de remoção destes compostos obtidas em outras pesquisas para os sistemas de Lodos Ativados, mostrou que os sistemas simplificados apresentaram desempenho inferior àquele normalmente obtido nos sistemas de Lodos Ativados.
- Os FBP-RS e -RP foram eficazes na remoção do sulfametoxazol (SMX) presente no efluente do reator UASB (~100% e >70%, respectivamente), sendo que o FBP-RS apresentou melhor desempenho provavelmente devido às características proporcionadas pelo material de enchimento *Rotosponge* (p. ex.: maior TDH, menor pH de operação do reator e maior capacidade de retenção dos sólidos suspensos). O uso dos FBP como unidades de pós-tratamento do efluente do reator UASB pareceu ser decisivo na remoção do SMX, sendo que o reator anaeróbio pode ter contribuído na hidrólise dos conjugados do antibiótico para a subsequente biodegradação aeróbia do antibiótico nas unidades de pós-tratamento. Os sistemas simplificados UASB/FBP apresentaram desempenho superior (>80%) àquele normalmente verificado nos sistemas de Lodos Ativados (~0%), o que corrobora a hipótese anterior.

- No caso da trimetoprima (TRI), observou-se nesta pesquisa que ambos os FBP não contribuíram para a remoção da carga do antibiótico efluente do reator UASB (~0% em ambos os FBP), concordando assim com a alta recalcitrância do composto reportada em estudos anteriores. Ademais, os baixos TDH verificados nos FBP podem ter contribuído para a baixa remoção do antibiótico nessas unidades de pós-tratamento. Contudo, de uma forma geral a remoção da TRI nos sistemas UASB/FBP (~40%) foi semelhante àquela apontada em outros estudos para os sistemas de Lodos Ativados, sendo que a etapa anaeróbia foi determinante na remoção de tal antibiótico.
- Quanto aos demais fármacos avaliados nesta pesquisa (bezafibrato-BZF e diclofenaco-DCF), observou-se produção no FBP-RP (60% e 85%, respectivamente) e a remoção no FBP-RS (86% e 43%, respectivamente). Tais compostos têm elevada tendência a ficarem sorvidos nas matrizes sólidas dos sistemas de tratamento (elevado $\text{Log } K_{ow}$), mas encontram-se na forma negativa desprotonada no pH de operação dos FBP, podendo sofrer repulsão pela biomassa também carregada negativamente. Tais fatores antagônicos podem ter sido decisivos nas diferenças observadas entre as concentrações efluentes desses fármacos nos FBP. Aparentemente o mecanismo de remoção por adsorção lipofílica prevaleceu em detrimento da repulsão eletrostática, já que o material de enchimento que promove maior retenção de sólidos suspensos (*Rotosponge*) foi mais efetivo na remoção dos fármacos. Comparativamente, o sistema UASB/FBP-RS apresentou eficiência de remoção do BZF equivalente àquela encontrada na literatura para sistemas de tratamento de esgoto na modalidade Lodos Ativados com idade do lodo acima de 10 dias (> 90%), o que não foi verificado para o DCF. No caso do sistema UASB/FBP-RP foi observada a produção dos fármacos, comportamento esse que não foi apontado na literatura para os sistemas de Lodos Ativados.

7 CONTRIBUIÇÃO DOS SISTEMAS NATURAIS DE PÓS-TRATAMENTO DOS EFLUENTES DOS REATORES UASB NA REMOÇÃO DOS FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS

7.1 *Concentração dos fármacos e desreguladores endócrinos nos efluentes dos sistemas naturais de pós-tratamento*

As estatísticas descritivas de todos os dados obtidos para os efluentes da lagoa de polimento e da *wetland* construída não-plantada podem ser apreendidas da Tabela 11.3 apresentada no Apêndice ao final desta dissertação. Neste capítulo o leitor encontrará uma discussão, na forma de gráficos do tipo *Box-whiskers*, sobre cada composto investigado nesta pesquisa nos efluentes desses sistemas naturais de pós-tratamento.

A Figura 7.1 mostra a variação da área cromatográfica da mistura do NP presente nos afluentes e efluentes dos sistemas naturais de pós-tratamento investigados (medianas, percentis 25% e 75% e extremos mínimos e máximos). Como discutido anteriormente o termo ‘nonilfenol’ refere-se a uma mistura de isômeros que não puderam ser identificados e quantificados individualmente, sendo portanto, apresentado em termos de concentração relativa à área cromatográfica. Para o BPA, a variação é apresentada em termos de concentração em ng.L^{-1} .

Percebe-se que, em termos medianos, a concentração relativa do NP no efluente das lagoas de polimento foi menor do que aquela observada no efluente do reator UASB 3 (remoção em termos medianos de aproximadamente 86%). Na *wetland* construída não-plantada esse resultado não foi observado (remoção em termos medianos inferior a 20%).

De fato, as menores concentrações relativas do NP no efluente das lagoas de polimento foram confirmadas pelo teste estatístico não-paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha = 5\%$), em que foram comparadas as áreas cromatográficas do composto no efluente do reator UASB 3 e no efluente do sistema natural de pós-tratamento.

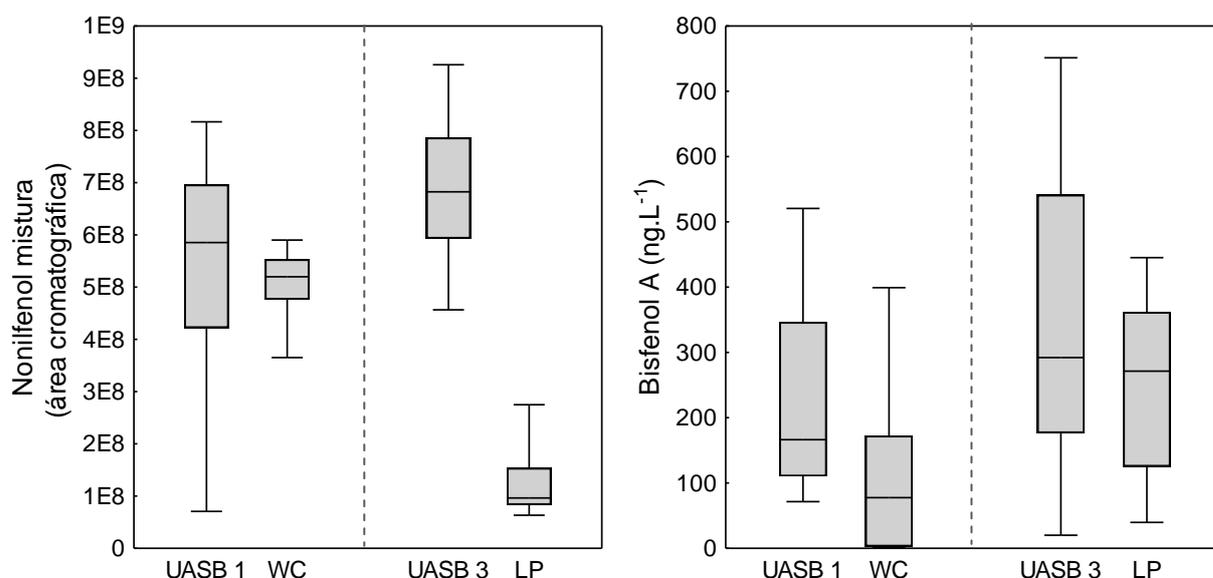


Figura 7.1 – *Box-whiskers* com a variação dos desreguladores endócrinos nonilfenol e bisfenol A em termos de área cromatográfica e concentração (ng.L^{-1}), respectivamente. Dados para os efluentes dos reatores UASB 1 e 3, da *wetland* construída (WC) e das lagoas de polimento (LP)

No caso da *wetland* construída não-plantada, não foi possível verificar diferenças significativas entre as amostras afluentes e efluentes. Provavelmente a ocorrência de condições anaeróbias/anóxicas em algumas ocasiões nessa unidade de pós-tratamento conduziu à baixa remoção do NP. O monitoramento do oxigênio dissolvido no efluente da *wetland* construída não-plantada foi realizado por Costa *et al.* (2011) em outra pesquisa do PPGSMARH. Durante o período de amostragem dos micro contaminantes a concentração do oxigênio dissolvido foi de 0,67 a 1,86 mg.L^{-1} . Conforme discutido anteriormente, o NP – como a maioria dos compostos aromáticos – é um composto mais recalcitrante ao tratamento anaeróbio do que aeróbio (LANGFORD e LESTER, 2002).

Com relação ao BPA, percebe-se que, em termos medianos, as concentrações afluentes e efluentes às lagoas de polimento não foram diferentes (remoção em termos medianos inferior a 20%), enquanto que na *wetland* construída não-plantada a remoção do BPA presente no efluente do reator UASB 1 foi significativa (concentrações afluentes e efluentes apontadas como diferentes no teste estatístico não-paramétrico *U* de *Mann-Whitney* a um nível de significância de 5%). Embora o BPA também seja um composto aromático, foi observada a sua remoção no ambiente anóxico/anaeróbio. É possível que a remoção do BPA tenha ocorrido por adsorção, uma vez que a unidade apresenta elevada capacidade de retenção de

material particulado (DORNELAS, 2008) e possui uma elevada superfície de contato disponível para a sorção do antibiótico (leito de escória).

As concentrações do BPA nos efluentes dos sistemas naturais avaliados nesta pesquisa variou, em termos medianos, de $78 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $271 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Comparado aos dados encontrados na literatura (Tabela 3.3 no capítulo de Revisão da Literatura), os sistemas combinados UASB seguidos de unidades naturais de pós-tratamento apresentaram concentrações efluentes próximas ao valor mediano típico ($95 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) da ocorrência do BPA em efluentes de ETE.

No estudo de Moreira *et al.* (2011), as concentrações do BPA na água do Rio das Velhas variaram de $8,6$ a $168,3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ com mediana em torno de $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Considerando que a contaminação das águas superficiais com o BPA decorre principalmente pelo lançamento de esgoto *in natura* e tratado nos cursos d'água, as concentrações encontradas neste trabalho nos efluentes dos sistemas de tratamento de esgoto foram coerentes com aquelas reportadas por Moreira *et al.* (2011).

Para os antibióticos SMX e TRI, a Figura 7.2 mostra gráficos do tipo *Box-Whiskers* com a variação das concentrações afluentes e efluentes aos sistemas naturais de pós-tratamento investigados nesta pesquisa.

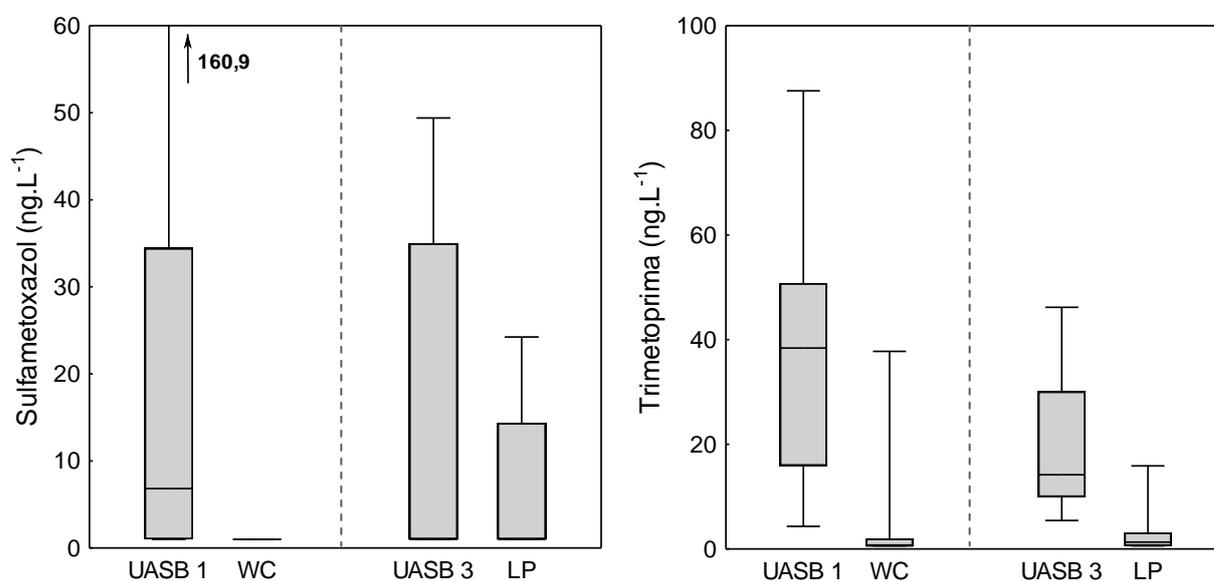


Figura 7.2 – Box-whiskers com a variação da concentração ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) dos antibióticos sulfametoxazol e trimetoprima, respectivamente. Dados para os efluentes dos reatores UASB 1 e 3, da *wetland* construída (WC) e das lagoas de polimento (LP)

Pode-se apreender desses resultados que a *wetland* não plantada foi eficaz na remoção da carga do SMX efluente do reator UASB 1, apresentando todos os resultados de concentração efluente abaixo do limite de quantificação do método analítico. A remoção foi confirmada pela aplicação do teste estatístico não-paramétrico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha = 5\%$), em que foram comparadas as concentrações do antibiótico no efluente do reator UASB 1 e no efluente do sistema natural de pós-tratamento.

A mesma tendência não pôde ser confirmada no caso das lagoas de polimento, já que a unidade anaeróbia precedente garantiu a degradação quase total do antibiótico (concentração mediana do SMX no efluente do reator UASB 3 abaixo do limite de quantificação do método analítico). Contudo, observou-se nas lagoas de polimento uma diminuição da faixa de variação das concentrações do SMX efluente (redução dos valores máximos e quartis superiores). A diminuição das concentrações do SMX nas lagoas de polimento não pôde ser confirmada pelo teste estatístico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha = 5\%$), provavelmente devido aos valores medianos encontrados abaixo do limite de quantificação do método analítico nos dois grupos amostrais (UASB 3 e LP).

A ocorrência do SMX nos efluentes dos sistemas naturais de pós-tratamento ficou, em termos medianos, abaixo do limite de detecção do método, sendo a concentração máxima verificada foi igual a $24 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Esses valores estiveram abaixo da faixa típica apresentada na literatura para a ocorrência do SMX em efluentes de ETE (Tabela 3.3). Contudo, conforme abordado no Capítulo cinco, a ocorrência desse antibiótico no esgoto bruto também esteve abaixo dos valores típicos esperados, o que justifica as menores concentrações observadas nos efluentes dos sistemas avaliados nesta pesquisa.

Considerando o estudo de Andreozzi *et al.* (2003), em que observou-se o tempo de meia vida de 3 a 23 dias para a degradação do SMX em água exposta à luz solar, é provável que a remoção do SMX nas unidades naturais de pós-tratamento tenha ocorrido via mecanismos de fotodegradação, notadamente nas lagoas de polimento. Ademais, a remoção via sorção não é esperada para esse antibiótico em vista às suas propriedades físico-químicas (Tabela 3.8). Como o TDH na *wetland* foi de 29,2 h, ao passo que ao final da terceira lagoa de polimento o TDH foi de 130,4 h (5,4 dias), os resultados apresentados na Figura 7.2 indicam que não

houve uma relação direta entre a eficiência de remoção do SMX e o tempo de contato do micro contaminante com a biomassa.

A remoção efetiva do SMX observada na *wetland* não plantada possivelmente foi influenciada em grande parcela pela boa capacidade de remoção de matéria orgânica observada nessa unidade de tratamento (DORNELAS, 2008), aliada à K_{bio} intermediária desse antibiótico (JOSS *et al.*, 2006). Contudo, ainda é necessário o aprofundamento científico para a determinação dos reais mecanismos de remoção nessas unidades de tratamento. Comparativamente, a eficiência de remoção obtida nesta pesquisa para a *wetland* não plantada foi superior aos valores normalmente apresentados na literatura para *wetlands* plantadas (15 a 66% - Tabela 3.13).

No caso da TRI, percebe-se na Figura 7.2 que, tanto a *wetland* não plantada, quanto as lagoas de polimento foram efetivas na remoção do antibiótico, contribuindo com uma remoção quase total do antibiótico presente nos efluentes dos reatores UASB (teste *U* de *Mann-Whitney*, $\alpha = 5\%$).

Segundo Li e Zhang (2010) a adsorção é o principal mecanismo de remoção da TRI em sistemas biológicos de tratamento, apesar de ser dependente do pH do meio. No caso da *wetland* é possível que a remoção da TRI tenha ocorrido por esse mecanismo, uma vez que a unidade apresenta elevada capacidade de retenção de material particulado (DORNELAS, 2008) e possui uma elevada superfície de contato disponível para a sorção do antibiótico (leito de escória). Ademais, historicamente os valores de pH da *wetland* variam de 4,1 a 7,8 o que poderia favorecer a presença das formas protonadas da TRI e, conseqüentemente, a retenção por interações de natureza eletrostática com o material suporte colonizado pela biomassa.

Já as interações com a escória não colonizada podem ter ocorrido devido à natureza hidrofílica de tal material (constituído por óxidos metálicos e silicatos) que favorece a retenção de substâncias menos hidrofóbicas, tal qual a TRI ($\log K_{ow} = 0,91$). Nesse caso, as moléculas de TRI poderiam ser retidas no sistema pela formação de ligações entre os hidrogênios dos dois grupos amina do antibiótico com os oxigênios dos óxidos metálicos.

Devido ao elevado valor do pH de operação das lagoas de polimento - valores históricos médios iguais a 9,5 para L1; 10,1 para L2; e 9,3 para L3 - (ASSUNÇÃO, 2009) praticamente nenhuma molécula de TRI poderia estar em sua forma ionizada catiônica. Esse efeito provavelmente desfavoreceu o processo de remoção via adsorção por interações eletrostáticas. Nesse caso, portanto, a fotodegradação pareceu explicar melhor a elevada remoção da TRI. Entretanto, ainda são necessários mais estudos para se avaliar o real efeito da fotodegradação na remoção desse antibiótico em sistemas de lagoas de polimento.

De uma maneira geral, as faixas de concentração da TRI encontradas nos efluentes dos sistemas naturais de pós-tratamento estiveram abaixo da faixa típica apresentada na literatura para a ocorrência desse antibiótico em efluentes de ETE (Tabela 3.3). Contudo, como no caso do SMX, as concentrações da TRI no esgoto bruto também estiveram abaixo da faixa típica esperada (ver Capítulo cinco).

Para os demais fármacos avaliados nesta pesquisa (BZF e DCF), a Figura 7.3 mostra a variação das concentrações afluentes e efluentes às unidades naturais de pós-tratamento. A aplicação do teste estatístico *U* de *Mann-Whitney* ($\alpha = 5\%$), comparado as concentrações dos fármacos nos efluentes do reatores UASB e nos efluentes do sistemas naturais de pós-tratamento individualmente, apontou diferenças significativas apenas para o DCF nas lagoas de polimento, apesar da aparente tendência de remoção do BZF também nas lagoas de polimento e da possível convergência dos resultados para a remoção parcial do BZF na *wetland* construída não-plantada. Possivelmente a quantidade limitada de dados e a grande variabilidade da ocorrência desses fármacos nos efluentes dos sistemas de tratamento não permitiu a observância de diferença estatística entre os grupos amostrais.

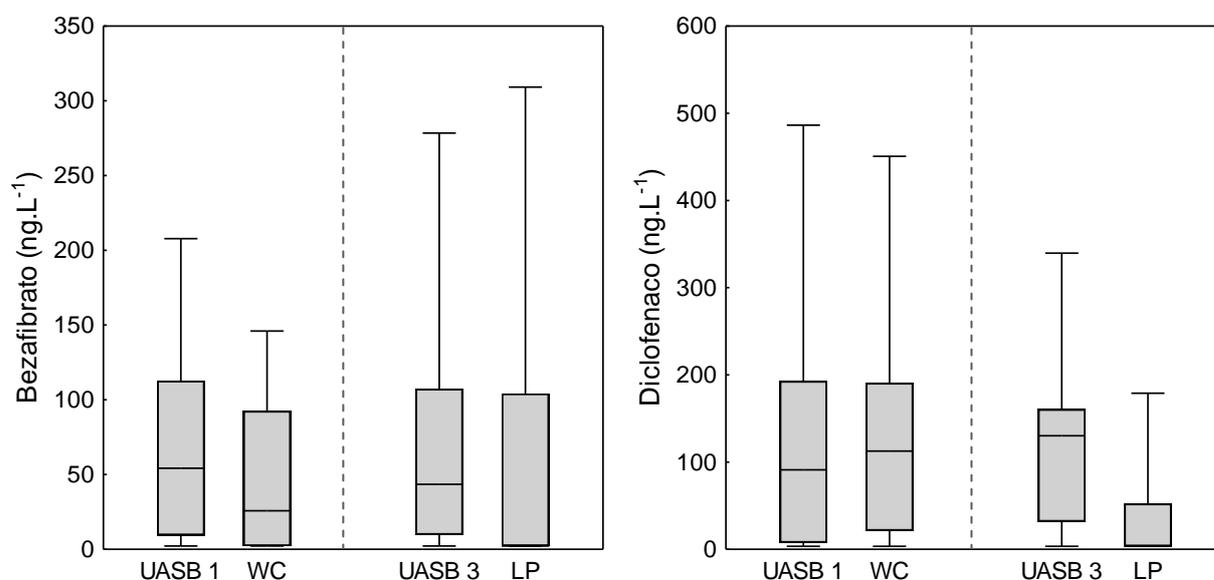


Figura 7.3 – Box-whiskers com a variação da concentração (ng.L⁻¹) dos fármacos bezafibrato e diclofenaco, respectivamente. Dados para os efluentes dos reatores UASB 1 e 3, da wetland construída (WC) e das lagoas de polimento (LP)

É provável que o elevado TDH (3,6 d), aliado à grande área de exposição à luz solar, tenham contribuído decisivamente na remoção desses fármacos no sistema de lagoas de polimento, notadamente para o caso do DCF. Tal fato foi observado na Suíça, onde Buser *et al.* (1998) verificaram a remoção de 90% do DCF em um lago natural, sendo que grande parte da remoção foi atribuída à fotodegradação. O estudo envolveu testes em laboratório e demonstrou que a biodegradação foi insignificante, sendo que o tempo de meia vida para a fotodegradação do DCF foi de apenas 1 h. Em outro estudo realizado por Andreozzi *et al.* (2003) determinou-se um tempo de meia vida maior para a fotodegradação desse anti-inflamatório, variando entre 2,5 e 47,0 h. De qualquer forma, tanto a pesquisa de Buser *et al.* (1998), quanto o estudo de Andreozzi *et al.* (2003) corroboram com a hipótese de que a remoção do DCF verificada no presente trabalho para as lagoas de polimento ocorreu principalmente via fotodegradação. A baixa remoção do DCF verificada na wetland construída não plantada também corrobora com a hipótese anterior e reitera a baixa biodegradação do composto apontada em estudos anteriores (JOSS *et al.*, 2006; KUJAWA-ROELEVELD *et al.*, 2008).

Conforme discutido no Capítulo 6 anterior, o BZF possui valores de pK_a e log K_{ow} de cerca de 3,3 e 4,32, respectivamente. Por esse motivo, tal composto tem elevada tendência (elevado

Log K_{ow}) a ficar retido nos biosólidos hidrofóbicos, mas encontra-se na forma negativa desprotonada no pH de operação dos sistemas de tratamento devido aos seu valor de pK_a , podendo sofrer repulsão pela biomassa também carregada negativamente (SUÁREZ *et al.*, 2008). É possível que a remoção parcial do BZF na *wetland* tenha ocorrido em função desses mecanismos antagônicos propiciados pelas características físico-químicas da molécula desse composto.

De uma maneira geral, as faixas de concentração do BZF e do DCF encontradas no efluente da *wetland* construída não-plantada estiveram de acordo com a faixa típica apresentada na literatura para a ocorrência desses fármacos em efluentes de ETE (Tabela 3.3), enquanto que as concentrações encontradas no efluente do sistema de lagoas de polimento estiveram ligeiramente abaixo daquela ocorrência apontada na literatura.

7.2 Eficiência de remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos nos sistemas UASB/wetland e UASB/lagoas de polimento

Para permitir uma avaliação global do desempenho dos sistemas de tratamento UASB seguidos das unidades naturais de pós-tratamento na remoção dos micro contaminantes, bem como verificar a contribuição da etapa anaeróbia no processo, fez-se o cálculo das eficiências de remoção dos compostos conforme apresentado nas Figuras 7.4 e 7.5. Essa análise também permitiu a comparação do desempenho dos sistemas simplificados avaliados nesta pesquisa com os sistemas de Lodo Ativado já apresentado no capítulo de Revisão da Literatura na Figura 3.9.

Para o cálculo das eficiências de remoção dos micro contaminantes nos sistemas estudados, foram eliminados os valores nos quais as entradas e saídas estiveram simultaneamente abaixo do limite de quantificação ou detecção. Nos casos em que apenas um ponto (entrada ou saída) esteve abaixo do limite de quantificação ou detecção, a eficiência de remoção foi calculada considerando a metade dos limites de quantificação e detecção.

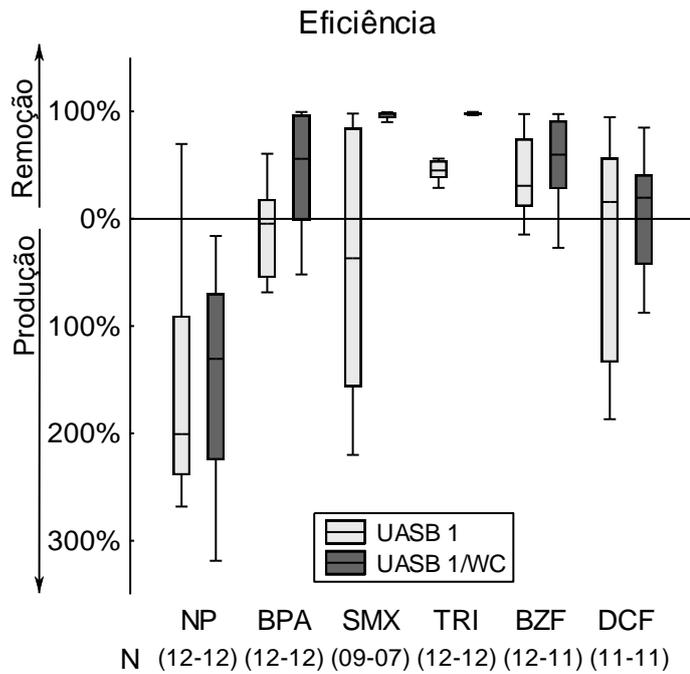


Figura 7.4 – Box-whiskers com a produção ou a remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos no reator UASB 1 e no sistema UASB/wetland construída não plantada (WC)

N = número de dados

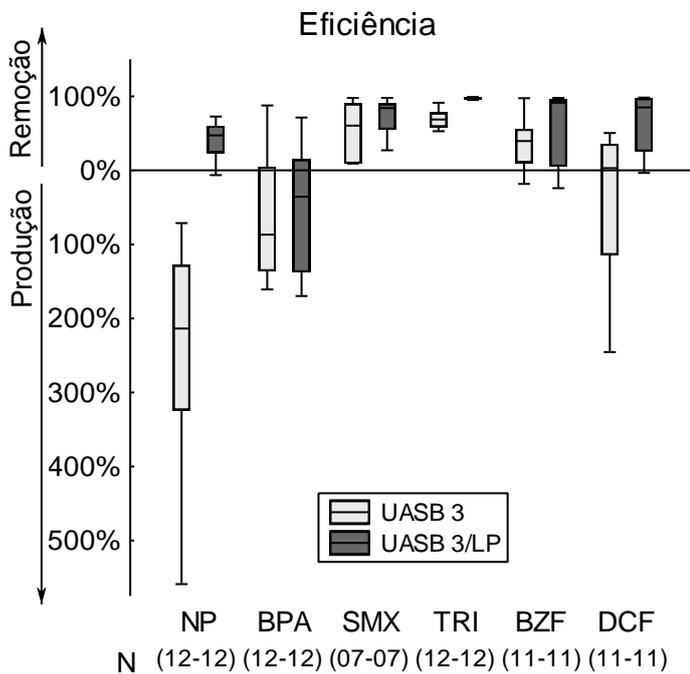


Figura 7.5 – Box-whiskers com a produção ou a remoção dos fármacos e desreguladores endócrinos no reator UASB 3 e no sistema UASB/lagoas de polimento (LP)

N = número de dados

A configuração UASB 1/*wetland* construída não-plantada apresentou produção do NP de aproximadamente 130%, sendo que a unidade de pós-tratamento contribuiu com uma remoção do NP presente no efluente do reator UASB inferior a 20% (Figura 7.4). Essa contribuição não foi comprovada estatisticamente (ver item anterior). Para o BPA, o sistema demonstrou remoção global próxima de 56%, sendo esse desempenho atribuído quase que exclusivamente ao pós-tratamento (Figura 7.4).

Já a configuração UASB 3/lagoas de polimento apresentou eficiência de remoção do NP da ordem de 54% (Figura 7.5). Esse resultado revela uma elevada eficiência de remoção do composto quando comparado ao estudo de Ying *et al.* (2008), no qual foi observado aumento de cerca de 9% na concentração no NP em um sistema composto por dez lagoas em série, sendo duas delas lagoas anaeróbias. Na presente pesquisa, as lagoas de polimento contribuíram com a remoção de aproximadamente 85% do NP presente no efluente do reator UASB, enquanto que Ying *et al.* (2008) reportaram recalcitrância do composto em lagoas de polimento usadas como pós-tratamento de um sistema de Lodos Ativados. Esses resultados podem indicar uma contribuição do reator UASB no sentido de promover a degradação dos NPEO para posterior degradação dos NP formados em uma unidade de tratamento que propicia ambientes aeróbios.

Para o BPA, a configuração UASB 3/lagoas de polimento apresentou uma produção equivalente a 36% (Figura 7.5). Esse resultado foi desfavorável em relação aos resultados de Ying *et al.* (2008) e Froehner *et al.* (2011), que apontaram remoção de 60 e 100 % do composto, respectivamente, em sistemas de lagoas de estabilização compostos por unidades anaeróbias e facultativas (ver Tabela 3.13).

De uma forma geral, os sistemas naturais simplificados estudados neste trabalho não obtiveram eficiências elevadas de remoção de NP e BPA quando comparados ao sistema de Lodos Ativados, que, de acordo com os dados encontrados na literatura, apresentam remoção maior do que 90% de tais compostos (ver Figura 3.9). Entretanto, deve-se avaliar os dados obtidos nesta pesquisa com cautela, já que não foram monitorados os APEO e NPEO, substâncias tensoativas que dão origem ao NP.

Em relação aos antibióticos avaliados nesta pesquisa, as Figuras 7.4 e 7.5 mostram que todos os sistemas simplificados naturais removeram praticamente toda carga dos compostos presentes no esgoto bruto, sendo que no sistema UASB/lagoas de polimento o reator anaeróbio desempenhou papel-chave na remoção dos antibióticos, fato esse que impossibilitou verificar a capacidade de remoção de tais contaminantes nas lagoas.

A contribuição individual da *wetland* construída não-plantada na remoção do SMX e da TRI foi superior a 90%, contrariando os resultados encontrados nas diversas pesquisas apresentadas na Tabela 3.13. Os estudos dessa Tabela foram obtidos para *wetlands* construídas plantadas utilizadas como pós-tratamento de efluente secundário (p.ex.: efluentes de lagoas aeradas, Lodos Ativados, etc.) e apresentaram eficiências de remoção dos antibióticos intermediárias, variando de 15 a 66 % (CONKLE *et al.*, 2008; GALLETTI *et al.*, 2010; VERLICCHI *et al.*, 2010).

Comparados ao sistema de Lodos Ativados (Figura 3.9), os sistemas UASB/*wetland* construída não-plantada e UASB/lagoas de polimento foram várias vezes mais eficientes na remoção dos antibióticos, mesmo quando confrontados com aqueles sistemas com idades do lodo superiores a 10 dias.

A Figura 7.4 mostra ainda que a configuração UASB 1/*wetland* construída não-plantada removeu aproximadamente 70% do regulador lipídico BZF e menos de 20% do anti-inflamatório DCF. A etapa de pós-tratamento contribuiu com a remoção de aproximadamente 38% do BZF presente no efluente do reator UASB 1 e não demonstrou efeito sobre o DCF.

Baixas eficiências de remoção do DCF também foram reportadas nos diversos estudos apresentados na Tabela 3.13, realizados em *wetlands* construídas plantadas utilizadas como pós-tratamento de efluentes secundários (MATAMOROS e BAYONA, 2006; MATAMOROS *et al.*, 2009; GALLETTI *et al.*, 2010). Por outro lado, Matamoros *et al.* (2008) reportaram eficiências de remoção maiores em *wetland* construída plantada tratando efluente de Lodos Ativados (73 a 96%), o que indica a possibilidade da obtenção de eficiências elevadas de tal fármaco. Contudo, o motivo da maior eficiência observada no estudo de Matamoros *et al.* (2008) em relação às demais pesquisas não foi elucidado.

Adicionalmente, o sistema UASB 1/*wetland* construída não-plantada apresentou eficiência de remoção do BZF e do DCF comparável ao sistemas de Lodos Ativados, sendo inclusive compatível com aquelas plantas operadas com maiores idades do lodo no caso do BZF.

Por fim, a Figura 7.5 mostra ainda que a configuração UASB 3/lagoas de polimento demonstrou elevadas eficiências de remoção do BZF e do DCF (>90% em ambos os casos), valores esses até mesmo superiores àqueles reportados na literatura para o sistema de Lodos Ativados (Figura 3.9).

No caso dos estrogênios investigados nesta pesquisa (E2 e EE2) e do antifúngico MCZ, não foi possível fazer uma análise profunda nos sistemas de tratamento devido à baixa quantidade de amostras quantificadas.

7.3 Conclusões

Considerando os resultados apresentados e discutidos neste capítulo, conclui-se que:

- As lagoas de polimento contribuíram com a remoção de aproximadamente 85% do nonilfenol (NP) presente no efluente do reator UASB, enquanto que a *wetland* construída não-plantada demonstrou uma remoção inferior a 20%. Provavelmente a baixa remoção do NP na *wetland* não-plantada ocorreu devido à prevalência de condições anaeróbias nessa unidade de pós-tratamento. Tais resultados refletiram sobre o desempenho global do sistema UASB 1/*wetland* construída não-plantada, que demonstrou produção do NP equivalente a 130%. Já a configuração UASB 3/lagoas de polimento proporcionou uma remoção global do NP da ordem de 54%, o que configurou uma elevada eficiência comparada a outros estudos desenvolvidos em sistemas compostos por lagoas de estabilização. Confrontando os resultados obtidos nesta pesquisa com os dados disponíveis na literatura para o sistema de Lodos Ativados, conclui-se que os sistemas simplificados avaliados neste capítulo (UASB + pós-tratamentos) demonstraram remoção insatisfatória do NP.
- Para o bisfenol A (BPA), o sistema UASB 1/*wetland* construída não-plantada demonstrou remoção global próxima de 56%, sendo esse desempenho atribuído quase que exclusivamente ao pós-tratamento. A configuração UASB 3/lagoas de polimento apresentou uma produção equivalente a 36% do BPA, sendo esse resultado desfavorável em relação a outras pesquisas realizadas em sistemas compostos por lagoas de estabilização. De uma forma geral, os sistemas simplificados estudados neste capítulo (UASB + pós-tratamentos) não foram eficientes na remoção do BPA quando comparados aos dados disponíveis na literatura para o sistema de Lodos Ativados.
- Todos os sistemas simplificados naturais investigados foram efetivos na remoção dos antibióticos presentes no esgoto bruto, sendo que no sistema UASB/lagoas de polimento o reator anaeróbio desempenhou papel-chave no processo. Já no sistema UASB/*wetland* construída não-plantada, a unidade de pós-tratamento foi importante na contribuição para a efetiva remoção dos antibióticos, apresentando uma eficiência de remoção individual maior do que 90%. É provável que a remoção do sulfametoxazol (SMX) e da trimetoprima (TRI) nas unidades naturais de pós-tratamento tenha ocorrido via mecanismos de fotodegradação, notadamente nas lagoas de polimento, o que é coerente

com outros estudos em bancada sobre a fotodegradação desses antibióticos. A remoção efetiva do SMX e da TRI observada na *wetland* não-plantada possivelmente foi influenciada também pela boa capacidade de remoção de matéria orgânica observada nessa unidade de tratamento, aliada à K_{bio} intermediária dos antibióticos. Comparados aos dados disponíveis na literatura para o sistema de Lodos Ativados, as configurações de tratamento simplificadas avaliadas nesta pesquisa foram várias vezes mais eficientes na remoção dos antibióticos.

- Com relação aos demais fármacos avaliados nesta pesquisa, a configuração UASB 1/*wetland* construída não-plantada removeu aproximadamente 70% do regulador lipídico bezafibrato (BZF) e menos de 20% do anti-inflamatório diclofenaco (DCF). A etapa de pós-tratamento contribuiu com a remoção de aproximadamente 38% do BZF presente no efluente do reator UASB 1 e não demonstrou efeito sobre o DCF. Já a configuração UASB 3/lagoas de polimento demonstrou elevadas eficiências de remoção do BZF e do DCF (>90% em ambos os casos), sendo grande parte da remoção atribuída ao pós-tratamento. É provável que o elevado TDH (5,4 dias), aliado à grande área de exposição à luz solar, tenham contribuído decisivamente na remoção desses fármacos no sistema de lagoas de polimento, notadamente para o caso do DCF. É possível que a remoção parcial do BZF na *wetland* tenha ocorrido em função dos mecanismos antagônicos propiciados pelas características físico-químicas da molécula desse composto (tendência simultânea de sorção e repulsão eletrostática). De uma maneira geral, as configurações simplificadas de tratamento avaliadas neste capítulo apresentaram eficiência de remoção do BZF e do DCF comparável aos sistemas de Lodos Ativados, sendo algumas vezes mais efetivos.

8 CONCLUSÃO GERAL

A consolidação dos resultados apresentados nos Capítulos 5, 6 e 7 possibilitou a confecção da Tabela 8.1, que sistematiza, de forma qualitativa, os níveis de eficiência de remoção dos micro contaminantes esperados para os sistemas simplificados de tratamento de esgoto avaliados nesta pesquisa. Apesar de que na pesquisa foram incluídos nove compostos-alvo, três deles foram encontrados no esgoto bruto em concentrações abaixo do limite de quantificação ou detecção do método analítico (17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e miconazol), não permitindo a avaliação da eficiência de remoção nos sistemas estudados. A análise da Tabela 8.1 possibilitou a formulação das seguintes conclusões gerais:

- O sistema UASB/lagoas de polimento foi o que apresentou as melhores eficiências de remoção para o maior número de micro contaminantes. Dos seis micro contaminantes avaliados, quatro foram efetivamente removidos, sendo os DE (NP e BPA) aqueles compostos que não foram efetivamente removidos no sistema UASB/lagoas.
- O sistema UASB/*wetland* construída não-plantada apresentou elevadas eficiências de remoção para dois (SMX e TRI) dos seis micro contaminantes estudados e removeu parcialmente outros três (BPA, BZF e DCF), sendo ineficiente na remoção do NP.
- O sistema UASB/FBP preenchido com meio suporte *Rotopack* mostrou-se pouco efetivo na remoção dos micro contaminantes estudados. Nenhum dos seis micro contaminantes analisados foram efetivamente removidos nesse sistema. Três compostos foram produzidos (NP, BZF e DCF) e, os demais foram parcialmente removidos no sistema UASB/FBP-RP.
- O sistema UASB/FBP preenchido com meio suporte *Rotosponge* apresentou elevadas eficiências de remoção para dois (SMX e BZF) dos seis micro contaminantes estudados, sendo os demais parcialmente removidos e, no caso do DCF, nenhum efeito foi observado.
- Os reatores UASB em geral não foram efetivos na remoção dos micro contaminantes, apresentando eficiências intermediárias para apenas quatro compostos (SMX, TRI, BZF e DCF) dentre os seis avaliados. As eficiências foram variáveis dependendo do TDH empregado. Contudo, a etapa anaeróbia possivelmente foi importante na desconjugação de alguns fármacos, além de promover a degradação dos APEO precursores do NP.

Tabela 8.1 – Avaliação relativa dos sistemas simplificados de tratamento de esgoto investigados nesta pesquisa em relação à remoção dos micro contaminantes detectados no esgoto bruto

Sistema	Variante	Remoção dos micro contaminantes					
		Desreguladores endócrinos		Antibióticos		Antilipêmico	Anti-inflamatório
		Nonilfenol (NP)	Bisfenol A (BPA)	Sulfametoxazol (SMX)	Trimetoprima (TRI)	Bezafibrato (BZF)	Diclofenaco (DCF)
Reatores UASB	TDH = 5,4 h	-	0	-	++	++	+
	TDH = 8,7 h	-	-	-	++	+	-
	TDH = 11,0 h	-	-	+++	+++	++	0
UASB/FBP	<i>Rotopack</i>	-	+++	+++	++	-	-
	<i>Rotosponge</i>	++	++	++++	++	++++	0
UASB/ <i>wetland</i> construída	<i>Wetland</i> não-plantada	-	++	++++	++++	++	+
UASB/lagoas de polimento	-	++	-	++++	++++	++++	++++

++++: > 90% +++: 60 a 90% ++: 30 a 60% +: < 30% 0: sem efeito (-): produção

Nota: os campos destacados em cinza indicam os sistemas que reúnem aspectos mais favoráveis em termos de remoção de micro contaminantes

9 RECOMENDAÇÕES

- Este estudo contribuiu com a caracterização do esgoto sanitário brasileiro típico do período de estiagem quanto à presença de alguns fármacos e desreguladores endócrinos dissolvidos na fase líquida. Recomenda-se futuros trabalhos em que se determine um maior número de compostos, avalie a influência da sazonalidade nas concentrações desses micro contaminantes no esgoto sanitário e quantifique os compostos sorvidos nos sólidos suspensos presentes no esgoto bruto. Além disso, recomenda-se estudos mais longos com um maior número de dados.
- Esta pesquisa focou em compostos-alvo restritos ao método analítico disponível. Sugere-se que sejam determinados os fármacos mais consumidos no País para então se aprimorar o método analítico visando a ampliação dos compostos-alvo.
- A avaliação das concentrações dos micro contaminantes nas matrizes líquidas afluentes e efluentes das unidades de tratamento simplificadas não foi suficiente para se estimar a parcela dos compostos que foram sorvidos nos sólidos ou que foram efetivamente biodegradados. Recomenda-se um estudo de balanço de massa em que se quantifique também os compostos presentes nas matrizes sólidas afluentes e efluentes de cada sistema, incluído o lodo de descarte do reator UASB. Para alguns compostos, os sólidos sorvidos podem ter uma grande influência em termos de eficiências globais, o que torna importante estudos mais aprofundados sobre a influência da matriz sólida na remoção desses compostos.
- O sistema UASB/FBP preenchido com meio suporte *Rotosponge* apresentou elevadas eficiências de remoção quando comparado ao sistema UASB/FBP preenchido com meio suporte *Rotopack*. Com base nesses resultados, recomenda-se a ampliação dos estudos para se determinar os mecanismos de sorção e biodegradação dos micro contaminantes em materiais de enchimento baseados em espuma.
- O sistema UASB/lagoas de polimento é o que apresentou eficiências de remoção elevadas para o maior número de micro contaminantes. Recomenda-se, portanto, que outros estudos sejam realizados visando o aprofundamento científico nos mecanismos envolvidos na remoção dos compostos nesse sistema.
- O sistema UASB/*wetland* foi constituído por uma unidade de pós-tratamento não-plantada. Sugere-se que sejam avaliadas outras variantes do processo como por exemplo

wetlands plantadas e, ainda, que seja efetuado um estudo científico aprofundado nos possíveis mecanismos de remoção nesse tipo de tratamento (p. ex.: sorção, fotodegradação, volatilização, bioacumulação, etc.).

10 REFERÊNCIAS

- AHEL, M.; McEVOY, J.; GIGER, W. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in fresh-water organisms. *Environmental Pollution*, v. 79, p. 243–248, 1993.
- AHEL, M.; GIGER, W.; KOCH, M. Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment 1. Occurrence and transformation in sewagetreatment. *Water Research*, v. 28, p. 1131–1142, 1994.
- ALMEIDA, P. G. S.; CHERNICHARO, C. A. L.; SOUZA, C. L. Development of compact UASB/trickling filter systems for the treatment of domestic wastewater in small communities in Brazil. *Water Science and Technology*, v. 59, n. 7, p. 1431-1439, 2008.
- ALMEIDA, P. G. S.; MARCUS, A. K.; RITTMANN, B. E.; CHERNICHARO, C. A. L.; Performance of plastic- and sponge-based trickling filter treating effluents from an UASB reactor. In: X OFICINA E SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 10., 2011, Ouro Preto, MG. Anais... Ouro Preto: IWA, 2011.
- ANDERSEN, H. R.; HANSEN, M.; KJØLHOLT, J.; STUER-LAURIDSEN, F.; TERNES, T.; HALLING-SØRENSEN, B. Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment. *Chemosphere*, v. 61, p. 139-146, 2005.
- ANDRADA, Juliana Gonçalves barroso de. *Utilização de filtros grosseiros para a remoção de algas presentes em efluentes de lagoas de polimento*. 2005. 117 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v. 50, p.1319-1330, 2003.
- APHA; AWWA;WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th Baltimore, Maryland: United Book Press, Inc, 2005.
- ASH, R. J.; IVERSON, J. L. Antibiotic and disinfectant resistant bacteria in rivers of the United States. In: 4th INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHARMACEUTICALS AND ENDOCRINE DISRUPTING CHEMICALS IN WATER, 4., 2004, Minneapolis, EUA. *Proceedings...* Minneapolis: NGWA, 2004.
- ASSUNÇÃO, Fernando Augusto Lopes de. *Estudo da Remoção de Nitrogênio, com Ênfase na Volatilização de Amônia, em Lagoas de Polimento de Efluentes de Reatores UASB Tratando Esgotos Urbanos de Belo Horizonte/MG*. 2009. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- BALEST, L.; MASCOLO, G.; DI IACONI, C; LOPEZ, A. Removal of endocrine disrupter compounds from municipal wastewater by an innovative biological technology. *Water Science & Technology*, v. 58, n. 4, p. 953-956, 2008.
- BATT, A. L.; KIM, S.; AGA, D. S. Enhanced Biodegradation of Iopromide and Trimethoprim in Nitrifying Activated Sludge. *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 17367-7373, 2006.
- BECHI, N.; LETTA, F.; ROMAGNOLI, R.; FOCARDI, S.; CORSI, I.; BUFFI, C.; PAULESU, L. Estrogen-Like Response to p-Nonylphenol in Human First Trimester Placenta and BeWo Choriocarcinoma Cells. *Toxicological Sciences*, v. 93, n. 1, p. 75-81, 2006.

- BECHI, N.; LETTA, F.; ROMAGNOLI, R.; JANTRA, S.; CENCINI, M.; GALASSI, G.; SERCHI, T.; CORSI, I.; FOCARDI, S.; PAULESU, L. Environmental Levels of paronylphenol are able to affect cytokine secretion in human placenta. *Environmental Health Perspectives*, v. 118, n. 3, p. 427-431, 2010.
- BERNHARD, M.; MÜLLER, J.; THOMAS, P. K. Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimized lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. *Water Research*, v. 40, p. 3419-3428, 2006.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BILA, D. M.; DEZZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, p. 651-666, 2007.
- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process*. 1st ed. Lewis Publishers. 2003.
- BOULANGER, H.; MANSOURI, R.; GAUTIER, J. F.; GLOTZ, D. Are peroxisome proliferator-activated receptors new therapeutic targets in diabetic and non-diabetic nephropathies? *Nephrology Dialysis Transplantation*, v. 21, n. 10, p. 2696-2702, 2006.
- BRAUN, J. M.; YOLTON, K.; DIETRICH, K. N.; HORNUNG, R.; YE, X.; CALAFAT, A. M.; LANPHEAR, B. P. Prenatal bisphenol A exposure and early childhood behavior. *Environmental Health Perspectives*, v. 117, n. 12, p. 1945-1952, 2009.
- BROWN, J. N.; PAXEUS, N.; FORLIN, L. Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into fish blood plasma. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 24, p. 267-274, 2007.
- BROWN, K. D.; KULIS, J.; THOMSON, B.; CHAPMAN, T. H.; MAWHINNEY, D. B. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of the Total Environment*, v. 366, p. 772-783, 2006.
- BURGESS, R. M.; PELLETIER, M. C.; GUNDERSEN, J. L.; PERRON, M. M.; RYBA, S. A. Effects of different forms of organic carbon on the partitioning and bioavailability of nonylphenol. *Environmental Toxicology & Chemistry*, v. 24, n. 7, p. 1609-1617.
- BUSER, H.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D. Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 22, 1998.
- CAJTHAML, T.; KRESINOVA, Z.; SVOBODOVA, K.; SIGLER, K.; REZANKA, T. Microbial transformation of synthetic estrogen 17 alpha-ethynylestradiol. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 12, p. 3325-3335, 2009.
- CALIMAN, F. A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment – a review. *Clean*, v. 37, n. 4-5, p. 277-303, 2009.
- CALLEGARI-JACQUES, S. M. *Bioestatística: Princípios e Aplicações*. Porto Alegre: Artmed, 2003. 255 p.
- CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, v. 38, p. 2918-2926, 2004.

- CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Calculation methods to perform mass balances of micropollutants in sewage treatment plants. Application to pharmaceutical and personal care products (PPCPs). *Environmental Science & Technology*, v. 41, p. 884-890, 2007.
- CARBALLA, M.; FINK, G.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; TERNES, T. Determination of the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Research*, v. 42, p. 287-295, 2008.
- CARGOUET, M.; PERDIZ, D.; MOUATASSIM-SOUALI, A.; TAMISIER-KAROLAK, S.; LEVI, Y. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). *Science of The Total Environment*, v. 324, p. 55-66, 2004.
- CARLSEN, E., GIWERCMAN, A., KEIDING, N., SKAKKEBAEK, N. E. Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. *British Medical Journal*, v. 305, n. 6854, p. 609-613, 1992.
- CHERNICHARO, C. A. L. Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 5, p. 73-92, 2006.
- CHOI, K.; KIM, Y.; PARK, J.; PARK, C. K.; KIM, M.; KIM, H. S.; KIM, P. Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Science of The Total Environment*, v. 405, p. 120-128, 2008.
- CHOUBERT, J. M.; RUEL, S. M.; ESPERANZA, M.; BUDZINSKI, H.; MIÈGE, C.; LAGARRIGUE, C.; COQUERY, M. Limiting the emissions of micro-pollutants: what efficiency can we expect from wastewater treatment plants? *Water Science & Technology*, v. 63, p. 57-65, 2011.
- CIRJA, M.; IVASHECHKIN, P.; SCHÄFFER, A.; CORVINI, P. F. X. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR), review article. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 7, p. 61-78, 2008.
- CLARA, M.; STRENN, B.; AUSSERLEITNER, M.; KREUZINGER, N. Comparison of the behavior of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Science & Technology*, v. 50, n. 5, p. 29-36, 2004.
- CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, v. 39, p. 4797-4807, 2005 a.
- CLARA, M.; KREUZINGER, N.; STRENN, B.; GANS, O.; KROISS, H. The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*, v.39, p. 97-106, 2005 b.
- CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects, *Toxicology Letters*, v. 142, p. 185-194, 2003
- CLEUVERS, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenaco, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 59, p. 309-315, 2004.
- CONKLE, J.; WHITE, J. R.; METCALFE, C. D. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana. *Chemosphere*, v. 73, n. 11, p. 1741-1748, 2008.

COSTA, J. F. da; DE PAOLI, A. D.; VON SPERLING, M. Desempenho de wetlands de fluxo horizontal subsuperficial vegetadas e não vegetadas atuando como pós-tratamento de efluente sanitário de reator UASB. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011, Porto Alegre, RS. *Anais...* Porto Alegre: ABES, 2011.

COSTANZO, S. D.; MURBY, J.; BATES, J. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Marine Pollution Bulletin*, v. 51, p. 218-223, 2005.

DORNELAS, Filipe Lima. *Avaliação do desempenho de wetlands horizontais subsuperficiais como pós-tratamento de efluentes de reatores UASB*. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

EJLERTSSON, J.; NILSSON, M-L.; KYLIN, H.; BERGMAN, A.; KARLSON, L.; ÖQUIST, M.; SVENSSON, Bo H. Anaerobic degradation of nonylphenol mono- and diethoxylates in digester sludge, landfilled municipal solid waste, and landfilled sludge. *Environmental Science & Technology*, v. 33, p. 301–306, 1999.

EU, European Union. (2001). Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the council of the 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending directive 2000/60/EC.

EU, European Union. (2003). Amending for the 26th time the Council directive 76/769/EEC relating to restrictions of the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement). Luxembourg: European Parliament and the Council of the European Union.

FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 27, p. 991–1007, 2008.

FOCAZIO, M. J.; KOLPIN, D. W.; BARNES, K. K.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; THURMAN, M. E. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States--II) untreated drinking water sources. *Science of The Total Environment*, v. 402, n. 2-3, p. 201-216, 2008.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. *Princípios das Operações Unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1982.

FROEHLNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 216, p. 463-471, 2011.

GALASSI, S.; VALESCCHI, S.; TARTARI, G. A. The distribution of PCB's and chlorinated pesticides in two connected Himalayan lakes. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 99, n. 1-4, p. 717-725, 1997.

GALLETTI, A.; AL AUKIDI, M.; VERLICCHI, P.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Pharmaceuticals removal in a H-SSF treating a secondary domestic wastewater – an experimental investigation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL, 12, 2010, Venice. Proceedings of the International Conference on wetland systems for water pollution control. Venice: IWA, 2010.

GHISELLI, Gislaine. *Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos*

- (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoas (PFHP). 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.
- GIGER, W.; BRUNNER, P. H.; SCHAFFNER, C. 4-Nonylphenol in sewage-sludge: accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. *Science*, v. 225, p. 623–625, 1984.
- GÖBEL, A.; THOMSEN, A.; McARDELL, C. S.; JOSS, A.; GIGER, W. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in conventional activated sludge treatment. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 11, p. 3981-3989, 2005.
- GÖBEL, A.; McARDELL, C. S.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; GIGER, W. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, v. 372, p. 361-371, 2007.
- GOMES, R. L.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Fate of Conjugated Natural and Synthetic Steroid Estrogens in Crude Sewage and Activated Sludge Batch Studies. *Environmental Science and Technology*, v. 43, p. 3612-3618, 2009.
- GOODSON, A.; SUMMERFIELD, W.; COOPER, I.; Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods. *Food Additives & Contaminants*, v. 19, p. 796–802, 2002.
- GRAAFF, M. S.; VIENO, N. M.; KUJAWA-ROELEVELD, K.; ZEEMAN, G.; TEMMINK, H.; BUISMAN, C. J. N.; Fate of hormones and pharmaceuticals during combined anaerobic treatment and nitrogen removal by partial nitrification anammox in vacuum collected black water. *Water Research*, v. 45, p. 375-383, 2011.
- GROS, M.; PETROVIC, M.; BARCELLO, D. Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro River Basin (Northeast Spain). *Environmental Toxicology & Chemistry*, v. 26, n.8, p. 1553-1562, 2007.
- GUENTHER, K.; KLEIST, E.; THIELE, B. Estrogen-active nonylphenols from an isomer-specific viewpoint: a systematic numbering system and future trends. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 384, p. 542–546, 2006.
- GUILLETTE, L. J. Jr.; PICKFORD, D. B.; CRAIN, D. A.; ROONEY, A. A.; PERCIVAL, H. F. Reduction in penis size and plasma testosterone concentrations in juvenile alligators living in a contaminated environment. *General and Comparative Endocrinology*, v. 101, n. 1, p. 32-42, 1996.
- GULKOWSKA, A.; LEUNG, H. W.; SO, M. K.; TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; YEUNG, L. W. Y.; RICHARDSON, B. J.; LEI, A. P.; GIESY, J. P.; LAM, P. K. S. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research*, v. 42, p. 395-403, 2008.
- GURR, C. J.; REINHARD, M. Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers. *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 9, p. 2872-2876, 2006.
- HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LUTZHEFT, H. C. H.; JØRGENSEN S. E. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment – A review. *Chemosphere*, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.
- HALLING-SØRENSEN, B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming. *Chemosphere*, v. 40, p. 731-739, 2000.
- HARRIS, C. A.; HENTTU, P.; PARKER, M. G.; SUMPTER, J. P. The estrogenic activity of phthalate esters In vitro. *Environ Health Perspect*, v. 105, p. 802-811, 1997.

- HESS-WILSON, J. K.; KNUDSEN, K. E. Endocrine disrupting compounds and prostate cancer. *Cancer Letters*, v. 241, p. 1-12, 2006.
- HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, v. 20, n. 2, p. 337-341, 1977.
- HIRANO, M.; ISHIBASHI, H.; KIM, J-W.; MATSUMURA, N.; ARIZONO, K. Effects of environmentally relevant concentrations of nonylphenol on growth and 20-hydroxyecdysone levels in mysid crustacean, *Americamysis bahia*. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, v. 149, p. 368-373, 2009.
- HOEGER, B.; KÖLLNER, B.; DIETRICH, D. R.; HITZFELD, B. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology*, v. 75, p. 53-64, 2005.
- HOLTEN LÜTZHØFT, H-C.; HALLING-SØRENSEN, B.; JØRGENSEN, S. E. Algal Toxicity of Antibacterial Agents Applied in Danish Fish Farming. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 36, p. 1-6, 1999.
- HUANG, Q.; YU, Y.; TANG, C.; PENG, X. Determination of commonly used azole antifungals in various waters and sewage sludge using ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 3481-3488, 2010.
- ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PASCARELLA, L.; PARRELLA, A. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Science of The Total Environment*, v. 346, p. 87-98, 2005.
- JANEX-HABIB, M.; HUYARD, A.; ESPERANZA, M.; BRUCHET, A. Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment. *Water Research*, v. 43, p. 1565-1576, 2009.
- JELIC, A.; GROS, M.; GINEBREDA, A.; CESPEDES-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELO, D.; Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, p. 1165-1176, 2011.
- JIANG, J. Q.; YIN, Q.; ZHOU, J. L.; PEARCE, P. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. *Chemosphere*, v. 61, p. 544-550, 2005.
- JOBLING, S.; NOLAN, M.; TYLER, C. R.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J. P. Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. *Environmental Science & Technology*, v. 32, p. 2498-2506, 1998.
- JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Science of The Total Environment*, v. 256, p. 163-173, 2000.
- JONES, O. A.; LESTER, J. N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnol*, v. 23, p. 163-167, 2005.
- JONKERS, N.; KOHLER, H. P.; DAMMSHAUSER, A.; GIGER, W. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. *Environmental Pollution*, v. 157, p. 714-723, 2009.

- JORGENSEN, S. E.; HALLING-SØRENSEN, B. Drugs in the environment. *Chemosphere*, v. 40, n.7, p. 691-699, 2000.
- JOSS, A.; ANDERSEN, H.; TERNES, T.; RICHLER, P. R.; SIEGRIST, H. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 11, p. 3047-3055, 2004.
- JOSS, A.; KELLER, E.; ALDER, A. C.; GÖBEL, A.; MCARDELL, C. S.; TERNES, T.; SIEGRIST, H. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*, v. 39, p. 3139-3152, 2005.
- JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research*, v. 40, p. 1686-1696, 2006.
- JÜRGENS, M. D.; HOLTHAUS, K. I. E.; JOHNSON, A. C.; SMITH, J. J. L.; HETHERIDGE, M.; WILLIAMS, R. J. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Environmental Toxicology & Chemistry*, v. 21, n. 3, p. 480-488, 2002.
- KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Science of the Total Environment*, v. 361, p. 196-207, 2006.
- KASHIWADA, S.; ISHIKAWA, H.; MIYAMOTO, N.; OHNISHI, Y.; MAGARA, Y. Fish test for endocrine-disruption and estimation of water quality of Japanese rivers. *Water Research*, v. 36, p. 2161-2166, 2002.
- KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, v. 43, p. 363-380, 2009.
- KIM, Y-S.; KATASE, T.; SEKINE, S.; INOUE, T.; MAKINO, M.; UCHIYAMA, T.; FUJIMOTO, Y.; YAMASHITA, N. Variation in estrogenic activity among fractions of a commercial nonylphenol by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*, v. 54, p. 1127-1134, 2004.
- KIM, S.; AGA, D. S. Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, v. 10, n. 8, p. 559-573, 2007.
- KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, In S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, v. 41, p. 1013-1021, 2007.
- KOSJEK, T.; HEATH, E.; KRBAVCIC, A. Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment International*, v. 31, n. 5, p. 679-685, 2005.
- KRISHNAN, A. V.; STARHIS, P.; PERMUTH, S. F.; TOKES, L.; FELDMAN, D. Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology*, v. 132, p. 2279-2286, 1993.

- KUCH, H. M.; BALLSCHMITER, K. Determination of endocrine disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the pictogram per liter range. *Environmental Science & Technology*, v. 35, p. 3201-3206, 2001.
- KUJAWA-ROELEVELD, K.; SCHUMAN, E.; GROTENHUIS, T.; KRAGIĆ, D.; MELS, A.; ZEEMAN, G. Biodegradability of human pharmaceutically active compounds (PhAC) in biological systems treating source separated wastewater streams. Proceeding of the IWA international conference Sanitation Challenge, 19-21 de maio de 2008, Wageningen, The Netherlands.
- KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *The Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 2354-2366, 2009.
- KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. *The Annual Review of Environment and Resources*, v. 35, p. 57-75, 2010.
- LAGANA, A.; BACALONI, A.; DE LEVA, I.; FABERI, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Analytica Chimica Acta*, v. 501, p.79-88, 2004.
- LANGFORD, K. H.; LESTER, J. N. Fate and behavior of endocrine disrupters in wastewater treatment processes. In: Brikett JW, Lester JN, ed. Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. Boca Raton, USA: CRC Press Inc, 2002.
- LANGFORD, K. H.; SCRIMSHAW, M. D.; BRIKETT, J. W.; LESTER, J. N. Degradation of nonylphenolic surfactants in activated sludge batch tests. *Water Research*, v. 39, p. 870–876, 2005.
- LEE, H. B.; LIU, D.; Degradation of 17 β -estradiol and its metabolites by sewage bacteria. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 134, n. 1-4, p. 353-368, 2002.
- LI, B.; ZHANG, T. Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process. *Environmental Science and Technology*, v. 44, p. 3468-3473, 2010.
- LINDBERG, R. H.; WENNBERG, P.; JOHANSSON, M. I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B. A. V. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 5, p. 3421–3429, 2005.
- LINDBERG, R. H.; FICK, J.; TYSKLIND, M. Screening of antimycotics in Swedish sewage treatment plants – Waters and sludge. *Water Research*, v. 44, p. 649-657, 2010.
- LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.; PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*, v. 367, p. 544-558, 2006.
- LOPEZ-CERVANTES, J.; PASEIRO-LOSADA, P.; Determination of bisphenol A in, and its migration from, PVC stretch film used for food packaging. *Food Additives & Contaminants*, v. 20, p. 596–606, 2003.
- MAC CONELL, E. F. A.; ALMEIDA, P. G. S.; ZERBINI, A. M.; BRANDT, E. M. F.; ARAÚJO, J. C.; CHERNICHARO, C. A. L. Diversity and dynamics of ammonia-oxidizing bacteria community in a sponge-based trickling filter treating effluent from an UASB reactor. In: X OFICINA E SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA, 10., 2011, Ouro Preto, MG. Anais... Ouro Preto: IWA, 2011.

- MAKI, H.; FUJITA, M.; FUJIWARA, Y. Identification of final biodegradation product of nonylphenol ethoxylate (NPE) by river microbial consortia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 57, p. 881–887, 1996.
- MANZANO, M. A.; PERALES, J. A.; SALES, D.; QUIROGA, J. M. The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water. *Water Research*, v. 33, p. 2593–2600, 1999.
- MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M.; Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 5811-5816, 2006.
- MATAMOROS, V.; GARCÍA, J.; BAYONA, J. M. Organic micropollutant removal in a full scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. *Water Research*, v. 42, p. 653-660, 2008.
- MATAMOROS, V.; ARIAS, C.; BRIX, H.; BAYONA, J. M. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. *Water Research*, v. 43, p. 55-62, 2009.
- Mc ADAM, E. J.; BAGNALL, J. P.; SOARES, A.; KOH, Y. K. K.; CHIU, T. Y.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N.; CARTMELL, E. Fate of Alkylphenolic Compounds during Activated Sludge Treatment: Impact of Loading and Organic Composition, *Environmental Science & Technology*, v. 45, p. 248-254, 2011.
- MES, T. de; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Occurrence and fate of estrone, 17 β - estradiol and 17 α -ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, v. 4, p. 275-311, 2005.
- MIÈGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RIBEIRO, L.; EUSÈBE, M.; COQUERY, M. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – conception of a database and first results. *Water Science & Technology*, v. 57, n. 1, p. 49-56, 2008.
- MIÈGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RIBEIRO, L.; EUSÈBE, M.; COQUERY, M. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*, v. 157, p. 1721-1726, 2009.
- MIRANDA, C. D.; CASTILLO, G. Resistance to antibiotic and heavy metals of motile aeromonads from Chilean freshwater. *Science of the Total Environment*, v. 224, n. 1-3, p. 167-176, 1998.
- MOLDOVAN, Z. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, v. 64, p. 1808-1817, 2006.
- MOREIRA, D. S.; AQUINO, S. F.; AFONSO, R. J. C. F.; SANTOS, E. P. P. C.; PÁDUA, V. L. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. *Environmental Technology*, v. 30, n. 10, p. 1041-1049, 2009.
- MOREIRA, M. A.; AQUINO, S. F.; COUTRIM, M. X.; SILVA, J. C. C.; AFONSO, R. J. C. F. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS). *Environmental Technology*, v. 32, n. (11-12), p. 1409-1417, 2011.
- NAKADA, N.; TANISHIMA, T.; SHINOHARA, H.; KIRI, K.; TAKADA, H.; Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, v. 40, p. 3297-3303, 2006.

NASSIF M. C., CIMAROSTI H. I., ZAMIN L. L., SALBEGO C. G.; Estrógeno versus isquemia cerebral: hormônio feminino como agente neuroprodutor. *Infarma*, v. 17, p. 57-65, 2005.

NEWBOLD, R. R.; JEFFERSON, W. N.; PADILLA-BANKS, E. Prenatal Exposure to Bisphenol A at Environmentally Relevant Doses Adversely Affects the Murine Female Reproductive Tract Later in Life, *Environmental Health Perspectives*, v. 117, n. 6, p. 879-885, 2009.

ODUM, J.; LEFEVRE, P. A.; TITTENSOR, S.; PATON, D.; ROUTLEDGE, E. J.; BERESFORD, N. A.; SUMPTER, J. P.; ASHBY, J. The rodent uterotrophic assay: critical protocol features, studies with nonyl phenols, and comparison with a yeast estrogenicity assay. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 25, p. 176-188, 1997.

OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; BACHMANN, J.; OETKEN, M.; LUTZ, I.; KLOAS, W. TERNES, T. A. Bisphenol A Induces Superfeminization in the Ramshorn Snail *Marisa cornuarietis* (Gastropoda: Prosobranchia) at Environmentally Relevant Concentrations. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, p. 127-133, 2006.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; GOMES, L. L. Consequências da utilização de métodos de substituição de valores censurados nos resultados das análises de dados de monitoramento ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011, Porto Alegre, RS. *Anais...* Porto Alegre: ABES, 2011.

OZAKI, A.; YAMAGUCHI, A.; FUJITA, T.; KURODA, K.; Endo G. Chemical analysis and genotoxicological safety assessment of paper and paperboard used for food packaging. *Food and Chemical Toxicology*, v. 42, p. 1323-1337, 2004.

PALMER, B. D.; PALMER, S. K. Vitellogenin induction by xenobiotic estrogens in the reared turtle and African clawed frog. *Environmental Health Perspectives*, v. 103, p. 19-25, 1995.

PAULA, Fernando Silva de. *Influência de Aspectos Hidráulicos na Otimização de Parâmetros de Projeto de Reatores UASB Tratando Esgotos Domésticos*. 2007. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

PEDROUZO, M.; BORRULL, F.; POCURULL, E.; MARCÉ, R. M. Presence of pharmaceuticals and hormones in waters from sewage treatment plants. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 217, n. 1-4, p. 267-281, 2011.

PENG, X.; YU, Y.; TANG, C.; TAN, J.; XUANG, Q.; WANG, Z. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban river water of the Pearl River Delta, South China. *Science of The Total Environment*, v. 397, p. 158-166, 2008.

PESSOA, G. P.; SOUZA, N. C.; ALVES, J. A. C.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. Análise de remoção de interferentes endócrinos em estações de tratamento de esgotos sanitários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011, Porto Alegre, RS. *Anais...* Porto Alegre: ABES, 2011.

PICKFORD, D. B.; HETHERIDGE, M. J.; CAUNTER, J. E.; HALL, A. T.; HUTCHINSON, T. H. Assessing chronic toxicity of bisphenol A to larvae of the African clawed frog (*Xenopus laevis*) in a flow-through exposure system, *Chemosphere*, v. 53, p. 223-235, 2003.

PIGNATELLO, J. J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rate for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy*, v. 69, p. 1-73, 2000.

- PLÓSZ, B. G.; LEKNES, H.; LILTVED, H.; THOMAS, K. V. Diurnal variations in the occurrence and the fate of hormones and antibiotics in activated sludge wastewater treatment in Oslo, Norway. *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 8, p.1915-1924, 2010.
- POMATI, F.; ORLANDI, C.; CLERICI, M.; LUCIANI, F.; ZUCCATO, E. Effects and interactions in environmentally relevant mixture of pharmaceuticals. *Toxicological Sciences*, v. 102, p. 129-137, 2008.
- POTHITOU, P.; VOUTSA, D.; Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere*, v. 73, p. 1716–1723, 2008.
- PURDOM, C. E.; HARDIMAN, P. A.; BYE, V. J.; ENO, N. C.; TYLER, C. R.; SUMPTER, J. P. Estrogenic effects of effluent from sewage treatment works. *Chemistry in Ecology*, v. 8, p. 275-285, 1994.
- QUEIROZ, Fernanda Barbosa de. *Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas*. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2011.
- QUINN, B.; GAGNÉ, F.; BLAISE, C. Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, *Hydra attenuate*. *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 1072-1079, 2009.
- RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, p. 1365-1377, 2007.
- RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, v. 43, p.831-841, 2009.
- RAIMUNDO, Cassiana Carolina Montagner. *Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.
- RALDÚA, D.; ANDRÉ, M.; BABIN, P. J. Clofibrate and gemfibrozil induce an embryonic malabsorption syndrome in zebrafish. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 228, p. 301–314, 2008.
- REYES, C.; MATAMOROS, V.; CRUJEIRAS, B.; RUIZ, I.; SOTO, M.; BAYONA, J. M. Evaluation of an aerobic digester (UASB) followed by a hybrid constructed wetland for the removal of PPCPs in urban wastewater: A pilot study. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL, 12, 2010, Venice. Proceedings of the International Conference on wetland systems for water pollution control. Venice: IWA, 2010.
- RIBEIRO, A. R.; CARVALHO, M. F.; AFONSO, C. M. M; TIRITAN, M. E.; CASTRO, P. M. L. Microbial degradation of 17-estradiol and 17-ethynylestradiol followed by a validated HPLC-DAD method. *Journal of Environmental Science and Health – Part B – Pesticides, food contaminants and agricultural wastes*, v. 5, n. 4, p. 265-273, 2010.
- ROBERTS, P. H.; BERSUDER, P. Analysis of OSPAR priority pharmaceuticals using high-performance liquid chromatography-electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 17, p. 143-150, 2006.

- ROBERTS, P. H.; THOMAS, K. V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of The Total Environment*, v. 356, n. 1-3, p. 143-153, 2006.
- ROGERS, H. R. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of The Total Environment*, v. 185, p. 3-26, 1996.
- ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. Structural features of alkylphenolic chemicals associated with estrogenic activity. *The Journal of Biological Chemistry*, v. 272, p. 3280-3288, 1997.
- SAIANO, H.; JAMAGATA, H.; NAKAJIMA, H.; SHIGEMURA, H.; SUZUKI, Y. Removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater by SRT control. *Journal of Japan Society on Water Environment*, v. 27, p. 61-68, 2004.
- SANDE-BRUINSMA, N. van; GRUNDMANN, H.; VERLOO, D.; TIEMERSMA, E.; MONEN, J.; GOOSSENS, H.; FERRECH, M. Antimicrobial Drug Use and Resistance in Europe. *Emerging Infectious Diseases*, v. 14, n. 11, p. 1722-1730, 2008.
- SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 45-95, 2010.
- SCHWAIGER, J.; FERLING, H.; MALLOW, U.; WINTERMAYR, H.; NEGELE, R. D. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenaco. Part I: Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, v. 68, p. 141-150, 2004.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. Environmental Organic Chemistry. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore: John Wiley & Sons, 1993. 681 p.
- SERVOS, M. R.; BENNIE, D. T.; BURNISON, B. K.; JURKOVIC, A.; McINNIS, R.; NEHELI, T.; SCHNELL, A.; SETO, P.; SMYTH, S. A.; TERNES, T. A. Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of The Total Environment*, v. 336, n. 1-3, p. 155-170, 2005.
- SHAO, B.; HU, J.; YANG, M.; AN, W.; TAO, S. Nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in river water, drinking water, and fish Tissues in the area of Chongqing China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 48, p. 467-473, 2005.
- SIPMA, J.; OSUNA, B.; COLLADO, N.; MONCLÚS, H.; FERRERO, G.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I. Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, v. 250, n. 2, p. 653-659, 2009.
- SOARES, A.; GUIEYSSE, B.; JEFFERSON, E.; CARTMELL, E.; LESTER, J. N. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, v. 34, p. 1033-1049, 2008.
- SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F.; Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 206, p. 57-67, 2010.
- SPENGLER, P.; KÖRNER, W.; METZGER, J. Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 1. Chemical analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 20, n. 10, p. 2133-2141, 2001.

- STACKELBERG, P. E.; GIBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of The Total Environment*, v. 377, n. 2-3, p. 255-272, 2007.
- STAELS, B.; DALLONGEVILLE, J.; AUWERX, J.; SCHOONJANS, K.; LEITERSDORF, E.; FRUCHART, J-C. Mechanism of action of fibrates on lipid and lipoprotein metabolism. *Circulation Journal of The American Heart Association*, v. 98, p. 2088–2093, 1998.
- STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; BRANSON, D. R.; O'BLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. A Review of the Environmental Fate, Effects and Exposures of Bisphenol A. *Chemosphere*, v. 36, p. 2149-2173, 1998.
- STAPLES, C. A.; MIHAICH, E.; CARBONE, J.; WOODBURN, K.; KLECKA, G. A weight of evidence analysis of the chronic ecotoxicity of nonylphenol ethoxylates, nonylphenol ether carboxylates, and nonylphenol. *Human and Ecological Risk Assessment*, v. 10, p. 999–1017, 2004.
- STENSTROM, M. K.; CARDINAL, L.; LIBRA, J. Treatment of hazardous substances in wastewater treatment plants. *Environmental Progress*, v. 8, n. 2, p. 107-112, 1989.
- STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 255, p. 135-141, 1999.
- SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, v. 7, p. 125–138, 2008.
- SUMPTER, J. P.; JOBLING, S. Vitellogenesis as a biomarker of estrogenic contamination of the aquatic environment. *Environmental Health Perspectives*, v. 103, p. 173-178, 1995.
- SUMPTER, J. P. Xenoendocrine disruptors - environmental impacts. *Toxicology Letters*, v. 102, p. 337-342, 1998.
- SUN, Y.; WADA, M.; AL-DIRBASHI, O.; KURODA, N.; NAKAZAWA, H.; NAKASHIMA, K. High-performance liquid chromatography with peroxyoxalate chemiluminescence detection of bisphenol A migrated from polycarbonate baby bottles using 4-(4,5-diphenyl-1H-imidazol-2-yl)benzoyl chlorine as a label. *Journal of Chromatography B*, v. 749, p. 49–56, 2000.
- SVENSON, A.; ALLARD, A.; EK, M. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. *Water Research*, v. 37, n. 18, p. 4433-4443, 2003.
- TABIRA, Y.; NAKAI, M.; ASAI, D.; YAKABE, Y.; TAHARA, Y.; SHINMYOZU, T.; NOGUCHI, M.; TAKATSUKI, M. SHIMOHIGASHI, Y. Structural requirements of para-alkylphenols to bind to estrogen receptor. *European Journal of Biochemistry*, v. 262, p. 240–245, 1999.
- TAMBOSI, José Luiz. *Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008.
- TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Recent Research data on removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Química Nova*, v. 33, p. 411-420, 2010.

- TAN, B. L. L.; HAWKER, D. W.; MÜLLER, J. F.; LEUSCH, F. D. L.; TREMBLAY, L. A.; CHAPMAN, H. F. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. *Environment International*, v. 33, p. 654-669, 2007.
- TER LAAK, T. L.; DURJAVA, M.; STRUIJS, J.; HERMENS, J. L. Solid phase dosing and sampling technique to determine partition coefficients of hydrophobic chemicals in complex matrixes. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 10, p. 3736-3742, 2005.
- TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.
- TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – 1: Investigations in German, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, p. 80-90, 1999.
- TERNES, T. A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T.; SIEGRIST, H. JOSS, A. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge, *Water Research*, v. 38, p. 4075-4084, 2004.
- THAYER, K. A.; RUHLEN, R. L.; HOWDESHELL, J. L.; BUCHANAN, D. L.; COOKE, P. S.; PREZIOSI, D.; WELSHONS, W. V.; HASEMAN, J.; VOM SAAL, F. S. Altered prostate growth and daily sperm production in male mice exposed prenatally to subclinical doses of 17 α -ethinyl oestradiol. *Human Reproduction*, v. 16, n. 5, p. 988-996, 2001.
- THOMAS, D. B. Do hormones cause breast cancer? *Cancer*; v. 53, p. 595-604, 1984.
- TIMMS, B. G.; HOWDESHELL, K. L.; BARTON, L.; BRADLEY, S.; RICHTER, C. A.; VOM SAAL, F. S. Estrogenic chemicals in plastic and oral contraceptives disrupt development of the fetal mouse prostate and urethra. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 102, n. 19, p. 7014-7019, 2005.
- TOXNET. United States National Library of Medicine – Toxnet Toxicology Data Network. Hazardous Substances Data Bank. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 30 set. 2011.
- TRIEBSKORN, R.; CASPER, H.; HEYD, A.; EIKEMPER, R.; KÖHLER, H-R.; SCHWAIGER, J. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, v. 68, p.151-166, 2004.
- USEPA. *Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis*. U.S. Environmental Protection Agency, Report EPA/630/R-96/012, Washington D. C., EUA, 1997.
- USEPA. *Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D. C., EUA, 2007.
- USEPA. *Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works*, U. S. Environmental Protection Agency, Washington D. C., EUA, 2009.
- VANDENBERG, L. N.; HAUSER, R.; MARCUS, M.; OLEA, N.; WELSHONS, W. V.; Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, v. 24, p. 139–177, 2007.

- VANDERFORD, B. J.; PEARSON, R. A.; REXING, D. J.; SNYDER, S. A. Analysis of endocrine disruptors, pharmaceuticals and personal care products in water using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 75, p. 6265-6274, 2003.
- VANE, J. R.; BOTTING, R. M. Mechanism of action of anti-inflammatory drugs. *International Journal of Tissue Reactions*, v. 20, p. 3–15, 1998.
- VAZQUEZ-DUHALT, R.; MARQUEZ-ROCHA, F.; PONCE, E.; LICEA, A. F.; VIANA, M. T. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. Scientific review. *Applied Ecology and Environmental Research*, v. 4, p. 1-25, 2005.
- VERLICCHI, P.; GALLETI, A.; AL AUKIDI, M.; PASTI, L.; MARCHETTI, N. Evaluation of sulphametoxazole, ciprofloxacin and trimethoprim removal in a H-SSF system: An experimental investigation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL, 12, 2010, Venice. Proceedings of the International Conference on wetland systems for water pollution control. Venice: IWA, 2010.
- VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Seasonal Variation in the Occurrence of Pharmaceuticals in Effluents from a Sewage Treatment Plant and in the Recipient Water. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 8220-8226, 2005.
- VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S.; JEGATHEESAN, V. (Eds.). *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*. Londres: IWA Publishing, 2010. 483 p.
- VON SPERLING, M. *Princípio do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos ativados*. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2002. 428 p.
- WATTS, C. D.; CRATHORNE, B.; FIELDING, M.; STEEL, C. P. Identification of non-volatile organics in water using field desorption mass spectrometry and high performance liquid chromatography. In: 3rd EUROPEAN SYMPOSIUM ON ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN WATER, 3., 1983, Oslo, Noruega. *Proceedings...* Dordrecht: D.D. Reidel Publishing Co, 1983.
- WHO. International Programme on Chemical Safety. *Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*. World Health Organization, Report WHO/PCS/EDC/02.2, Geneva, Suíça, 2002. 180 p.
- WIRTZ, V. J.; DRESER, A; GONZALES, R. Trends in antibiotic utilization in eight Latin American countries, 1997–2007. *Revista Panamericana de Salud Pública*, v. 27, n. 3, p. 2219-225, 2010.
- WONG, K. O.; LEO, L. W.; SEAH, H. L. Dietary exposure assessment of infants to bisphenol A from the use of polycarbonate baby milk bottles. *Food Additives & Contaminants*, v. 22, p. 280-288, 2005.
- YANG, S.; CARLSON, K. Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes. *Water Research*, v. 37, p. 4645-4656, 2003.
- YING, G.; KOOKANA, R. S.; KUMAR, R. Fate of estrogens and xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 27, n. 1, p. 87–94, 2008.
- ZHANG, Y.; GEIBEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenaco: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, v. 73, p. 1151-1161, 2008.

ZHANG, Z.; FENG, Y.; GAO, P.; WANG, C.; REN, N. Occurrence and removal efficiencies of eight EDCs and estrogenicity in a STP, *Journal of Environmental Monitoring*, v. 13, n. 5, p. 1366 – 1373, 2011.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R.; REITANO, G.; BAGNATI, R.; CHIABRANDO, C.; POMATI, F.; ROSSETTI, C.; CALAMARI, D. Pharmaceuticals in the environment in Italy: Causes, occurrence, effects and control. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 13, n. 1, p. 15-21, 2006.

11 APÊNDICE

Tabela 11.1 – Concentrações médias, medianas, mínimas e máximas dos compostos investigados nos efluentes dos reatores UASB (ng·L⁻¹). N = 12 amostras para cada ponto de coleta

Pontos de coleta	Estatísticas descritivas	Compostos							
		E2	EE2	BPA	SMX	TRI	BZF	DCF	MCZ
Efluente do UASB 1 TDH = 5,4 h	Média ± DP	< LD	< LD	224,3 ± 154,4	27,2 ± 45,7	37,9 ± 23,8	70,2 ± 66,2	127,0 ± 145,5	30,4 ± 79,0
	Mediana	< LD	< LD	166,5	6,8	38,4	54,3	91,1	< LQ
	Mín./Máx.	< LD / < LD	< LD / < LD	71,5 / 520,6	< LD / 160,9	4,3 / 87,6	< LD / 207,8	< LD / 486,4	< LD / 280,1
Efluente do UASB 2 TDH = 8,7 h	Média ± DP	< LD	< LD	242,2 ± 190,7	41,9 ± 46,4	30,8 ± 18,0	75,7 ± 78,5	138,2 ± 145,5	< LQ
	Mediana	< LD	< LD	175,5	29,2	32,4	44,1	97,6	< LQ
	Mín./Máx.	< LD / < LD	< LD / < LD	< LQ / 612,4	< LD / 123,3	< LQ / 60,4	< LD / 221,8	< LD / 469,2	< LD / 17,6
Efluente do UASB 3 TDH = 11,0 h	Média ± DP	< LD	< LD	349,9 ± 245,1	16,5 ± 20,3	19,7 ± 12,9	68,5 ± 79,7	117,9 ± 95,2	< LQ
	Mediana	< LD	< LD	292,1	< LD	14,2	43,5	130,2	< LQ
	Mín./Máx.	< LD / < LD	< LD / < LD	20,1 / 751,4	< LD / 49,4	5,4 / 46,2	< LD / 278,4	< LD / 139,6	< LQ / 14,7

TDH – tempo de detenção hidráulica; DP – desvio padrão; LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação; E2 – estradiol; EE2 – etinilestradiol; BPA – bisfenol A; SMX – sulfametoxazol; TRI – trimetoprima; BZF – bezafibrato; DCF – diclofenaco; MCZ – miconazol

Tabela 11.2 – Concentrações médias, medianas, mínimas e máximas dos compostos investigados nos efluentes dos FBP ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). N = 12 amostras para cada ponto de coleta

Pontos de coleta	Estatísticas descritivas	Compostos							
		E2	EE2	BPA	SMX	TRI	BZF	DCF	MCZ
Efluente do FBP <i>rotopack</i> Material de enchimento - placas de polietileno	Média \pm DP	< LD	< LD	62,4 \pm 56,9	27,3 \pm 43,7	39,2 \pm 20,3	99,7 \pm 67,6	241,6 \pm 242,8	< LQ
	Mediana	< LD	< LD	41,0	< LD	41,8	87,6	162,1	< LQ
	Mín./Máx.	< LD / < LD	< LD / < LD	< LQ / 189,9	< LD / 124,0	5,8 / 75,0	< LD / 256,2	< LD / 754,5	< LD / 15,4
Efluente do FBP <i>rotosponge</i> Material de enchimento - esponjas de poliuretano	Média \pm DP	< LD	< LD	92,7 \pm 92,1	10,3 \pm 21,2	34,7 \pm 14,8	22,4 \pm 30,9	98,2 \pm 99,4	< LQ
	Mediana	< LD	< LD	62,7	< LD	35,2	< LD	75,3	< LQ
	Mín./Máx.	< LD / < LD	< LD / < LD	24,3 / 366,4	< LD / 56,8	9,6 / 57,7	< LD / 73,2	< LD / 334,2	< LD / < LQ

FBP – filtro biológico percolador; DP – desvio padrão; LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação; E2 – estradiol; EE2 – etinilestradiol; BPA – bisfenol A; SMX – sulfametoxazol; TRI – trimetoprima; BZF – bezafibrato; DCF – diclofenaco; MCZ – miconazol

Tabela 11.3 – Concentrações médias, medianas, mínimas e máximas dos compostos investigados nos efluentes da *wetland* construída não plantada e das lagoas de polimento ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). N = 12 amostras para cada ponto de coleta

Pontos de coleta	Estatísticas descritivas	Compostos							
		E2	EE2	BPA	SMX	TRI	BZF	DCF	MCZ
Efluente da <i>wetland</i> construída não plantada	Média ± DP	< LD	< LD	112,1 ± 126,5	< LD	4,8 ± 10,7	51,4 ± 56,2	130,0 ± 135,3	< LD
	Mediana	< LD	< LD	77,6	< LD	< LD	25,8	112,6	< LD
	Mín./Máx.	< LD / < LD	< LD / < LD	< LD / 399,3	< LD / < LD	< LD / 37,8	< LD / 146,0	< LD / 450,6	< LD / < LQ
Efluente das lagoas de polimento	Média ± DP	< LD	< LD	240,6 ± 138,5	7,9 ± 9,3	< LQ	55,9 ± 92,0	36,9 ± 54,0	< LD
	Mediana	< LD	< LD	271,3	< LD	< LQ	< LD	< LD	< LD
	Mín./Máx.	< LD / < LD	< LD / < LD	39,7 / 445,2	< LD / 24,2	< LD / 15,9	< LD / 309,2	< LD / 179,0	< LD / < LQ

DP – desvio padrão; LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação; E2 – estradiol; EE2 – etinilestradiol; BPA – bisfenol A; SMX – sulfametoxazol; TRI – trimetoprima; BZF – bezafibrato; DCF – diclofenaco; MCZ – miconazol