

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAEL DUARTE KRAMER

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL DE UMA ETE CONSIDERANDO A
PRESENÇA DOS CONTAMINANTES EMERGENTES**

CURITIBA

2016

RAFAEL DUARTE KRAMER

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL DE UMA ETE CONSIDERANDO A
PRESENÇA DOS CONTAMINANTES EMERGENTES**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Júlio César Rodrigues de Azevedo, Dr.

CURITIBA

2016

K89a

Kramer, Rafael Duarte

Avaliação do desempenho ambiental de uma ETE considerando a presença dos contaminantes emergentes / Rafael Duarte e Kramer. – Curitiba, 2016.
201f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2016.

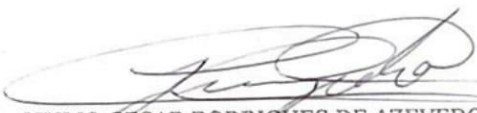
Orientador: Júlio César Rodrigues de Azevedo

1. Saneamento. 2. Poluição. 3. Estação de Tratamento de Efluentes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Azevedo, Júlio César Rodrigues de. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Tese de Doutorado de **RAFAEL DUARTE KRAMER**, intitulada: "**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO AMBIENTAL DE UMA ETE CONSIDERANDO A PRESENÇA DOS CONTAMINANTES EMERGENTES**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

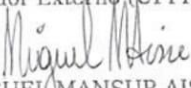
Curitiba, 06 de Setembro de 2016.



Prof JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



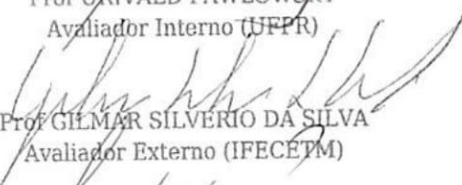
Prof MARCELO REAL PRADO
Avaliador Externo (UFPR)



Prof MIGUEL MANSUR AISSE
Avaliador Interno (UFPR)



Prof URIVALD PAWLOWSKY
Avaliador Interno (UFPR)



Prof GILMAR SILVERIO DA SILVA
Avaliador Externo (IFECETM)



Prof BERNANDO HERMES PASSIG
Avaliador Externo (UTFPR)

À minha família,
pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Mais um ciclo que se encerra e muitas pessoas fizeram parte dessa caminhada. Em alguns momentos eu posso não ter transparecido a minha gratidão, mas eu espero que não seja tarde demais para agradecer a todos que me ajudaram a chegar aqui.

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pelo conforto e serenidade nos momentos difíceis e por sempre estar ao meu lado.

Aos meus pais, Cláudio e Joseane, por sempre ter me incentivado a estudar cada vez mais, por confiar em mim e nas escolhas que fiz durante todos esses anos. Ao meu irmão. Gustavo, que sempre esteve prontamente a me ajudar, desde a desenhar estações de tratamento no CAD até me buscar na universidade altas horas da noite.

A minha namorada e companheira, Giovanna, por estar ao meu lado durante toda essa caminhada, sempre com palavras sábias e acolhedoras. Por me ensinar tudo o que eu sei sobre avaliação do ciclo de vida. Sem você tudo teria sido muito mais difícil.

Ao meu orientador, Júlio César Rodrigues de Azevedo, pela oportunidade. Toda a minha caminhada, desde a minha graduação, se deve a você. Se hoje estou terminando meu doutorado a culpa foi sua quando me aceitou a muito tempo atrás para fazer iniciação científica. Todos os passos acadêmicos que segui foram ao seu lado, tendo o seu apoiando em tudo que fiz. Nesses quase dez anos de convivência pude aprender muito, não só conhecimentos científicos, mas também pessoais. Muito obrigado por tudo.

Aos meus colegas do LEAQUA, Alessandra, Rodrigo, Luana, Mizu, Taís, Fran, Lucas, Alexandre, Luma, Carla, Fabiano, Jhonatas, Gabriela, Steffany, Eliel e Mauricius. Em quatro anos muitas coisas aconteceram, alguns já saíram do laboratório e outros acabaram de chegar, mas todos foram importantes em algum momento. Não só por ajudar nas coletas, mas também pelas dicas, ideias, conversas, risadas e tudo mais. Valeu galera!

Ao professor Marcelo Real Prado, que me ajudou durante todo o percurso do doutorado, desde a carta de recomendação até a participação na banca. Você

esteve presente em todos os momentos e me ajudou a olhar o meu trabalho com outra perspectiva.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelo espaço cedido, pelo apoio técnico e científico dos seus técnicos e docentes.

À Universidade Federal do Paraná, em especial ao PPGERHA, pela oportunidade de realizar esse trabalho e pelo apoio científico dos docentes.

À Capes e a Fundação Araucária pela bolsa concedida durante parte do período de realização do estudo.

“Já não há meio ambiente....
Mas preservemos o terço de ambiente que nos resta.”

Veríssimo Andrade

RESUMO

A contaminação dos recursos hídricos por micropoluentes emergentes tem sido um problema apontado por pesquisas recentes. Um dos principais contribuintes para essa poluição são as Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), que agem como fontes pontuais de contaminação. Além disso, o impacto ambiental que as ETEs causam devido ao lançamento dos seus efluentes e resíduos gerados no processo de tratamento são significativos. Em vista desses problemas, o presente estudo visou monitorar uma ETE para comprovar que os micropoluentes emergentes são relevantes na avaliação do potencial impacto ambiental de uma ETE. Para tal, foi monitorada a ETE Emboguaçu, situada na cidade litorânea de Paranaguá, no estado do Paraná. Durante o período amostral, a ETE Emboguaçu se mostrou com problemas operacionais que influenciaram o tratamento. A salinidade, uma característica do afluente da ETE Emboguaçu, não foi significativa no desempenho da ETE. Entre os nutrientes, o N-Amoniacal teve remoção próxima de 80% em quatro de seis amostragens e o Ortofosfato teve mais de 50% de remoção em duas amostragens. Através das análises de fluorescência foi possível observar que o tratamento teve maior facilidade na remoção do material orgânico lábil, persistindo o material recalcitrante. Com relação aos contaminantes emergentes, em um total de 43 compostos analisados, a cafeína teve a maior concentração mediana no afluente ($119,75 \mu\text{g L}^{-1}$), seguido do colesterol ($14,21 \mu\text{g L}^{-1}$). No efluente se destacaram o etinilestradiol, com concentração mediana de $5,35 \mu\text{g L}^{-1}$, e o gemfibrozila, com $1,01 \mu\text{g L}^{-1}$ de concentração mediana. Os esteróis e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) apresentaram tendência de adsorção junto aos sólidos, neste caso no lodo, tendo o colesterol concentração mediana de $103492 \mu\text{g g}^{-1}$ e o benzo(a)pireno de $9272 \mu\text{g g}^{-1}$ de lodo seco. Com os resultados das concentrações dos micropoluentes, foi realizado o balanço de massa. Como já eram esperados, os HPAs e os esteróis tiveram maior afinidade com o lodo, sendo este um dos principais meios de eliminação destes compostos da ETE. Os fármacos se mostraram com maior propensão a biodegradação, já os produtos de higiene pessoal (PHP) foram mais recalcitrantes, principalmente o triclosan. Após a avaliação dos contaminantes emergentes foi desenvolvido o estudo de desempenho ambiental da ETE, por meio da técnica de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV). Essa técnica possibilitou mensurar o potencial de impacto da ETE Emboguaçu em diferentes categorias de impacto. O N-Amoniacal e o Ortofosfato se destacaram, sendo os principais contribuintes do potencial de impacto da Eutrofização. Os hormônios sexuais femininos (HSFs) 17β -estradiol e etinilestradiol foram os principais contribuintes da Ecotoxicidade, sendo na sexta amostragem mais de 70% do potencial de impacto. Os metais pesados foram relevantes na avaliação da Toxicidade Humana, tendo o Cr hexavalente e o Zn como os principais. Ao fim foi possível ver a influência negativa dos contaminantes emergentes no potencial de impacto da ETE Emboguaçu, além de mostrar a relevância dos estudos que englobam a presença desse tipo de poluente.

Palavras-chave: Saneamento. Coeficiente de partição sólido-líquido. Balanço de massa. Avaliação do Ciclo de Vida.

ABSTRACT

Contamination of water resources by emerging micropollutants has been a problem pointed out for recent researches. One of the most contributor for this pollution are the Wastewater Treatment Plants (WWTPs), which are point sources of contamination. Moreover, the environmental impacts that the WWTPs cause discharging its effluents and waste generated in the treatment process are significant. Considering these problems, this study aimed to monitor a WWTP to confirm that emerging micropollutant are relevant in assessing the potential environmental impact of a WWTP. Thus, Emboguaçu WWTP, located in Paranaguá city, in Parana state, was selected for the study. During the sample period, the Emboguaçu WWTP showed some operational problems that affected the treatment. Salinity, an influent characteristic of WWTP Emboguaçu, was not significant in the performance of the WWTP. Among the nutrient, the removal of N-Ammonia was close to 80% in four of the six samplings and Orthophosphate had more than 50% removal in two samplings. By fluorescence analysis, it was observed that the treatment can easily remove the labile organic material, but not the recalcitrant one. Regarding the emerging contaminants, from a total of 43 compounds analyzed, caffeine had the highest median concentration in the influent ($119,75 \mu\text{g L}^{-1}$), followed by cholesterol ($14,21 \mu\text{g L}^{-1}$). In the effluent, the highest median concentrations were ethinylestradiol ($5,35 \mu\text{g L}^{-1}$), and gemfibrozil ($1,01 \mu\text{g L}^{-1}$). The sterols and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) showed adsorption tendency in the solid phase, in that case in the sludge. For instance cholesterol was $103,492 \mu\text{g g}^{-1}$ and benzo(a)pyrene was $9272 \mu\text{g g}^{-1}$ dry sludge. With those results, it was possible to realize the contaminants mass balance. As expected, the PAHs and sterols have more affinity with the sludge, which is one of the principal means of removing these compounds of the WWTP. Pharmaceuticals seems to be more biodegradable, as the personal care products (PHP) were more recalcitrant, especially triclosan. After the evaluation of emerging contaminants, it was developed the environmental performance study in the WWTP, through the Life Cycle Assessment (LCA). This technique allowed measuring the potential impact of Emboguaçu WWTP in different impact categories. N-Ammonia and Orthophosphate were the main contributors to the Eutrophication potential impact. Female sex hormones (FSHs) 17β -estradiol and ethinylestradiol were the main purpose for the Ecotoxicity, and in the sixth sampling they were more than 70% of the potential impact. Metals were relevant in assessing the Human Toxicity, especially Cr hexavalent and Zn. At the end, it was possible to observe the negative influence of emerging contaminants in the WWTP impact potential, and show the relevance of the studies that include the presence of emerging contaminants.

Key words: Sanitation. Partition coefficient solid-liquid. Mass balance. Life Cycle Assessment

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 - Diagrama de interação entre as áreas de estudos abordadas nesta tese.	23
-------------------------------------------------------------------------------------------	----

CAPÍTULO 2

Figura 2 - Percentual de domicílios com alguns serviços básicos, no total de domicílios particulares permanentes no Brasil. ⁽¹⁾ neste ano não houve pesquisa....	28
Figura 3 - Percentual de domicílios atendidos, ou não, com algum tipo de esgotamento sanitário em Paranaguá.....	31
Figura 4 - Fluxograma de tratamento de efluentes por reator Lodos Ativados nas duas principais configurações, Convencional e Aeração Prolongada.	35
Figura 5 - Desenho esquemático do aerotor, sistema utilizado pela ETE Emboguaçu para aeração no reator biológico.....	38
Figura 6 - Desenho esquemático da vista superior das instalações da ETE Emboguaçu.	39

CAPÍTULO 3

Figura 7 - Carga de sólidos dissolvidos (A) e suspensos (B) no efluente da ETE.....	56
Figura 8 - Percentual de remoção de N-Amoniacal e Ortofosfato nas seis campanhas realizadas.	59
Figura 9 - Espectro de absorvidade das amostras do afluente (entrada) e do efluente (saída) da ETE, para as coletas 1 (A) e 6 (B).....	62
Figura 10 - Espectros de fluorescência sincronizado do afluente (entrada) e efluente (saída) da ETE, da segunda (A) e quarta (B) amostragem.	63
Figura 11 - Espectros de contorno da matriz de excitação e emissão (MEE) do afluente (A) e efluente (B) da coleta 1 e do afluente (C) e efluente (D) da coleta 5. Todos os gráficos foram normalizados pelos seus respectivos valores de carbono orgânico dissolvido (COD).....	64
Figura 12 - Eficiência de remoção de COD e intensidade de fluorescência dos picos T ₁ , T ₂ , B, A, C e M.	65
Figura 13 - Concentrações de metais no lodo.....	69

CAPÍTULO 4

Figura 14 - Rota de exposição dos contaminantes emergentes no meio ambiente. .	73
Figura 15 - Estrutura química dos compostos farmacêuticos de interesse, ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS), diclofenaco (DCF), fenoprofeno (FNP), ibuprofeno (IBU), naproxeno (NPX), fenofibrato (FNF), gemfibrozila (GFZ), propranolol (PRL), metoprolol (MTL), nadolol (NDL) e cafeína (CAF).....	90
Figura 16 - Estrutura química dos compostos de higiene pessoal de interesse, metilparabeno (METP), etilparabeno (ETP), propilparabeno (PROP), butilparabeno (BUTP), benzilparabeno (BZP) e triclosan (TRC).....	93
Figura 17 - Estrutura química dos esteróis de interesse, coprostanol (CPL), epicolesterol (EPL), colesterol (CTL), colestano-3-one (CNL), estigmasterol (ETL), β -sitoesterol (BSL) e 17 β -estradiol (E2), estrona (E1) e 17 α -etinilestradiol (EE2).....	95
Figura 18 - Estrutura química dos HPAs de interesse, naftaleno (NFT), acenofeno (ACE), acenofileno (AFT), antraceno (ANT), fenantreno (FEN), fluoreno (FLN), criseno (CRI), fluoranteno (FLT), pireno (PRN), benzo(a)antraceno (BaA), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), dibenzo(a,h)antraceno (DahA), benzo(a)pireno (BaP), benzo(g,h,i)pirileno (BghiP) e indeno(1,2,3-cd)pireno (Incd).	97
Figura 19 - Recuperação de contaminantes emergentes no esgoto.	105
Figura 20 - Recuperação dos contaminantes emergentes analisados no lodo.	111
Figura 21 - Média e desvio padrão da eficiência de remoção para cada classe de contaminantes emergentes analisadas nas seis coletas realizadas (C1 a C6).	118
Figura 22 - Representação das entradas e saídas da ETE Emboguaçu consideradas no balanço de massa dos micropoluentes.	124
Figura 23 - Diagrama de carga (g d^{-1}) para os fármacos, PHP, esteróis e HPAs na entrada (dissolvido e SST) e saídas (lodo, dissolvido e SST). Cada valor representa a média e o desvio padrão das seis amostragens realizadas e entre parênteses está a porcentagem representativa. A linha contínua representa a fase líquida (dissolvido e SST) e a tracejada o lodo.....	129
Figura 24 - Médias e desvio padrão da eficiência de remoção global dos micropoluentes analisados na ETE Emboguaçu, para as seis amostragens realizadas.....	131

Figura 25 - Destino dos micropoluentes no tratamento, degradado, no efluente (dissolvido) e adsorvido (lodo e SST do efluente), sendo (A) fármacos, (B) PHP, (C) esteróis e (D) HPAs.....	133
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

CAPÍTULO 5

Figura 26 - Fases de elaboração de uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV).	139
Figura 27 - Fluxograma do tratamento aplicado na ETE Emboguaçu. As caixas cinza se referem ao tratamento do esgoto e as caixas vazadas ao tratamento do lodo. As setas contínuas mostram o fluxo do esgoto e as pontilhadas do lodo.	145
Figura 28 - Fluxograma do tratamento de efluentes da base de dados. As caixas cinza se referem ao tratamento do esgoto e as caixas vazadas ao tratamento do lodo. As setas contínuas mostram o fluxo do esgoto e as pontilhadas do lodo.	146
Figura 29 - Potencial de eutrofização da ETE Emboguaçu referente as suas entradas e saídas do <i>dataset</i> (A) e as substâncias que mais contribuíram para o potencial de eutrofização do tratamento de efluentes (B). Nos gráficos a sigla B. D. Representa os resultados da base de dados.....	153
Figura 30 - Distribuição do potencial de toxicidade humana não cancerígena entre as partes integrantes do sistema da ETE Emboguaçu. B. D. se refere a base de dados.	154
Figura 31 - Comparação do potencial de Toxicidade Humana Cancerígena entre as coleta, a média e a base de dados (B. D.).	157
Figura 32 - Comparação do potencial de Ecotoxicidade de Água Doce entre os datasets com os contaminantes emergentes e sem os contaminantes emergentes, em cada coleta, na média e com a base de dados (B. D.).....	159

CAPÍTULO 6

Figura 33 - Principais contribuições da tese, em suas respectivas áreas abordadas.	165
-----------------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 1 - Domicílios particulares permanentes, atendidos por alguns serviços de saneamento, para números relativos do ano de 2013.	29
Tabela 2 - Investimentos realizados em 2013, de acordo com as informações dos prestadores de serviços participantes do SNIS, segundo região geográfica.	30
Tabela 3 - Porcentagens de remoção de alguns parâmetros de qualidade da água nos diferentes níveis de tratamento.	33
Tabela 4 - Características dos dois principais sistemas de Lodos Ativados.	36
Tabela 5 - Parâmetros de operação da ETE Emboguaçu.	41
Tabela 6 - Resultados de parâmetros analisados da ETE Emboguaçu.	42

CAPÍTULO 3

Tabela 7 - Contaminantes importantes para o tratamento de efluentes.	47
Tabela 8 - Composição típica do esgoto doméstico não tratado.	48
Tabela 9 - Análises físicas e químicas nas amostras líquidas.	51
Tabela 10 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) da análise de metais pesados no afluente e efluente da ETE.	51
Tabela 11 - Análises físicas e químicas nas amostras de lodo.	52
Tabela 12 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) da análise de metais pesados no lodo da ETE.	53
Tabela 13 - Resultados dos parâmetros medidos no afluente e efluente durante a amostragem da ETE (temperatura, OD, pH, salinidade e turbidez).	54
Tabela 14 - Concentração média dos sólidos presentes no afluente e efluente da ETE.	55
Tabela 15 - Concentrações de N-Nitrito, N-Nitrato, N-Amônia, Ortofosfato, Coliformes Totais (CT) e <i>E. Coli</i> , no afluente e efluente da ETE.	57
Tabela 16 - Resultados da DBO ₅ , DQO, COD, SUVA ₂₅₄ , Aromaticidade e FR.	60
Tabela 17 - Concentração de metais (Al, Fe, Zn, Cr, Mn, Pb, Cd, Ni, Co e Cu) no afluente e efluente da ETE.	67
Tabela 18 - Resultados dos parâmetros analisados no lodo.	68

CAPÍTULO 4

Tabela 19 - Estudos recentes que abordam a concentração dos contaminantes emergentes em ETEs municipais no mundo.	77
Tabela 20 - Estudos que abordam a concentração dos contaminantes emergentes em ETEs municipais no Brasil.	78
Tabela 21 - Estudos que relatam a concentração dos contaminantes emergentes em lodo de ETEs municipais no mundo, concentrações em mg kg ⁻¹ de matéria seca.	80
Tabela 22 - Principais classes dos poluentes emergentes estudadas no mundo.	89
Tabela 23 - Características dos micropoluentes que foram analisados.	99
Tabela 24 - Valores para os parâmetros de análise no GC-MS/MS dos contaminantes emergentes.	101
Tabela 25 - Resultados da curva analítica e dos coeficientes de correlação e angular dos poluentes emergentes.	102
Tabela 26 - Resultados do intervalo de trabalho e dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os contaminantes emergentes, todos os valores em µg L ⁻¹	103
Tabela 27 - Características dos HPAs que foram analisados.	106
Tabela 28 - Valores para os parâmetros de análise no GC-MS/MS dos HPAs.	107
Tabela 29 - Resultados do gráfico analítico e dos coeficientes de correlação e angular dos HPAs.	108
Tabela 30 - Resultados do intervalo de trabalho e dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os HPAs, todos os valores em µg L ⁻¹	109
Tabela 31 - Resultados dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos contaminantes emergentes no lodo, todos os resultados em µg g ⁻¹	110
Tabela 32 - Resultados dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos HPAs no lodo, todos os resultados em µg g ⁻¹	113
Tabela 33 - Resultados dos contaminantes emergentes analisados na ETE Emboguaçu durante todo o período amostral, mediana (Mea), mínimo (Mín), máximo (Máx) e número de amostras acima do LQ (n).	114
Tabela 34 - Coeficientes de correlação de Spearman (p<0,05), para as eficiências de remoção de alguns contaminantes emergentes e parâmetros físicos e químicos. .	120

Tabela 35 - Propriedades físicas e químicas dos compostos analisados e a média e desvio padrão do coeficiente de partição sólido-líquido (K_d) calculado nas seis amostragens.....	123
Tabela 36 - Carga dos micropoluentes nas entradas da ETE Emboguaçu, com as medianas, mínimos (Mín) e máximos (Máx) e o número de amostras que ficaram acima do LD (n), para o afluente e os sólidos suspensos totais (SST).	126
Tabela 37 - Fluxo de massa dos micropoluentes nas saídas da ETE Emboguaçu, com as medianas, mínimos (Mín) e máximos (Máx) e o número de amostras que ficaram acima do LD (n), para o efluente, os sólidos suspensos totais (SST) e o lodo.	127

CAPÍTULO 5

Tabela 38 - Estudos do ano de 2016 da aplicação de AICV em ETEs, com enfoque no efluente da ETE.....	141
Tabela 39 - Dados de entradas e saídas do <i>dataset</i> após a regionalização.	148
Tabela 40 - Dados da esfera tecnológica e das emissões no ar e na água aplicados para o cálculo dos potenciais de impacto ambiental.	149
Tabela 41 - Dados das emissões na água dos contaminantes emergentes e dos HPAs aplicados para o cálculo dos potenciais de impacto ambiental.	150
Tabela 42 - Métodos de Avaliação de Impacto Ambiental indicados para cada categoria de impacto escolhida.	151
Tabela 43 - Contribuição das substâncias para a categoria de potencial de impacto toxicidade humana não cancerígena. Estão presentes as dez substâncias mais impactantes e os contaminantes emergentes.	155
Tabela 44 - Contribuição das substâncias para a categoria de potencial de impacto Toxicidade Humana Cancerígena. Estão presentes as dez substâncias mais impactantes e os contaminantes emergentes.	158
Tabela 45 - Contribuição das substâncias para a categoria de potencial de impacto Ecotoxicidade de Água Doce. Estão presentes as dez substâncias mais impactantes e os contaminantes emergentes.	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	- ácido acetilsalicílico
ACE	- acenofeno
ACV	- Avaliação do Ciclo de Vida
AFT	- acenofileno
AICV	- Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida
ANT	- antraceno
AP	- Aeração Prolongada
AS	- ácido salicílico
BaA	- benzo(a)antraceno
BaP	- benzo(a)pireno
B. D.	- Base de Dados
BghiP	- benzo(g, h, i)pirileno
BkF	- benzo(k)fluoranteno
BSL	- B-sitoesterol
BUTP	- butilparabeno
BZP	- benzilparabeno
C. T.	- Coliformes Totais
CAF	- cafeína
CAS	- <i>Chemistry Abstract Service</i>
CNL	- colestano
COD	- Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPL	- coprostanol
CRI	- criseno
CTL	- colesterol
DahA	- dibenzo(a, h)antraceno
DBO ₅	- Demanda Biológica de Oxigênio
DCF	- diclofenaco
DE	- Disruptores Endócrinos
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
EMPA	- Laboratório Federal da Suíça de Pesquisa e Teste de Materiais
<i>E. Coli</i>	- <i>Escherichia Coli</i>
E1	- estrona
E2	- 17 β -estradiol
EE2	- etinilestradiol
EPL	- epicolesterol
ETEs	- Estações de Tratamento de Efluentes
ETL	- estigmasterol
ETP	- etilparabeno
FC	- Fator de Caracterização
FEN	- fenantreno
FLN	- fluoreno
FLT	- fluoranteno
FNF	- fenofibrato
FNP	- fenoprofeno

FUNASA	- Fundação Nacional da Saúde
GC	- Cromatógrafo à Gás
GFZ	- gemfibrozila
HPAs	- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HSFs	- Hormônios Sexuais Femininos
IBU	- ibuprofeno
ICV	- Inventário do Ciclo de Vida
IncdP	- indeno(1,2,3-cd)pireno
L.A.C.	- Lodos Ativados Convencional
LD	- Limite de Detecção
LQ	- Limite de Quantificação
MO	- Matéria Orgânica
MEE	- Matriz de Excitação Emissão
METP	- metilparabeno
MOD	- Matéria Orgânica Dissolvida
MS	- Espectrômetro de Massas
MTL	- metoprolol
NDL	- nadolol
NFT	- naftaleno
NPX	- naproxeno
OMS	- Organização Mundial da Saúde
PNEC	- Concentração Previsível sem Efeito
PET	- Politereftalato de Etileno
PHPs	- Produtos de Higiene Pessoal
PLANSAB	- Plano Nacional de Saneamento Básico
PNUMA	- Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
PRL	- propranolol
PRN	- pireno
PROP	- propilparabeno
SDF	- Sólidos Dissolvidos Fixos
SDT	- Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	- Sólidos Dissolvidos Voláteis
SETAC	- <i>Society of Environmental Toxicology and Chemistry</i>
SNIS	- Sistema Nacional de Informação do Saneamento
SSed	- Sólidos Sedimentáveis
SSF	- Sólidos Suspensos Fixos
SST	- Sólidos Suspensos Totais
SSV	- Sólidos Suspensos Voláteis
ST	- Sólidos Totais
TDH	- Tempo de Detenção Hidráulico
TRC	- triclosan
USGS	- <i>United States Geological Survey</i>
UV-Vis	- Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	19
1.1 Introdução	19
1.2 Significado da Tese	21
1.3 Objetivo da Tese	22
1.4 Organização da tese	25

CAPÍTULO 2

CARACTERÍSTICAS DA ETE EMBOGUAÇU	26
2.1 Saneamento Ambiental	26
2.1.1 Situação Atual do Saneamento no Brasil	27
2.1.2 Situação Atual de Paranaguá	31
2.2 Tratamento de Efluentes	32
2.2.1 Tratamento Aeróbio	34
2.3 ETE Emboguaçu	37
2.3.1 Amostragem na ETE Emboguaçu	40
2.3.2 Caracterização dos Parâmetros de operação da ETE Emboguaçu	40
2.4 Considerações	44

CAPÍTULO 3

PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E MATÉRIA ORGÂNICA DA ETE

EMBOGUAÇU	46
3.1 Características do Esgoto e do Lodo	46
3.1.1 Esgoto	46
3.1.2 Lodo	48
3.2 Amostragem	50
3.3 Análises Físicas e Químicas	50
3.3.1 Amostras Líquidas	50
3.3.2 Amostras Sólidas	52
3.4 Avaliação do Esgoto	53

3.4.1 Parâmetros Físicos e Químicos	53
3.4.2 Matéria Orgânica	60
3.4.3 Metais	66
3.5 Avaliação do Lodo	68
3.6 Considerações	70

CAPÍTULO 4

CONTAMINANTES EMERGENTES NA ETE EMBOGUAÇU	72
4.1 Contaminantes Emergentes.....	72
4.2 Contaminantes Emergentes nas ETEs	76
4.2.1 Contaminantes Emergentes no Lodo.....	79
4.2.2 Fatores e Mecanismos de Remoção de Contaminantes Emergentes em ETEs.....	81
4.2.2.1 Sorção	82
4.2.2.2 Transformação Biológica	84
4.2.2.3 Volatilização	86
4.2.2.4 Outros Fatores de Degradação Abiótica.....	87
4.3 Classes dos Contaminantes Emergentes e seu Comportamento em ETEs	89
4.3.1 Fármacos.....	90
4.3.2 Produtos de Higiene Pessoal.....	92
4.3.3 Esteróis.....	94
4.3.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	96
4.4 Amostragem.....	98
4.5 Parâmetros de Mérito do Método de Análise dos Contaminantes Emergentes ..	99
4.5.1 Parâmetros de Mérito da Análise dos Contaminantes Emergentes no Esgoto.	99
4.5.1.1 Fármacos, PHP e Esteróis	99
4.5.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	105
4.5.2 Análise dos Contaminantes Emergentes no Lodo	109
4.5.2.1 Fármacos, PHP e Esteróis	109
4.5.2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	112
4.5.3 Análise Estatística dos Dados.....	113
4.6 Avaliação dos Contaminantes Emergentes na ETE Emboguaçu	113
4.7 Balanço de Massas dos Contaminantes Emergentes na ETE Emboguaçu.....	122

4.8 Considerações	134
-------------------------	-----

CAPÍTULO 5

AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DA ETE EMBOGUAÇU	136
5.1 Desempenho Ambiental.....	136
5.1.1 Avaliação do Ciclo de Vida	136
5.1.2 Avaliação do Ciclo de Vida no Tratamento de Efluentes	140
5.2 Escopo do estudo do Desempenho ambiental da ETE Emboguaçu.....	144
5.2.1 Unidade Funcional e Fronteiras do Sistema	144
5.2.2 Inventário e Qualidade dos Dados.....	146
5.2.3 Método de Avaliação de Impacto Ambiental	151
5.2.4 Limitações do Estudo.....	152
5.3 Resultados do Desempenho Ambiental	152
5.4 Considerações	162

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS	164
6.1 Principais Contribuições.....	164
6.2 Aplicação na Realidade Brasileira	167
6.3 Recomendações Futuras	168

REFERÊNCIAS.....	170
-------------------------	------------

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional desenfreado vem causando diversos impactos ambientais em todo o mundo. Um dos principais e talvez o mais importante e relevante para os seres humanos é a escassez da água. Segundo dados do PNUMA (Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente) apenas 2,5% da água mundial é doce e passível de consumo, porém a maior parte está aprisionada na forma de gelo e neve, sobrando apenas 1% para o uso. Não se pode esquecer que parte desse 1% encontra-se contaminada por ações antropogênicas que envolve fontes pontuais (vazamentos de produtos químicos, efluentes de Estações de Tratamento de Efluentes, entre outros) e difusas (lixiviação de fertilizantes em lavouras, água de drenagens pluviais, entre outros) (BAIRD, 2011).

Além do problema da escassez de água, o seu acesso é complexo em muitas partes do mundo. Segundo relatório das Nações Unidas de 2010 (*The Human Right to Water*), 884 milhões de pessoas no mundo não tem acesso à água potável. Outro fator agravante mostrado por esse mesmo relatório é que 2,5 bilhões de pessoas não tem acesso ao saneamento. Não ter acesso ao saneamento não envolve somente os serviços de água e esgoto, mas uma séria de infraestruturas que dão suporte ao bem estar de um indivíduo. Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde) saneamento é controlar os possíveis fatores do meio físico que podem ter efeitos nocivos no bem estar de um indivíduo, seja físico, mental ou social. Então o problema da falta de saneamento está relacionado com a má qualidade de vida de muitas pessoas ao redor do mundo.

Porém na outra ponta dessa problemática há de se levar em consideração que em muitos lugares que há o serviço de saneamento, este não ocorre de maneira eficiente, ou seja, não traz a salubridade ao indivíduo. Em muitos casos o esgoto coletado não é tratado de maneira adequada e acaba contaminando os corpos d'água em que é lançado (CAMPANHA et al., 2015). Há também casos em que os

resíduos sólidos coletados são dispostos em lixões, sem qualquer tipo de tratamento e causam sérias contaminações em solos e até lençóis freáticos.

Como dito anteriormente, a crescente urbanização e industrialização tem tornado crítica a questão de contaminação do meio ambiente. Essa degradação tem atingido principalmente regiões de mananciais utilizadas para abastecimento público. Algumas dessas regiões encontram-se eutrofizadas e até com significativas concentrações de substâncias altamente tóxicas para a biota e seres humanos (SOARES; LEÃO, 2015).

Não muito distante dessa problemática ambiental, o estado do Paraná vem sendo afetado com grandes danos em seus corpos hídricos. A principal carga poluidora nas regiões mais urbanizadas do estado está relacionada com os esgotos domésticos. O serviço de coleta de esgoto não atende a todas as bacias e quando atende possui algumas falhas na rede, além de um tratamento inadequado. Mesmo algumas regiões tendo a rede de coleta de esgoto, muitas casas são ligadas erroneamente na rede de águas pluviais ou ainda diretamente nos rios (YAMAMOTO, 2011). Segundo Castro (2005), as principais atividades hoje consideradas como grandes geradoras de passivos ambientais, nestas regiões, são de fato as estações de tratamento de esgotos.

O esgoto sanitário, em ambientes urbanos, tem sido uma relevante fonte de contaminação ambiental. Isso se deve, principalmente, à ineficiência das Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) que, na sua maioria, não conseguem atender os padrões de emissão estabelecidos por leis e lançam nos corpos aquáticos seus efluentes. Muitas dessas ETEs se utilizam de tratamentos convencionais que têm como objetivo a eliminação de sólidos, matéria orgânica, nutrientes e organismos patogênicos e, mesmo assim, esses objetivos não são sempre atingidos. Nos últimos anos publicações têm mostrado que diferentes compostos orgânicos não são biodegradados ou eliminados completamente por estes procedimentos de tratamento, persistindo nas descargas dos efluentes (DAUGHTON; TERNES, 1999). Embora as concentrações desses compostos sejam relativamente baixas nos efluentes (ng L^{-1} e/ou $\mu\text{g L}^{-1}$), a liberação contínua pode resultar em diversos impactos ambientais e até mesmo ser um risco à saúde humana (LIN *et al.*, 2005).

Há estudos que indicam a feminização de animais silvestres devido à exposição contínua a esses compostos no meio ambiente (GARMSHAUSEN *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2015; LEET *et al.*, 2015). Estudos como de Sargis *et al.* (2010)

e Zhang et al. (2016) mostraram que a exposição a pesticidas e hormônios sexuais femininos pode ser mais um fator a contribuir com a obesidade em humanos. Outros pesquisadores como Lei et al. (2015) relacionaram a contaminação por poluentes orgânicos com o aumento da incidência de câncer pela população mundial.

Há ferramentas que conseguem avaliar estes impactos ambientais causados pelas ETEs, não somente referentes ao seu efluente, mas também ao consumo de energia durante o tratamento, às emissões atmosféricas, à geração de lodo, entre outros (ZANG et al., 2015). Estudos de desempenho ambiental podem ajudar a achar os pontos críticos no processo de tratamento para propor soluções para minimizar o impacto mensurado, tornando as ETEs sistemas sustentáveis.

1.2 SIGNIFICADO DA TESE

As ETEs são sistemas complexos que envolvem processos físicos, químicos e biológicos. Por isso o seu estudo não pode ser baseado em apenas algumas características, deve ser holístico, envolver o máximo possível de variáveis. A compreensão dos impactos ambientais através somente da presença de nutrientes e matéria orgânica nos efluentes já não pode ser mais aceita. A utilização de parâmetros convencionais não consegue mais explicar o impacto ambiental do efluente das ETEs, assim, sendo necessária a incorporação dos micropoluentes nesta discussão.

É nesse sentido que a presente tese dá os primeiros passos para confirmar esta relevância da contaminação por poluentes emergentes, que na maioria dos casos tem como principal contribuinte as ETEs. Ainda mais, entender o comportamento desses compostos no ambiente de tratamento e comprovar o aumento do impacto ambiental com a presença dos emergentes nos efluentes e lodo das ETEs. Com base nessa problemática, alguns questionamentos foram levantados a respeito dos contaminantes emergentes nas ETEs: Como determinar os contaminantes emergentes no efluente e lodo? O modo de operação da ETE influencia na remoção dos contaminantes emergentes? Sendo os contaminantes emergentes um tipo de matéria orgânica, é possível relacionar as características de remoção da matéria orgânica com a remoção dos emergentes? Os parâmetros físicos e químicos têm influência na remoção dos contaminantes emergentes? Essas perguntas refletem alguns desafios analíticos e comportamentais dos

micropoluentes no efluente e lodo. As respostas serão mais que necessárias para atingir a proposição desse estudo.

Com relação ao estudo de desempenho ambiental outros questionamentos vieram à tona, tais como: Como considerar os contaminantes emergentes em estudos de desempenho ambiental? Há diferença na variabilidade temporal e sazonal do desempenho ambiental? Qual o método ou quais os métodos mais indicados para este tipo de estudo? Qual fronteira de estudo a ser considerada para a avaliação do desempenho ambiental? Com relação a este tema as perguntas norteiam questões de ordem metodológica, de aplicação e delimitações da técnica de avaliação de impacto ambiental e as possíveis respostas que possam resultar.

De uma forma geral, para o desenvolvimento e cumprimento da tese em questão, todas as dúvidas relatadas anteriormente deverão ser esclarecidas e discutidas. Ao final será mostrado que o monitoramento dos poluentes emergentes em ETEs se faz necessário para um bom entendimento do possível impacto ambiental gerado e também do comportamento da ETE como um todo.

1.3 OBJETIVO DA TESE

O principal propósito desta tese foi mostrar a importância do monitoramento dos contaminantes emergentes para a avaliação do desempenho ambiental de uma estação de tratamento de efluentes. A hipótese que norteia o estudo foi que a presença de contaminantes emergentes nos efluentes das Estações de Tratamento de Esgotos aumenta o impacto ambiental potencial das Estações nas regiões em que estão inseridas. Com isso a contribuição única da tese foi aplicar dados de um monitoramento de compostos emergentes no estudo do desempenho ambiental da ETE, considerando a variabilidade temporal. Além disso, será possível desvendar o comportamento de alguns contaminantes durante as etapas do processo de tratamento aeróbio.

Para atingir tal objetivo principal, algumas etapas de estudo foram seguidas. A atual pesquisa permeia três áreas que a princípio parecem ser distantes entre si, porém são complementares em um estudo de avaliação de desempenho ambiental. A primeira área de estudo foi o tratamento de efluentes, que nesta tese foi focado o tratamento municipal de esgotos. Outra área foram os contaminantes emergentes, que englobam diversos compostos de uso cotidiano, porém aqui será abordado

principalmente os antiinflamatórios, os antissépticos, os hormônios sexuais femininos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Por fim, como um fator agregador dos anteriores, a técnica de avaliação de desempenho ambiental, que neste caso será a avaliação do ciclo de vida (ACV). Os temas correlatos entre essas áreas e passos seguidos para chegar à proposição da hipótese podem ser vistos na Figura 1.



1 – Fator de Caracterização

Figura 1 - Diagrama de interação entre as áreas de estudos abordadas nesta tese.

Dentro do Tratamento de Efluentes os principais focos de estudo são Esgoto e Lodo, sendo estes a matriz de transmissão da contaminação e também análise do desempenho ambiental; a Amostragem, uma variável de influência nos resultados e de importante determinação inicial; e a Tecnologia de tratamento, que envolve todas as etapas e características do tratamento.

Nos Contaminantes Emergentes o Desenvolvimento Analítico foi o responsável pela validação e confiança da análise dos poluentes; a Hidrofilia determina o comportamento dos contaminantes na ETE, se tendem a ficar na fase

líquida ou sólida; e os Disruptores Endócrinos que representam uma parcela dos contaminantes estudados e tem relação direta com os impactos ambientais.

A última área de estudo, o Desempenho Ambiental, tem como características o Inventário da ETE, este representa todos os recursos naturais e as emissões da ETE, de acordo com as fronteiras estabelecidas; o Método de Avaliação do Impacto Ambiental, que seleciona, caracteriza, normaliza e dá peso às emissões que um determinado processo lança no meio ambiente; e por fim a Avaliação do Ciclo de Vida, que foi a técnica a ser utilizada para a contabilização dos impactos ambientais potenciais.

Entre essas áreas há suas inter-relações, ou seja, elementos que se envolvem entre duas áreas. A combinação do Tratamento de Efluentes e dos Contaminantes Emergentes gera o Balanço de Massas e a Eficiência, que neste caso representam a necessidade de se conhecer as cargas de entrada e saída dos micropoluentes para um estudo mais completo e, por consequência, a eficiência de tratamento desses compostos, ou seja, a remoção atingida pela ETE. Os Contaminantes Emergentes com o Desempenho Ambiental se relacionam através da Toxicidade e dos Fatores de Caracterização (FC). O primeiro é um dos resultados propostos pelo Desempenho Ambiental e que tem nos poluentes emergentes um dos seus principais contribuintes, já o FC é o fator que modela os recursos naturais e as emissões expostas no inventário e os coloca em uma unidade única de comparação entre os dados analisados. Por último a interação entre o Desempenho Ambiental e o Tratamento de Efluentes se encontra nos nutrientes, que são resultados importantes para o impacto da ETE no meio ambiente e o Escopo de Estudo, que envolve a área considerada e o período temporal do estudo.

Ao fim de todas as etapas, tem-se a interseção das três principais áreas. O ponto em que todas convergem à hipótese idealizada para esta tese, o Impacto Ambiental da ETE. Com os resultados gerados em cada área e compilados com as suas interseções, ao fim será possível mensurar os impactos que uma ETE causa no meio ambiente em função da presença dos contaminantes emergentes.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Este documento foi dividido em 6 capítulos, cada um com uma breve introdução do tema a ser proposto, a metodologia aplicada para tal proposição e os resultados obtidos.

No primeiro capítulo foi dado o referencial do trabalho, mostrando as áreas em que o estudo está envolvido, a relevância do estudo e as etapas seguidas para comprovar a tese proposta. No capítulo 2 foi iniciada a discussão sobre a problemática do saneamento nos níveis federal, estadual e municipal, chegando na cidade foco desta tese, Paranaguá (PR). Neste contexto foram estudadas as principais características de operação da ETE Emboguaçu, da cidade de Paranaguá. O terceiro capítulo teve como tema a caracterização do afluente, efluente e lodo da Estação de Tratamento, trazendo os resultados da ETE de Paranaguá e discutindo-os de acordo com os resultados de operação obtidos no capítulo anterior.

No quarto capítulo foi tratada a questão dos contaminantes emergentes no meio ambiente e especialmente nas ETEs; a metodologia de determinação dos poluentes nas matrizes líquidas e sólidas; os resultados do monitoramento realizado e; o desenvolvimento do balanço de massa dos contaminantes, essencial para o estudo de desempenho ambiental.

No quinto capítulo foi desenvolvido o estudo de desempenho ambiental da ETE em questão, como uma breve discussão das possibilidades de metodologias e cenários aplicados. Os resultados do desempenho ambiental foram avaliados com a presença e ausência dos micropoluentes e assim estudada a diferença dos resultados. Por fim o capítulo 6 teve as conclusões e discussões finais dos resultados obtidos, além de perspectivas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

CARACTERÍSTICAS DA ETE EMBOGUAÇU

2.1 SANEAMENTO AMBIENTAL

A compreensão de saneamento tem entendimentos diferentes ao redor do mundo, além de ter diferentes percepções de acordo com a classe social e o nível de instrução (RUBINGER, 2008). Com o passar dos tempos o conceito foi modificando e atrelando cada vez mais as questões ambientais, tendo surgido termos como saneamento básico e saneamento ambiental (BORJA, 2004).

A definição clássica de saneamento vem da OMS, que enuncia “saneamento é o controle de todos os fatores do meio físico do homem, que exercem ou podem exercer efeitos deletérios sobre seu estado de bem estar físico, mental ou social”. No Brasil a Lei federal 11.445 de 5 de janeiro de 2007 define saneamento como o conjunto de serviços, infraestruturas e instalações operacionais de abastecimento de água potável, esgotamento sanitário, limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos e drenagem e manejo das águas pluviais urbanas. Interessante destacar que a lei federal define as quatro áreas integrantes do saneamento e propõe uma visão de engenharia, enfatizando as questões de obras e equipamentos.

Há também as definições apresentadas pelos Manuais de Saneamento da Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), órgão vinculado ao Ministério da Saúde, que mostra uma evolução desse conceito ao longo das últimas décadas. Atualmente considera a definição proposta pela Lei do Saneamento, porém em sua última versão do manual anterior a lei, em 2006, define saneamento como “o conjunto de ações socioeconômicas que têm por objetivo alcançar níveis de Salubridade Ambiental, por meio de abastecimento de água potável, coleta e disposição sanitária de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, promoção da disciplina sanitária de uso do solo, drenagem urbana, controle de doenças transmissíveis e demais serviços e obras especializadas, com a finalidade de proteger e melhorar as condições de vida urbana e rural” (BRASIL, 2015). Este conceito, comparado com os anteriores, é mais abrangente e leva em consideração, de maneira mais explícita, a questão da saúde pública.

Um marco importante para o Brasil, na área de saneamento, foi a sanção da Lei 11.445/2007, já citada, e posteriormente o Decreto 7.217 de 21 de junho de 2010, universalizando o acesso e instituindo a participação popular no que tange o saneamento básico. Com esta lei foi dado início a elaboração do Plano Nacional do Saneamento Básico (Plansab), que teve entre seus objetivos dar as diretrizes e metas nacionais e regionalizadas de curto, médio e longo prazo para a aplicação das ideias propostas pela Lei Federal (PLANSAB, 2013). Ao seu fim, o Plansab propôs três programas para a execução da política de saneamento básico no país: primeiro foi o Saneamento Básico Integrado, segundo o Saneamento Rural e terceiro o Saneamento Estruturante. Com esses três programas são esperados investimentos de aproximadamente 304 bilhões por parte do Governo Federal, dos estados, municípios e da iniciativa privada até o ano de 2033 (PLANSAB, 2013).

A proposição do Plansab foi um ato importante na gestão do saneamento, pois segundo dados do Governo Federal e da Caixa Econômica Federal, entre os anos de 1996 e 2009 o orçamento aplicado no saneamento básico com relação ao PIB do Brasil não passou de 0,21%, o que torna muito difícil de atingir a universalização do sistema (BORJA 2014).

Esses resultados de baixo investimento só mostram que ainda prevalecem no país grandes carências no atendimento por serviços de saneamento, principalmente no que diz respeito à coleta e tratamento de esgotos sanitários (MURTHA et al., 2015). A consequência mais notável do inadequado sistema de saneamento é a poluição dos recursos hídricos, que acarreta em prejuízos e impactos diretos à saúde humana.

2.1.1 Situação Atual do Saneamento no Brasil

Os índices de atendimento de serviços de saneamento no Brasil são historicamente precários. Segundo a Pesquisa Nacional por Amostra à Domicílio de 2014 a evolução do Brasil tem sido sensível em algumas das áreas do saneamento, porém ainda está muito abaixo para um país que busca a universalização (Figura 2).

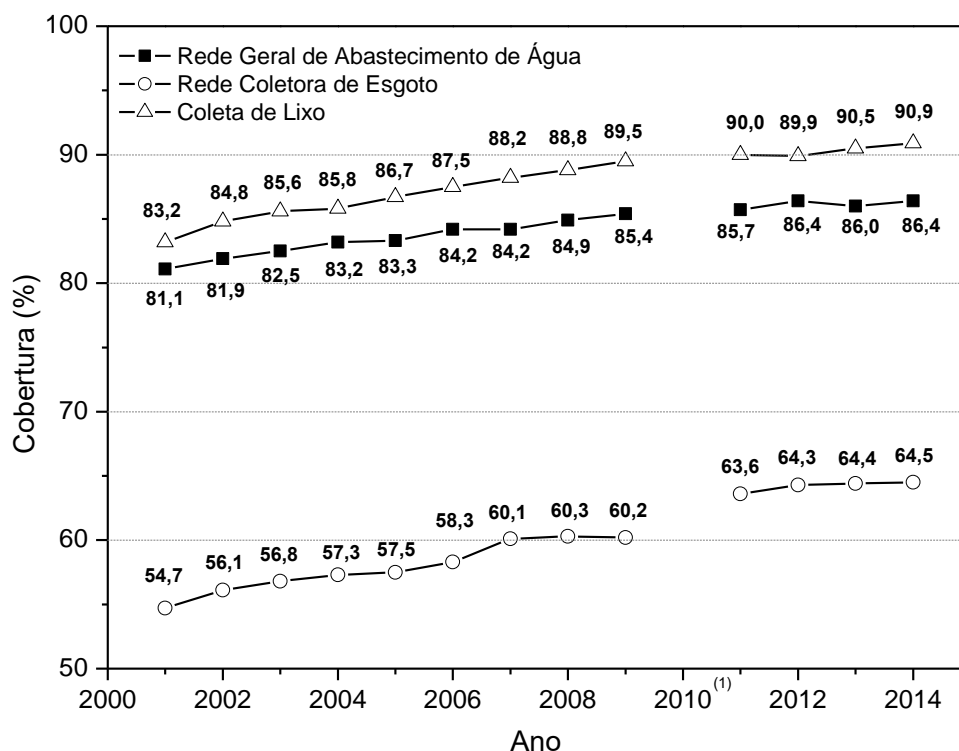


Figura 2 - Percentual de domicílios com alguns serviços básicos, no total de domicílios particulares permanentes no Brasil. ⁽¹⁾ neste ano não houve pesquisa.
Fonte: IBGE (2014).

Primeiramente é importante notar que se têm dados somente de três das quatro áreas do saneamento, a rede geral de abastecimento de água, a rede coletora de esgotos e a coleta de lixo, a drenagem urbana não foi contabilizada. Dos três serviços mostrados a coleta de lixo apresenta os melhores índices, variando de 83,2% em 2001 para 90,9% em 2014, representando pouco mais de 58 milhões de domicílios com acesso a esse serviço. Já a rede geral de abastecimento de água foi de 81,1% em 2001 para 86,4% nos anos de 2012 e 2014, mostrando uma estagnação no seu crescimento percentual depois de 2011. De 2013 para 2014 teve um aumento de aproximadamente 1,9 milhão de domicílios atendidos. Os piores índices de atendimento estão no serviço de esgotamento sanitário que em 2001 eram de 54,7% de atendimento pela rede coletora de esgoto, sem considerar o tratamento, e foi para 64,5% em 2014, representando aproximadamente 42,6 milhões de domicílios atendidos.

Os índices de atendimento aos serviços de saneamento se apresentam crescentes, porém ainda são tímidos para a realidade brasileira. Se forem expandir esses dados para as regiões geográficas e os estados, percebe-se uma discrepância na evolução do atendimento (Tabela 1).

Tabela 1 - Domicílios particulares permanentes, atendidos por alguns serviços de saneamento, para números relativos do ano de 2013.

Unidades da Federação	Domicílios particulares permanentes				
	Total (%)	Serviços			
		Rede geral de abastecimento de água (%)	Rede coletora de esgoto (%)	Fossa séptica ligada à rede coletora (%)	Coleta de lixo (%)
Brasil	100	85,0	58,2	5,3	89,4
Rondônia	100	46,3	9,9	3,5	75,8
Acre	100	53,3	22,2	10,9	79,7
Amazonas	100	71,8	31,6	4,4	84,6
Roraima	100	86,4	19,1	8,4	82,1
Pará	100	49,9	6,8	6,6	75,1
Amapá	100	55,0	3,2	0,0	88,2
Tocantins	100	79,4	15,4	2,3	80,3
Norte	100	58,2	13,9	5,4	78,5
Maranhão	100	68,4	10,3	2,9	57,4
Piauí	100	68,1	1,8	1,6	67,2
Ceará	100	77,3	35,6	4,9	76,8
Rio Grande do Norte	100	87,9	20,2	4,0	87,5
Paraíba	100	80,6	51,9	1,9	83,2
Pernambuco	100	82,4	49,4	3,0	85,5
Alagoas	100	72,5	20,1	2,2	78,6
Sergipe	100	86,0	44,5	5,4	84,8
Bahia	100	82,9	50,1	2,9	80,3
Nordeste	100	79,2	37,2	3,2	78,2
Minas Gerais	100	86,2	77,7	1,4	89,3
Espírito Santo	100	88,7	79,4	2,5	92,0
Rio de Janeiro	100	88,3	80,4	7,1	97,8
São Paulo	100	96,4	92,3	1,5	99,0
Sudeste	100	91,9	85,7	2,6	96,1
Paraná	100	90,6	60,5	5,3	93,8
Santa Catarina	100	82,8	22,6	26,8	95,0
Rio Grande do Sul	100	88,4	39,4	22,7	92,3
Sul	100	88,0	43,5	17,1	93,4
Mato Grosso do Sul	100	85,6	29,3	7,5	90,6
Mato Grosso	100	79,7	25,0	3,6	83,1
Goiás	100	82,4	42,6	2,6	92,8
Distrito Federal	100	94,8	87,9	1,1	97,8
Centro Oeste	100	84,6	44,7	3,4	91,2

Fonte: IBGE (2013).

A região Norte tem os piores índices de atendimento para a rede geral de abastecimento de água (58,2% dos domicílios) e para o esgotamento sanitário (19,3% dos domicílios atendidos pela rede coletora de esgoto ou por fossa séptica ligada na rede coletora de esgoto). A região Sudeste se destaca pelos maiores índices nas três áreas do saneamento pesquisadas, 91,9% de domicílios com rede geral de abastecimento de água, 85,7% de domicílios atendidos pela rede coletora de esgoto e 96,1% dos domicílios com coleta de lixo. Esses dados são

representativos, pois pouco mais de 43% dos domicílios analisados pela pesquisa estão nessa região. A região Sul tem 88% dos seus domicílios atendidos pela rede de abastecimento de água e 43,5% deles atendidos pela rede coletora de esgoto, porém o estado do Paraná tem 60,5% dos domicílios atendidos pela rede coletora de esgotos, o maior da região Sul. Com relação ao abastecimento de água o estado apresenta o terceiro melhor índice do país (90,6% de domicílios atendidos).

O Ministério das Cidades, através do Sistema Nacional de Informação do Saneamento (SNIS), lançou 2014 um Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto e entre os vários dados presentes, estão os investimentos do Brasil, das regiões brasileiras e dos estados nos serviços estudados (Tabela 2). O Brasil como um todo investiu, no abastecimento de água e no esgotamento sanitário, aproximadamente 10,5 bilhões de reais. Mesmo com todo esse investimento, os índices de atendimento desses serviços pouco mudaram neste ano analisado, como mostra a Figura 2.

Tabela 2 - Investimentos realizados em 2013, de acordo com as informações dos prestadores de serviços participantes do SNIS, segundo região geográfica.

Região	Investimentos	
	R\$ (milhões)	%
Norte	491,1	4,7
Nordeste	2.057,8	19,6
Sudeste	5.357,3	51,1
Sul	1.549,4	14,8
Centro-Oeste	1.018,0	9,7
Brasil	10485,2	100

Fonte: SNIS (2014).

Dos investimentos realizados, o Sudeste apresentou o maior montante, devido principalmente ao estado de São Paulo que investiu nesse período aproximadamente 3,5 bilhões de reais (0,20% do PIB do estado). Do total, 2,7 bilhões no serviço de esgotamento sanitário, o que se confirma com os maiores índices de atendimentos desses serviços. A região Norte teve o menor investimento, cerca de 491 milhões de reais (0,17% do PIB da região), porém somente o abastecimento de água custou 240,6 milhões de reais, refletindo na pequena cobertura de atendimento dos serviços de saneamento.

A região Sul foi a terceira com maior investimento (1,5 bilhões de reais ou 0,17% do PIB da região), tendo o esgotamento sanitário como foco (794,9 milhões de reais). Somente o estado do Paraná investiu cerca de 830,1 milhões de reais

(0,25% do PIB), representando aproximadamente 53,6% dos investimentos da região, devido a isso tem os melhores níveis de atendimento da região.

2.1.2 Situação Atual de Paranaguá

Paranaguá é uma cidade litorânea situada no estado do Paraná. Segundo dados do IBGE a população é de aproximadamente 150 mil habitantes, sendo a 10ª cidade mais populosa do estado. O seu PIB no ano de 2013 foi de aproximadamente 6 bilhões de reais e as suas principais atividades econômicas são a pesca e o porto. Tem como principal característica a presença do porto que é responsável pela base econômica da cidade. O porto de Paranaguá é considerado o maior porto exportador de grãos da América Latina (CHOUERI et al., 2009).

A cidade Paranaguá não está muito distante da realidade brasileira perante os serviços de saneamento. Segundo dados do Ministério da Saúde, do Sistema de Atenção Básica, seu índice de rede de abastecimento de água é de 88,1% dos domicílios atendidos, o que está pouco acima da média nacional (85%), porém abaixo da média do estado (90,6%). Com relação à coleta de lixo seu índice, 98,4% do lixo coletado, é superior ao do país e do estado pertencente, 89,4% e 93,8% respectivamente. Vale destaque para os percentuais do esgotamento sanitário que estão presentes na Figura 3.

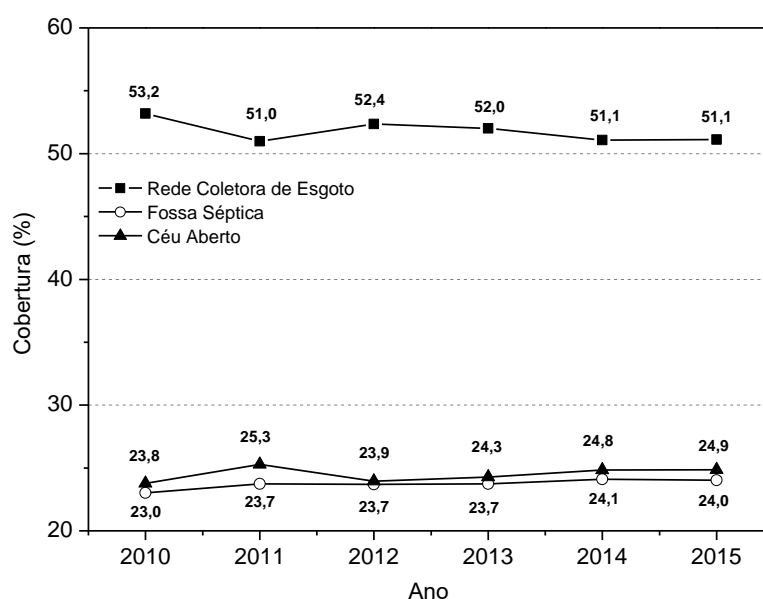


Figura 3 - Percentual de domicílios atendidos, ou não, com algum tipo de esgotamento sanitário em Paranaguá.

Fonte: MINISTÉRIO DA SAÚDE (2015).

É possível observar que o atendimento pela rede coletora de esgoto foi decrescente nos últimos 5 anos, sendo no último ano de 51,1% de atendimento. Comparando o ano de 2013, com os valores do Brasil e do Paraná, a cidade de Paranaguá encontra-se abaixo do nível de atendimento de ambos, sendo 52% coletado em Paranaguá, 58,2% no país e de 60,5% no estado do Paraná. Se for considerada a existência da fossa séptica, Paranaguá teve no ano de 2013, 75,7% de cobertura, acima do Brasil (63,5%) e do Paraná (65,8%). Como consequência do baixo atendimento, a disposição a céu aberto aumentou durante os anos analisados de 23,8% (2010) para 24,9% (2015) dos domicílios, chegando ao pico de 25,3% (2011), mostrando a ineficiência do atendimento da população por um recurso tão importante para a saúde pública.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES

É definido como um sistema de esgotamento sanitário aquele que encaminha seus efluentes, direta ou indiretamente, para corpos d'água receptores, formados pelos conjuntos das águas superficiais ou no subsolo. A capacidade receptora destas águas, de acordo com a sua utilização naquela região, irá estabelecer o grau de condicionamento a que deverá ser submetido o efluente sanitário, com tanto que o corpo d'água receptor não sofra alterações nos parâmetros de qualidade determinados para a região afetada pelo lançamento. Os condicionamentos aplicados aos esgotos são comumente denominados de processos de tratamento (JORDÃO; PESSOA, 2005).

Não existe um sistema de tratamento padrão a ser utilizado, são vários os fatores que influenciam na escolha da opção tecnológica, tais como, disponibilidade de área, tipo de clima, características físicas e químicas do esgoto, qualidade desejada do efluente final, capacidade de depuração do corpo receptor e a legislação pertinente na região.

Os métodos de tratamento dividem-se em operações e processos unitários, e a integração destes compõe os sistemas de tratamento. Segundo Metcalf e Eddy (2003) os métodos de tratamento são assim classificados:

- Processos Físicos Unitários: predomina a aplicação de forças físicas (gradeamento, mistura, floculação, sedimentação, flotação e filtração);
- Processos Químicos Unitários: se baseia na remoção ou conversão de

contaminantes e ocorre pela adição de produtos químicos ou devido a reações químicas (precipitação, adsorção e desinfecção);

- Processos Biológicos Unitários: métodos nos quais a remoção de contaminantes ocorre por meio de atividade biológica (remoção de matéria orgânica carbonácea e desnitrificação);

A remoção dos poluentes no tratamento, de forma a adequar o lançamento a uma qualidade desejada ou ao padrão de qualidade vigente está associada aos conceitos de nível e eficiência do tratamento. O tratamento dos esgotos é usualmente classificado através dos seguintes níveis (VON SPERLING, 2005):

- Preliminar;
- Primário;
- Secundário;
- Terciário;

O tratamento preliminar é composto por processos unitários físicos, que fazem uma prévia remoção de sólidos grosseiros, tais como areia, restos de plantas e pequenos animais. O tratamento primário, que também se utiliza de processos físicos, visa à remoção de sólidos em suspensão, sedimentáveis ou flutuáveis. O tratamento secundário, por via de processo biológico, é o principal responsável pela remoção da carga orgânica (DBO) presente nas águas residuárias. Há uma grande variedade de alternativas de degradação biológica que utilizam os processos aeróbio e/ou anaeróbio. O tratamento terciário é utilizado para remoção de substâncias mais específicas não removidas nos processos anteriores como os metais, nutrientes, nitrogênio e fósforo, ou para desinfecção (CAMPOS, 1994). Na Tabela 3 é possível observar as porcentagens de remoção de alguns parâmetros de qualidade da água.

Tabela 3 - Porcentagens de remoção de alguns parâmetros de qualidade da água nos diferentes níveis de tratamento.

Nível de tratamento	Matéria Orgânica (% de remoção de DBO)	Sólidos em Suspensão (% de remoção de SST)	Nutrientes (% de remoção)	Bactérias (% de remoção)
Preliminar	5 - 10	5 - 20	Não remove	10 - 20
Primário	25 - 50	40 - 70	Não remove	25 - 75
Secundário	80 - 95	65 - 95	Pode remover	70 - 99
Terciário	40 - 99	80 - 99	Até 99	Até 99,999

Fonte: VON SPERLING (2005).

Das alternativas apresentadas algumas têm recebido maior destaque em ETEs no Brasil, como sistemas de lagoas, lodos ativados, filtro biológico aeróbio e reator anaeróbio de manta de lodo (CHERNICHARO, 2007).

Os sistemas aeróbios e anaeróbios possuem características que geram vantagens e desvantagens. Essas características devem ser analisadas durante a escolha do processo de tratamento, de acordo com o local ser implantado.

Uma das diferenças desses sistemas é com relação ao lodo produzido por eles. A maior parte do lodo retirado de sistemas de tratamento aeróbio ainda contém grande quantidade de matéria orgânica, passível de ser degradada em digestores anaeróbios de lodo. Em países desenvolvidos, o tratamento de lodo recebe forte atenção, sendo seu custo de relevância considerando o montante gasto com o tratamento das águas residuárias (HALL; ZMYSLOWSKA, 1997). No Brasil, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para determinar a melhor utilização do grande volume de lodo retirado das estações municipais, principalmente, com finalidades agrícolas, tomando-se as devidas precauções quanto ao seu potencial patogênico (ANDREOLI et al., 2001).

Para a diminuição da produção de lodo e manutenção de bons índices de eficiência, uma alternativa é a associação de processos biológicos anaeróbios com aeróbio (CAMPOS et al., 1997).

2.2.1 Tratamento Aeróbio

O tratamento aeróbio é o mais difundido e utilizado no mundo inteiro para o tratamento de esgotos domésticos e industriais. É amplamente aplicado em situações em que são necessárias elevada qualidade do efluente e reduzida área de instalação (VON SPERLING, 2012). Algumas das variantes dos processos aeróbios que dão nome aos reatores são: a idade do lodo (lodos ativados convencional e aeração prolongada) e fluxo do tratamento (contínuo e intermitente) (VON SPERLING, 2005).

O sistema de lodos ativados é um dos mais difundidos do mundo e também muito utilizado no Brasil. Sua escolha muitas vezes é feita pela qualidade do seu efluente e pela redução dos requisitos de área (VON SPERLING, 2012). Por ser aeróbio, necessita de aeração, o que traz um custo significativo de energia elétrica na sua operação. Uma das características é a alta concentração de bactérias no

reator, o que torna a degradação da matéria orgânica mais eficaz. Esse fato ocorre devido à recirculação dos sólidos (lodo) do fundo do tanque de decantação para o reator. Então, para o funcionamento otimizado de um sistema de tratamento aeróbio por lodos ativados é necessário a presença dos seguintes itens: reator (tanque de aeração), tanque de decantação (decantador secundário) e elevatória de recirculação do lodo (VON SPERLING, 2005). Diversas variações com essas três principais partes já foram propostas, as duas principais são a convencional, com a presença de um decantador primário, e a aeração prolongada que dispensa este decantador, como pode ser visto na Figura 4.

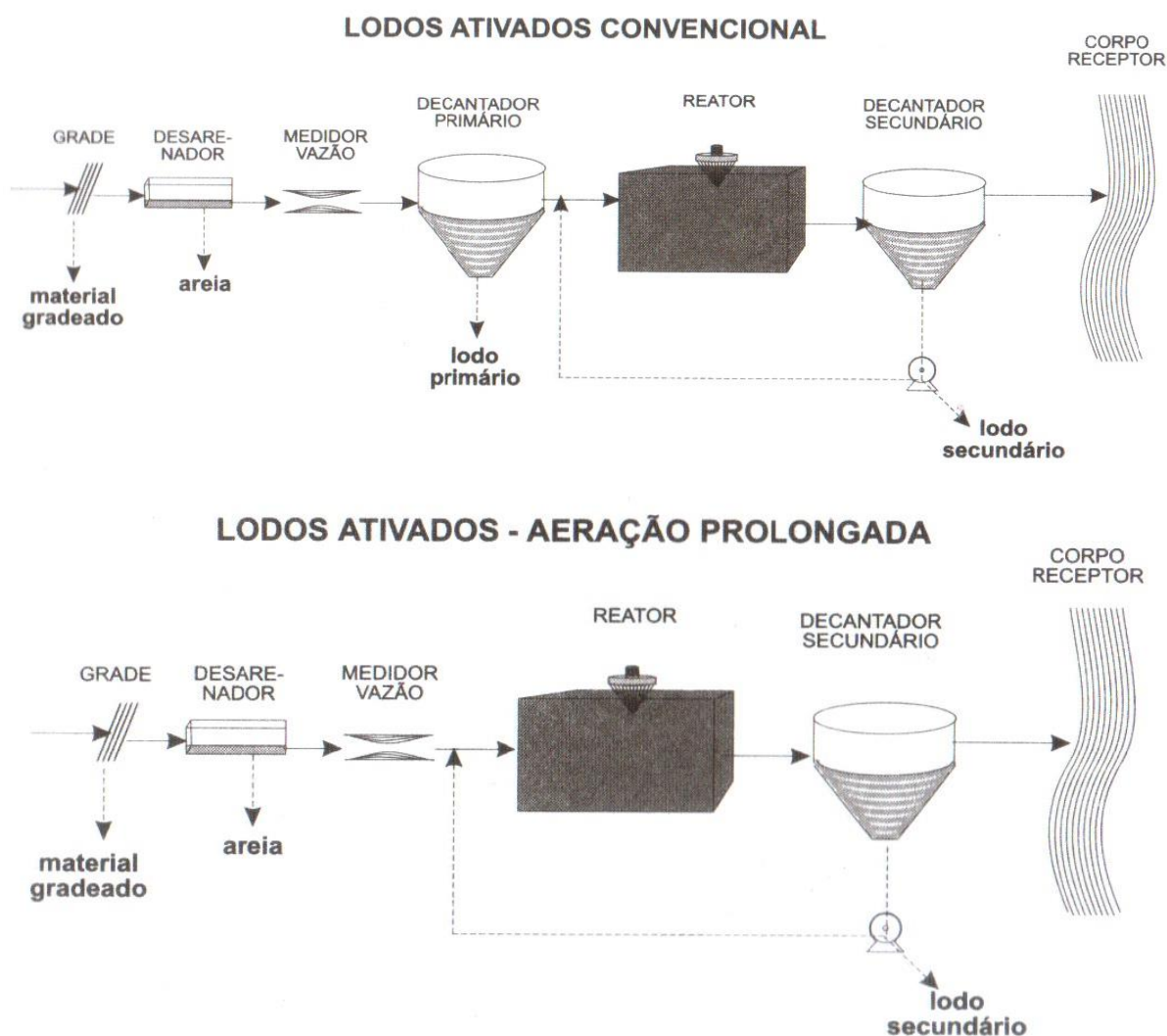


Figura 4 - Fluxograma de tratamento de efluentes por reator Lodos Ativados nas duas principais configurações, Convencional e Aeração Prolongada.
Fonte: VON SPERLING (2005).

Devida à alta degradabilidade da matéria orgânica, os sistemas aeróbios produzem maiores quantidades de lodo que os anaeróbios. Assim, em sistemas de lodos ativados é preciso um sistema de tratamento de lodo gerado antes que ele seja depositado em aterros sanitários ou utilizado como condicionador de solo em lavouras. O tratamento e disposição do lodo, em conjunto com a energia elétrica, elevam o custo de operação desses sistemas. Ambientalmente, esse sistema é interessante por produzir um efluente de melhor qualidade, porém por outro lado, tem restrições devido ao consumo de energia elétrica e a grande quantidade de lodo produzido (VON SPERLING, 2012). A diferenciação quanto aos tipos de lodo ativado se dá, principalmente, perante a idade do lodo aplicada, porém existem vários outros fatores que os diferenciam, alguns deles podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 - Características dos dois principais sistemas de Lodos Ativados.

Item	Lodos Ativados Convencional	Aeração Prolongada
Idade do lodo (dias)	4 - 10	18 - 30
Relação A/M (kgDBO/dia.kgSSVTA)	0,25 a 0,50	0,07 a 0,15
Decantação primária	Presente	Ausente
DBO solúvel no efluente	Baixa	Baixa
Nitrificação	Provável	Provável
Tanque de aeração	Reduzido, tempo de detenção hidráulico de 6 a 8 horas	Elevado, tempo de detenção hidráulico de 16 a 24 horas
Requisitos de oxigênio	Reduzido	Elevado
Requisitos energéticos	Reduzido	Elevado
Produção de lodo	Elevado	Razoável
Estabilização do lodo no reator	Baixa	Suficiente
Simplicidade operacional	Reduzida	Maior, por ser um sistema mais robusto e estável
Custos	Maiores custos de implantação	Menores custos de implantação

Fonte: VON SPERLING (2012).

A modalidade Aeração Prolongada é caracterizada pela alta idade do lodo, logo, elevado tempo de detenção hidráulico, ausência de decantação primária e lodo produzido em processo de estabilização maior, sem a necessidade de processos de digestão de lodo (VON SPERLING, 2006). O maior consumo de oxigênio se dá devido a maior carga orgânica de entrada no tanque de aeração, o que conduz a um maior consumo de energia. Por fim o custo é menor que o Convencional, pois necessita de menos instalações para o tratamento do efluente e estabilização do lodo. O sistema Convencional tem propriedades diferentes, em certos casos, opostas ao sistema de Aeração Prolongada. Por exemplo, necessita de Decantador Primário para diminuir a carga orgânica que chega no tanque de aeração, porém com isso o tempo de detenção hidráulico é menor, o que gera economia de oxigênio e energia, conseqüentemente. Com relação ao processamento do lodo, o sistema Convencional de tratamento produz uma quantidade maior e em grau de estabilização menor, necessitando então além do adensamento, a digestão do lodo.

Já o processo de Aeração Prolongada, por ter um maior tempo de tratamento, o lodo sedimentado apresenta um grau maior de estabilização, não sendo necessária a digestão, somente o adensamento e as etapas posteriores como a secagem e a calagem (ANDREOLI et al., 2001). A escolha entre os sistemas depende, entre muitas variáveis, da necessidade e das condições em que o afluente se apresenta, independente o tipo de tratamento, ambos são considerados eficientes e por isso são amplamente utilizados.

Em regiões em que a salinidade é uma das características do afluente, ambos os tipos de tratamento, lodos ativados convencional e aeração prolongada, têm problemas com toxicidade (CORTÉS-LORENZO et al., 2012). As eficiências de remoção de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo são reduzidas, devido a toxicidade que o sódio tem em maiores concentrações perante as bactérias do meio. Neste caso o desempenho da ETE fica comprometido.

2.3 ETE EMBOGUAÇU

A cidade de Paranaguá, cidade litorânea do estado do Paraná, tem como responsável pelo seu esgotamento sanitário, desde 2008, a companhia de saneamento CAB Paranaguá, uma subsidiária da CAB ambiental. Atualmente

possuem em operação quatro estações de tratamento de esgoto, ETE Emboguaçu, ETE Samambaia, ETE Nilson Neves e ETE Costeira.

No presente trabalho foi avaliada a ETE Emboguaçu, a maior estação do município, e opera por meio do processo biológico semelhante a um lodo ativado, com um leito de contato e lodo em suspensão. A aeração é feita através de um aerotor, que consiste em uma roda 75% imersa, que gira lentamente em torno do seu eixo (Figura 5). As rodas são segmentadas por discos ocios de polipropileno proporcionando áreas para a fixação do biofilme. Esse sistema tem uma vantagem em relação aos sistemas tradicionais de aeração, como aeração mecânica e por difusores, pois além de promover a oxigenação do esgoto, também proporciona regiões para a fixação do biofilme. Em contra partida, a oxigenação do esgoto é menor do que os sistemas tradicionais de aeração.

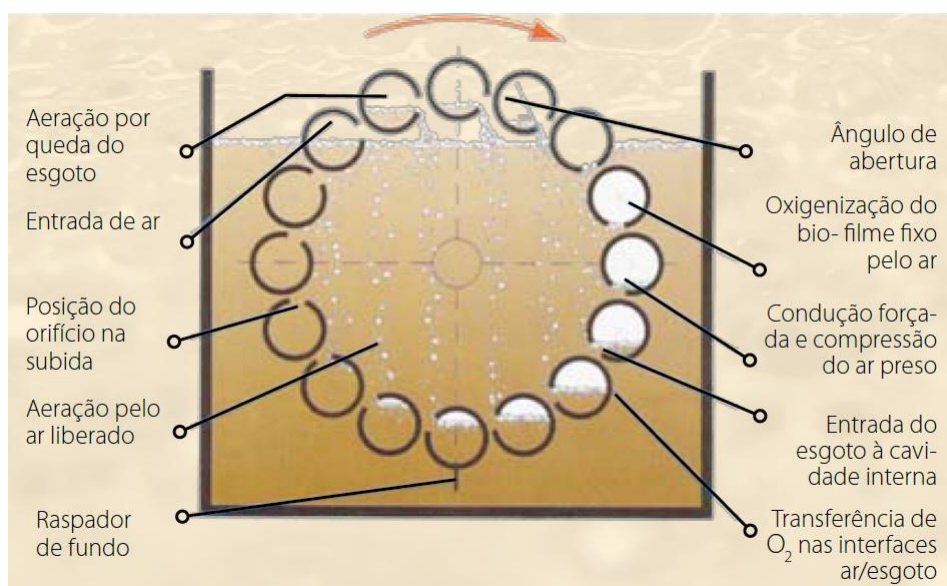


Figura 5 - Desenho esquemático do aerotor, sistema utilizado pela ETE Emboguaçu para aeração no reator biológico.

Fonte: STÄHLERMATIC® BRASIL (2016).

Esta estação foi projetada para tratar os efluentes domésticos de 60 mil habitantes dos bairros: Centro Histórico, Vila Itiberê, Estradinha, Ponta do Caju, Emboguaçu, Jardim Araçá, Vila Becker, Vila Guadalupe, Área Portuária e da região do Canal Anhaia. Na Figura 6 consta a vista superior do esquema da ETE Emboguaçu e as suas partes integrantes.

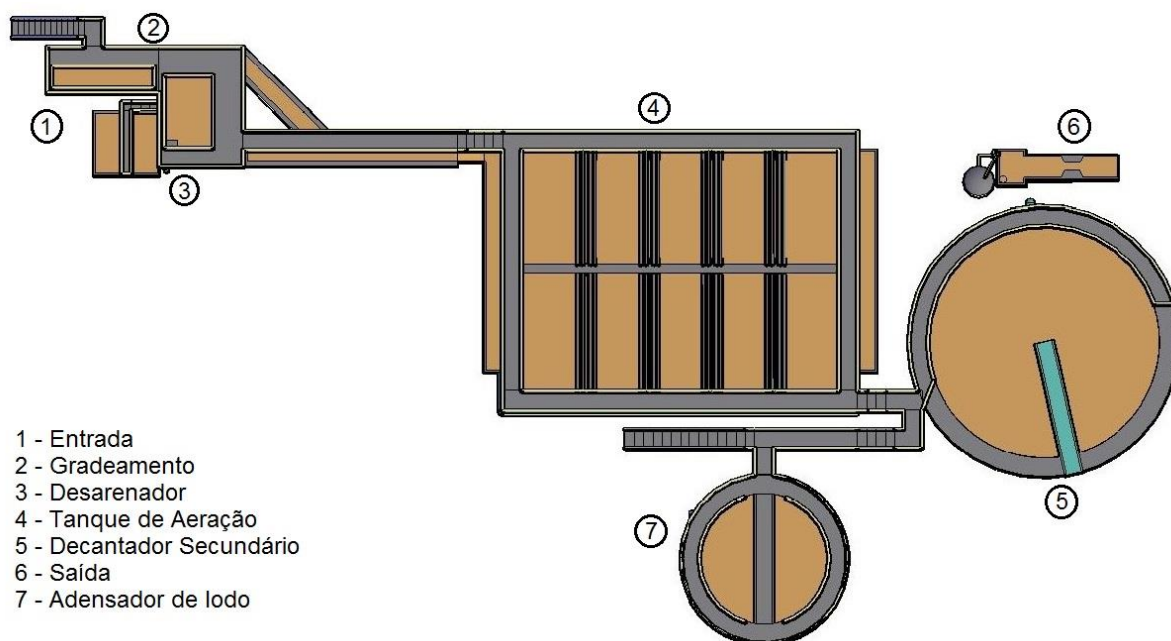


Figura 6 - Desenho esquemático da vista superior das instalações da ETE Emboguaçu.

A ETE tem uma configuração semelhante a um sistema de aeração prolongada, sem a presença de um decantador primário e apenas com um adensador de lodo, sem um sistema de digestão de lodo. Segundo dados de projeto a ETE foi concebida para tratar uma vazão média de 70 L s^{-1} de esgoto. Inicialmente o esgoto passa por um gradeamento e então é encaminhado para o desarenador. Segue para o tanque de aeração, que é dividido em dois e tem funcionamento em paralelo. Cada tanque tem volume de $928,72 \text{ m}^3$ e um tempo de detenção de projeto de aproximadamente 3,68 horas. A aeração do tanque é mecanizada, utilizando aerotores para a oxigenação do esgoto. Após o tratamento biológico há um decantador secundário de volume $1487,53 \text{ m}^3$. Por fim, o efluente é descartado no corpo receptor próximo a ETE. Todo o tratamento tem tempo de detenção de projeto de 9,58 h.

Parte do lodo sedimentado no decantador secundário retorna para o tanque de aeração, a outra parte vai para o adensador de lodo, de volume 244 m^3 . Depois de adensado é encaminhado para um decanter (não consta na Figura 6) que tem por finalidade retirar parte da umidade ainda presente no lodo. Ao final desse processo é acumulado e encaminhado para aterro de classe especial.

2.3.1 Amostragem na ETE Emboguaçu

Foram feitas amostragens bimestrais, sempre evitando coletar após incidências de chuvas, que poderiam vir a diluir as concentrações do esgoto. Portanto foram amostrados nos dias 28 de abril (C1), 02 de junho (C2), 03 de agosto (C3), 28 de outubro (C4), 08 de dezembro (C5), estas no ano de 2014. No ano de 2015 foi coletado dia 21 de maio (C6), esta última teve sua frequência extrapolada devido às intensas chuvas nos meses de fevereiro, março e abril.

A ETE Emboguaçu não possui sistemas de amostragem automáticos, então a amostragem feita na estação foi manual. Para a realização foi calculado o tempo total de tratamento em que a ETE estava operando antes de cada coleta, com dados fornecidos pelos operadores da estação. Com isso foram coletados 3 L de amostra, na entrada da ETE, a cada hora durante três horas. As amostras foram homogeneizadas e separadas em frascos específicos para cada análise, obtendo assim uma amostra composta. Para a coleta da saída foi esperado o tempo total de tratamento e então seguiu-se com o mesmo procedimento, 3 L de amostra a cada hora durante três horas. O reator também foi amostrado, com o mesmo mecanismo de horários da amostragem da saída. Deste modo, foi atenuado o problema da representatividade da amostra. As diferentes cargas provenientes em diferentes períodos do dia não puderam ser caracterizadas e discutidas, devido ao procedimento de amostragem adotado. Já o lodo foi amostrado no reciclo do decantador secundário para o tanque de aeração, sendo coletados 6 L de amostra.

Para cada análise a ser realizada, a amostra foi preservada e coletada em frascos diferentes. Nos capítulos adiantes será apresentado cada metodologia de preservação e limpeza dos materiais usados. Todas as amostras depois de coletadas foram armazenadas em ambientes refrigerados (4°C) até a chegada ao laboratório, em Curitiba. As amostras de lodo foram congeladas para posterior secagem por liofilização.

2.3.2 Caracterização dos Parâmetros de operação da ETE Emboguaçu

Com base nas visitas feitas na ETE Emboguaçu e nas análises dos parâmetros físicos e químicos foi possível caracterizar alguns parâmetros de operação e tratabilidade da estação. Na Tabela 5 constam os valores dos

parâmetros cedidos pela CAB Paranaguá, exceto a razão R e o TDH, que foram calculados com base nos dados fornecidos. Durante todo o período amostrado somente um dos dois tanques de aeração esteve em funcionamento, o outro permaneceu fechado para a entrada de esgoto. Problemas com a manutenção dos equipamentos de aeração, com funcionamento das elevatórias e, conseqüentemente, a menor vazão de entrada foram os principais motivos para o funcionamento de somente um dos tanques.

Tabela 5 - Parâmetros de operação da ETE Emboguaçu.

Amostragens	Q	Q _r	Q _{des}	R (Q _r /Q)	TDH
	m ³ d ⁻¹	m ³ d ⁻¹	m ³ d ⁻¹		horas
C1	2592	2256	17	0,87	8,6
C2	2592	2256	17	0,87	8,6
C3	1728	2256	17	1,31	12,9
C4	1469	2256	17	1,54	15,2
C5	1469	2256	17	1,54	15,2
C6	1728	2256	17	1,31	12,9

Nota: Q – Vazão de entrada; Q_r – Vazão de recirculação; Q_{des} – Vazão de descarte; TDH – Tempo de Detenção Hidráulico.

Adaptado: CAB PARANAGUÁ (2016).

As vazões de recirculo do lodo (Q_r) e de lodo descartado (Q_{des}) foram mantidas estáveis pelos operadores da ETE, mesmo em períodos que a vazão de entrada (Q) esteve menor. Isto ocorre devido a alguns problemas nas elevatórias que levavam o esgoto da cidade para a ETE. A vazão de entrada (Q) teve significativas oscilações, saindo do ápice analisado de 2592 para 1469 m³ d⁻¹. Os valores da razão de recirculação foram altos nas quatro últimas amostragens, variando de 1,31 a 1,54, estando acima dos referenciados em Von Sperling (2012), que estabeleceu variações nesta razão de 0,7 a 1,2.

O Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) variou conforme a vazão do sistema e foi calculado segundo a seguinte equação:

$$TDH = \frac{V}{Q} \quad (1)$$

no qual V é o volume do tanque de aeração (m³) e Q é a vazão de entrada do esgoto (m³ d⁻¹), resultando em um TDH (d). Portanto, os resultados obtidos foram baixos comparados com a literatura, que orienta para TDH's de 16 a 24 h. Nas duas

primeiras amostragens o TDH foi de 8,6 h, quase metade do valor recomendado, porém nas coletas 4 e 5 foi de 15,2 h, valor próximo do mínimo indicado.

Outros parâmetros importantes para a operação da ETE estão presentes na Tabela 6. Todos os resultados presentes na tabela foram baseados em análises feitas em laboratórios, que serão detalhadas no Capítulo 3. Os valores faltantes aconteceram devido problemas analíticos.

Tabela 6 - Resultados de parâmetros analisados da ETE Emboguaçu.

Coletas	SSV/SST	A/M	X _v	θ _c	Sólidos Secos
		gDBO d ⁻¹ gSSV ⁻¹	mg L ⁻¹	dias	%
C1	0,67	0,04	2558	33	1,0
C2	0,56	-	1420	15	1,0
C3	0,57	0,19	1572	41	0,4
C4	0,64	0,25	1136	22	0,6
C5	0,60	0,08	2297	26	0,6
C6	0,48	0,23	3351	42	1,0
A.P.	0,60 - 0,75	0,08 - 0,15	2500 a 4000	18 - 30	0,8 - 1,2
L. A. C	0,70 - 0,85	0,3 - 0,8	1500 a 3500	4 - 10	1,0 - 2,0

Nota: A/M – relação Alimento/Microrganismo; X_v – Concentração de sólidos em suspensão voláteis; θ_c – Idade do Lodo; A. P. – Aeração Prolongada; L. A. C. – Lodos Ativados Convencional; Os dados do A. P. e L. A. C. são de referência (VON SPERLING, 2012).

A relação de SSV/SST foi feita com amostra do tanque de aeração e reflete o grau de mineralização de lodos. Os resultados obtidos ficaram próximos ou dentro da faixa indicada para o sistema de Aeração Prolongada, exceto na coleta 6 em que ficou abaixo (0,48), denotando haver uma concentração menor de microrganismos que a necessária para a operação da ETE.

No cálculo da relação A/M a equação utilizada foi:

$$A/M = \frac{Q \cdot S_0}{V \cdot X_v} \quad (2)$$

Q é a vazão do sistema (m³ d⁻¹), S₀ a concentração de DBO afluente (g m⁻³), V é o volume do tanque de aeração (m³) e X_v é a concentração de sólidos em suspensão voláteis (g m⁻³). As coletas 3, 4 e 6 tiveram a relação com valores acima do sistema de Aeração Prolongada e abaixo de Lodos Ativados Convencional, demonstrando que o sistema estudado trabalhou, nesse período, em uma faixa intermediária da proporção de alimento/microrganismo. A quinta amostragem teve valor mais abaixo,

se assemelhando ao da Aeração Prolongada proporcionando então, uma estabilização da biomassa gerada.

Os sólidos suspensos voláteis em reatores de tratamento de efluentes são considerados como a biomassa do sistema, ou seja, os microrganismos presentes para a degradação do material orgânico. A sua concentração é imprescindível para o bom desempenho do tratamento, além de ser utilizado nos diversos cálculos de projeto de estações de tratamento (VON SPERLING, 2012). Na ETE Emboguaçu as concentrações foram baixas e tiveram o mínimo de 1136 mg L⁻¹ (C5) e o máximo de 3351 mg L⁻¹ (C6), apresentando características de um sistema Convencional de lodos ativados, o qual a concentração de microrganismos é menor.

Outro parâmetro muito importante para o dimensionamento e estudo de tratamento de efluentes é a idade do lodo (θ_c). Representa o tempo de retenção celular, ou seja, o tempo em que as células estarão em atividade no sistema de tratamento. É através da idade do lodo que muitos sistemas de tratamento se distinguem e neste estudo foi calculado com a seguinte equação:

$$\theta_c = \frac{X_v \cdot V}{(Q - Q_{des})X_{ve} + Q_{des}X_{vr}} \quad (3)$$

o qual θ_c é a idade do lodo (d), X_v é a concentração de sólidos em suspensão voláteis (g m⁻³), V é o volume do tanque de aeração (m³), Q é a vazão do sistema (m³ d⁻¹), Q_{des} é a vazão de descarte de lodo (m³ d⁻¹), X_{ve} é a concentração de sólidos suspensos voláteis no efluente (g m⁻³) e X_{vr} a concentração de sólidos suspensos voláteis no lodo de retorno (g m⁻³).

Como visto, na Tabela 6 as idades do lodo tiveram grande variação durante o período amostrado, em função da variação da vazão de entrada de esgoto, pois a vazão de lodo excedente, que seria regulada para manter a idade do lodo, foi constante durante todo o período. Portanto ocasionou essa amplitude, que teve o mínimo de 15 dias na coleta 2, assemelhando-se a um sistema de Lodos Ativados Convencionais, e o máximo de 42 dias na sexta amostragem.

Os resultados mais elevados foram nas coletas 1 (33 d), 3 (41 d) e na 6 (42 d), insinuando que o sistema esteja operando tal qual um Valo de Oxidação. O Valo de Oxidação é um sistema de tratamento de efluentes em que é compacto e a biomassa microbiana permanece no tratamento até 50 dias (VAN HAANDEL;

MARAIS, 1999). Apenas nas coletas 4 e 5 a ETE teve idades de lodo caracterizadas como de Aeração prolongada, 22 e 26 dias respectivamente.

Os sólidos secos é um parâmetro que diz respeito ao lodo que sai do tanque de aeração. Seus valores ajudam a compreender sobre a umidade ainda presente no lodo e por isso se torna uma característica importante para os processos seguintes de tratamento e secagem do lodo. Para obtenção de tal resultado foi aplicada a equação abaixo:

$$\text{Sól. secos}(\%) = \frac{ST}{10000} \quad (4)$$

nessa equação ST são os sólidos totais (mg L^{-1}) e o resultado final é expresso em porcentagem. O lodo da ETE Emboguaçu teve variações de umidade em todo o período de amostragens, porém sempre caracterizado como um lodo mais aquoso e conseqüentemente, parecido com os indicativos do sistema de Aeração Prolongada. Na terceira amostragem esteve mais úmido (0,4%) e nas duas primeiras e última mais concentrado (1,0%), o que reflete no tempo de adensamento que teve que ser aplicado para secá-lo.

2.4 CONSIDERAÇÕES

A ETE Emboguaçu apresentou um sistema precário de tratamento, desde o modo de operação da ETE até a manutenção da mesma. Tendo como base todos esses parâmetros analisados foi possível perceber que a ETE tem características bem peculiares e que a difere de outras ETEs. Por seu sistema de coleta de esgoto ser parcial e ter uma forte influência da salinidade do meio (lençol freático possivelmente alto e salino, além da baixa qualidade do esgotamento sanitário), o comportamento do tratamento foi diferente. Porém os microrganismos presentes no reator biológico já estão adaptados a tal condição diversa.

Ainda que o sistema tenha sido concebido para ser um Lodo Ativado de Aeração Prolongada, em alguns aspectos se assemelha com um sistema Convencional e outros como um Valo de Oxidação. As características estruturais apontam para um sistema de Aeração Prolongada, pela ausência de decantador primário e digestor de lodo. As oscilações apresentadas acontecem em grande parte

devido ao modo de operação da ETE, que se detém de parâmetros como a vazão de recirculo e de descarte do lodo como fatores predominantes para a manutenção do tratamento, ao invés de ser um auxílio para a manutenção de outros aspectos como a idade de lodo. A má operação da ETE e a variação de carga afluente dificultam o processo de tratamento e contribuem negativamente para a tratabilidade do afluente. Talvez com a estabilidade do lodo, de modo a fixar uma idade do lodo, os problemas encontrados poderiam ser minimizados.

CAPÍTULO 3

PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS E MATÉRIA ORGÂNICA DA ETE EMBOGUAÇU

3.1 CARACTERÍSTICAS DO ESGOTO E DO LODO

3.1.1 Esgoto

Esgoto é o termo usado para as águas que, após a sua utilização, apresentam as suas características naturais alteradas conforme o uso predominante: comercial, industrial ou doméstico. Essas águas apresentam propriedades diferentes e são genericamente denominadas de águas residuais ou águas servidas (VON SPERLING, 2005). Segundo Mendonça e Cebalos (1990), os esgotos são considerados o resultado dos despejos hídricos de uma comunidade ou de uma indústria ou mesmo originados de águas pluviais.

A quantidade de esgoto produzido por uma cidade depende, basicamente, do volume de água consumido pela população. Quanto maior o consumo de água, maior a produção de esgoto, porém este consumo pode variar de uma cidade para outra. Considera-se razoável uma faixa de consumo de água de 120L/pessoa/dia, sendo que cerca de 60 a 80% dessa água se transforma em despejos. Ainda é possível considerar outras contribuições para os esgotos, tais como: infiltrações, água das chuvas, despejos industriais, etc.; tornando o volume de esgotos, em certos casos, maior que o consumo de água (CETESB, 2011).

Considerando as possíveis fontes, os esgotos podem ser classificados como: sanitário comum ou doméstico, proveniente da atividade doméstica (aparelhos sanitários, cozinhas, lavagem de roupa, etc); industrial, provenientes de processo industriais e; pluvial, decorrente da coleta da precipitação atmosférica e da lavagem das ruas (AISSE, 2000). A Tabela 7 mostra os principais contaminantes de interesse no esgoto para o tratamento de efluentes.

Tabela 7 - Contaminantes importantes para o tratamento de efluentes.

Contaminantes	Importância
Sólidos Suspensos	Sólidos suspensos podem levar ao desenvolvimento de depósitos de lodo e condições anaeróbias quando o efluente líquido não tratado é lançado no ambiente aquático.
Compostos Orgânicos Biodegradáveis	Compostos principalmente por proteínas, carboidratos e gorduras, os orgânicos biodegradáveis são quantificados basicamente em termos de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio). Se lançado sem tratamento ao ambiente, sua estabilização biológica pode levar à queda da reserva de oxigênio natural e ao desenvolvimento de condições sépticas.
Patógenos	Algumas doenças podem ser transmitidas por organismos patogênicos em águas residuárias.
Nutrientes	Tanto nitrogênio quanto fósforo, juntos ao carbono, são nutrientes essenciais para o crescimento. Quando lançados no ambiente aquático, estes nutrientes podem levar ao crescimento de uma vida aquática não desejável. Quando lançados em excessivas quantidades sobre a terra, também podem poluir águas subterrâneas.
Poluentes Perigosos	Compostos orgânicos e inorgânicos selecionados com base no conhecimento de apresentarem carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade ou toxicidade. Muitos destes compostos são encontrados em águas residuais.
Compostos Orgânicos Refratários	Estes orgânicos tendem a resistir a métodos convencionais de tratamento de efluentes líquidos. Exemplos típicos incluem surfactantes, fenóis e pesticidas agrícolas.
Metais Pesados	Metais pesados são geralmente adicionados às águas residuais de atividades comerciais e industriais e devem ser removidos se o efluente for utilizado.
Compostos Inorgânicos Dissolvidos	Constituintes inorgânicos como cálcio, sódio e sulfato são adicionados à água de abastecimento doméstico e devem ser removidos se o efluente for utilizado.

Fonte: METCALF; EDDY (2003).

Fernandes (1997) afirma que, esgoto sanitário é toda vazão esgotável originada do desempenho de atividades domésticas, tais como lavagens de pisos e de roupas, consumo em pias de cozinha e esgotamento de peças sanitárias. O esgoto sanitário é basicamente constituído de elevada percentagem de água, 99,9% e uma parcela mínima de impurezas adicionadas que lhe confere características bastante acentuadas, podendo sofrer variações na origem (AISSE, 2000), sendo que, do total de impurezas sólidas, 70% são orgânicos (proteínas, carboidratos,

gorduras) e 30% inorgânicos (partículas minerais, sais e metais). Na Tabela 8 são encontrados alguns valores qualitativos típicos para o esgoto doméstico.

Tabela 8 - Composição típica do esgoto doméstico não tratado.

Contaminante	Unidade	Concentração	
		Faixa	Típico
Sólidos Totais (ST)	mg L ⁻¹	700 - 1350	1100
Dissolvidos totais (SDT)	mg L ⁻¹	500 - 900	700
Fixos	mg L ⁻¹	300 - 550	400
Voláteis	mg L ⁻¹	200 - 350	300
Sólidos Suspensos (SST)	mg L ⁻¹	200 - 450	350
Fixos	mg L ⁻¹	40 - 100	80
Voláteis	mg L ⁻¹	165 - 350	320
Sólidos Sedimentáveis	mL L ⁻¹	10 - 20	15
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	mg L ⁻¹	250 - 400	300
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	mg L ⁻¹	450 - 800	600
Nitrogênio (Total)	mgN L ⁻¹	35 - 60	45
Orgânico	mgN L ⁻¹	15 - 25	20
Amônia	mgNH ₃ -N L ⁻¹	20 - 35	25
Nitrito	mgNO ₂ ⁻ L ⁻¹	≈ 0	≈ 0
Nitrato	mgNO ₃ ⁻ L ⁻¹	0 - 1	≈ 0
Fósforo (Total)	mgP L ⁻¹	4 - 15	7
Orgânico	mgP L ⁻¹	1 - 6	2
Inorgânico	mgP L ⁻¹	3 - 9	5
pH	-	6,7 - 8,0	7,0
Alcalinidade (CaCO ₃)	mgCaCO ₃ L ⁻¹	100 - 250	200
Metais	mg L ⁻¹	traços	traços
Coliformes Totais	nº 100mL ⁻¹	10 ⁶ - 10 ¹⁰	10 ⁷
Compostos Orgânicos Tóxicos	mg L ⁻¹	traços	traços

Fonte: METCALF; EDDY (2003); VON SPERLING, (2005).

Já os esgotos industriais, extremamente diversos, provêm de qualquer utilização de água para fins industriais, adquirindo características próprias em função, por exemplo, do processo industrial empregado e do sistema de tratamento utilizado pela empresa (FERREIRA et al., 1999). Assim sendo, cada indústria deverá ser considerada separadamente, uma vez que seus efluentes diferem até mesmo em processos industriais similares (JORDÃO; PESSOA, 2005).

3.1.2 Lodo

O subproduto sólido gerado em estações de tratamento de efluentes é conhecido como lodo e tem causado grande preocupação ambiental (METCALF; EDDY, 2003). Este resíduo possui uma composição que depende do tipo de

tratamento empregado e das características das estações geradoras, ou seja, se proveniente de um tratamento de esgoto domiciliar ou industrial (JORDÃO; PESSOA, 2005). Com essa diversidade de processos de produção de lodo, o lodo resultante é um material heterogêneo contendo quantidades distintas de água, nutrientes, matéria orgânica, microrganismos e outros tipos de poluentes. No caso do esgoto sanitário, o lodo gerado na fase líquida do tratamento apresenta como um líquido com concentrações baixas de sólidos, da ordem de 1 a 5% em peso (JORDÃO; PESSOA, 2005).

Os lodos de esgotos são geralmente classificados de acordo com o nível do sistema de tratamento em que foram originados e, portanto são normalmente referidos como primário ou secundário, em alguns casos onde há a mistura desses dois, tem-se o lodo misto (ANDREOLI et al., 2001).

O lodo primário é gerado no decantador primário. A concentração de sólidos totais deste lodo deve estar em torno de 1 a 6%. O lodo primário é altamente putrescível, gera maus odores e contém alta concentração de patógenos, que podem causar vários tipos de doenças se em contato humano (MIKI, 1998).

O lodo secundário é resultante da conversão biológica dos produtos solúveis do efluente primário e também dos possíveis sólidos que escapam do tratamento primário. O lodo secundário é gerado em grandes quantidades em processos de tratamento aeróbios e normalmente, ainda não está estabilizado, ao contrário do lodo de processos anaeróbios que já se encontra estabilizado (ANDREOLI et al., 2001).

O lodo também pode ser designado como lodo químico, que tanto pode ser originado de um tratamento físico e/ou químico de esgoto. Também pode ser o lodo resultante da adição de um sal metálico num sistema de tratamento convencional para remoção de fósforo (ANDREOLI et al., 2001).

O tratamento do lodo é uma operação complicada, pois muitas vezes ultrapassa os limites da ETE. Seja o lodo gerado nas fases de tratamento preliminar, primário ou na fase de tratamento biológico, vai requerer um conjunto de operações específicas, que podem incluir a seguinte sequência, no todo ou em parte: adensamento, digestão, desidratação, secagem, higienização e disposição final (JORDÃO; PESSOA, 2005).

O lodo representa apenas 1 a 2% do volume do esgoto tratado nas estações de tratamento, porém o seu gerenciamento é bastante complexo e tem um custo

geralmente entre 20 a 60% do total gasto com a operação de uma a estação de tratamento de esgoto (ANDREOLI et al., 2001).

3.2 AMOSTRAGEM

Para a realização das análises físicas e químicas foram feitas amostragens compostas, coletando 4 L de amostra em cada ponto (na entrada, no reator e na saída), respeitando o tempo de detecção hidráulica (TDH). As garrafas tipo PET de 2 L empregadas nas amostragens foram previamente descontaminadas com extran[®] e ácido sulfúrico 5%. As amostras coletadas foram preservadas a 4°C até a chegada no laboratório.

Todos os materiais e vidrarias utilizados nas análises e coletas foram devidamente lavados com água deionizada, detergente extran[®] e ácido clorídrico 5%. As vidrarias não volumétricas foram descontaminadas em mufla a 550°C, por 5 horas, como forma de eliminar resíduos orgânicos.

Em campo foram medidos o oxigênio dissolvido, temperatura, pH e salinidade com auxílio da sonda multiparâmetros Hanna HI9828. A turbidez foi realizada com o turbidímetro digital Hanna.

3.3 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

3.3.1 Amostras Líquidas

As análises físicas e químicas do esgoto foram feitas em amostras *in natura* e filtradas. As filtrações foram realizadas com membranas *Millipore* de éster de celulose, 0,45 µm. As amostras para as análises da série do nitrogênio, ortofosfato, metais e carbono orgânico foram filtradas. Todos os materiais foram descontaminados com extran[®] e ácido clorídrico 5%. A Tabela 9 mostra todas as análises que foram feitas no esgoto e as suas respectivas metodologias e referências, as quais foram empregadas em todos os pontos de coleta.

Tabela 9 - Análises físicas e químicas nas amostras líquidas.

Análise	Metodologia	Referência
Alcalinidade Total	Método de Gran	Carmouze, 1994
Demanda Bioquímica de Oxigênio	Teste dos 5 dias	APHA, 2005
Demanda Química de Oxigênio	Método de refluxo fechado	APHA, 2005
Ortofosfato	Método do Ácido Ascórbico	APHA, 2005
N-Amoniacal	Método do Fenol	APHA, 2005
N-Nitrito	Método Colorimétrico	APHA, 2005
N-Nitrato	Método da redução do Cádmio	APHA, 2005
Sólidos Totais (Fixos e Voláteis)		APHA, 2005
Sólidos Suspensos (Fixos e Voláteis)		APHA, 2005
Sólidos Dissolvidos (Fixos e Voláteis)		APHA, 2005
Sólidos Sedimentáveis		APHA, 2005
Metais Pesados Total	Digestão Ácida	APHA, 2005
Coliformes Totais	Colilert	
E.Coli	Colilert	

Os metais determinados foram Alumínio (Al), Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Cádmio (Cd), Níquel (Ni), Cobalto (Co), Manganês (Mn) e Chumbo (Pb). Para esta análise foi utilizado o equipamento de Absorção Atômica Avanta da GBC. Não foram determinados os metais na primeira amostragem. Os limites de detecção e quantificação foram calculados com base nas seguintes equações:

$$LD = \frac{3 \cdot \sigma_b}{b} \quad (6)$$

$$LQ = \frac{10 \cdot \sigma_b}{b} \quad (7)$$

onde σ_b é o desvio padrão das análises do branco e b é o coeficiente angular da curva analítica usada para o cálculo da concentração. Os limites calculados constam na Tabela 10.

Tabela 10 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) da análise de metais pesados no afluente e efluente da ETE.

Metal Pesado	LD	LQ	Metal Pesado	LD	LQ
	mg L ⁻¹			mg L ⁻¹	
Al	0,02	0,06	Pb	0,31	1,03
Fe	0,08	0,25	Cd	0,03	0,09
Zn	0,07	0,22	Ni	0,04	0,14
Cr	0,03	0,10	Co	0,02	0,08
Mn	0,02	0,08	Cu	0,01	0,03

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado empregando-se o equipamento TOC 5000-A Shimadzu, com amostras previamente acidificadas (Ácido Sulfúrico) para $\text{pH} \approx 2$. As análises de UV-Vis foram realizadas com varredura de 200nm a 800 nm, empregando o espectrofotômetro Cary 50 Bio, da Varian. Foi utilizada cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e água ultra pura como branco. A aromaticidade das amostras foi calculada segundo a fórmula apresentada por Peuravuori e Pihlaja (1997), em que relaciona a absorção de energia no espectro de UV-Vis em 280 nm com o COD. Através dessa relação é obtido o percentual de compostos aromáticos que a amostra possui.

A Intensidade de Fluorescência Molecular emitida foi determinada no equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, com lâmpada de xenônio e voltagem de 900V. Foram determinados os espectros de emissão, com excitação em 370 nm e espectros de varredura sincronizada, com excitação de 250 a 600 nm ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$). Nos espectros de MEE as medidas foram realizadas nos comprimentos de onda de 250 a 600 nm para excitação e de 250 a 700 nm para emissão. Todos os espectros de fluorescência foram obtidos aplicando-se 240 nm min^{-1} , fenda de 5 nm, cubeta de quartzo de 1 cm e água ultra pura como branco. Determinações do espectro de água ultra pura foram realizadas para um controle do sinal analítico e eliminação do espalhamento Raman dos espectros.

Todas as cargas calculadas foram utilizando os dados da vazão média de entrada (Q) presentes na Tabela 5.

3.3.2 Amostras Sólidas

Nas amostras de lodo seco foram feitas as análises de fósforo total, nitrogênio total, percentual de matéria orgânica e metais. As metodologias seguem as descritas na Tabela 11. Os metais determinados foram os mesmo analisados nas amostras líquidas, porém no lodo foram analisados em todas as amostragens.

Tabela 11 - Análises físicas e químicas nas amostras de lodo.

Análise	Metodologia	Referência
Fósforo Total	Método da Ignição	Andersen, 1976
Nitrogênio Total	Digestão por Persulfato de Sódio	Smart <i>et al.</i> , 1983
Percentual de Matéria Orgânica	Estimativa por perda na Calcinação	
Metais Pesados	Digestão Ácida	EPA, 1996

Para o desenvolvimento da análise de metais foram calculados os limites de detecção e quantificação do método usado. Para tal, foram utilizadas as mesmas fórmulas aplicadas anteriormente para esse tipo de cálculo. Os resultados dos limites seguem na Tabela 12.

Tabela 12 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) da análise de metais pesados no lodo da ETE.

Metal Pesado	LD	LQ	Metal Pesado	LD	LQ
	mg g ⁻¹			mg g ⁻¹	
Al	0,869	2,898	Pb	0,198	0,660
Fe	0,018	0,062	Cd	0,001	0,004
Zn	0,045	0,149	Ni	0,067	0,222
Cr	0,143	0,417	Co	0,111	0,370
Mn	0,268	0,895	Cu	0,019	0,064

3.4 AVALIAÇÃO DO ESGOTO

3.4.1 Parâmetros Físicos e Químicos

A ETE Emboguaçu situa-se em uma cidade litorânea, Paranaguá, o que influenciou a temperatura do afluente e do efluente (valores acima dos 20°C), como pode ser visto na Tabela 13. Na Tabela 13 também constam os resultados dos demais parâmetros físicos e químicos medidos *in situ*.

Com relação ao oxigênio dissolvido (OD), o tratamento é eficaz na oxigenação do seu afluente, como na sexta coleta, o qual entrou com $1,3 \pm 0,8$ mg L⁻¹ e saiu com $9,4 \pm 0,7$ mg L⁻¹ de OD, valor este que esteve acima da saturação. Esses valores de concentração de OD na saída mostram que há baixa concentração de matéria orgânica no afluente, evidenciando inicialmente, com relação somente a esse parâmetro.

O pH teve a mesma tendência em todas as coletas realizadas, os valores na entrada do sistema de tratamento estiveram um pouco básico, ($7,8 \pm 0,2$, coleta 4), e na saída do sistema estiveram mais ácido ($6,1 \pm 0,0$, coleta 6). Exceto na amostragem 5 onde se elevou da entrada para a saída, 7,1 para 7,3. A queda apresentada na maioria das coletas pode ter sido prejudicial para a nitrificação do sistema, pois esta ocorre com maior eficiência em pH de 7,0 a 8,0 (METCALF; EDDY, 2003), além de influenciar na solubilidade dos poluentes emergentes. Um fator que foi importante para a manutenção do pH em níveis para tratamento foi a

Alcalinidade, que tem a capacidade de resistir a mudanças bruscas de pH. A Alcalinidade variou de 98 mg L⁻¹ de CaCO₃ (C1) à 368 mg L⁻¹ de CaCO₃ (C4) e teve uma redução da entrada para a saída de até 84% na primeira amostragem, indicando sua eficiência de manter o pH.

Tabela 13 - Resultados dos parâmetros medidos no afluente e efluente durante a amostragem da ETE (temperatura, OD, pH, salinidade e turbidez).

Coletas	Ponto	Temperatura	OD	pH	Salinidade	Turbidez
		°C	mg L ⁻¹		ppt	NTU
C1	Afluente	21,8 ± 0,4	0,4 ± 0,6	7,5 ± 0,3	1,8 ± 0,5	96,2 ± 8,2
	Efluente	23,5 ± 0,3	7,6 ± 0,2	6,5 ± 0,1	6,9 ± 0,3	11,5 ± 5,9
C2	Afluente	22,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	7,3 ± 0,5	3,4 ± 1,0	-
	Efluente	23,5 ± 0,3	5,9 ± 0,8	6,9 ± 0,8	5,1 ± 0,1	-
C3	Afluente	21,5 ± 0,0	0,1 ± 0,1	7,5 ± 0,2	0,5 ± 0,0	111,3 ± 2,5
	Efluente	21,5 ± 0,1	6,9 ± 0,4	7,1 ± 0,1	1,4 ± 0,0	6,8 ± 0,6
C4	Afluente	25,3 ± 0,4	0,9 ± 1,1	7,8 ± 0,2	2,2 ± 1,3	131,0 ± 33,8
	Efluente	25,1 ± 0,1	5,7 ± 0,5	7,1 ± 0,1	3,9 ± 0,1	5,2 ± 0,3
C5	Afluente	26,6 ± 0,0	0,5 ± 0,2	7,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0	97,6 ± 13,7
	Efluente	27,0 ± 0,0	7,4 ± 0,3	7,3 ± 0,0	2,4 ± 0,1	4,4 ± 0,5
C6	Afluente	23,8 ± 0,0	1,3 ± 0,8	6,7 ± 0,1	0,6 ± 0,0	90,8 ± 10,3
	Efluente	23,8 ± 0,0	9,4 ± 0,7	6,1 ± 0,0	1,8 ± 0,0	8,1 ± 1,2

A salinidade é um parâmetro relacionado com a condutividade, pois é medida com base na condutividade da amostra, o que a relaciona com a presença de íon no meio (APHA, 2005). Ainda segundo os mesmos autores, a salinidade em corpos de água doce é em média 0,5 ppt e em mares 35 ppt, o que comprova a salinidade do esgoto que a ETE trata, pois em metade das amostragens esteve acima de 1,5 ppt.

No afluente o menor valor foi na terceira coleta (0,5 ppt) e o maior na segunda (3,4 ± 1,0 ppt). Já no efluente o menor valor foi 1,4 ppt (terceira amostragem) e o maior 6,9 ± 0,3 ppt (primeira amostragem). A salinidade mais alta pode influenciar nas remoções de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica por sistemas biológicos, pois em concentrações mais elevadas podem ser tóxicos a fauna microbiana (METCALF; EDDY, 2003). Já se esperava a salinidade elevada no esgoto de Paranaguá, pois a sua rede coletora de esgotos sofre com a influência das chuvas e do lençol freático da região, fortemente impactados com a água salina do mar.

A turbidez é causada pela presença de materiais em suspensão, tais como areia, silte e matéria orgânica e inorgânica, entre outros (APHA, 2005). No caso de estações de tratamento de efluentes é possível fazer uma relação da presença de turbidez com os sólidos suspensos. Porém somente para o efluente da estação e não para o afluente, pois a composição de materiais no afluente é mais complexa e dificulta tal relação (METCALF; EDDY, 2003). Na ETE Emboguaçu a turbidez não teve variações sazonais significativas, porém a sua remoção foi de até 96% na quarta coleta, o que mostra uma boa eficiência para remoção desse parâmetro.

Outro fator de importante na análise de estações de tratamento são os sólidos. Eles são divididos de acordo com as suas características físicas (dissolvidos e suspensos) e químicas (voláteis e fixos). Na Tabela 14 estão presentes as concentrações dos sólidos analisados na ETE Emboguaçu.

Tabela 14 - Concentração média dos sólidos presentes no afluente e efluente da ETE.

Coleta	Ponto	ST	SDT	SDV	SDF	SST	SSV	SSF	SSed
		mg L ⁻¹							mL L ⁻¹
C1	Afluente	2644	2222	318	1920	422	378	44	1
	Efluente	2789	2426	2081	673	26	11	15	0
C2	Afluente	5001	4953	1298	3308	53	23	26	-
	Efluente	6712	6655	1452	5120	53	24	33	-
C3	Afluente	611	600	299	313	11	11	0	1
	Efluente	1758	1753	293	1324	5	5	0	0
C4	Afluente	1416	1294	393	901	122	108	19	1
	Efluente	4766	4736	800	3760	30	20	5	0
C5	Afluente	990	873	810	416	117	61	56	0
	Efluente	3013	2961	820	2141	52	30	22	0
C6	Afluente	1258	963	279	684	295	240	54	3
	Efluente	2795	2779	971	1808	16	10	6	0

Os sólidos totais nas duas primeiras amostragens se mostraram muito acima da concentração típica de esgotos (Tabela 8), sendo 2644 e 5001 mg L⁻¹, respectivamente, porém nas demais coletas os valores estiveram próximo do esperado. Considerando a eficiência de remoção dos sólidos totais, foi possível perceber que há um aumento de sua concentração na saída, fato recorrente em todas as amostragens. Analisando com mais detalhes observou-se que isso ocorre

principalmente devido aos sólidos dissolvidos, mais especificamente aos dissolvidos fixos.

A concentração mais elevada desse material representou a elevada influência da salinidade no efluente da estação, principalmente na saída, onde as concentrações foram maiores. Não se pode também descartar a presença de sólidos dissolvidos voláteis no efluente, sendo este um indicador de matéria orgânica dissolvida e denotando uma possível má operação do reator biológico.

Já os sólidos suspensos totais no afluente da ETE estiveram dentro da faixa estabelecida por Metcalf e Eddy (2003), exceto nas coletas 2 e 3 em que estiveram abaixo (53 e 11 mg L⁻¹, respectivamente). Suas remoções variaram de 55% na terceira à 95% na sexta amostragem. Por fim os sólidos sedimentáveis, que são expressos como aqueles capazes de sedimentar no período de 1 hora em um cone de Imhoff (VON SPERLING, 2005).

No presente estudo estiveram abaixo do valor típico para esgotos domésticos, sendo que o resultado mais alto foi de 3 mL L⁻¹ (sexta coleta) e o menor foi nulo (quinta coleta). Praticamente foram totalmente removidos do efluente, não sendo detectado em nenhuma campanha. A Figura 7 apresenta as cargas de sólidos dissolvidos e suspensos no efluente da ETE Emboguaçu.

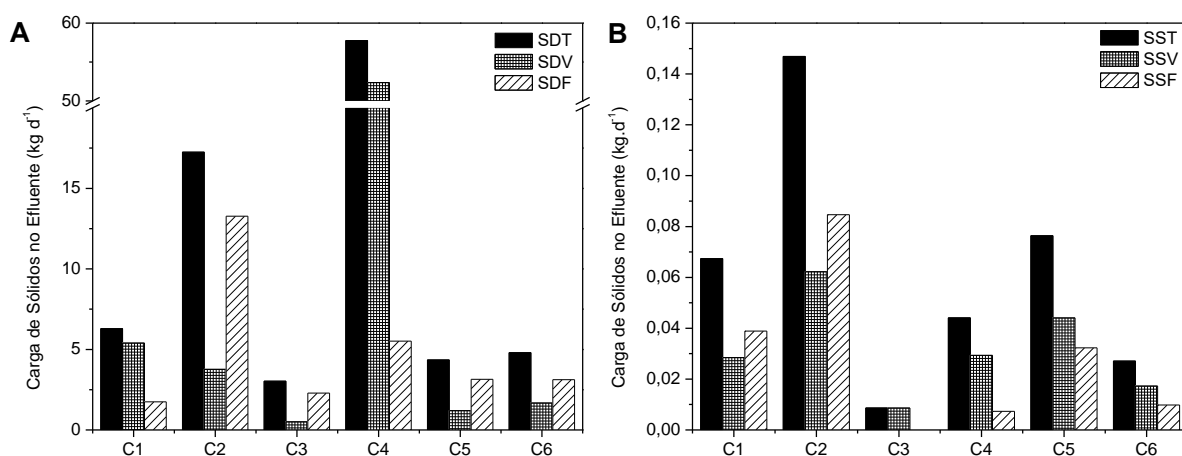


Figura 7 - Carga de sólidos dissolvidos (A) e suspensos (B) no efluente da ETE.

A carga de sólidos dissolvidos totais foi maior na quarta coleta, chegando a um montante de quase 58 kg d⁻¹, sendo que desses, pouco mais de 52 kg d⁻¹ são de sólidos dissolvidos voláteis, ou seja, nessa campanha houve uma concentração maior de material orgânico no afluente da ETE. Porém nas coletas 2, 3, 5 e 6, o que predominou foi a presença de material dissolvido fixo no efluente, como por

exemplo, a areia, sendo que na segunda amostragem foi quase 13 kg d⁻¹. Isso mostra a baixa eficiência do desarenador presente na ETE. Por outro lado a carga de sólidos suspensos foi menor que a de dissolvidos, sendo que na segunda campanha teve o maior valor (0,15 kg d⁻¹) e na terceira o menor (aproximadamente 0,01 kg d⁻¹). Se considerar a carga removida pela ETE, na coleta 1, foi de aproximadamente 1 kg d⁻¹, valor mais expressivo entre as campanhas.

Tabela 15 - Concentrações de N-Nitrito, N-Nitrato, N-Amoniacal, Ortofosfato, Coliformes Totais (CT) e *E. Coli*, no afluente e efluente da ETE.

Coleta	Pontos	CT	<i>E. Coli</i>	N-Nitrito	N-Nitrato	N-Amoniacal	Ortofosfato
		NMP 100 mL ⁻¹					
C1	Entrada	2,16.10 ⁹	1,00.10 ⁸	0,93 ± 0,04	12,20 ± 1,37	12,87 ± 2,80	11,68 ± 1,78
	Saída	1,00.10 ⁸	1,00.10 ⁸	7,04 ± 0,08	50,53 ± 6,26	1,56 ± 0,11	16,77 ± 0,31
C2	Entrada	2,16.10 ⁹	1,00.10 ⁸	0,08 ± 0,03	4,00 ± 0,25	23,63 ± 4,91	11,42 ± 0,29
	Saída	3,80.10 ⁸	1,00.10 ⁸	5,91 ± 0,29	13,00 ± 0,42	3,88 ± 0,75	8,13 ± 0,24
C3	Entrada	-	-	0,03 ± 0,00	2,29 ± 0,48	46,71 ± 3,14	14,59 ± 1,18
	Saída	-	-	0,03 ± 0,00	2,85 ± 0,40	9,44 ± 0,37	5,74 ± 0,41
C4	Entrada	4,10.10 ⁵	2,00.10 ⁵	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,00	68,60 ± 0,59	9,13 ± 0,12
	Saída	2,00.10 ⁴	1,00.10 ⁴	3,76 ± 0,08	0,15 ± 0,08	47,80 ± 2,41	3,48 ± 0,04
C5	Entrada	9,61.10 ⁶	3,44.10 ⁶	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	48,50 ± 4,58	3,41 ± 0,09
	Saída	9,61.10 ⁵	1,84.10 ⁵	3,42 ± 0,02	9,83 ± 2,15	74,27 ± 1,79	4,06 ± 0,02
C6	Entrada	1,66.10 ⁷	3,11.10 ⁶	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00	42,67 ± 0,64	4,62 ± 0,10
	Saída	3,58.10 ⁵	1,72.10 ⁴	1,38 ± 0,02	10,24 ± 0,33	1,75 ± 0,08	4,25 ± 0,09

Os nutrientes são importante fator na operação das estações de tratamento, sendo em alguns casos agentes limitantes do crescimento microbiano (METCALF; EDDY, 2003). As concentrações das principais formas de Nitrogênio e Fósforo assimiláveis pelos microrganismos constam na Tabela 15, além das concentrações dos Coliformes Totais (CT) e da *E. Coli*. Esses microrganismos são importantes

indicadores de remoção de organismos patogênicos em ETEs (VON SPERLING, 2005).

Na ETE Emboguaçu a remoção de CT foi constante em todas as coletas, sendo no máximo dois logs (97,8%) de remoção na sexta amostragem. A *E. Coli*, que é considerada um indicador de contaminação fecal e também teve eficiência de remoção semelhante dos CT, sendo que nas duas primeiras campanhas não houve remoção dessa bactéria. Na sexta amostragem foi a sua maior remoção, dois logs (99,4%). Os valores obtidos estão de acordo com o esperado para o tipo de tratamento empregado, aeração prolongada, que segundo Von Sperling, (2005), tem eficiência de 1 a 2 logs de remoção.

As formas oxidadas de Nitrogênio (N-Nitrito e N-Nitrato) tiveram um acréscimo na saída em relação à entrada na estação, mostrando que provavelmente ocorreu, durante todo o período amostrado, o processo de nitrificação. O N-Nitrato chegou a $50,53 \pm 6,26 \text{ mg L}^{-1}$ no efluente da primeira coleta, mesma amostragem em que o N-Nitrito teve o seu máximo de concentração ($7,04 \pm 0,08 \text{ mg L}^{-1}$). Isto confirma a nitrificação, porém essas formas de nitrogênio, especialmente o nitrato, em altas concentrações são tóxicas para os recursos hídricos. O Nitrogênio Amoniacal é a forma mais reduzida do nitrogênio encontrada nos esgotos e também uma das mais comuns (METCALF; EDDY, 2003). Na ETE Emboguaçu, as concentrações no esgoto bruto estiveram dentro da faixa encontrada na literatura (METCALF; EDDY, 2003). Porém a concentração da saída nas coletas 4 ($47,80 \pm 2,41 \text{ mg L}^{-1}$) e 5 ($74,27 \pm 1,79 \text{ mg L}^{-1}$) ficaram acima da estabelecida pelo CONAMA 430/11 (20 mg L^{-1}) para o lançamento de efluentes, mesmo que este limite não seja aplicado para tratamento de esgotos sanitários.

O Ortofosfato, outro nutriente importante, tem como seu principal contribuinte nos esgotos domésticos os detergentes (VON SPERLING, 2005). No presente estudo foi avaliado a presença do Ortofosfato que teve a sua maior concentração no afluente de $14,59 \pm 1,18 \text{ mg L}^{-1}$ (coleta 3) e maior valor no efluente de $16,77 \pm 0,31 \text{ mg L}^{-1}$ (coleta 1). Nas amostragens 1 e 5 as concentrações de Ortofosfato foram maiores na saída, o que pode ser explicado por um possível desprendimento do lodo no tanque de aeração.

A remoção de N-Amoniacal e Ortofosfato são apresentadas na Figura 8. O N-Amoniacal obteve remoções próximas a 80% em quatro das seis amostragens realizadas (C1, C2, C3 e C6). Excetuando-se pela coleta 5 em que houve um

acréscimo desse composto no afluente, as demais coletas apresentaram remoções satisfatórias chegando a aproximadamente 70 kg diárias na coleta 6 (96% de remoção). Já o Ortofosfato teve eficiências mais modestas, tendo no máximo 62% na quarta amostragem, que representou 8,3 kg d⁻¹ de ortofosfato removido. Porém foi na terceira amostragem que teve maior carga removida, 15,3 kg d⁻¹.

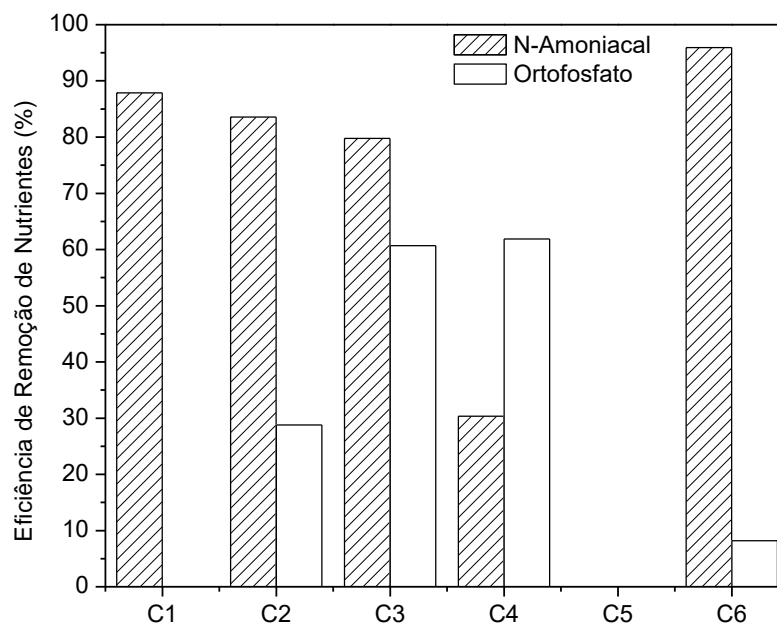


Figura 8 - Percentual de remoção de N-Amoniacal e Ortofosfato nas seis campanhas realizadas.

Alguns estudos (BASSIN et al., 2011; PRONL et al., 2014; LUO et al., 2015) mostraram que em ambientes salinos há uma significativa redução na eficiência de remoção de nutrientes, como o nitrogênio e o ortofosfato. Esses autores afirmam que a salinidade age como um elemento tóxico para a biota presente no tratamento, reduzindo assim a capacidade de assimilação dos nutrientes. Na ETE Emboguaçu não foi observada, aparentemente, esta influência na remoção dos nutrientes, pois, segundo os resultados obtidos, foi observada uma moderada eficiência de remoção do N-Amoniacal e do Ortofosfato.

Na coleta em que não houve remoção de N-Amoniacal e Ortofosfato (coleta 5) foi a que a salinidade teve um dos seus menores valores, 0,6 ppt. Este fato pode ser explicado por Abou-Elela et al. (2010), Johir et al. (2013) e Welles et al. (2015). Esses autores confirmam a influência da salinidade na remoção de nutrientes, porém dizem que se há uma aclimação da fauna microbiana com a salinidade é possível em que o comportamento do sistema de tratamento se assemelhe ao que

não tem a mesma salinidade. Johir et al. (2013) mostram que inicialmente as bactérias não adaptáveis a tal ambiente morrem e ficam presentes somente as halofílicas, que possuem a mesma capacidade das demais de nitrificação e acumulação de ortofosfato.

3.4.2 Matéria Orgânica

A concentração da DBO foi baixa na entrada da estação (afluente) nas duas primeiras amostragens (40 mg L^{-1} e 60 mg L^{-1} , respectivamente), como pode ser visto na Tabela 16. Nas demais coletas a DBO de entrada esteve dentro da faixa apresentada por Metcalf e Eddy (2003) para esgoto sanitário. As baixas concentrações encontradas podem estar relacionadas à provável diluição do esgoto, devido à rede coletora apresentar entrada de águas pluviais. Essa mistura, além de alterar as concentrações da matéria orgânica dissolvida (MOD), pode modificar as características da mesma, fazendo com que materiais mais refratários vindos do solo, por exemplo, sejam encontrados no esgoto.

Tabela 16 - Resultados da DBO₅, DQO, COD, SUVA₂₅₄, Aromaticidade e FR.

Coletas	Ponto	DBO ₅	DQO	COD	¹ SUVA ₂₅₄	² Arom.	³ FR
		mg L ⁻¹			L mg ⁻¹ m ⁻¹	%	
C1	Afluente	40 ± 0	209 ± 7	27	0,61	6,26	1,59
	Efluente	20 ± 0	156 ± 51	18	0,82	7,20	1,65
C2	Afluente	60 ± 0	255 ± 43	24	0,72	6,71	1,78
	Efluente	5 ± 0	57 ± 6	16	1,09	8,59	1,67
C3	Afluente	160 ± 14	209 ± 3	23	1,28	9,77	1,87
	Efluente	6 ± 0	25 ± 1	4	5,14	29,96	1,62
C4	Afluente	183 ± 81	481 ± 28	80	0,47	5,43	1,65
	Efluente	8 ± 3	290 ± 56	16	1,21	9,14	1,71
C5	Afluente	111 ± 4	156 ± 10	43	0,77	7,12	4,77
	Efluente	10 ± 0	67 ± 2	19	1,03	8,35	5,48
C6	Afluente	412 ± 156	562 ± 42	47	0,87	7,61	3,02
	Efluente	3 ± 1	61 ± 14	7	3,31	20,16	3,19

1 – Absorbância específica em 254 nm; 2 – Aromaticidade; 3 – Relação de emissão de intensidade de fluorescência.

A DQO apresentou a mesma peculiaridade de ter em 3 das 6 coletas um valor mais baixo do esperado, podendo ter a mesma causa da DBO. As remoções de DBO ficaram acima de 90% em todas as coletas, exceto na primeira que foi de 50%. Nas demais chegou a ser removida aproximadamente 99% na sexta coleta,

que representou aproximadamente 700 kg d⁻¹ de DBO. Por ter eficiência acima dos 90%, a ETE Emboguaçu se enquadrou no CONAMA 430/11, que exige remoções de no mínimo 60% de DBO. Com relação a DQO as eficiências foram menores, tendo no máximo 89% na coleta 6 e o mínimo de 25% na primeira coleta. A coleta de maior eficiência teve uma remoção de quase 900 g d⁻¹ de carga de DQO. Os valores mais altos de DQO e sua menor remoção podem estar relacionados com os cloretos existentes, os quais afetam as análises de DQO.

A ETE teve uma eficiência de remoção média de COD, entre todas as coletas, de aproximadamente 62% e uma carga média removida de 46 ± 32 kg d⁻¹ de COD. O percentual de remoção variou de 33% (C1 e C2) à 85% (C6), já a carga removida de COD teve seu máximo na quarta amostragem (94 kg d⁻¹) e o mínimo na segunda amostragem (21 kg d⁻¹). Essa disparidade entre o percentual removido e a carga removida se dá pela diferença entre as cargas afluentes, que variaram de 40 kg d⁻¹ (C3) à 117 kg d⁻¹ (C4).

Segundo Westerhoff e Anning (2000), valores da absorvância específica em 254 nm (SUVA₂₅₄) próximos a 4,4 L mg⁻¹ m⁻¹ indicam COD com predomínio de substâncias mais aromáticas e valores na faixa de 1,2 L mg⁻¹ m⁻¹ indicam COD com predomínio de matéria orgânica mais lábil, isto é, de fácil degradação. Pode-se observar que não houve grandes variações na labilidade do COD na entrada da estação, mantendo-se praticamente estável na faixa de 0,47 (C4) à 1,28 L mg⁻¹ m⁻¹ (C3), o que confirma que a matéria orgânica do afluente apresenta COD lábil. Já na saída os valores ficaram entre 0,82 (C1) e 5,14 L mg⁻¹ m⁻¹ (C3), sendo somente na terceira amostragem caracterizado com o predomínio de substâncias mais aromáticas. Destaca-se dessa análise o aumento da SUVA₂₅₄ em todas as coletas, sendo de aproximadamente 280% nas coletas 3 e 6. Esse fato mostra haver uma maior concentração de compostos refratários na saída da ETE, indicando a degradação do material orgânico lábil.

Outro fator análogo a este é a Aromaticidade, que estima o percentual de compostos aromáticos na matéria orgânica analisada, com base em uma formulação de Peuravuori e Pihlaja (1997). A aromaticidade teve um aumento no efluente, o que indica que o carbono orgânico lábil (mais alifático) está sendo degradado, permanecendo o COD mais refratário. Na terceira coleta teve um incremento no efluente de 207%, reforçando a hipótese da degradação de COD mais lábil, que não

absorve na região de 254 nm e a eliminação de um carbono mais complexo e difícil degradação.

É possível também inferir sobre as características da matéria orgânica de um ambiente através do FR, que se baseia em uma relação de intensidade de emissão fluorescência molecular. Valores abaixo de 1,5 são caracterizados como refratários e valores acima de 1,8 são lábeis (WESTERHOFF; ANNING, 2000). Mais uma vez foi comprovado que o esgoto não tem característica de material refratário, ou seja, não possui predomínio de compostos aromáticos (como substâncias húmicas), todas as coletas tiveram valores de FR superiores a 1,59, especialmente nas coletas 5 e 6, em que foi detectado valor de 4,77 e 3,02, respectivamente.

Os espectros UV-Vis de absorbância foram normalizados pelo COD e pelo caminho óptico (m), como indicado na Figura 9. Na primeira coleta, o afluente e efluente tiveram absorbâncias semelhantes. Ambos apresentaram intensidade maior nos comprimentos de onda menores, indicando a presença de um material mais refratário, compatível com que foi mostrado através do $SUVA_{254}$.

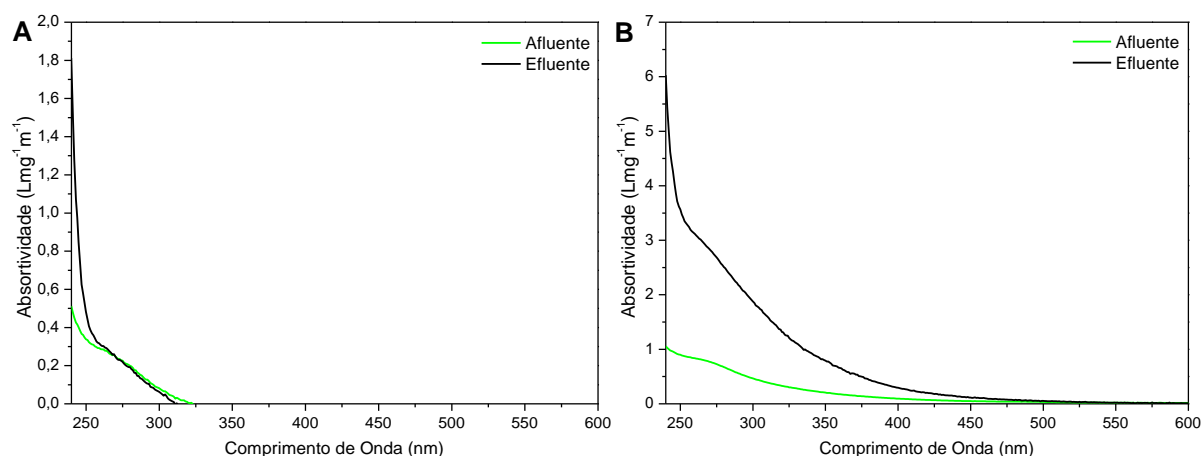


Figura 9 - Espectro de absorvidade das amostras do afluente (entrada) e do efluente (saída) da ETE, para as coletas 1 (A) e 6 (B).

Ainda na Figura 9, a sexta amostragem apresentou espectros do afluente e efluente diferente, tendo o efluente maior absorbância na região até 400 nm. Este fato sugere a presença mais marcante de material refratário na saída da ETE, diferentemente do afluente, em que a absorvidade foi menor nos mesmos comprimentos de onda. Nas demais campanhas os espectros foram semelhantes ao apresentado na sexta amostragem, com predomínio de material aromático na saída.

A Figura 10 (A e B) apresenta os gráficos de fluorescência sincronizada do afluente e efluente (entrada e saída) da ETE, normalizados pelo COD. No gráfico da segunda amostragem (Figura 10A) os espectros sincronizados do afluente e efluente foram similares, indicando que nesta coleta, tanto o afluente como o efluente apresentam um COD mais refratário, possivelmente com substâncias húmicas provenientes das galerias pluviais (PEURAVUORI et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2006). Resultado semelhante também foi encontrado na primeira e quinta amostragem.

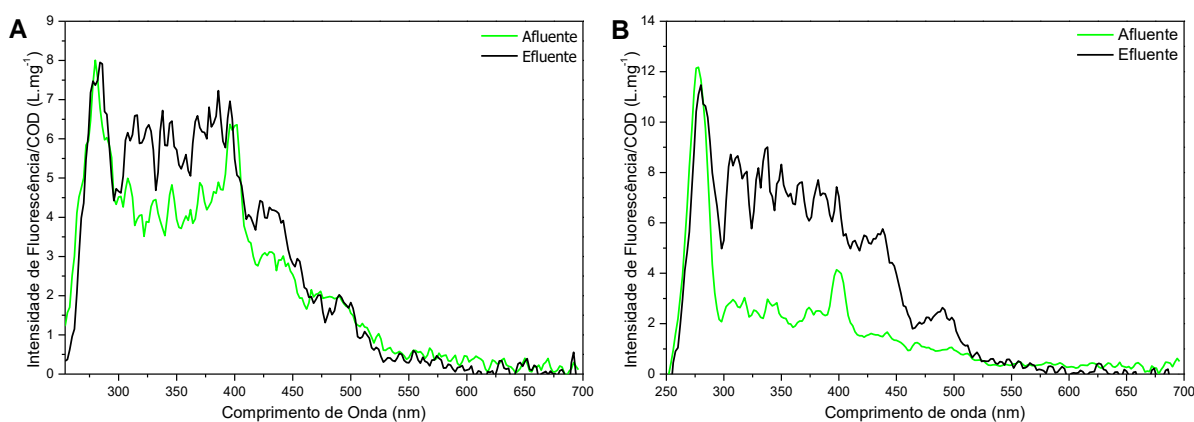


Figura 10 - Espectros de fluorescência sincronizado do afluente (entrada) e efluente (saída) da ETE, da segunda (A) e quarta (B) amostragem.

Já no espectro da quarta coleta (Figura 10B) há uma diferença notável entre o afluente e o efluente, principalmente, referente ao pico de intensidade na região de 400 nm presente no espectro da saída. Essa banda na região dos 400 nm indica, segundo Peuravuori et al. (2002), a presença de compostos policíclicos aromáticos. Ainda conforme esses autores, com o aumento do comprimento de onda, há também o aumento das insaturações das moléculas.

Destaca-se também a presença de uma forte intensidade, tanto no afluente como no efluente na região de 250 a 300 nm, região esta que caracteriza material orgânico com tendência de maior labilidade (PEURAVUORI et al., 2002). As coletas 3 e 6 também tiveram essa variação da intensidade dos compostos aromáticos na saída. Comparando os espectros das duas amostragens há uma diferença visível entre elas, mostrando a inconstância da eficiência de remoção que pode estar relacionada com a variação das características do afluente a ser tratado. Isto pode ser explicado pela influência da salinidade, tempo de retenção do sistema e entrada de material mais refratário, como foi observado na segunda campanha.

Com os gráficos de contorno da matriz de excitação emissão (MEE) (Figura 11) foi possível verificar a presença de alguns picos de fluorescência que indicam a característica da matéria orgânica presente na amostra. Nesta figura foram comparadas as MEE do afluente e do efluente, referentes a primeira e quinta amostragens. No gráfico foram assinalados os principais picos de estudo, que são: T₁ e T₂ (Ex/Em: 225-235/330-370 e 265-285/330-370, respectivamente), os quais representam compostos semelhantes à proteína Triptofano (YU et al., 2013); B (Ex/Em: 225-235/290-310), que representa compostos semelhantes à proteína Tirosina (HENDERSON et al., 2009); M (Ex/Em: 290-320/380-420), que indica a presença de material húmico microbiológico (ISHII e BOYER, 2012); e os picos A e C (Ex/Em: 230-260/430-470 e 340-370/430-470, respectivamente), os quais apontam para substâncias associadas com material fúlvico (HENDERSON et al., 2009).

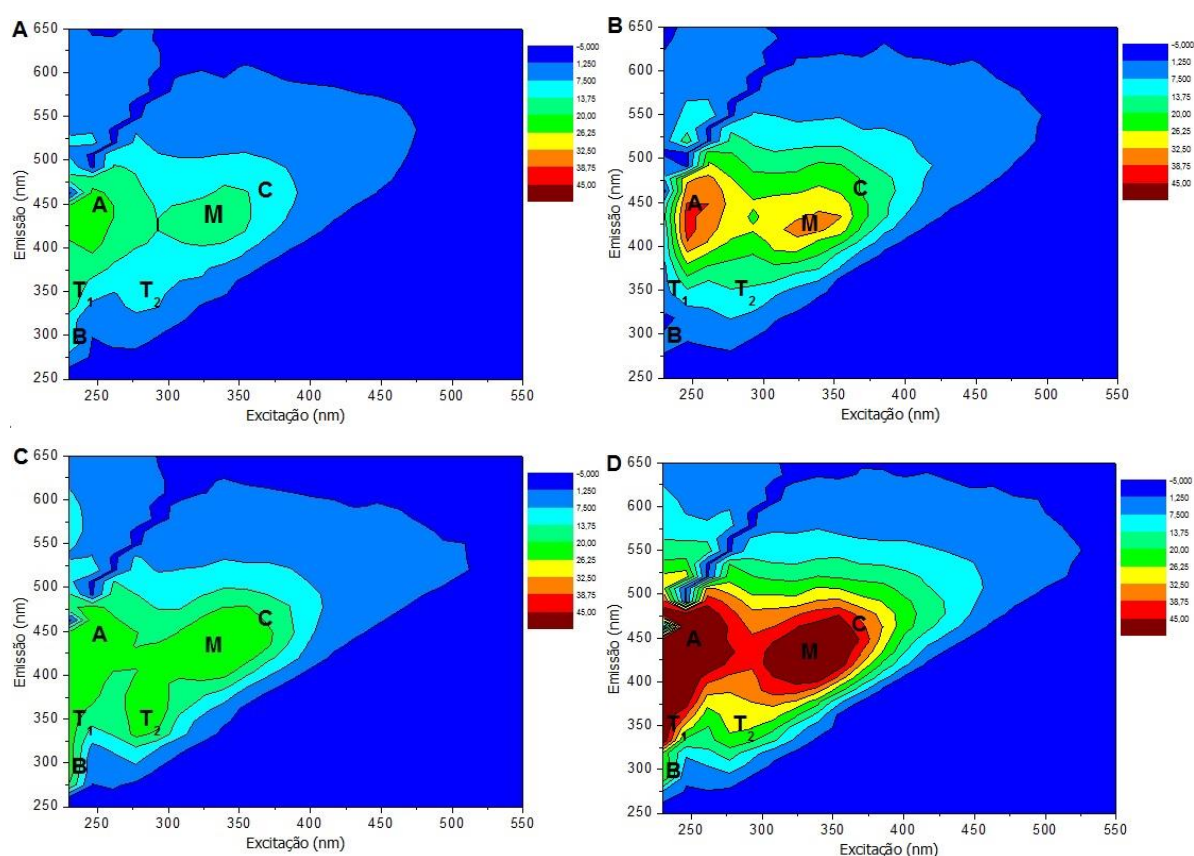


Figura 11 - Espectros de contorno da matriz de excitação e emissão (MEE) do afluente (A) e efluente (B) da coleta 1 e do afluente (C) e efluente (D) da coleta 5. Todos os gráficos foram normalizados pelos seus respectivos valores de carbono orgânico dissolvido (COD).

Os compostos semelhantes às proteínas triptofano e tirosina (T_1 e T_2) denotam a presença de material lábil proveniente de esgoto doméstico, como foi possível verificar na MEE da entrada da coleta 5 (Figura 11C). Já no efluente os picos T_1 e T_2 apresentaram intensidade de fluorescência emitida menor em relação ao afluente, comprovando a remoção de compostos orgânicos mais lábeis.

Os demais picos (A, C e M) representam compostos orgânicos mais complexos, de difícil degradação (como substâncias húmicas), e foi perceptível o aumento da intensidade de fluorescência nesta região. Na primeira coleta os picos das proteínas não são bem definidos, apresentado uma baixa intensidade no afluente. No efluente se destacam nitidamente a presença dos picos A e M, indicadores de materiais aromáticos, comprovando a maior representação desse tipo de material na saída da ETE.

A Figura 12 mostra a eficiência de remoção da ETE perante os picos caracterizados na MEE, em todas as amostragens realizadas. Essa eficiência foi calculada pela diferença entre as intensidades de fluorescência do afluente e efluente.

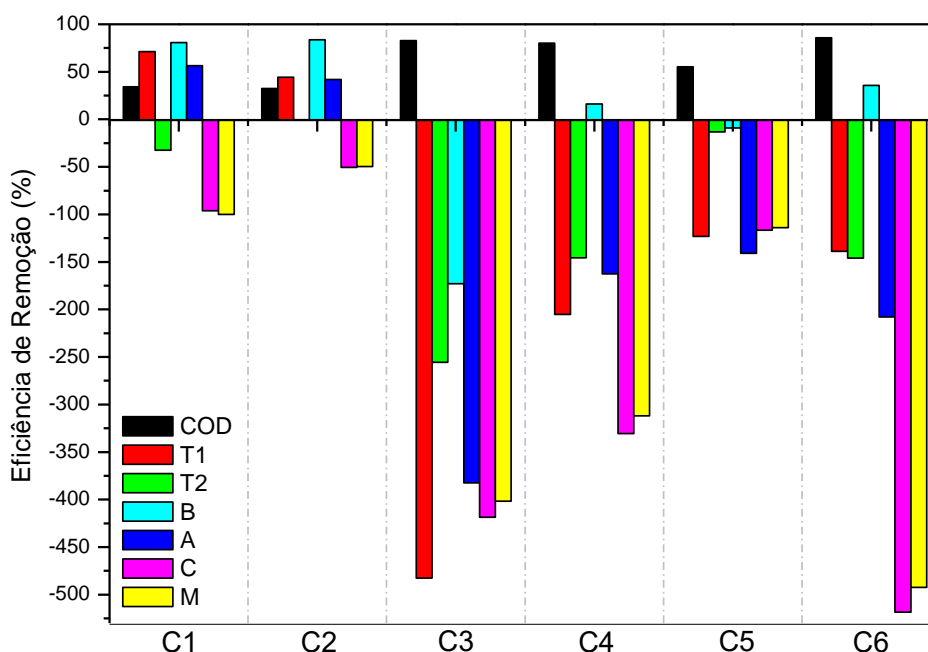


Figura 12 - Eficiência de remoção de COD e intensidade de fluorescência dos picos T_1 , T_2 , B, A, C e M.

As duas primeiras amostragens apresentaram tendências semelhantes, com uma diminuição da intensidade de fluorescência dos picos T_1 , B e A e um aumento

dos picos T₂, C e M. A diminuição do primeiro grupo se refere à degradação do material mais alifático (lábil), fato que é esperado em uma ETE, porém a remoção de 56% na coleta 1 e 42% na coleta 2 do pico A, mostra uma provável retenção desse material no tanque de aeração, possível degradação ou transformando seus fluoróforos através de combinações/interações originando fluoróforos como os que emitem na região de M e C.

Os picos que tiveram uma variação negativa, ou seja, apresentaram aumento de suas intensidades no efluente, são caracterizados como emissão de fluorescência de compostos mais refratários (substâncias húmicas), sendo ácidos húmicos (M), fúlvicos (C) e/ou proteína triptofano (T₂). O aumento da intensidade desses compostos mostra a baixa eficiência da ETE em sua remoção, o que é esperado para compostos refratários (picos M e C) e está de acordo com o processo de tratamento. Também pode ser indicativo da remoção de compostos orgânicos dissolvidos que não emitem fluorescência, ou seja, compostos com cadeia carbônica mais alifática.

Da terceira à sexta amostragem todos os picos, exceto o B na quarta e sexta amostragens, tiveram uma eficiência negativa de remoção, indicando um aumento de sua intensidade na saída da ETE. O aumento de compostos refratários já era esperado devido a maior dificuldade de remoção desse tipo de composto, porém o aumento da intensidade dos picos das proteínas triptofano (T₁ e T₂) e tirosina (B) representa a baixa eficiência da ETE em remoção de carbono lábil. Este fato pode indicar que algo pode estar afetando o sistema de tratamento, como por exemplo, o tempo de retenção ou a salinidade no sistema.

3.4.3 Metais

As concentrações dos metais analisados no efluente e afluente da ETE Emboguaçu estiveram abaixo de seus limites de detecção e quantificação, exceto o alumínio e o ferro (Tabela 17). A ordem de concentração no afluente dos compostos quantificados foi Al>Fe, esta ordem entre esses elementos é encontrada em outros estudos, que também avaliaram a presença desses compostos no afluente de estações operados por lodos ativados (KARVELAS et al., 2003; BUZIER et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2007; CARLETTI et al., 2008).

No estudo de Karvelas et al. (2003) a concentração do Fe no afluente foi de 0,48 mg L⁻¹, valor este abaixo do encontrado na ETE Emboguaçu (média de 1,08 ± 0,96 mg L⁻¹) e as eficiências de remoção também foram diferentes, sendo de 21% para o referido autor e aproximadamente média de 87 ± 12% no atual estudo. Já Buzier et al. (2006) encontram um aumento de ferro na saída do efluente de 32%, sendo explicado pela adição de cloreto férrico (FeCl₃) no tratamento terciário. A remoção para o sedimento pode estar relacionada com os altos valores de OD, os quais oxidam o Fe II solúvel a Fe III insolúvel.

Tabela 17 - Concentração de metais (Al, Fe, Zn, Cr, Mn, Pb, Cd, Ni, Co e Cu) no afluente e efluente da ETE.

Metais	Ponto	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4	Coleta 5	Coleta 6
		mg L ⁻¹				
Al	Afluente	0,35	0,52	0,25	0,85	0,96
	Efluente	0,16	< LD	< LD	< LD	0,08
Fe	Afluente	0,38	0,86	2,77	0,78	0,63
	Efluente	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LD
Zn	Afluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LQ
	Efluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cr	Afluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Efluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Mn	Afluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Efluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Pb	Afluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Efluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cd	Afluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Efluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ni	Afluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Efluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Co	Afluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Efluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cu	Afluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	Efluente	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

O Al foi o metal quantificado com a maior concentração (máximo de 0,96 mg L⁻¹ na sexta amostragem) e comparado com o estudo de Carletti et al. (2008), que obtiveram no efluente a faixa de 0,40 a 2,53 mg L⁻¹, esteve dentro da concentração encontrada pelos autores. As remoções encontradas por eles variaram de 44 a 94%, este resultado foi próximo do atingido pela ETE do presente estudo (média de 88 ± 19 %).

Outro estudo que abordou a remoção de metais foi o de Oliveira et al. (2007), em que foi destacado a concentração de Zn que foi de 0,08 mg L⁻¹ no afluente e 0,04 mg L⁻¹ no efluente, tendo uma remoção de 45%. Esses valores foram

diferentes da ETE Emboguaçu, pois apenas na sexta amostragem que o Zn foi detectado, mas não quantificado. Por fim, outro metal que foi apenas detectado, mas não quantificado foi o Cr na terceira e quinta coleta. Em estudo de Karvelas et al. (2003) este metal atingiu concentração de $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ no afluente e uma remoção de 50% da estação estudada.

3.5 AVALIAÇÃO DO LODO

Foi realizada a caracterização de alguns parâmetros no lodo coletado nas seis amostragens realizadas e alguns resultados estão expressos na Tabela 18. O Nitrogênio Total (N-Total) variou de $0,33 \pm 0,12$ (C3) a $4,22 \pm 0,49 \text{ mg g}^{-1}$ (C2), tendo na média das coletas $2,17 \pm 1,50 \text{ mg g}^{-1}$. Comparando com resultados obtidos por Bittencourt et al. (2014), que para um lodo de sistema aeróbio, após a calagem, encontraram na média $2,10 \pm 0,59 \%$. Na ETE Emboguaçu teve valores superiores, porém foi analisado um lodo sem qualquer tipo de tratamento.

Tabela 18 - Resultados dos parâmetros analisados no lodo.

Coleta	N-Total	P-Total	MO
	mg g ⁻¹		%
C1	$3,07 \pm 0,55$	$26,85 \pm 0,70$	$58,6 \pm 0,1$
C2	$4,22 \pm 0,49$	$26,93 \pm 1,56$	$58,8 \pm 0,0$
C3	$0,33 \pm 0,12$	$24,08 \pm 0,30$	$60,5 \pm 0,2$
C4	$2,91 \pm 0,06$	$14,30 \pm 0,16$	$58,4 \pm 0,3$
C5	$1,78 \pm 0,14$	$15,97 \pm 0,19$	$61,0 \pm 0,1$
C6	$0,68 \pm 0,26$	$24,92 \pm 0,48$	$58,0 \pm 0,2$

Com relação ao Fósforo (P-Total) Total encontrado no lodo, na segunda amostragem a concentração chegou ao pico de $26,93 \pm 1,56 \text{ mg g}^{-1}$ e a menor concentração foi de $14,30 \pm 0,16 \text{ mg g}^{-1}$ na quarta amostragem. Esses valores foram menores do que Nogueira et al. (2010) encontraram em lodo aeróbio no estado de São Paulo, porém superiores aos resultados de Wang et al. (2005). Os primeiros obtiveram concentrações de 29 a 41 mg g^{-1} durante um período experimental de 9 anos e os segundos tiveram concentrações de 0,80 a $19,30 \text{ mg g}^{-1}$. A presença significativa de fósforo no lodo só reafirma a possível utilização do lodo como material para a agricultura, porém vale ressaltar que o lodo aqui analisado foi coletado no reciclo do tanque de aeração. Então seria necessário todo o processo de estabilização, higienização e caracterização para o seu uso, processo esse que

normalmente reduz a quantidade de nutrientes, especialmente nitrogênio, em sua composição (ANDREOLI et al., 2001).

O percentual de Matéria Orgânica (M.O.) representa os sólidos voláteis contidos no lodo e tem um importante papel como condicionador e contribuinte para o crescimento de plantas (ANDREOLI et al., 2001). No presente estudo o percentual de M.O. ficou entre 58 e 61% valor um pouco abaixo do apresentado por Alvarez et al. (2002), que para lodo secundário encontraram de 62,7 a 82,3%. Já Zorpas et al. (2011), em uma estação operada por lodo ativado no Chipre, tiveram o lodo com porcentagens de M.O. variando entre 49 e 55%, abaixo dos encontrados na ETE Emboguaçu.

No lodo também foram analisados alguns metais, porém apenas quatro (Al, Fe, Zn e Cu) dos dez analisados, ficaram acima do limite de quantificação e as suas concentrações estão presentes na Figura 13.

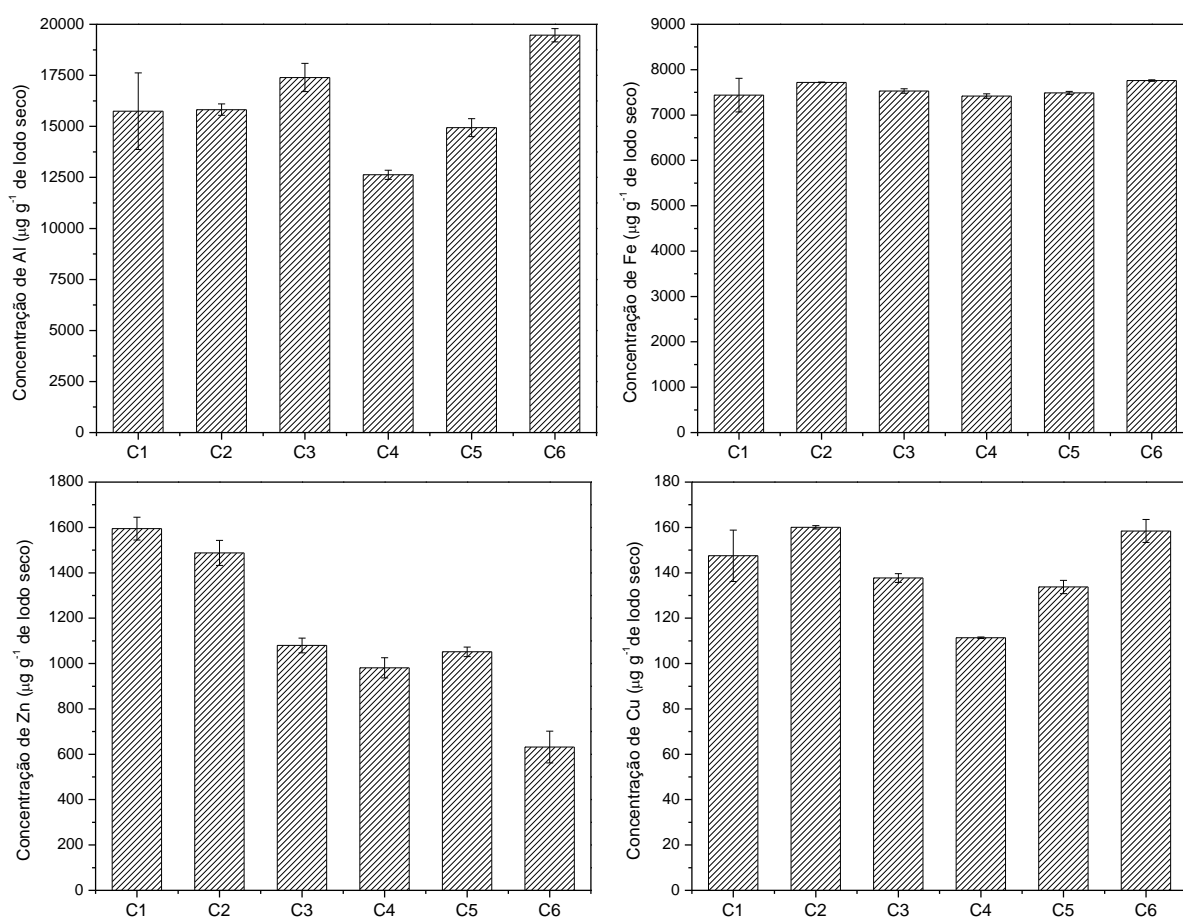


Figura 13 - Concentrações de metais no lodo.

O Al foi o metal que apresentou as maiores concentrações, variando de 12627 ± 222 a $19466 \pm 323 \mu\text{g g}^{-1}$. Essas concentrações foram altas comparadas com as que Álvarez et al. (2002), que encontraram 4070 a $8683 \mu\text{g g}^{-1}$ em lodos secundários. Esses valores podem estar relacionados com a infiltração de material pedogênico na rede coletora de esgotos. Já o Fe teve concentrações de $7419 \pm 48 \mu\text{g g}^{-1}$ (campanha 4) a $7758 \pm 16 \mu\text{g g}^{-1}$ (campanha 6). Em outros estudos como de Karvelas et al. (2003) foi encontrado uma concentração de $360 \mu\text{g g}^{-1}$ no lodo, porém Álvarez et al. (2002) quantificou na faixa de 1851 a $10666 \mu\text{g g}^{-1}$, valores muito mais altos e parecidos com os da presente ETE.

Outro metal quantificado nos lodos analisados foi o Zn que teve a sua concentração decaindo ao longo das campanhas, sendo $1595 \pm 50 \mu\text{g g}^{-1}$ na primeira e $632 \pm 70 \mu\text{g g}^{-1}$ na última. Em estudo desenvolvido por Wang et al. (2005) com análise de 8 ETEs na China, a concentração de Zn teve média de $1755 \mu\text{g g}^{-1}$. Já Duan et al. (2015) em outras ETEs da China encontraram concentrações menores ($281 \mu\text{g g}^{-1}$). Em todos os estudos citados, as concentrações de Zn estiveram entre as maiores dentre os metais analisados, o que mostra a influência desse metal no lodo das ETEs, por mais que não seja um metal tóxico, concentrações altas podem afetar o meio ambiente (ANDREOLI et al., 2001).

Por último, o Cu foi o metal, que entre os quantificados, teve as menores concentrações ($111 \pm 0 \mu\text{g g}^{-1}$ - $160 \pm 1 \mu\text{g g}^{-1}$) e estiveram abaixo das encontradas por Cai et al. (2007), que obtiveram média de $376 \mu\text{g g}^{-1}$. De uma forma geral, as concentrações dos metais quantificados ficaram abaixo do estabelecido pelo CONAMA 375/06, que estipula para lodos a serem usados na agricultura concentrações de Cu ($1500 \mu\text{g g}^{-1}$) e de Zn ($2800 \mu\text{g g}^{-1}$).

3.6 CONSIDERAÇÕES

A ETE Embogaçu teve moderadas eficiências de remoção dos nutrientes, N-Amoniacal e Ortofosfato. Essa possível deficiência de remoção pode ocasionar impactos de eutrofização no corpo receptor do efluente. A implementação de um tratamento para remoção dos nutrientes ou uma melhor operação da ETE podem ser suficientes para o melhor desempenho do tratamento. A análise do desempenho da ETE através da matéria orgânica foi interessante por revelar um comportamento de concentração de material refratário no efluente. O material orgânico mais lábil foi,

em sua maior parte, degradado durante o tratamento, isso fez com que o material refratário se concentrasse no efluente. A matéria orgânica restante no efluente foi predominantemente caracterizada como complexa, indicando a possível presença de contaminantes emergentes. Os metais foram encontrados em baixas concentrações, tanto no afluente quanto no efluente. Ainda assim as baixas concentrações que entraram na ETE foram eliminadas no tratamento, ficando abaixo dos limites de detecção e quantificação, exceto o Al na primeira amostragem, mas que ainda assim teve remoção superior a 50%.

Com relação ao lodo, as concentrações elevadas dos nutrientes e baixas dos metais, a princípio, o lodo da ETE Emboguaçu pode ter potenciais agronômicos interessantes. Vale lembrar que o lodo analisado não foi completamente digerido e tratado, logo pode haver perdas de qualidade nesses processos. Além disso, mais análises devem ser feitas, pois outros contaminantes podem estar presentes e serem muito danosos para o meio ambiente.

Observando o comportamento da ETE Emboguaçu perante os resultados das análises físicas e químicas, matéria orgânica e metais, se confirmam que a má operação pode ser uma das principais responsáveis pela variação na eficiência de remoção entre as coletas realizadas. A salinidade não se mostrou um fator preponderante na eficiência do tratamento, muito devido ao longo tempo de operação da ETE, ocorrendo assim uma adaptação da fauna bacteriana existente no sistema de tratamento.

CAPÍTULO 4

CONTAMINANTES EMERGENTES NA ETE EMBOGUAÇU

4.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Atualmente mais de 100 milhões de substâncias químicas estão registradas no CAS (*Chemical Abstracts Service*), sendo que muitas dessas estão presentes em nossas atividades cotidianas, desde medicamento, produtos de higiene pessoal até em alimentos, enfim, em diversas atividades que mantêm o nosso padrão de vida. No mundo são produzidos, em grande escala, 3.000 compostos diferentes, aproximadamente 500.000 kg por ano. Desse total, menos de 45% foram submetidos a algum tipo de ensaio toxicológico e menos de 10% foram estudados quanto aos efeitos tóxicos sobre organismos (MELLO-DA-SILVA; FRUCHTENGARTEN, 2005).

O caminho que esses compostos fazem, desde a sua produção, passando pelo seu descarte, até o seu destino final ainda não é muito bem conhecido, especialmente quando são descartados no meio ambiente (KUMERER, 2010). Muitos fatores podem influenciar nesse trajeto, porém as principais fontes de contaminação estão relacionadas com o descarte inadequado ou o tratamento ineficiente desses compostos. Na Figura 14 estão representadas as principais rotas de contaminação.

O esgoto sanitário, em ambientes urbanos, tem sido uma relevante fonte de contaminação ambiental. Isso se deve principalmente a ineficiência das Estações de Tratamento de esgotos (ETEs) que, na sua maioria, não conseguem atender os padrões de tratabilidade estabelecidos por leis e resoluções, e lançam nos corpos aquáticos seus efluentes (VERLICCHI et al., 2012). Muitos desses contaminantes têm origem urbana, sendo lançados diariamente por residências, indústrias e pelo próprio ambiente urbano, terminando invariavelmente nos esgotos. As ETEs municipais também recebem contaminantes não domésticos, como metais pesados, pesticidas, hidrocarbonetos, carregados por escoamento superficial em ruas, prédios e parques urbanos (MARGOT et al., 2015).

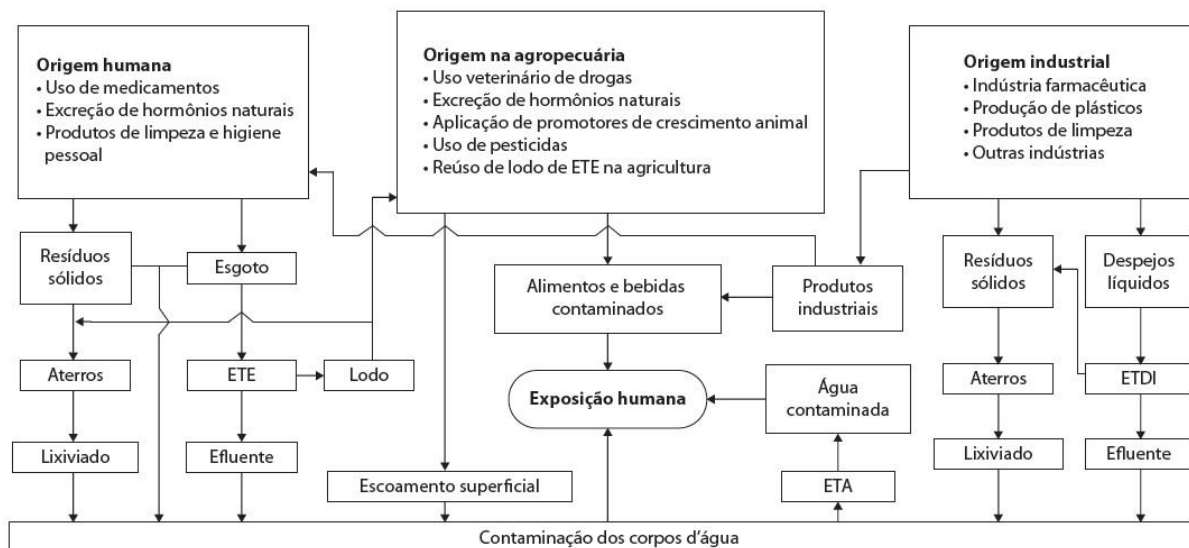


Figura 14 - Rota de exposição dos contaminantes emergentes no meio ambiente.
Fonte: AQUINO et al., (2013).

Esses poluentes quando encontrados no meio ambiente têm sido denominados de contaminantes emergentes. Segundo a Agência de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos (USGS, do inglês United States Geological Survey), contaminantes ou poluentes emergentes são qualquer produto químico (sintético ou natural) ou qualquer microrganismo que não é comumente monitorado no meio ambiente, mas tem potencial de causar efeitos conhecidos ou suspeitos na adversidade ecológica e/ou na saúde humana (USGS, 2012). Dentro desses contaminantes emergentes, maior atenção vem sendo dada aos interferentes endócrinos ou disruptores endócrinos (DE). Isso ocorre devido à capacidade de causar distúrbios prejudiciais à reprodução de animais selvagens e seres humanos (WHO, 2002; BILA; DEZOTTI, 2007). Segundo Bila e Dezotti (2007), os DE podem ser divididos em substâncias sintéticas ou naturais. As sintéticas são denominadas xenoestrogênios, como os alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policloradas (PCB), bisfenol A e agentes farmacêuticos (17 α -etinilestradiol); e as naturais são denominadas como estrogênios (estrona e 17 β -estradiol), androgênios (dihidrotestosterona) e fitoestrogênios.

Um dos primeiros estudos que trataram da contaminação por DE foi o livro de Rachel Carson, Primavera Silenciosa (do inglês, Silent Spring). Neste livro a autora relata a contaminação por pesticidas, especialmente o DDT (dicloro-difenil-tetracloroetano), mostrando que esse composto era capaz de causar sérios danos aos animais e seres humanos. Juntamente com a publicação desse livro, diversas

pesquisas começaram a surgir, porém somente na década de 90 o assunto começou a ser amplamente pesquisado, devido principalmente aos avanços tecnológicos na área de química analítica (DAUGHTON; TERNES, 1999; KUMMERER, 2009). O desenvolvimento de novos métodos de detecção e quantificação a partir da cromatografia foi importante para o monitoramento de substâncias em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (BILA; DEZOTTI, 2003). Com isso pesquisas que determinam DE no meio ambiente se tornaram mais frequentes e aumentaram o conhecimento dos possíveis impactos que esses compostos causam.

Um estudo importante foi de Carlsen et al. (1992), que relacionaram a diminuição da qualidade do sêmen e o aumento da incidência de câncer no testículo de homens, com o possível aumento das concentrações de DE no meio ambiente. Outro estudo notório, com animais selvagens, e que trouxe muita repercussão para a contaminação por DE foi o desenvolvido por Guillette et al. (1996). Nele relatam que jacarés do Lago Apopka (Flórida, EUA) estavam sofrendo com anomalias em seus sistemas reprodutivos, causados pela exposição ao DDT e o seu metabólito DDE vindos de plantações próximas ao lago em questão. Também nos EUA, Bevans et al. (1996) observaram que peixes carpa machos (*Cyprinus carpio*) apresentaram a proteína vitelogenina (VTG), que é regulada pelo 17β -estradiol (hormônio feminino) ou outra substância com ação estrogênica. Logo, concluíram que esses peixes estavam sofrendo por contaminação crônica de substâncias não naturais. Enfim, diversos outros estudos foram desenvolvidos relacionando problemas de fertilidade, anomalias genéticas, aumento da incidência de certos tipos de câncer entre outros (PAULOZZI et al., 1997; SWAN et al., 2003; OAKS et al., 2004; SARGIS et al., 2010; LJUNGGREN et al., 2014).

Inclusive no Brasil, muitos estudos detectaram a presença de diversos contaminantes emergentes nos rios e outras matrizes. Os primeiros estudos desse tipo foram realizados por Stumpf et al. (1999) e Ternes et al. (1999), na cidade do Rio de Janeiro. Ambos os autores encontraram diversos compostos como reguladores lipídicos, anti-inflamatórios, DE e seus metabólitos e fármacos em diferentes matrizes (rios, efluentes de ETE e esgoto sanitário). Estudos na cidade de Campinas também relataram a presença de DE, alguns fármacos e produtos farmacêuticos de higiene pessoal nos rios, efluentes, afluentes e água de abastecimento (GHISELLI, 2006; SODRÉ et al., 2007; RAIMUNDO, 2007; SODRÉ et

al., 2010). Na cidade de Curitiba também foram desenvolvidos estudos que avaliaram a presença de alguns contaminantes emergentes nos rios e sedimentos dos rios da cidade e região metropolitana (FROEHNER et al. 2011a; MACHADO et al., 2014; KRAMER et al., 2015; OSAWA et al., 2015).

O problema é que com toda a comprovação que existe da contaminação e dos efeitos dos DE no meio ambiente, ainda sim dos pouco mais de 100 milhões de substâncias conhecidas, apenas aproximadamente 345 mil são reguladas por algum tipo de agência no mundo, seja federal ou estatal. Com relação aos contaminantes emergentes, pouco se tem avançado para determinar limites máximos em corpos hídricos ou afins. Algumas ações feitas remetem a União Européia (EU) e os EUA que baniram o uso de hormônios promotores de crescimento animal, através da Diretiva 88/146/EEC e da *US Food and Drug Administration*, respectivamente. Além disso, por meio da *Water Framework Directive* (EU, 2001), o nonifenol e seus derivados etoxilados foram incluídos na lista de substâncias perigosas prioritárias. Mais recentemente, a Diretiva 2013/39/EU faz alterações nas diretivas anteriores a respeito de alguns parâmetros das substâncias prioritárias e infere sobre políticas a serem adotadas a respeito da contaminação e impactos que produtos farmacêuticos vêm causando no meio ambiente.

No Brasil também foi proibido o uso de substâncias com a finalidade de estimular o crescimento e a eficiência alimentar, como os hormônios e anabolizantes, através da Instrução Normativa de N°17 de 18 de junho de 2014, aplicada pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Com relação a contaminação dos recursos naturais pelos contaminantes emergentes, a legislação brasileira apenas aborda a presença de poluentes clorados e HPAs, tanto no CONAMA 357/05 e na sua posterior atualização no CONAMA 430/11, como no CONAMA 375/06. O CONAMA 357/05 estipula limites de concentração de algumas substâncias cloradas e HPAs para o enquadramento dos corpos hídricos, mas essas substâncias são citadas apenas para o enquadramento na classe 1. Já o CONAMA 375/06, que dispõe critérios e procedimentos para o uso agrícola do lodo gerado em estações de tratamento de esgoto sanitário, também relata somente a necessidade de monitoramento de HPAs e organoclorados. Vale lembrar que no ano de 2005 foi promulgado o texto da convenção de Estocolmo de 2001, através do Decreto n° 5472, o qual estabelece a necessidade de redução e eliminação intencional e não intencional de alguns poluentes orgânicos persistentes, mais uma vez é abordado os

compostos organoclorados. Por fim, na portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2014 que dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e padrões de potabilidade, mais uma vez não faz referência a limites de concentração dos contaminantes emergentes, apenas faz menção a metais, substâncias organocloradas e alguns poucos HPAs.

4.2 CONTAMINANTES EMERGENTES NAS ETES

As ETES são consideradas fontes pontuais de contaminação por micropoluentes, especialmente por receberem grandes cargas desses compostos em seu tratamento e também por não serem projetadas para a eliminação dos mesmos (POMIÈS et al., 2013). Muitos estudos tem abordado a presença dos contaminantes emergentes em ETES, destacando não só a presença nos afluentes, mas também o potencial de remoção dos mesmos. Nas Tabela 19 e Tabela 20 estão presentes alguns estudos que relatam a presença de poluentes emergentes na ETES. A primeira contém dados de estudos publicados nos últimos anos em diferentes países do mundo, já a segunda contém dados de estudos brasileiros.

A variabilidade de compostos analisados é grande, porém sempre se destacam a presença dos fármacos, especificamente os anti-inflamatórios, devido a fácil comercialização e intenso uso (VERLICCHI et al., 2012). Observando as Tabela 19 e Tabela 20 a diferença de concentração no esgoto bruto entre os estudos ao redor do mundo e no Brasil é mínima, exceto pelos estudos de Ghiselli (2006) e Américo et al. (2012), que encontram concentrações muito elevadas para diversos compostos. Mesmo assim diferentes países têm diferentes hábitos de consumo e de vida, o que acaba por influenciar as concentrações desses tipos de compostos nos esgotos (ZUCCATO et al., 2006).

Tabela 19 - Estudos recentes que abordam a concentração dos contaminantes emergentes em ETEs municipais no mundo.

Referência	Composto	Entrada $\mu\text{g L}^{-1}$	Saída $\mu\text{g L}^{-1}$	Tipo de Tratamento	Cidade
Bisceglia et al., 2010	Cafeína	>2,00	0,13	-	EUA
	Metoprolol	0,77	0,13		
Prieto et al., 2010	Etinilestradiol	0,75	0,15	-	Alemanha
Rosal et al., 2010	Cafeína	22,8	1,18	Anaeróbio/ Anóxico/ Aerado	Espanha
	Diclofenaco	0,23	0,22		
	Gemfibrozila	3,53	0,85		
	Ibuprofeno	2,69	0,14		
	Metoprolol	0,02	0,02		
	Naproxeno	2,36	0,92		
	Propranolol	0,03	0,04		
Loos et al., 2013	Triclosan	0,86	0,22	-	18 países europeus
	Cafeína	-	0,19		
	Diclofenaco	-	0,05		
	Gemfibrozila	-	0,14		
	Ibuprofeno	-	0,08		
Belhaj et al., 2015	Triclosan	-	0,07	Anaeróbio/ Anóxico/ Aerado	Turquia
	Estrona	0,05	0,01		
	Estradiol	0,01	ND		
Eslami et al., 2015	Etinilestradiol	0,04	ND	-	Irã
	Ibuprofeno	0,64	0,04		
	Naproxeno	0,27	0,04		
Li et al., 2015	Diclofenaco	0,15	0,03	Anaeróbio/ Anóxico/ Aerado	China
	Metilparabeno	0,57	0,01		
	Etilparabeno	0,14	$4 \cdot 10^{-4}$		
	Propilparabeno	0,44	$2 \cdot 10^{-3}$		
	Butilparabeno	0,03	$7 \cdot 10^{-5}$		
Pereira et al., 2015	Benzilparabeno	$7 \cdot 10^{-5}$	ND	Lodos Ativados	15 ETEs de Portugal
	Gemfibrozila	0,30	0,24		
	Diclofenaco	0,13	0,09		
Papageorgiou et al., 2016	Ibuprofeno	3,45	0,25	Lodos Ativados	Grécia
	Diclofenaco	0,41	0,96		
	Naproxeno	0,13	ND		
	Ácido Salicílico	4,85	0,11		
	Gemfibrozila	ND	ND		
	Cafeína	4,09	0,14		
	Metoprolol	0,10	0,41		
	Nadolol	ND	ND		
Propranolol	ND	ND			
	Triclosan	ND	ND		

ND – Não detectável no estudo.

Tabela 20 - Estudos que abordam a concentração dos contaminantes emergentes em ETEs municipais no Brasil..

Referência	Composto	Entrada $\mu\text{g L}^{-1}$	Saída $\mu\text{g L}^{-1}$	Tipo de Tratamento	Cidade
Stumpf et al., 1999	Ibuprofeno	0,35	0,09	Lodos Ativados	Rio de Janeiro, RJ
	Gemfibrozila	0,32	0,18		
	Diclofenaco	0,80	0,20		
Ghiselli, 2006	Ibuprofeno	54,2	48,4	Lodos Ativados Aeração Prolongada	Campinas, SP
	Paracetamol	18,1	5,89		
	Cafeína	294	1,32		
	Diclofenaco	2,87	1,78		
	Estrona	4,83	4,13		
	Estradiol	6,69	5,56		
	Etinilestradiol	5,81	5,04		
	Coprostanol	212	66,5		
	Colesterol	513	76,4		
Colestanol	32,7	25,8			
Estigmasterol	309	1958			
Castro, 2010	Estradiol	0,01	LD	UASB seguido de Lagoa	Porto Alegre, RS
	Estrona	0,01	LD		
	Etinilestradiol	LD	LD		
Froehner et al., 2011b		8,20	ND	Lodos Ativados	Curitiba, PR
	Cafeína	9,31	ND	UASB	
		5,25	0,02	Lagoas	
		1,33	0,49	Lodos Ativados	
	Estradiol	2,27	0,76	UASB	
		1,45	0,63	Lagoas	
		0,87	ND	Lodos Ativados	
	Estrona	0,89	ND	UASB	
		1,38	ND	Lagoas	
		0,84	0,47	Lodos Ativados	
	Etinilestradiol	1,26	ND	UASB	
		0,60	ND	Lagoas	
Américo et al., 2012	Diclofenaco	2471	273	RALF	Três Lagoas, MS
	Ibuprofeno	2325	233		
	Naproxeno	4603	70		
	Paracetamol	130	ND		
Brandt et al., 2013	Estradiol	LD	LD	UASB	Belo Horizonte, MG
	Etinilestradiol	LD	LD		
	Diclofenaco	0,11	0,12		
Pessoa et al., 2014	Estrona	0,56	0,24	Mix de 1 Lagoa, 1 Lodos Ativados e 1 UASB	Fortaleza, CE
	Estradiol	0,14	0,05		
	Etinilestradiol	0,42	0,12		

ND – Não detectável no estudo.

As eficiências de remoção foram parecidas, tanto nos estudos internacionais citados, com média de aproximadamente 69% e, como nos estudos nacionais, aproximadamente de 58%. Comparando os tipos diferentes de tratamentos os sistemas anaeróbios apresentaram as melhores eficiências de remoção, com base nas referências brasileiras. Fato mostrado por estudo de Froehner et al. (2011b), em que foram comparados três diferentes tipos de tratamento e o UASB obteve as melhores eficiências de remoção. Porém esses resultados vão de encontro com o que os estudos internacionais têm mostrado, os quais os sistemas aerados têm maiores eficiências de remoção dos micropoluentes perante sistemas anaeróbios (TERNES; JOSS, 2006; CIRJA et al., 2008; VERLICCHI et al., 2012; MARGOT et al., 2015; SEMBLANTE et al., 2015). As possíveis diferenças estão no fato de que o consórcio microbiano presente em cada tipo de tratamento é diferente, o que resulta em caminhos metabólicos diferentes, que pode ser melhor para alguns poluentes e pior para outros (SEMBLANTE et al., 2015).

Entre os estudos internacionais, a maior parte abordam sistemas de lodos ativados, havendo escassez de dados de sistemas anaeróbios (BRANDT et al., 2013). Além disso, há também escassez de estudos brasileiros a respeito de monitoramentos de micropoluentes em ETEs, avaliando a influência de fatores sazonais e operacionais na remoção dos poluentes emergentes.

4.2.1 Contaminantes Emergentes no Lodo

Uma grande quantidade de micropoluentes tem sido detectada nos efluentes de ETEs do mundo inteiro e muitos desses poluentes acabam sorvidos no material particulado e no lodo das estações (STASINAKIS, 2012). Devido a isso, alguns estudos têm detectado e quantificado a presença dos microcontaminantes nessa matriz e discutido a respeito do seu potencial de poluição no meio ambiente e de técnicas para a sua remoção (MCCLALLEN; HALDEN, 2010; SALIHOGLU et al., 2010; WALTERS et al., 2010; STASINAKIS, 2012; SEMBLANTE et al., 2015; VERLICCHI; ZAMBELLO, 2015). Na Tabela 21 estão presentes alguns estudos recentes que mostram a concentração dos micropoluentes no lodo de ETEs municipais pelo mundo.

Tabela 21 - Estudos que relatam a concentração dos contaminantes emergentes em lodo de ETEs municipais no mundo, concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$ de matéria seca.

Referência	Composto	Concentração	Coleta do Lodo	Local
Paterakis et al., 2012	Estrona	111	Diretamente do Decantador Primário	Reino Unido
	Estradiol	7,5		
	Etinilestradiol	13,5		
Yu; Wu, 2012	AAS	121	-	EUA
	Diclofenaco	205		
	Estrona	27		
	Gemfibrozila	132		
	Ibuprofeno	107		
	Naproxeno	18		
	Triclosan	1416		
Liao et al., 2013 ¹	Metilparabeno	60,5	-	Coréia do Sul
	Etilparabeno	0,19		
	Propilparabeno	2,01		
	Butilparabeno	0,08		
	Benzilparabeno	0,11		
Narumiya et al., 2014 ²	Cafeína	805	Após o Adensamento	Japão
	Diclofenaco	30		
	Ibuprofeno	ND		
	Metoprolol	1		
	Propranolol	1		
Guerra et al., 2014 ³	Ibuprofeno	150	Após a Digestão e Secagem	Canadá
	Naproxeno	24		
	Triclosan	6800		
Yan et al., 2014	Ibuprofeno	ND	Após o Desaguamento	China
	Diclofenaco	0,55		
	Gemfibrozila	ND		
	Metoprolol	5,30		
Pasquini et al., 2014	Ibuprofeno	ND	Após a Digestão e Secagem	França
	Triclosan	410000		
Li et al., 2015	Metilparabeno	413	Antes do Adensamento	China
	Etilparabeno	5,27		
	Propilparabeno	21		
	Butilparabeno	2,03		
	Benzilparabeno	0,32		
Martín et al., 2015	Diclofenaco	1,09	Após a Digestão Aeróbia	Espanha
	Ibuprofeno	46		
	Naproxeno	31		
	Ácido Salicílico	318		
	Propranolol	5,01		
	Cafeína	30		
	Etinilestradiol	ND		
	Estradiol	ND		
	Estrona	ND		
Gemfibrozila	141			

1 - mediana; 2 - valor do máximo; 3 - média geométrica; ND – Não detectável.

As concentrações dos microcontaminantes no lodo podem variar muito de região para região, pois são influenciadas pelas concentrações no esgoto bruto e pelo modo de operação do sistema de tratamento (SEMBLANTE et al., 2015). De fato, alguns resultados apresentados na Tabela 21 são muito diferentes entre si, como é o caso do diclofenaco, em que foi encontrada a concentração de $0,55 \mu\text{g kg}^{-1}$ de matéria seca em lodo na China (YAN et al. 2014) e $205 \mu\text{g kg}^{-1}$ de matéria seca em lodo nos EUA (YU; WU, 2012). Vale destacar que as maiores concentrações de microcontaminantes encontradas foram para o triclosan, que teve a concentração máxima de 410 mg kg^{-1} de matéria seca, obtida no estudo de Pasquini et al. (2014).

A presença dos microcontaminantes no lodo não pode ser considerada como uma forma de remoção pela estação e sim como uma transferência de fase (líquido para o sólido) (SEMBLANTE et al., 2015), até por quê o lodo necessita de tratamento antes de ser disposto ou reutilizado. As concentrações de poluentes no lodo se tornaram preocupantes, pois em muitos lugares o lodo gerado é transformado em bio-sólido e reutilizado na agricultura. Estudos da última década têm mostrado que o uso de bio-sólidos vindos de ETEs municipais como fertilizante pode ser uma fonte significativa de contaminação (MCCLELLAN; HALDEN, 2010). Em estudo de Guerra et al. (2014) foi quantificado a concentração de diversos compostos nos bio-sólidos produzidos por uma estação no Canadá, sendo que o triclosan teve concentração máxima de 11 mg kg^{-1} de matéria seca.

No Brasil poucos estudos tem relatado a presença de microcontaminantes no lodo de ETEs municipais. Froehner et al. (2011) quantificaram cinco compostos em lodo, de um sistema de lodos ativados e de um sistema de UASB. As concentrações de bisfenol A foram as maiores no sistema de lodos ativados ($9,17 \mu\text{g L}^{-1}$) e as concentrações de estradiol foram maiores no UASB ($1,71 \mu\text{g L}^{-1}$).

4.2.2 Fatores e Mecanismos de Remoção de Contaminantes Emergentes em ETEs

Segundo Richardson e Bowron (1985) os poluentes emergentes tem três rotas principais em ETEs: podem ser mineralizado a gás carbônico e água, como por exemplo, o Ácido Acetilsalicílico; podem ser metabolizado ou ser degradado parcialmente, como as penicilinas; ou então ser persistente, como os clofibratos. Os mecanismos que estão envolvidos nessas reações na fase líquida e as interações

com a fase sólida são diversos, sorção, transformação biológica, volatilização e outros fatores abióticos. Nos itens a seguir serão discutidos mais fundo cada mecanismo que possa interferir na eficiência de remoção dos microcontaminantes.

4.2.2.1 Sorção

A sorção no lodo ou no material particulado é considerada um importante mecanismo de remoção de substâncias em ETEs, principalmente para substâncias hidrofóbicas ou ionizáveis, ainda mais se não forem facilmente biodegradáveis (MARGOT et al., 2015). A adsorção em lodo biológico pode ser diferenciada entre dois principais processos, interação hidrofóbica e eletrostática (TERNES; JOSS, 2006). Outros mecanismos também podem contribuir, como a absorção pelos microrganismos como trocas catiônicas, pontes de hidrogênio e outros (POMIÈS et al., 2013). A adsorção é um processo complexo e depende de propriedades físico-químicas dos poluentes (carga e hidrofobicidade) e também das propriedades do lodo (carga superficial, área superficial específica, grau de oxidação da matéria orgânica) (TERNES; JOSS, 2006). Além do que, para cada tipo de lodo (primário ou secundário, floco ou biofilme) são observados diferentes comportamentos (BARRET et al., 2010; MAILLER et al., 2013). A interação eletrostática é influenciada pelo pH do meio (do esgoto), sendo que pequenas variações podem tanto protonar (carga positiva ou neutra) como desprotonar (carga negativa ou neutra) as moléculas dos poluentes, variando assim as suas cargas e interações com o lodo (MARGOT et al., 2015).

Os micropoluentes podem estar adsorvidos tanto no material particulado, quanto em material coloidal, o qual é considerado como parte da fase dissolvida (POMIÈS et al., 2013). Portanto a presença de materiais dissolvidos como coloidal e de matéria orgânica podem limitar a adsorção dos contaminantes no lodo e, por consequência, facilitar a saída no efluente tratado (BARRET et al., 2010).

O processo de sorção dos contaminantes no lodo pode ser descrito por alguns modelos empíricos como o de Langmuir, Freundlich e linear. Como a concentração dos poluentes emergentes é muito pequena em comparação com a do lodo, o modelo linear é representativo e pode ser usado (WICK et al., 2011). O modelo linear se baseia em um coeficiente de adsorção sólido-líquido (K_d), que em condições de equilíbrio a concentração adsorvida no lodo (C_s) é proporcional da

concentração na fase líquida (C_L) (TERNES et al., 2004). A seguinte equação descreve o modelo:

$$K_d = \frac{C_S}{C_L} = \frac{C_{S^*}}{SST \cdot C_L} \quad (8)$$

na qual C_S é a concentração no lodo primário ou secundário ou material particulado ($\mu\text{g gSST}^{-1}$), C_L é concentração na fase líquida ou dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$), C_{S^*} é a concentração no lodo primário ou secundário ou material particulado ($\mu\text{g L}^{-1}$), SST é concentração dos sólidos suspensos totais no esgoto bruto ou a produção de sólidos suspensos no tratamento primário ou secundário (gSST L^{-1}) e por fim o K_d é o coeficiente de partição sólido-líquido (L gSST^{-1}).

Portanto o K_d assume características da molécula do contaminante e do lodo analisados, além de levar em consideração os processos de adsorção (TERNES et al., 2004; TERNES; JOSS, 2006). Com o cálculo do K_d é possível inferir sobre o comportamento do micropoluente: $K_d < 400$ (L kgSST^{-1}): remoção por sorção desprezível (<10%) (fármacos polares como o diclofenaco e metoprolol) (HÖRSING et al., 2011; JOSS et al., 2006); $400 < K_d < 4000$ (L kgSST^{-1}): remoção por sorção de baixa a média (10 a 50%) (fármacos como a azitromicina e oxazepam) (HÖRSING et al., 2011; JOSS et al., 2006; KATSOYIANNIS; SAMARA, 2007); $4000 < K_d < 40000$ (L kgSST^{-1}): remoção por sorção de moderada a alta (50 a 90%) (fragrâncias como AHTN e HHCB e os fármacos norfloxacino e fluoxetina) (JOSS et al., 2006; KATSOYIANNIS; SAMARA, 2007; HÖRSING et al., 2011); $K_d > 40000$ (L kgSS^{-1}): remoção por sorção alta (>90%) (HPAs e PCBs) (KATSOYIANNIS; SAMARA, 2007).

Outra maneira de estimar a porcentagem de um poluente em uma matriz sólida é o coeficiente sólido-líquido normalizado pelo conteúdo orgânico (K_{oc}), que pode ser calculado pela fórmula abaixo (CARBALLA et al., 2008):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} = \frac{K_d}{\%CO} \times 100 \quad (9)$$

em que K_{oc} é o coeficiente sólido-líquido normalizado pelo conteúdo orgânico ($L\ kg^{-1}$), f_{oc} é a fração orgânica da matriz sólida e $\%CO$ é o percentual de carbono orgânico da matriz sólida.

Pelo K_{oc} ser calculado através do K_d , ele também tem as mesmas características, considera as interações eletrostáticas e a peculiaridade da superfície do material sólido (AQUINO et al., 2013). A remoção por sorção também pode ser estimada pelo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), indicador de hidrofobicidade (MARGOT et al., 2015). Compostos que tem baixa remoção por sorção (<10%) tem valores de $\log K_{ow} < 3,5$; compostos com remoção parcial (10 a 90%) tem $\log K_{ow}$ entre 3,5 e 6; e compostos quase totalmente removidos (>90%) tem $\log K_{ow} > 6$ (WICK et al., 2011).

4.2.2.2 Transformação Biológica

A transformação biológica é um importante processo de remoção de contaminantes que são hidrofílicos, ou seja, tendem a ficar na fase dissolvida. Normalmente as concentrações dos micropoluentes são baixas, da ordem de $\mu g\ L^{-1}$ ou $ng\ L^{-1}$, o que não dificilmente induz a produção de enzimas ou cofatores para a sua degradação (MARGOT et al., 2015). Por isso a transformação biológica requer a presença de outros substratos (fontes de carbono e energia) para sustentar a degradação (TRAN et al., 2013). Portanto, a biotransformação pode ser separada em dois processos principais: reações metabólicas e reações co-metabólicas (MARGOT et al., 2015).

Durante as reações metabólicas os microrganismos utilizam os microcontaminantes como um substrato, juntamente com os outros compostos orgânicos presentes. Esses substratos são usados como fontes adicionais de energia (catabolismo) e/ou carbono (anabolismo) para o desenvolvimento da célula (MARGOT et al., 2015). As reações catabólicas transformam os poluentes em moléculas cada vez menores, até a sua mineralização (água, gás carbônico e minerais) (BENNER et al., 2013). Para ocorrer esse tipo de biotransformação deve haver outras substâncias biodegradáveis presentes no meio, porém, em maiores concentrações elas podem inibir este processo, tendo que ser primeiramente degradadas para depois degradar os micropoluentes (BENNER et al., 2013).

Já durante as reações co-metabólicas, os micropoluentes não são usados como substrato, mas são biologicamente transformados por reações catalizadas por diferentes enzimas (mono ou di oxigenases, N-acetiltransferase, hidrolases) ou cofatores produzidos durante a conversão do substrato (FISCHER; MAJEWSKY, 2014). A co-metabolização gera a formação de produtos, que podem ser usados como substratos para outras reações de outros microrganismos (BENNER et al., 2013; TRAN et al., 2013). Da mesma forma que as reações metabólicas, as co-metabolização necessita da presença de substrato, que em altas concentrações pode reduzir a degradação dos micropoluentes, como por exemplo, através da inibição por competitividade entre o substrato de crescimento e o substrato cometabólico (PLÓSZ et al., 2012).

Quando as reações metabolismo e co-metabolismo ocorrem em sistemas complexos, como os lodos ativados, é difícil de separá-las, pois a diversidade de microrganismos é grande e ambas ocorrem simultaneamente (FISCHER; MAJEWSKY, 2014). Por isso a biotransformação e a biodegradação são consideradas como um único processo de remoção biológica de micropoluentes (biodegradação primária) (MARGOT et al., 2015). A modelagem dessa biodegradação pode ser feita por uma equação cinética de pseudo-primeira ordem, mostrando que a concentração decresce exponencialmente sobre o tempo (JOSS et al., 2006):

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_{bio}SSTC_L \quad (10)$$

na qual C_T é a concentração total do micropoluente, a soma da concentração na fase dissolvida e na fase sólida ($\mu\text{g L}^{-1}$), t é o tempo de reação (d), SST é a concentração de sólidos suspensos totais (g L^{-1}), C_L é a concentração do poluente na fase líquida e k_{bio} é a constante de biodegradação, que considera tanto as reações de metabolização quanto de co-metabolização ($\text{L gSST}^{-1} \text{d}^{-1}$).

A taxa de transformação é diretamente proporcional a quantidade de microrganismos presente no sistema e a concentração do microcontaminante na fase dissolvida. Considerando que a concentração de lodo é constante em pequenos períodos de tempo (em experimentos de bancada), a concentração final de poluente pode ser estimada pela equação abaixo (JOSS et al., 2006):

$$C_T = C_0 \exp(-k_{bio} SST t) \quad (11)$$

sendo que C_0 é a concentração inicial do micropoluinte no sistema ($\mu\text{g L}^{-1}$).

A constante de biodegradação (k_{bio}) é influenciada pelo tipo de lodo analisado e pode ser determinada para cada tipo de tratamento biológico. As principais características que influenciam a k_{bio} são a diversidade microbiana e composição do lodo, a fração da biomassa ativa no lodo e o tamanho do floco do lodo (JOSS et al., 2006). Essa constante também depende da temperatura de reação (maiores temperaturas geram maiores taxas), do pH, condições redox do sistema (concentração de oxigênio presente) e a presença de cosubstratos (CIRJA et al, 2008; JOSS et al., 2006). A constante de biodegradação é um parâmetro empírico, porém devido a sua fácil determinação pode ser usada para estimar a remoção biológica de alguns compostos em tratamento secundário (MARGOT et al., 2015).

Em estudo de Joss et al. (2006), foram estimadas algumas faixas de biodegradação com base nos valores de k_{bio} , neste estudo foi considerado uma estação com remoção de nutrientes, com idade do lodo de 10 a 15 dias e TDH de 12 horas com taxa de reciclo de 2. Segundo os autores valores de $k_{bio} < 0,1$ ($\text{L gSST}^{-1} \text{d}^{-1}$) representam que não há biodegradação substancial (<20%) (fármacos como diclofenaco e carbamazepina); para $0,1 < k_{bio} < 10$ ($\text{L gSST}^{-1} \text{d}^{-1}$) há parcial remoção (20 a 90%) (fármacos como benzafibrato e gemfibrozila, além de esteróis como 17α -etinilestradiol); agora para valores $k_{bio} > 10$ ($\text{L gSST}^{-1} \text{d}^{-1}$) a biodegradação é praticamente completa (>90%) (fármacos como paracetamol e ibuprofeno). Portanto a ocorrência da biodegradação dos micropoluentes em sistemas de tratamento biológicos é dependente da concentração do lodo, do k_{bio} e do TDH, que depende das configurações do sistema de tratamento usado (MARGOT et al., 2015).

4.2.2.3 Volatilização

Muitos dos microcontaminantes são moléculas grandes e por isso não se é considerado a volatilização durante o processo de tratamento, porém ainda assim esse processo pode ser responsável, em alguns casos, como parte importante na remoção desses compostos. A volatilização pode ocorrer através da própria superfície do meio líquido, sendo que na etapa de aeração que pode ocorrer o

stripping do composto (MARGOT et al., 2015). A transferência da substância do meio líquido para o ar é dependente da volatilidade do composto (constante da lei de Henry) e das condições do processo de tratamento (aeração, agitação, temperatura e pressão atmosférica) (POMIÈS et al., 2013).

Para estimar a volatilidade de uma substância foi proposta uma versão adimensional do coeficiente da lei de Henry (K_H), que é o coeficiente de partição água-ar (K_{AW}), que é definido assim (JOSS et al., 2006):

$$K_{AW} = \frac{C_{ar}}{C_L} = \frac{K_H}{RT} = \frac{M \cdot p_p}{C_L \cdot RT} \quad (12)$$

em que C_{ar} é a concentração do micropoluinte no ar ($\mu\text{g L}^{-1}_{ar}$), C_L é a concentração do micropoluinte na água ($\mu\text{g L}^{-1}$), K_H é a constante da lei de Henry (L Pa mol^{-1}), R é a constante universal dos gases ($\text{L Pa mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T temperatura (K), M é o peso molar da substância ($\mu\text{g mol}^{-1}$), p_p é a pressão parcial do micropoluinte na fase gasosa.

Com esses coeficientes, K_{AW} e K_H , é possível estimar o *stripping* do microcontaminantes durante a aeração de um sistema de lodos ativados (considerando no máximo 15 m^3 de ar por m^3 de esgoto), assumindo que não há sorção e nem biodegradação dos contaminantes e a uma temperatura de 20°C : quando K_{AW} é $< 3 \cdot 10^{-3}$, a remoção por *stripping* é desprezível ($< 5\%$) (compostos hidrofílicos como os fármacos) (HÖRSING et al., 2011); quando $3 \cdot 10^{-3} < K_{AW} < 5 \cdot 10^{-2}$, baixa a média remoção por *stripping* (5 a 50%) (alguns hidrocarbonetos aromáticos e fragrâncias como AHTN e HHCB) (ALTSCHUH et al., 1999; WEINBERG et al., 2011); por fim quando $K_{AW} > 5 \cdot 10^{-2}$, a remoção por *stripping* pode superar 50% (especialmente para compostos orgânicos voláteis (COVs) como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX)) (SIEG et al., 2009).

Segundo Suárez et al. (2008) a remoção de contaminantes emergentes por *stripping* foi praticamente nula em sistemas de lodos ativados, principalmente quando se considera as taxas de aeração aplicadas nas ETEs. Por isso muitos estudos as desconsideram em balanços de massa.

4.2.2.4 Outros Fatores de Degradação Abiótica

Outros mecanismos abióticos de remoção também podem ser considerados na remoção de micropoluentes, como a fotólise e a hidrólise. Mesmo que em baixa proporção, esses processos podem influenciar a trajetória dos contaminantes em ETEs.

A hidrólise é outro mecanismo que pode afetar a remoção de poluentes. Esse processo é a clivagem de ligações químicas por substituição de um átomo ou um grupo de átomo por uma molécula de água (ou um íon hidróxido) (SCHWARZENBACH et al., 2003). A hidrólise é dependente das condições do meio, como o pH e a temperatura, por isso em ambientes com a temperatura mais alta ocorre mais rapidamente e em ambientes com pH alta (básico) é mais rápido que em ambientes ácidos ou neutros (MABEY; MILL, 1978; MITCHELL et al., 2014). A meia vida para a hidrólise de microcontaminantes em pH neutro a 25°C pode ser de segundos (como para o cloreto de tert-butila) ou de milhares de anos (como para o triclorometano) (SCHWARZENBACH et al., 2003). Para poluentes com uma taxa de hidrólise rápida é esperado que sejam transformados antes mesmo de chegar nas ETEs, por outro lado, compostos com meia vida de 7 dias não irão ser hidrolizados significativamente (< 10%) durante o tratamento (MARGOT et al., 2015). No esgoto doméstico, em que o pH fica em torno de 6 a 8 e de 10 a 25°C, a taxas de hidrólise são lentas para a maior parte dos micropoluentes comparada com a sorção e a biodegradação (SCHWARZENBACH et al., 2003). Portanto, exceto para compostos como o antibiótico tetraciclina (que tem o tempo de meia vida de 2 a 5 dias), a hidrólise pode ser desconsiderada como um mecanismo de remoção em ETEs.

A fotólise é a transformação química de um composto quando este é induzido pela luz e pode ser dividido em direta e indireta (GURR; REINHARD, 2006). A fotólise direta ocorre quando um fóton é absorvido pela molécula e uma ligação é clivada, formando assim um novo composto (WANG; LI, 2014). Os poluentes podem também ser degradados por fotólise indireta, devido à produção de radicais na matéria orgânica (NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} e espécies transientes como oxigênio reativo), que podem reagir com os poluentes (MILL, 1999). Em sistemas convencionais de tratamento, a fotólise por luz natural é desprezível, pois a superfície exposta pra ocorrer tal reação é muito pequena (tanto dos decantadores como também dos tanques de reação), além da turbidez presente no esgoto, que dificulta a penetração na luz (ZHANG et al., 2008). Esse mecanismo de remoção

pode ser interessante para sistemas que operam com maior área superficial e TDH, como as lagoas (VERLICCHI; ZAMBELLO, 2014).

4.3 CLASSES DOS CONTAMINANTES EMERGENTES E SEU COMPORTAMENTO EM ETES

Contaminantes, micropoluentes ou poluentes emergentes estão relacionados a qualquer substância química presente no nosso cotidiano como fármacos, produtos de higiene pessoal, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, agroquímicos, retardantes de chama, hormônios sexuais femininos, entre outros, que possa ser encontrado em matrizes ambientais e biológicas (MARGOT et al., 2015). Na Tabela 22 estão as principais classes de poluentes emergentes pesquisadas recentemente no mundo. A seguir será discutida individualmente as classes de compostos que são de interesse do presente estudo.

Tabela 22 - Principais classes dos poluentes emergentes estudadas no mundo.

Classe	Exemplos
Produtos Farmacêuticos	
Antibióticos (uso humano ou veterinário)	clorotetraciclina, eritromicina, sulfametoxazol, trimetoprim
Analgésico e Anti-inflamatório	ácido acetilsalicílico, diclofenaco, paracetamol, ibuprofeno
Drogas de uso psiquiátrico (psicoativos)	diazepam, fluoxetina, carbamazepina, paroxetina
Reguladores lipídicos e seus metabólitos	bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β-Bloqueadores	atenolol, propranolol, metoprolol, betaxolol
Contraceptivos	etinilestradiol, desogestrel, mestranol
Produtos de Higiene Pessoal	
Fragrâncias	almíscares nitrados, policíclicos e macrocíclicos
Protetores solares	benzofenonas, parabenos
Repelentes de insetos	N, N-dietiltoluamida
Antissépticos	triclosan, clorofeno, parabenos
Interferentes Endócrinos	
Retardantes de chama	difenil éteres polibromados (PBDE)
Aditivos industriais	ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA), ácido nitriiloacético (NTA)
Surfactantes (não iônicos)	alquilfenóis lineares, carboxilados (SPC) e etoxilados (APEO)
Hormônios naturais	17β-estradiol, progesterona, testosterona, estrona
Agrotóxicos	atrazina, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno
Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA)	benzo[a]pireno, fluoranteno, antraceno, naftaleno
Bifenilas policloradas (PCB)	3,3',4,4'- tetraclorobifenil(PCB77), 3,4,4',5-tetraclorobifenil(PCB81)
Dioxinas e Furanos	2,3,7,8-tetracloro-p-dioxina (2,3,7,8-TCDD)
Drogas de Abuso	anfetaminas, cocaína, tetra-hidrocanabinol

Adaptado: BILA; DEZOTTI (2003); SILVA; COLINS (2011).

4.3.1 Fármacos

A principal fonte de produtos farmacêuticos para o meio ambiente tem sido apontada como as ETEs, entretanto fontes como indústrias farmacêuticas e produtos veterinários vindos de resíduos de fazendas também contribuem significativamente para a contaminação (KASPRZYK-HORDERN et al., 2008). A contaminação por fármacos está associada com o grande consumo desses produtos por parte da população e para os próximos anos são esperados aumento no consumo, especialmente pelo impacto que trazem no bem estar da população (KUMMERER, 2010). Na Figura 15 estão presentes as estruturas químicas dos fármacos de interesse do presente estudo.

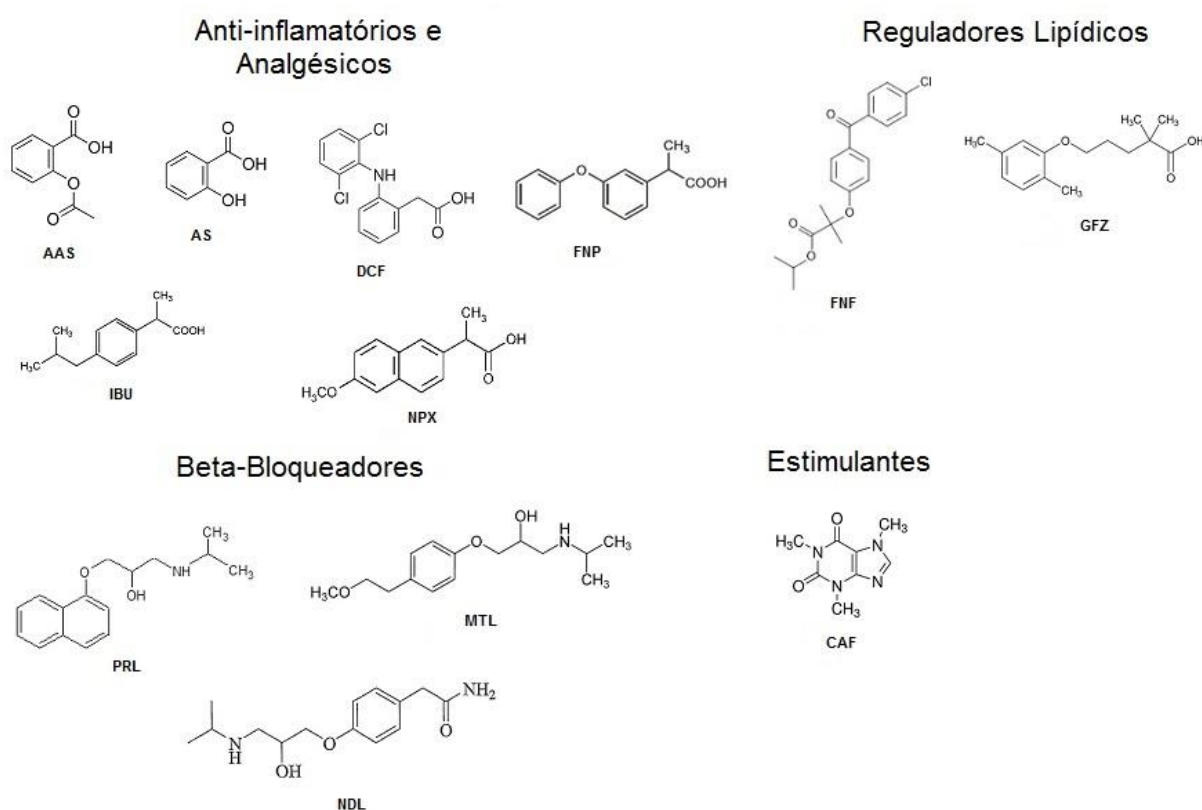


Figura 15 - Estrutura química dos compostos farmacêuticos de interesse, ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS), diclofenaco (DCF), fenoprofeno (FNP), ibuprofeno (IBU), naproxeno (NPX), fenofibrato (FNF), gemfibrozila (GFZ), propranolol (PRL), metoprolol (MTL), nadolol (NDL) e cafeína (CAF).

Uma vez ingeridos estes compostos saem pelo organismo através das fezes e urina, parte como o composto original (princípio ativo) e a outra parte como metabólito, que podem ser hidroxilado, hidrolisado ou em forma conjugado com o

composto original (IKEHATA et al., 2006). Os fármacos mais encontrados nos esgotos são os mais consumidos, que incluem: os analgésicos e anti-inflamatórios (paracetamol, ibuprofeno, ácidos acetilsalicílico e salicílico, naproxeno, codeína e diclofenaco); antibióticos (cirpofloxacina, claritromicona, eritromicina, ofloxacina, sulfametoxazol e trimetoprim); beta-bloqueadores, usados para problemas no coração (atenolol, metoprolol, propranolol e nadolol); reguladores lipídicos, usados para controlar o colesterol (bezafibrato e gemfibrozila); medicamentos psiquiátricos (carbamazepina, fluoxetina e diazepam); e estimulantes (caféina) (VERLICCHI et al., 2012; MARGOT et al., 2015).

As eficiências de remoção dos fármacos em ETEs podem variar de 0 a 100%, dependendo do composto em si e das condições operacionais do tratamento e da baixa volatilidade ($K_{aw} < 10^{-5}$) (HÖRSING et al., 2011), não sendo esperado que seja removido por esta via durante o tratamento (MARGOT et al., 2015). A remoção por sorção pode ser significativa para alguns compostos hidrofóbicos (10-80%) como o gemfibrozila ($\log K_{ow} = 4,8$) e fenofibrato ($\log K_{ow} = 5,2$) ou por fármacos de carga positiva como os antibióticos (ofloxacina, claritromicina e ciprofloxacina) e alguns medicamentos psiquiátricos (fluoxetina e diazepam) (LUBLINER et al., 2010; JELIC et al., 2011; LARA-MARTÍN et al., 2014; YAN et al., 2014). Outros fármacos tem alta solubilidade e, geralmente, cargas negativas em pH neutro, o que os torna com baixa afinidade para se aderir no lodo, portanto a sua remoção pela sorção é irrisória (<5%) (VERLICCHI et al., 2012).

A remoção dos fármacos no tratamento primário é muito baixa, logo a biodegradação acaba sendo o principal mecanismo de remoção. Assim, podem ser consumidos pelos microrganismos como fonte de carbono e, então, ser mineralizados ou parcialmente degradados em diferentes metabólitos (MARGOT et al., 2015). A remoção dos compostos está ligada com a estrutura dos mesmos, sendo que o aumento da complexidade da molécula, ou seja, a presença de grupos de halogênios e nitros aumenta a persistência no meio (VERLICCHI et al., 2012).

Fatores operacionais também tem certa influência na remoção de produtos farmacêuticos. Alguns autores tem mostrado que há melhores degradações quando a ETE opera com tempos maiores de idade do lodo (> 10 dias) (VERLICCHI et al., 2012). Isto possivelmente ocorre pelo maior incremento da comunidade bacteriana que é capaz de decompor esse tipo de molécula, o que normalmente ocorre com estações que fazem nitrificação, pois estas têm maiores tempo de idade do lodo

(MARGOT et al., 2015). O pH do tratamento também pode influenciar na degradação, pois muitas substâncias ionizáveis podem mudar suas cargas de acordo com o pH do meio, o que se aplica para substâncias com o pK_a próximo do pH do meio (VERLICCHI et al., 2012). Não se tem como dizer qual o melhor tratamento para a remoção dos fármacos, porém sistemas com uma diversa fauna bacteriana e com maior idade do lodo possível podem ser satisfatórios para atingir uma boa remoção (MARGOT et al., 2015).

Os fármacos mais encontrados no lodo de ETEs são normalmente os que estão em maior concentração no esgoto das ETEs, principalmente os compostos com maiores propensões para se aderir no lodo. Em um estudo que analisou o lodo de 94 ETEs nos EUA, mostrou que os antibióticos foram os fármacos com maior concentração no lodo (0,8 a 6,8 mg kg⁻¹ de matéria seca) (MCCLELLAN; HALDEN, 2010). Outros compostos farmacêuticos são encontrados em concentrações que podem variar de 1 a 200 µg kg⁻¹ de matéria seca (MCCLELLAN; HALDEN, 2010; JELIC et al., 2011; GARDNER et al., 2013).

4.3.2 Produtos de Higiene Pessoal

Os Produtos de Higiene Pessoal (PHP) incluem substâncias presentes em xampus, sabonetes, produtos para pele, produtos dentais, protetores solares, cosméticos, perfumes, produtos para cabelo entre outros. Os compostos mais estudados são as fragrâncias (galaxolide e tonalide), preservativos antimicrobiais (parabenos), agentes antimicrobiais (triclosan e triclocarban), repelentes de insetos (N,N-dimetil-m-toluamida (DEET)) e filtros UV (oxibenzona, octacrilneo, 4-metil-benzilideno cânfora (4-MBC)). Na Figura 16 estão presentes as estruturas químicas das substâncias a foram estudadas.

Os parabenos são amplamente utilizados como preservativos antimicrobiais em loções para o corpo, xampus, pastas de dentes, desodorantes e etc. Os mais comuns são os metilparabeno (MetP), etilparabeno (EtP), propilparabeno (ProP), butilparabeno (ButP) e benzilparabeno (BzP) (TERNES; JOSS, 2006). Essas substâncias têm efeito estrogênico no corpo humano, sendo que o butil e o propilparabeno tem atividade estrogênica maior que o metil e o etilparabeno, porém ainda assim muito menores que os próprios hormônios (KIRCHHOF; GANNES, 2013). Suas concentrações podem variar muito de país para país. Na Espanha,

estudo realizado no esgoto bruto foi observado concentrações medianas que variam de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (metilparabeno) a $0,002 \mu\text{g L}^{-1}$ (benzilparabeno) (GONZÁLEZ-MARIÑO et al., 2011). Porém, em estudo realizado na China (Tabela 20), as concentrações não foram superiores a $0,57 \mu\text{g L}^{-1}$ (metilparabeno) (LI et al., 2015). Normalmente os parabenos são removidos em ETEs, em torno de 95% da massa, sendo que pequenas frações são eliminadas no tratamento primário por sorção e a maior parte é biodegradada (GONZÁLEZ-MARIÑO et al., 2011; SUN et al., 2014).

Antimicrobianos

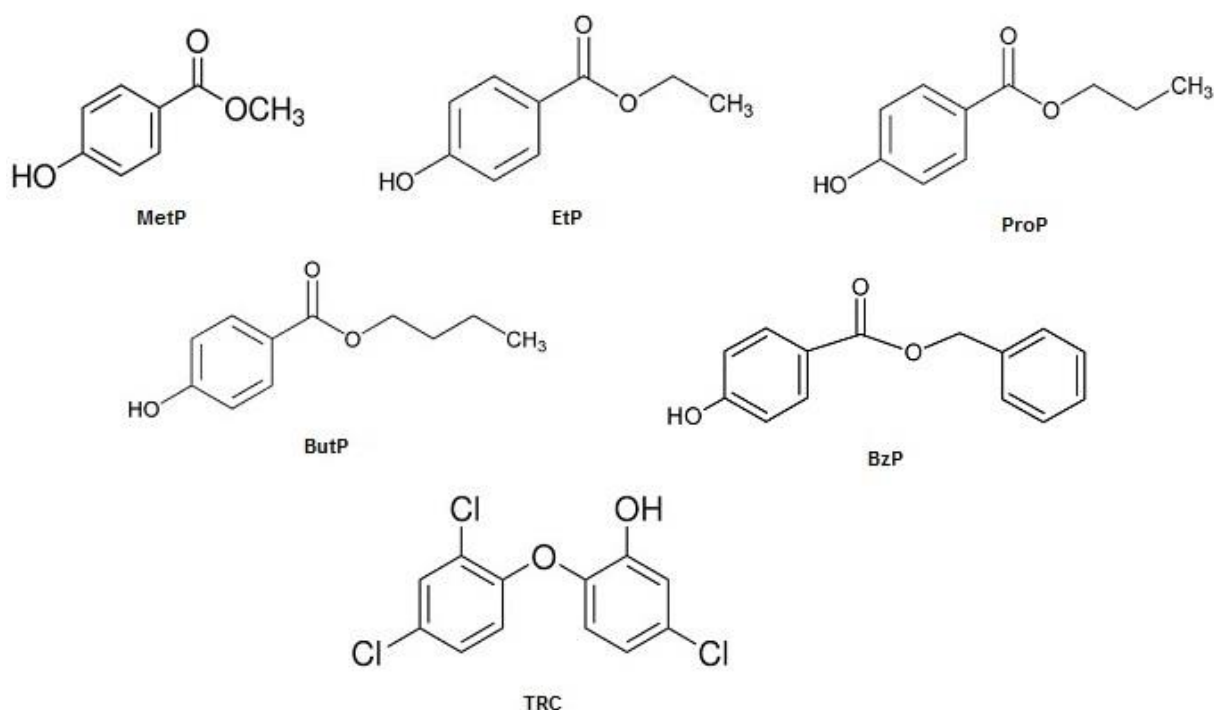


Figura 16 - Estrutura química dos compostos de higiene pessoal de interesse, metilparabeno (METP), etilparabeno (ETP), propilparabeno (PROP), butilparabeno (BUTP), benzilparabeno (BZP) e triclosan (TRC).

O triclosan é considerado um agente antimicrobiano e é amplamente utilizado nas formulações de sabonetes (tanto líquido como em barra), pastas de dente, desodorantes, gel de barbear entre outros produtos. Como são produtos de uso pessoal, as suas concentrações também variam de região para região. Estudo de Gardner et al. (2013), em amostras de esgoto bruto do Reino Unido, encontraram concentrações de triclosan de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Já estudo de Papageorgiou et al., (2016) não foi detectado triclosan. Como esse composto é hidrofóbico (\log de $K_{ow} \approx 4,9$), de 70 a 80% da concentração determinada no afluente da ETE está associado com os

sólidos, o que indica que a sua remoção acontece, prioritariamente, no tratamento primário (60 a 80%) (TERNES; JOSS, 2006). O restante é removido no tratamento biológico, tanto pela sorção no lodo como pela biodegradação (de 10 a 35% da remoção total) (LOZANO et al., 2013). Portanto a remoção global, para o triclosan, atinge de 80 a 95% (TERNES; JOSS, 2006; GARDNER et al., 2013). O problema é que como as concentrações afluentes são altas, ainda com remoções significativas, as concentrações efluentes, na fase dissolvida, ficam na faixa de 0,10 a 0,25 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que pode ser significativo para o ambiente que recebe seu efluente (TERNES; JOSS, 2006; LOSS et al., 2013; LOZANO et al., 2013).

Os agentes microbianos são amplamente encontrados nos lodos das ETEs, especialmente devido as suas características físicas e químicas ($\log K_{ow}$ e K_d). Em estudo de McClellan e Halden (2010) realizado em 94 ETEs dos EUA, o triclosan foi quantificado em todas as amostras de biossólidos analisadas, tendo média de concentração de 12640 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de matéria seca. Segundo o mesmo estudo, a projeção de aplicação desse composto na terra é de 42 a 52 toneladas ano, o que pode implicar em severos danos ao meio ambiente.

Em estudos realizados na Austrália e Reino Unido, a média de concentração de triclosan no lodo foi de 5 mg kg^{-1} de material seco. Em aplicações de lodo em solo, o triclosan é degradado de maneira lenta, tendo uma meia vida de 190 dias (WALTERS et al., 2010). A exposição de triclosan no meio ambiente pode ser muito maléfica, segundo estudo de Ajao et al. (2015). Quando o triclosan é exposto de maneira contínua à células de mamíferos ele pode causar efeitos adversos, especialmente nas células não renováveis (ex. células β pancreáticas). Já os parabens são menos detectados no lodo. Li et al. (2015) encontraram os cinco parabens mais estudados na seguinte ordem de concentração MetP>EtP>PropP>ButP>BzP, sendo que a maior concentração foi de 413 mg kg^{-1} de material seco e a menor de 0,32 mg kg^{-1} de material seco.

4.3.3 Esteróis

Esteróis são compostos que tem em sua estrutura anéis esteroidais, os quais transmitem características tais como polaridade, bioatividade e lipofilicidade (FERTULA et al., 2012). Os esteróis são considerados, em sua maioria, como disruptores endócrinos (DE), causando efeitos adversos nos organismos afetados

(GAGNÉ et al., 2001). Os esteróis mais pesquisados são os hormônios femininos (17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, estrona e estriol), os fitoesteróis (β -sitoesterol, estigmasterol e campesterol), esteróides fecais, de origem animal e derivados (coprostanol, epicolesterol, colesterol, colestan-3-one), entre outros. Na Figura 17 Figura 17 estão presentes as estruturas químicas dos esteróis de interesse (FERTULA et al., 2012; GOTTSCHALL et al., 2013; DYKSTRA et al., 2014).

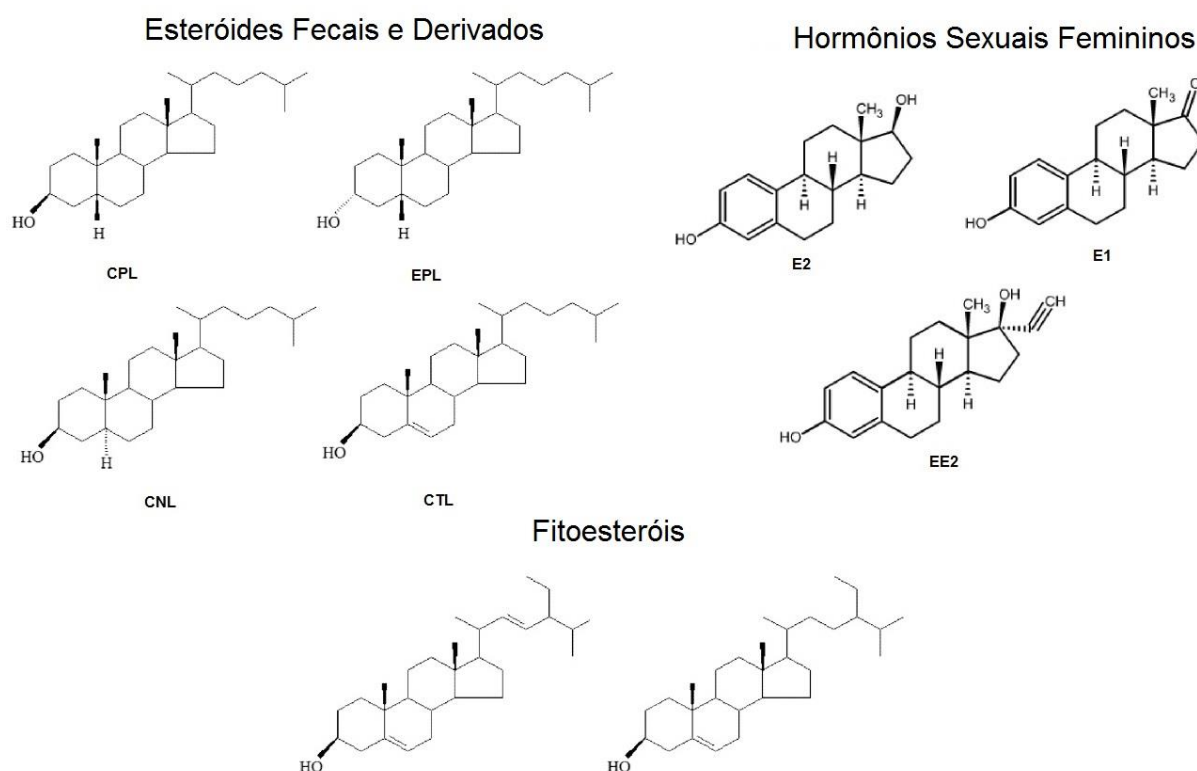


Figura 17 - Estrutura química dos esteróis de interesse, coprostanol (CPL), epicolesterol (EPL), colesterol (CTL), colestan-3-one (CNL), estigmasterol (ETL), β -sitoesterol (BSL) e 17 β -estradiol (E2), estrona (E1) e 17 α -etinilestradiol (EE2).

Os Hormônios naturais e sintéticos são removidos por volta de 80% nas ETEs, sendo principalmente por biodegradação (10 a 40%) e o restante por sorção no lodo secundário (2 a 30 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de matéria seca), vale ressaltar que de 10 a 20% da concentração do esgoto bruto está associado com os sólidos (GABET-GIRAUD et al. 2010; MARGOT et al., 2015). Remoções próximas 80% também foram vistas em trabalhos nacionais, como o realizado por Froehner et al. (2011), em que, na média, as três estações estudadas removeram de 10 a 88% os hormônios estudados.

As concentrações de esteróis fecais e fitoesteróis no esgoto bruto normalmente é na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, como apontam os estudos de Bo et al. (2015),

Fertula et al. (2012) e Fernández et al. (2007). Ambos esteróis tendem ficar aderidos nas partículas sólidas, vide pelo colesterol que tem $\log K_{ow}$ de 8,7, o que os torna facilmente removidos no tratamento primário (BO et al., 2015). Porém o restante também pode ser biodegradado no tratamento secundário, tanto anaeróbico quanto aeróbico (25 a 35%) (BO et al., 2015; GOTTSCHALL et al., 2013). Há também que considerar a adsorção no lodo do reator, que pode ser uma significativa parcela de remoção (DYKSTRA et al., 2014; BO et al., 2015). De um modo geral, a remoção desses esteróis é entorno de 80 a 100%, dependendo do composto e da operação da ETE (FERNANDÉZ et al., 2007; FERTULA et al., 2012).

4.3.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos por mais de 100 substâncias e são caracterizados por ter dois ou mais anéis benzênicos sem nenhum heteroátomo. São originários da combustão incompleta ou pirólise de material orgânico, como óleo, petróleo, carvão e madeira, podendo ser fonte natural ou antropogênica, sendo o último o mais dominante (RUBIO-CLEMENTE et al., 2014). A maior parte dos HPAs não tem uso comercial, exceto pelo naftaleno que é usado como lubrificantes, preservativos de madeira, fungicida e outros (FATONE et al., 2011). São considerados não somente como poluentes atmosféricos, mas também da água e do solo, mesmo sendo lançados no ar estão sujeitos à deposição seca e úmida (MARGOT et al., 2015). Por serem altamente cancerígenos, mutagênicos, teratogênicos e persistentes no meio ambiente, oito HPAs foram incluídos na lista de poluentes prioritários em água na Europa (EC, 2013), além de estarem presentes no CONAMA 357/05 como parâmetros de qualidade de água de rios e no CONAMA 375/06 como parâmetros a serem monitorados para uso agrícola de lodo sanitário e seus derivados. Na Figura 18 estão presentes os principais HPAs pesquisados e os de interesse para esse estudo.

Os HPAs são hidrofóbicos, tem baixa solubilidade e volatilidade variável, depende do número de anéis benzênicos condensados, são menos voláteis, portanto tem a tendência de se aderir aos sólidos e se acumular em organismos (MARGOT et al., 2015). Os HPAs não são considerados contaminantes domésticos, mas como estão presentes no meio urbano acabam chegando aos esgotamentos sanitários através de chuvas e escoamentos superficiais (MARGOT et al., 2015). As

suas concentrações no esgoto bruto são normalmente baixas. Em estudo realizado na Itália, Fatone et al. (2011) pesquisaram, em 5 ETEs, a concentração afluyente de 16 HPAs. O naftaleno foi o de maior concentração na média, tendo no máximo 0,63 $\mu\text{g L}^{-1}$ e os demais compostos foram dez vezes mais diluídos. Já em estudo de Gardner et al. (2013), a maior concentração também foi do naftaleno, porém com 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$, um pouco mais alta que o estudo italiano.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

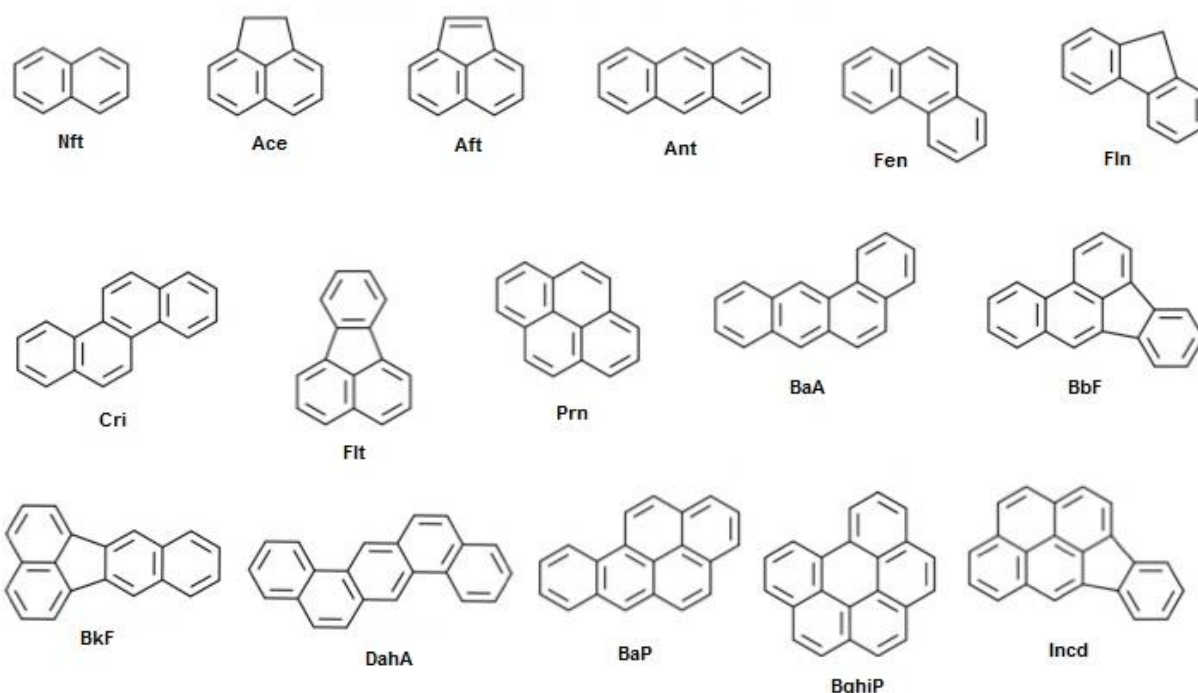


Figura 18 - Estrutura química dos HPAs de interesse, naftaleno (NFT), acenoflante (ACE), acenofileno (AFT), antraceno (ANT), fenantreno (FEN), fluoreno (FLN), criseno (CRI), fluoranteno (FLT), pireno (PRN), benzo(a)antraceno (BaA), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), dibenzo(a,h)antraceno (DahA), benzo(a)pireno (BaP), benzo(g,h,i)pirileno (BghiP) e indeno(1,2,3-cd)pireno (Incd).

Esses hidrocarbonetos normalmente estão associados com o material particulado nos esgotos, sendo que menos de 20% estão presentes na fase dissolvida ($\log K_{ow}$ de 4,5 a 7). Somente o naftaleno, antraceno e o fluoreno (os menores) são mais facilmente encontrados na fase dissolvida (de 25 a 100%), pois são mais hidrofóbicos ($\log K_{ow} < 4,2$) (FATONE et al., 2011). Por isso, na maior parte, são removidos no tratamento primário juntamente com os sólidos suspensos (30 a 60%) (FATONE et al., 2011). O restante que atinge o tratamento biológico é removido por adsorção no lodo, devido a forte afinidade com as partículas do lodo

ativado (MARGOT et al., 2015). Logo a biodegradação e a volatilização não são determinantes como mecanismos de remoção (<2%), exceto para o naftaleno, que pode ser removido por volatilização durante a aeração (de 5 a 20%) devido ao seu $\log K_{AW}$ ser $2 \cdot 10^{-2}$ (MANOLI; SAMARA, 2008; LIU et al., 2011). De um modo geral, a remoção dos HPAs é variável e depende do composto a ser analisado, porém HPAs com maior peso molecular tem remoção de 80% (FATONE et al., 2011; GARDNER et al., 2013). Se considerar os 16 HPAs reportados como prioritários pelo EPA, a maioria das ETEs remove de 70% da concentração (FATONE et al., 2011; LIU et al., 2011).

A adsorção é o principal mecanismo de remoção dos HPAs nas ETEs, o que faz as concentrações no lodo se tornarem críticas (MARGOT et al., 2015). Em estudo de Gardner et al. (2013) as concentrações de HPAs em lodos de ETEs no Reino Unido variaram de 0,02 a 0,49 mg kg⁻¹ de matéria seca (medianas de concentração). Em estudo de Fatone et al. (2011) a soma das concentrações de 8 HPAs em lodo, de um sistema de lodos ativados, variou de 1,6 a 1,8 mg kg⁻¹.

4.4 AMOSTRAGEM

Para as análises dos contaminantes emergentes foram coletados 2 L em cada ponto e armazenados em frascos do tipo âmbar. Estes frascos foram descontaminados com Extran[®], ácido sulfúrico 5% e queimados a 550°C durante 1 h em mufla. Dos 2 L coletados em cada ponto, 1 L foi usado para a análise dos fármacos, PHP e esteróis e 1 L para análise dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), exceto no reator aonde não foi coletado amostra para análise dos HPAs.

As amostras de lodo foram armazenadas em garrafas tipo PET 2 L, previamente descontaminadas com Extran[®] e ácido sulfúrico 5%. Então o lodo foi dividido em vários recipientes plásticos para seu congelamento e posterior secagem por liofilização. Após seco, foi armazenado em sacos plásticos e mantido no freezer em temperatura de -10°C até a sua análise.

Todos os materiais e vidrarias utilizados nas análises e coletas foram devidamente lavados com água deionizada, detergente Extran[®] e ácido clorídrico 5%. As vidrarias não volumétricas foram descontaminadas em mufla a 550°C, por 5 horas, como forma de eliminar resíduos orgânicos.

4.5 PARÂMETROS DE MÉRITO DO MÉTODO DE ANÁLISE DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

4.5.1 Parâmetros de Mérito da Análise dos Contaminantes Emergentes no Esgoto

4.5.1.1 Fármacos, PHP e Esteróis

Foram coletados 1 L de amostra do afluente, do reator biológico e do efluente para a análise dos fármacos, PHP e esteróis. Desse 1 L, foram feitas triplicatas de 250 mL e com os 250 mL restantes foram realizados testes de recuperação. Na Tabela 23 estão algumas características destes contaminantes emergentes.

Tabela 23 - Características dos micropoluentes que foram analisados.

Composto	Sigla	Categoria	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol ⁻¹)	CAS ¹
Fenofibrato	FNF	Fármaco	C ₂₀ H ₂₁	360,83	49562-28-9
Gemfibrozila	GFZ	Fármaco	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	250,33	25812-30-0
Nadolol	NDL	Fármaco	C ₂₇ H ₁₇ NO ₄	309,40	42200-33-9
Propranolol	PRL	Fármaco	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂	259,34	525-66-6
Metoprolol	MTL	Fármaco	C ₁₅ H ₂₅ NO ₃	267,36	51384-51-1
Ácido Salicílico	AS	Fármaco	C ₇ H ₆ O ₃	138,12	69-72-7
Ácido Acetilsalicílico	AAS	Fármaco	C ₉ H ₈ O ₄	180,14	50-78-2
Ibuprofeno	IBU	Fármaco	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,28	15687-27-1
Diclofenaco	DCF	Fármaco	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,15	15307-86-5
Naproxeno	NPX	Fármaco	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230,26	22204-53-1
Fenoprofeno	FNF	Fármaco	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	242,27	31879-05-7
Cafeína	CAF	Fármaco	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194,19	58-08-2
Triclosan	TRC	PHP	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	289,54	3380-34-5
Metilparabeno	METP	PHP	C ₈ H ₈ O ₃	152,15	99-76-3
Etilparabeno	ETIP	PHP	C ₉ H ₁₀ O ₃	166,16	120-47-8
Propilparabeno	PROP	PHP	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180,18	94-13-3
Butilparabeno	BUTP	PHP	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194,23	94-26-8
Benzilparabeno	BZP	PHP	C ₁₄ H ₁₂ O ₃	228,24	94-18-8
17β-Estradiol	E2	Esterol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,38	50-28-2
Etinilestradiol	EE2	Esterol	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296,40	57-63-6
Estrona	E1	Esterol	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,37	53-16-7
Colesterol	CTL	Esterol	C ₂₇ H ₄₆ O	386,65	57-88-5
β-Sitoesterol	BSL	Esterol	C ₂₉ H ₅₀ O	414,72	83-46-5
Epicolestanol	EPL	Esterol	C ₂₇ H ₄₈ O	388,67	516-95-0
Colestanone	CNL	Esterol	C ₂₇ H ₄₆ O	386,65	566-88-1
Coprostanol	CPL	Esterol	C ₂₇ H ₄₈ O	388,67	360-68-9
Estigmasterol	ETL	Esterol	C ₂₉ H ₄₈ O	412,69	83-48-7

1 - Chemical Abstracts Service.

As amostras coletadas para a análise dos micropoluentes, após a chegada ao laboratório, foram filtradas com membrana de acetato de celulose 0,45 μm e acidificadas com HCl 6,0 mol L⁻¹ até o pH \leq 3. Das amostras filtradas, uma alíquota de 250 mL foi passada pelo cartucho de C18 (Chromabond), previamente condicionado com 6 mL de Hexano, Acetato de Etila, Metanol e Água, a uma velocidade de 8 a 10 mL min⁻¹. O cartucho foi eluído com 12 mL de acetonitrila e o solvente foi rotaevaporado a 40°C, sendo redissolvido em 0,25 mL de acetonitrila com o auxílio de um ultrassom. Por fim, foi totalizada uma concentração de 1000 vezes da amostra. Para a análise por cromatografia gasosa, as amostras foram derivatizadas com 0,10 mL de BSTFA + 1% de TMCS em estufa a 60°C durante 30 minutos.

A análise dos micropoluentes foi realizada por cromatografia gasosa (Agilent Technologies 7890) acoplada a um detector de massa triplo quadrupolo (Agilent Technologies 7000) e equipado com amostrador automático (Agilent Technologies 80), em coluna capilar HP-5Msi (30m x 0.25mm x 0.25 μm). O método cromatográfico utilizado seguiu os seguintes passos: a temperatura inicial do forno foi de 100°C mantendo-se por 2 minutos. Então subiu a uma taxa de 15°C min⁻¹ até 180°C, 6°C min⁻¹ até 270°C e 5°C min⁻¹ até 310° mantendo-se nesta temperatura por 3min. Assim o tempo total da análise foi de 33,3 minutos. A temperatura do injetor e do transfer line foi programada para 280°C, a pressão na coluna cromatográfica foi de 12,93 psi, com um fluxo constante de Hélio de 1,2 mL min⁻¹ e injeções de 1 μL de amostra. O método de ionização foi por Impacto de Elétrons (EI) com uma energia de 70 eV com temperatura da fonte de 250°C, em MRM (Modo de Reações Múltiplas).

Seletividade

Para a determinação da seletividade dos poluentes em cromatografia gasosa com detector Massa Triplo Quadrupolo foi necessário definir alguns parâmetros de análise como as fragmentações a serem monitoradas de cada composto, a energia de colisão e tempo de retenção cromatográfico (Tabela 24).

Tabela 24 - Valores para os parâmetros de análise no GC-MS/MS dos contaminantes emergentes.

Composto	Fragmentação (m/z)	Energia de Colisão (eV)	Tempo de Retenção (min)
E2	416.3 – 326.2	10	22,003 ± 0,011
EE2	425.2 – 193.1	15	23,369 ± 0,131
E1	342.2 – 257.2	15	21,379 ± 0,015
CAF	194 – 109	10	11,303 ± 0,035
TRC	362 – 347	5	14,898 ± 0,007
METP	224.1 – 209.1	5	7,540 ± 0,003
ETP	238.2 – 223.1	5	8,193 ± 0,005
PROP	252 – 195	15	9,162 ± 0,006
BUTP	266.5 – 210	5	10,263 ± 0,006
BZP	300 – 193.1	10	15,366 ± 0,008
AS	267.1 – 209	10	7,732 ± 0,038
AAS	195 – 177	10	7,877 ± 0,060
IBU	295 – 280	10	8,858 ± 0,096
DCF	367 – 242.1	10	17,106 ± 0,012
NPX	302.2 – 185	10	14,214 ± 0,014
FNP	270.1 – 196	5	13,000 ± 0,007
CTL	329.1 – 121.1	30	27,295 ± 0,008
BSL	357.5 – 121.1	30	29,507 ± 0,013
EPL	215.2 – 158.9	35	26,246 ± 0,046
CNL	231.2 – 121.1	30	27,424 ± 0,014
CPL	217.1 – 121.2	30	23,761 ± 0,027
ETL	394.5 – 255.3	10	28,819 ± 0,213
FNF	360 – 273.1	15	20,357 ± 0,017
GFZ	201.1 – 129	20	12,260 ± 0,023
NDL	210.4 – 420.2	10	19,637 ± 0,292
PRL	144 – 115	15	15,614 ± 0,265
MTL	223.3 – 72	10	14,600 ± 0,086

O baixo desvio padrão do tempo de retenção e a fragmentação específica de cada composto comprova a seletividade da análise, ou seja, foram confirmados que os sinais analíticos mostrados pelo equipamento foram de fato os analitos estudados.

Gráfico Analítico, Linearidade e Sensibilidade

O gráfico analítico foi obtido através da curva analítica de cada composto. A linearidade foi representada pelo coeficiente de correlação (r) e a sensibilidade pelo coeficiente angular da curva analítica. Todos esses parâmetros constam na Tabela 25.

Tabela 25 - Resultados da curva analítica e dos coeficientes de correlação e angular dos poluentes emergentes.

Composto	Curva Analítica	Coefficiente de Correlação	Coefficiente Angular
E2	$y = -15820 + 99x$	0,9950	99
EE2	$y = -554 + 6x$	0,9956	6
E1	$y = -44743 + 558x$	0,9989	558
CAF	$y = -97134 + 487x$	0,9937	487
TRC	$y = -18843 + 265x$	0,9937	265
METP	$y = -57623 + 1858x$	0,9987	1858
ETP	$y = 10191 + 321x$	0,9979	321
PROP	$y = 9580 + 246x$	0,9979	246
BUTP	$y = -1989 + 167x$	0,9987	167
BZP	$y = -61597 + 367x$	0,9963	367
AS	$y = 20876 + 434x$	0,9979	434
AAS	$y = -129971 + 1640x$	0,9988	1640
IBU	$y = 5675 + 35x$	0,9823	35
DCF	$y = -10341 + 89x$	0,9979	89
NPX	$y = -61347 + 336x$	0,9955	336
FNP	$y = -910 + 12x$	0,9981	12
CTL	$y = -199 + 12x$	0,9931	12
BSL	$y = -47 + 6x$	0,9971	6
EPL	$y = -1793 + 181x$	0,9950	181
CNL	$y = -287 + 23x$	0,9986	23
CPL	$y = -3205 + 321x$	0,9937	321
ETL	$y = -1981 + 11x$	0,9960	11
FNF	$y = -2360 + 12x$	0,9954	12
GFZ	$y = -97 + 8x$	0,9984	8
NDL	$y = -1346 + 11x$	0,9985	11
PRL	$y = -6850 + 66x$	0,9968	66
MTL	$y = -20942 + 103x$	0,9938	103

Todos os poluentes analisados tiveram seus coeficientes de correlação acima de 0,99, demonstrando boa linearidade e, conseqüentemente, resultar em uma boa resposta das amostras. Estes resultados seguiram as normas propostas pelo INMETRO (2003) e ANVISA (2002), para análise de amostras com matrizes complexas, que estipulam coeficientes de correlação acima de 0,90 e 0,95 como aceitáveis, respectivamente. A Sensibilidade (coeficiente angular), que mede a capacidade de um método de diferenciar duas concentrações próximas de um mesmo analito, teve valores diferentes entre cada composto. Quanto maior o seu valor, melhor a sensibilidade do método.

Intervalo de Trabalho e Limites de Detecção e Quantificação

O intervalo de trabalho é a faixa linear com que foi determinada as concentrações dos compostos a serem analisados. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados com a finalidade de verificar os parâmetros analíticos que exprimem o menor valor detectável de uma amostra e o menor valor quantificável, respectivamente. Estes resultados (LD, LQ e intervalo de trabalho) constam na Tabela 26.

Tabela 26 - Resultados do intervalo de trabalho e dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os contaminantes emergentes, todos os valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Composto	Intervalo de Trabalho	LD	LQ
E2	10 – 1000	0,015	0,051
EE2	10 – 1000	0,246	0,821
E1	10 – 1000	0,005	0,018
CAF	10 – 1000	0,003	0,009
TRC	10 – 1000	0,011	0,038
METP	10 – 1000	0,002	0,005
ETP	10 – 1000	0,009	0,031
PROP	10 – 1000	0,018	0,061
BUTP	10 – 1000	0,008	0,028
BZP	10 – 1000	0,004	0,014
AS	10 – 1000	0,007	0,023
AAS	10 – 1000	0,003	0,009
IBU	2500 – 10000	0,042	0,139
DCF	10 – 1000	0,017	0,056
NPX	10 – 1000	0,004	0,013
FNP	10 – 1000	0,122	0,407
CTL	10 – 1000	0,121	0,402
BSL	10 – 1000	0,226	0,753
EPL	10 – 1000	0,008	0,028
CNL	10 – 1000	0,062	0,207
CPL	10 – 1000	0,004	0,015
ETL	10 – 1000	0,140	0,468
FNF	10 – 1000	0,116	0,386
GFZ	10 – 1000	0,201	0,671
NDL	10 – 1000	0,132	0,440
PRL	10 – 1000	0,020	0,063
MTL	10 – 1000	0,013	0,042

Os limites de detecção e quantificação foram calculados através das equações 13 e 14, respectivamente.

$$LD = \frac{3 \times s}{S} \quad (13)$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{S} \quad (14)$$

neste caso, o termo “s” refere-se ao desvio padrão da amostra do branco analisado e o termo “S” é a sensibilidade do composto.

Os intervalos de trabalho estiveram entre 10 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que mostra a baixa concentração em que os compostos são analisados pelo método elaborado. Exceto par ao ibuprofeno que teve um intervalo maior. Da mesma forma, os limites de detecção e quantificação também apresentaram valores baixos, mostrando a capacidade de determinação de compostos com concentrações muito baixas. Vale ressaltar que esses valores foram obtidos para as análises nas amostras líquidas.

Exatidão

O teste de exatidão tem o propósito de avaliar a diferença entre o valor real da amostra e o medido pelo método analítico. Para tal, foi feito ensaios de recuperação, nos quais foi adicionada uma concentração conhecida na amostra e, assim, visto o quanto foi recuperado pelo método avaliado. Na Figura 19 estão presentes os resultados de recuperação dos poluentes analisados.

As recuperações obtidas ficaram dentro da faixa de 20 a 80%, sendo considerado satisfatório para a quantidade de compostos determinados com um mesmo método analítico. O diclofenaco teve a menor recuperação (23%) e o Benzilparabeno a maior (80%). Considerando os hormônios sexuais femininos, estes apresentaram as maiores recuperações, sendo o E2 79%, o EE2 76% e o E1 77%, os demais esteróis tiveram recuperação mais baixa devida a sua maior volatilidade durante o processo de análise. Todas essas percentagens de recuperação correspondem às amostras líquidas, neste caso para o afluente e efluente analisado.

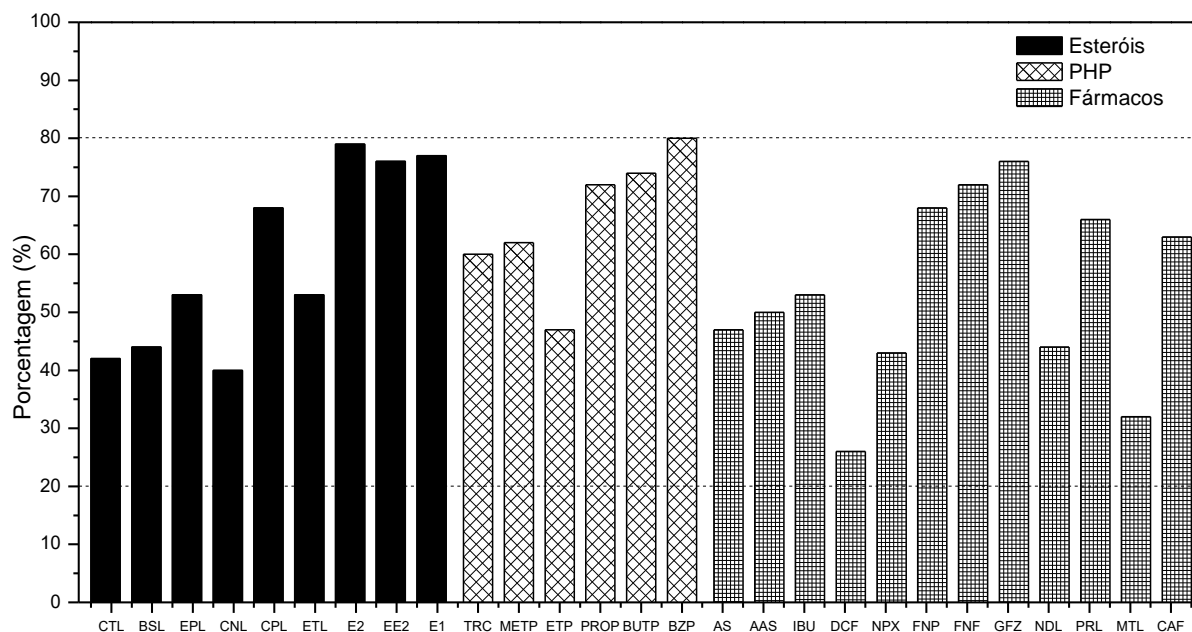


Figura 19 - Recuperação de contaminantes emergentes no esgoto.

4.5.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Além da análise dos poluentes emergentes, também foram analisados os HPAs, entre eles: Acenafteno (ACE), Acenofitileno (AFT), Naftaleno (NFT), Fluoreno (FLN), Fenantreno (FEN), Antraceno (ANT), Fluoranteno (FLT), Pireno (PRN), Criseno (CRI), Benzo(a)antraceno (BaA), Benzo(K)fluoranteno (BkF), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Indeno(1,2,3-cd)pireno (Incd), Benzo(g,h,i)pirileno (BghiP), Benzo(a)pireno (BaP) e Dibenz(a,h)antraceno (DahA). Esses compostos foram escolhidos, pois são considerados os prioritários pela USEPA. Para essa análise foram usados padrões certificados pela Sigma Aldrich. Na Tabela 27 estão algumas características desses compostos. Essa análise foi realizada sem replicatas e somente no afluente e efluente da ETE.

Tabela 27 - Características dos HPAs que foram analisados.

Composto	Sigla	Categoria	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)	CAS ¹
Acenafteno	ACE	HPA	C ₁₂ H ₁₀	154,21	83-32-9
Acenoftileno	AFT	HPA	C ₁₂ H ₈	152,19	208-96-8
Naftaleno	NFT	HPA	C ₁₀ H ₈	128,17	91-20-3
Fluoreno	FLN	HPA	C ₁₃ H ₁₀	166,22	86-73-7
Fenantreno	FEN	HPA	C ₁₄ H ₁₀	178,23	85-01-8
Antraceno	ANT	HPA	C ₁₄ H ₁₀	178,23	120-12-7
Fluoranteno	FLT	HPA	C ₁₆ H ₁₀	202,25	206-44-0
Pireno	PRN	HPA	C ₁₆ H ₁₀	202,25	129-00-0
Criseno	CRI	HPA	C ₁₈ H ₁₂	228,29	218-01-9
Benzo(a)antraceno	BaA	HPA	C ₁₈ H ₁₂	228,29	56-55-3
Benzo(k)fluoranteno	BkF	HPA	C ₂₀ H ₁₂	252,31	207-08-9
Benzo(b)fluoranteno	BbF	HPA	C ₂₀ H ₁₂	252,31	205-99-2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	Incd	HPA	C ₂₂ H ₁₂	276,33	193-39-5
Benzo(g,h,i)pirileno	BghiP	HPA	C ₂₂ H ₁₂	276,33	191-24-2
Benzo(a)pireno	BaP	HPA	C ₂₀ H ₁₂	252,31	50-32-8
Dibenz(a,h)antraceno	DahA	HPA	C ₂₂ H ₁₄	278,35	53-70-3

1 - *Chemistry Abstract Service.*

As análises dos HPAs foram adaptadas de Mizukawa (2012). As amostras foram filtradas com membrana de acetato de celulose 0,45 µm e acidificadas com ácido clorídrico 6,0 mol L⁻¹ até o pH ≤ 3. Foi usado 1 L de amostra para ser passada pelo cartucho HLB (OASIS), previamente condicionado com 6 mL de hexano, acetona, metanol e água acidificada (pH≈3), a uma velocidade de 8 a 10 mL min⁻¹. No cartucho foram passados 10 mL de uma mistura de acetonitrila e metanol (1:1) e o solvente resultante foi rotaevaporado a 40°C. Os compostos foram redissolvido em 1 mL de acetato de etila com o auxílio de um ultrassom, tendo no final uma concentração da amostra de 1000 vezes.

Com a amostra já extraída foi utilizada cromatografia gasosa (Agilent Technologies 7890) acoplada a um detector de massa triplo quadrupolo (Agilent Technologies 7000) e equipado com amostrador automático (Agilent Technologies 80), com coluna capilar HP-5MSi (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm), para a análise dos HPAs. O gás de arraste utilizado foi o Hélio a um fluxo de 1 mL min⁻¹. O método cromatográfico de análise dos HPAs começa com uma temperatura inicial do forno de 70°C durante 4 min, após, uma elevação de 15 °C min⁻¹ até 150 °C, seguido de uma elevação de 3°C min⁻¹ até 225°C e então uma elevação de 5°C min⁻¹ até 310°C permanecendo em 310°C por 10 minutos, totalizando 61,33 min de análise. A pressão da coluna cromatográfica foi constante de 14,09 psi com um fluxo, também constante, de hélio de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi ajustada para 280°C

e a injeção foi de 1 µL de amostra. O transfer line teve temperatura de 290°C. A temperatura da fonte do detector foi de 250°C e a energia de ionização por EI foi de 70 eV.

Seletividade

A determinação da seletividade se deu com base em alguns parâmetros cromatográficos como o tempo de retenção dos analitos e outros parâmetros do espectro de massa, como a fragmentação dos compostos e a energia de colisão. Na Tabela 28 seguem os resultados para a seletividade.

Tabela 28 - Valores para os parâmetros de análise no GC-MS/MS dos HPAs.

Composto	Fragmentação (m/z)	Energia de Colisão (eV)	Tempo de Retenção (min)
ACE	153.1 – 127	25	11,449 ± 0,002
AFT	152.1 – 126	25	11,962 ± 0,002
NFT	128 – 78	25	8,219 ± 0,001
FLN	165.1 – 163.1	25	13,575 ± 0,002
FEN	179.1 – 153	15	17,619 ± 0,002
ANT	178.1 – 152.1	25	17,842 ± 0,003
FLT	202.1 – 152.1	30	24,571 ± 0,005
PRN	202.1 – 151	25	25,908 ± 0,005
CRI	113.1 – 112.1	25	34,851 ± 0,008
BaA	114 – 101.1	25	34,599 ± 0,009
BkF	252.1 – 250.1	25	40,946 ± 0,009
BbF	126 – 113.1	10	40,945 ± 0,010
Incd	125 – 124	25	47,812 ± 0,031
BghiP	276.1 – 274.1	5	47,813 ± 0,011
BaP	125 – 124.1	25	42,377 ± 0,012
DahA	276 – 274	15	46,967 ± 0,010

Para os HPAs os desvios padrões do tempo de retenção foram pequenos, em comparação com a média dos tempos de retenção, logo, a metodologia aplicada para a análise dos hidrocarbonetos é seletiva, considerando também as fragmentações específicas de cada composto. Muitos compostos têm quebras parecidas devido a similaridade da estrutura molecular, porém os tempos de retenção analisados são diferentes, o que traz segurança para análise.

Gráfico Analítico, Linearidade e Sensibilidade

Os resultados do gráfico analítico, da linearidade e da sensibilidade constam na Tabela 29. Com a curva de calibração de cada composto foi obtido o gráfico analítico, a linearidade foi determinada pelo coeficiente de correlação (r) e a sensibilidade foi determinado pelo valor do coeficiente angular do gráfico analítico.

Tabela 29 - Resultados do gráfico analítico e dos coeficientes de correlação e angular dos HPAs.

Composto	Curva Analítica	Coeficiente de Correlação	Sensibilidade
ACE	$y = -3800 + 179x$	0,9955	179
AFT	$y = -2563 + 83x$	0,9953	83
NFT	$y = -20372 + 1128x$	0,9904	1128
FLN	$y = -26521 + 1199x$	0,9959	1199
FEN	$y = -5914 + 280x$	0,9968	280
ANT	$y = -7268 + 203x$	0,9955	203
FLT	$y = -1695 + 97x$	0,9902	97
PRN	$y = -2604 + 96x$	0,9913	96
CRI	$y = -2665 + 109x$	0,9945	109
BaA	$y = -2726 + 94x$	0,9928	94
BkF	$y = -1914 + 56x$	0,9939	56
BbF	$y = -836 + 27x$	0,9953	27
Incd	$y = -906 + 23x$	0,9907	23
BghiP	$y = -337 + 14x$	0,9977	14
BaP	$y = -556 + 17x$	0,9946	17
DahA	$y = -314 + 13x$	0,9971	13

Segundo valores propostos por INMETRO (2003) e ANVISA (2002), correlação entre de 0,90 e 0,95 para matrizes complexas, como os obtidos no presente estudo para os HPAs, estão de acordo. Como visto anteriormente, todos os valores estiveram acima de 0,99, o que representa um bom intervalo linear de análise. A sensibilidade para alguns compostos se mostrou mais intensa do que para outros, representando uma maior capacidade de diferenciação de concentrações próximas.

Intervalo de Trabalho e Limites de Detecção e Quantificação

Para determinação da amostra em cromatografia gasosa com detector de massas foi feito uma curva linear que tem melhor resposta dentro de um intervalo de concentrações (intervalo de trabalho). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram parâmetros que ajudaram a dar confiabilidade nos resultados, especialmente os que atingem baixas concentrações. A fórmula para cálculo desses

parâmetros foi apresentada anteriormente (equações 13 e 14). Na Tabela 30 estão os valores estabelecidos para esses critérios.

Tabela 30 - Resultados do intervalo de trabalho e dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os HPAs, todos os valores em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Composto	Intervalo de Trabalho	LD	LQ
ACE	50 – 1000	0,084	0,280
AFT	50 – 1000	0,017	0,057
NFT	50 – 1000	0,005	0,018
FLN	50 – 1000	0,011	0,038
FEN	50 – 1000	0,025	0,084
ANT	50 – 1000	0,014	0,046
FLT	50 – 1000	0,015	0,052
PRN	50 – 1000	0,031	0,104
CRI	50 – 1000	0,014	0,046
BaA	50 – 1000	0,016	0,053
BkF	50 – 1000	0,027	0,090
BbF	50 – 1000	0,055	0,182
Incd	50 – 1000	0,066	0,219
BghiP	50 – 1000	0,521	1,735
BaP	50 – 1000	0,087	0,291
DahA	50 – 1000	0,224	0,748

O intervalo linear para todos os HPAs analisados foi de 50 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação foram um pouco mais elevados em comparação dos obtidos para os contaminantes emergentes, o que mostra a maior influência de compostos interferentes nas análises dos HPAs.

4.5.2 Análise dos Contaminantes Emergentes no Lodo

4.5.2.1 Fármacos, PHP e Esteróis

As análises do lodo foram realizadas adaptando a metodologia descrita por Martin et al. (2010). Foi medido 1 g de lodo seco e feitos três extrações sucessivas com dois diferentes solventes, sendo: as duas primeiras com 5 mL de metanol e a última com 2 mL de acetato de etila. Em cada adição de solvente as amostras foram sonificadas durante 16 minutos e depois centrifugadas por 20 minutos a 3600 rpm. O sobrenadante resultante foi acumulado e no final rotaevaporado a 40 °C até a secura. Após foi adicionado 1 mL de metanol para a reconstituição da amostra e avolumados para 250 mL com água ultra pura acidificada com ácido clorídrico 6 mol

L⁻¹. A etapa seguinte consistiu na extração em fase sólida igualmente a utilizada na extração na água, tal como uma etapa de limpeza da amostra extraída do lodo.

Para análise por cromatografia gasosa foi usada a mesma metodologia aplicada para a amostra líquida. Por isso algumas etapas de validação como a seletividade, o gráfico analítico, a linearidade, a sensibilidade e o intervalo de trabalho foram os mesmos. Apenas os limites de detecção e quantificação e a exatidão foram diferentes, devido à influência do material analisado.

Limites de Detecção e Quantificação

Para as análises no lodo foi utilizada a mesma metodologia de cálculo dos limites, porém foi usado o desvio padrão da análise do branco feita no lodo como parte do cálculo (equações 13 e 14). Os resultados constam na Tabela 31.

Tabela 31 - Resultados dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos micropoluentes emergentes no lodo, todos os resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Composto	LD	LQ
E2	0,003	0,009
EE2	0,005	0,017
E1	0,003	0,010
CAF	0,005	0,018
TRC	0,077	0,256
METP	0,004	0,014
ETP	0,007	0,023
PROP	0,012	0,039
BUTP	0,023	0,077
BZP	0,008	0,026
AS	0,006	0,019
AAS	0,001	0,003
IBU	0,014	0,047
DCF	0,016	0,055
NPX	0,006	0,019
FNP	0,012	0,039
CTL	0,047	0,157
BSL	0,005	0,016
EPL	0,001	0,003
CNL	0,001	0,003
CPL	0,001	0,003
ETL	0,001	0,003
FNF	0,001	0,003
GFZ	0,063	0,209
NDL	0,003	0,009
PRL	0,003	0,011
MTL	0,002	0,008

Os resultados dos limites de detecção e quantificação dos contaminantes emergentes foram satisfatórios para a metodologia adaptada. Observou-se baixa influência do efeito de matriz nos brancos analisados.

Exatidão

Para os testes de exatidão foram feitos ensaios de recuperação, nos quais foi adicionada uma concentração conhecida na amostra de lodo e, assim, visto o quanto foi recuperado pela metodologia de extração aplicada. Na Figura 20 estão presentes os resultados de recuperação dos poluentes analisados no lodo.

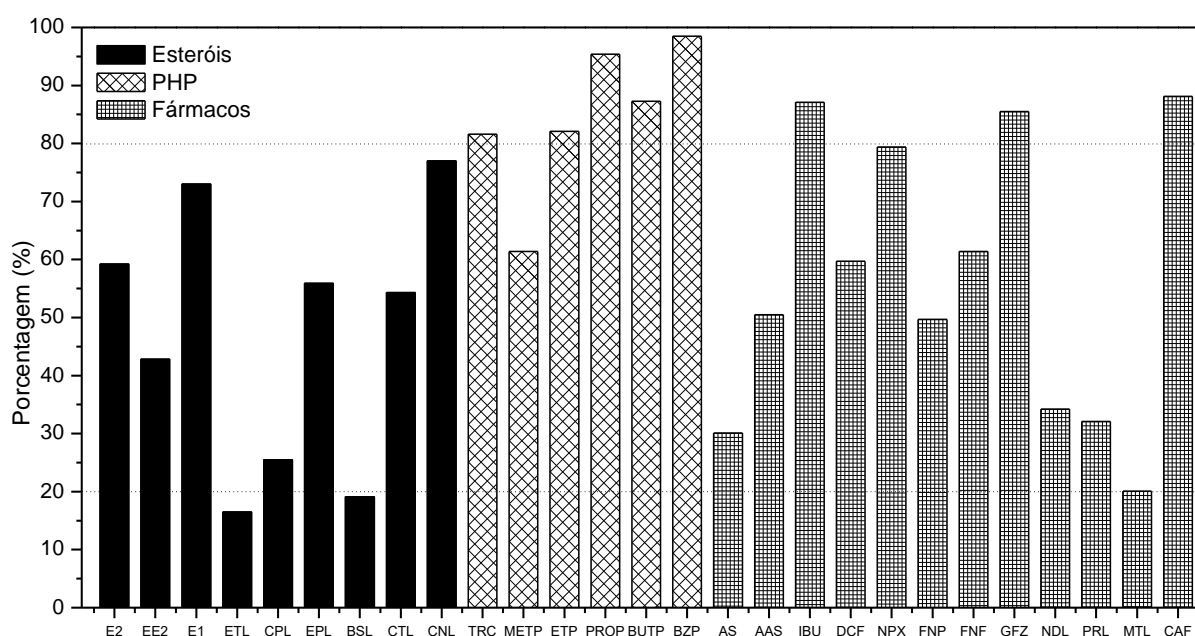


Figura 20 - Recuperação dos contaminantes emergentes analisados no lodo.

As recuperações obtidas pelo método desenvolvido foram satisfatórios, considerando que 9 compostos, dos 27 analisados, tiveram recuperação abaixo de 50%. Desses 9 compostos, apenas o estigmasterol e o β -sitoesterol tiveram recuperação abaixo de 20%. Acima de 80% foram 9 compostos, sendo basicamente os PHP (triclosan, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno e benzilparabeno) e Fármacos (ibuprofeno, naproxeno, gemfibrozila e cafeína).

4.5.2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Para a extração dos hidrocarbonetos do lodo foi utilizado o método de banho em ultrassom, seguida de um *clean up* (eliminação de interferentes) por coluna cromatográfica, proposta por Matter et al. (2004). Nesse procedimento foram usados 20 g de lodo seco e, então, foram submetidos a três extrações sucessivas por meio de ultrassom. Os processos de sonicação tiveram duração de 20 minutos, a primeira com 40 mL de hexano, a segunda com 40 mL de uma mistura 1:1 de hexano:diclorometano e por último 40 mL de diclorometano, sendo todos esses solventes grau UV/HPLC. Posteriormente os extratos foram filtrados e evaporados. Em seguida o material foi reconstituído em 3 mL de diclorometano. Os extratos reconstituídos passaram por um *clean up* em uma coluna cromatográfica recheada com 2 g de sílica, 2 g de alumina e 1g de sulfato de sódio. A coluna foi condicionada com 20 mL de hexano antes da inserção das amostras. Após isso, 20 mL de hexano foram utilizados para retirar os n-alcanos contidos na amostra. Para a eluição dos HPAs foi usado 20 mL de diclorometano. Depois desta etapa, o extrato foi evaporado e reconstituído em 2 mL de hexano. Posteriormente foram armazenados em uma temperatura de -10°C até a análise cromatográfica.

Para determinação dos HPAs por cromatografia gasosa foi utilizado a mesma metodologia de análise das amostras no esgoto. Portanto apenas os limites de detecção e quantificação e os resultados da exatidão serão diferentes.

Limites de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção e quantificação dos HPAs no lodo constam na Tabela 32. O método de cálculo foi o mesmo utilizado para amostras líquidas, com base no desvio padrão do branco analisado no lodo (equações 13 e 14).

Os resultados dos limites de detecção e quantificação para os HPAs, da mesma forma que para os contaminantes emergentes, também se mostrou satisfatório. Os baixos valores próximos a nano grama mostra a baixa concentração que o método usado consegue determinar para os HPAs.

Tabela 32 - Resultados dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos HPAs no lodo, todos os resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Composto	LD	LQ
ACE	0,001	0,005
AFT	0,001	0,003
NFT	0,030	0,102
FLN	0,020	0,066
FEN	0,012	0,039
ANT	0,001	0,004
FLT	0,002	0,008
PRN	0,002	0,008
CRI	0,001	0,003
BaA	0,001	0,003
BkF	0,001	0,003
BbF	0,002	0,008
Incd	0,001	0,003
BghiP	0,007	0,022
BaP	0,009	0,030
DahA	0,003	0,010

4.5.3 Análise Estatística dos Dados

Foi utilizada a correlação de Spearman para parâmetros não paramétricos com $p < 0,05$, como forma de obter correlações significativas entre os parâmetros analisados e estudados. Para dados censurados como LD e LQ foram utilizadas as relações de LD/2 e LQ/2, respectivamente (CHRISTOFARO; LEÃO, 2014). Essas relações foram usadas tanto para o cálculo das eficiências de remoção, quanto para o balanço de massas calculado, nos casos em que as concentrações foram determinadas como LD e LQ.

4.6 AVALIAÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NA ETE EMBOGUAÇU

As concentrações dos contaminantes emergentes variaram durante o período amostral, tanto no afluente, no efluente e no lodo. Os resultados das medianas, dos mínimos e dos máximos de cada micropoluinte analisado estão expostos na Tabela 33.

Tabela 33 - Resultados dos contaminantes emergentes analisados na ETE Emboguaçu durante todo o período amostral, mediana (Mea), mínimo (Mín), máximo (Máx) e número de amostras acima do LQ (n).

Compostos	Afluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Efluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)			Lodo ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		
	Mea	Mín - Máx	n	Mea	Mín - Máx	n	Mea	Mín - Máx	n
IBU	1,97	0,78 - 13,38	6	0,33	LD - 0,33	2	485	145 - 734	6
AS	4,67	1,09 - 38,24	6	0,08	LD - 1,34	5	22	LD - 23	2
AAS	0,34	0,11 - 2,76	6	0,07	0,03 - 0,41	6	20	20 - 21	6
DCF	0,87	LD - 1,58	5	0,36	LD - 1,27	5	62	LQ - 91	4
NPX	2,21	0,08 - 5,41	6	0,23	0,06 - 1,01	6	55	48 - 56	6
FNP	0,42	LD - 5,37	3	0,41	LD - 2,29	2	109	82 - 161	6
FNF	1,64	LQ - 3,62	5	0,61	LD - 0,85	3	56	53 - 76	6
GFZ	3,18	LQ - 84,77	3	1,01	LD - 5,59	3	978	458 - 2142	6
PRL	1,19	0,72 - 3,24	6	0,48	0,21 - 3,24	6	142	99 - 337	6
MTL	0,23	0,07 - 0,48	6	0,21	0,10 - 0,52	6	57	54 - 65	6
NDL	0,67	LD - 0,67	1	0,67	LD - 0,67	1	2	LD - 2	1
CAF	119,75	6,04 - 231,30	6	0,43	0,07 - 9,94	6	130	106 - 167	6
METP	2,61	1,22 - 4,29	6	0,56	0,06 - 2,17	6	31	18 - 52	6
ETP	0,27	0,06 - 0,35	6	0,08	LD - 0,16	3	70	23 - 112	5
PROP	0,41	0,15 - 1,60	6	0,10	LD - 0,10	3	LD	-	0
BUTP	0,19	0,04 - 0,28	5	0,08	LQ - 0,17	4	LD	-	0
BZP	0,19	0,02 - 0,37	6	0,23	LD - 0,27	4	47	45 - 67	6
TRC	0,90	0,10 - 2,54	6	0,28	LQ - 0,36	4	1610	1019 - 2380	6
E1	0,16	0,04 - 0,20	6	0,09	LQ - 0,18	5	26	23 - 29	6
E2	0,20	0,06 - 0,26	6	0,17	LQ - 0,28	5	48	44 - 51	6
EE2	1,44	1,06 - 4,28	6	5,35	LD - 5,35	1	78	69 - 114	6
ETL	0,78	LQ - 1,06	4	0,68	LD - 0,68	1	13947	10660 - 16434	6
CPL	0,03	LQ - 0,16	5	0,02	LQ - 0,02	2	64	27 - 108	6
EPL	0,17	0,06 - 6,40	6	0,04	LQ - 0,15	3	1645	1303 - 2665	6
BSL	4,89	1,99 - 8,70	6	0,91	LD - 0,91	1	50005	38017 - 68918	6
CTL	14,21	6,39 - 49,37	6	0,89	LQ - 2,66	5	103492	72427 - 133357	6
CNL	2,11	0,28 - 5,54	6	0,17	LD - 0,30	1	1188	530 - 1789	6
ACE	LD	-	0	LD	-	0	22	LQ - 34	4
AFT	LD	-	0	LD	-	0	37	6 - 72	6
NFT	0,03	LQ - 0,05	4	0,03	LQ - 0,03	2	47	LD - 258	4
FLN	0,11	LQ - 0,11	1	0,05	LQ - 0,05	1	137	61 - 318	6
FEN	0,22	LD - 0,22	1	LD	-	0	535	289 - 1109	6
ANT	0,16	LQ - 0,16	1	0,07	LQ - 0,07	1	249	14 - 469	6
FLT	0,11	LD - 0,11	1	LD	-	0	1990	780 - 2629	6
PRN	0,14	LD - 0,14	1	LD	-	0	5724	3983 - 7834	6
CRI	0,05	LQ - 0,05	1	LD	-	0	203	103 - 2115	6
BaA	LD	-	0	LD	-	0	3371	188 - 8348	6
BkF	LD	-	0	LD	-	0	3694	1087 - 5423	6
BbF	LD	-	0	LD	-	0	4940	1054 - 6807	6
Incd	LD	-	0	LD	-	0	409	234 - 917	6
BghiP	LD	-	0	LD	-	0	3304	1780 - 6322	6
BaP	LD	-	0	LD	-	0	9272	5572 - 22099	6
DahA	LD	-	0	LD	-	0	1361	694 - 2146	6

LD – Limite de Detecção; LQ – Limite de Quantificação.

No afluente, o micropoluente com a maior concentração foi a cafeína ($231,30 \pm 21,68 \mu\text{g L}^{-1}$) na terceira coleta, seguido do gemfibrozila ($84,77 \pm 14,08 \mu\text{g L}^{-1}$) na mesma coleta. As concentrações desses fármacos foram elevadas, tal qual apresentada por Ghiselli (2006) em que quantificou cafeína em uma concentração média de $294 \mu\text{g L}^{-1}$ em ETE no estado de São Paulo. Já Froehner et al. (2011b) quantificaram, em uma ETE operada por lodos ativados em Curitiba, o valor médio de $9,31 \mu\text{g L}^{-1}$, valor abaixo do encontrado no presente estudo. Com relação à gemfibrozila, um composto utilizado para o controle dos níveis de colesterol no sangue, Stumpf et al. (1999) encontraram concentração mediana $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ e máximo no afluente, de aproximadamente $2 \mu\text{g L}^{-1}$, em uma ETE no Rio de Janeiro. Com relação a estudos internacionais, Rosal et al. (2010) encontraram $22,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de cafeína e $3,53 \mu\text{g L}^{-1}$ de gemfibrozila de média no afluente de ETE na Espanha. Vale destacar a presença, principalmente, da gemfibrozila no lodo, em que teve concentração mediana de $978 \mu\text{g kg}^{-1}$ e um máximo de $2142 \pm 194 \mu\text{g kg}^{-1}$ de lodo seco na quinta amostragem, sendo o fármaco de maior concentração nessa matriz. Essa concentração está acima da encontrada pelos trabalhos de Martín et al. (2015) e Yu e Wu (2012), que quantificaram os máximos de $586 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $222 \mu\text{g kg}^{-1}$ de lodo seco.

Exceto pelo naftaleno, os HPAs não foram quantificados em mais de uma amostragem analisada no esgoto bruto. Apenas na última amostragem do afluente foi possível encontrar o fluoreno ($0,11 \mu\text{g L}^{-1}$), fenantreno ($0,22 \mu\text{g L}^{-1}$), antraceno ($0,16 \mu\text{g L}^{-1}$), fluoretano ($0,11 \mu\text{g L}^{-1}$), pireno ($0,14 \mu\text{g L}^{-1}$) e criseno ($0,05 \mu\text{g L}^{-1}$), os demais não foram quantificados no afluente. Já no lodo, exceto pelo naftaleno nas duas primeiras amostragens e pelo acenofeno nas duas últimas, todos os demais compostos foram quantificados. Destaque para o benzo(a)pireno que na última coleta teve concentração de $22099 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Os HPAs com menor quantidade de anéis benzênicos (2 e 3) apresentaram, na maioria dos casos, as menores concentrações no lodo do que os demais, fato já esperado devido a menor hidrofobicidade desses compostos. Gardner et al. (2013) quantificaram alguns HPAs na entrada de 16 ETEs do Reino Unido, dando destaque para a concentração mediana de antraceno ($0,05 \mu\text{g L}^{-1}$), fluoranteno ($0,11 \mu\text{g L}^{-1}$) e naftaleno ($1,1 \mu\text{g L}^{-1}$). No lodo, neste mesmo estudo, as concentrações medianas não ultrapassaram a do fluoranteno ($450 \mu\text{g kg}^{-1}$). Já Fatone et al. (2011) quantificou os 16 HPAs prioritários pela US EPA em 5 ETEs na Itália, que recebem tanto esgoto

municipal como industrial. Neste estudo foi feita a soma das concentrações médias dos 16 HPAs em cada ETE, sendo que essa soma variou de 1,54 a 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ e, no lodo, a soma ficou entre 1600 a 1800 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Na ETE Emboguaçu, na sexta amostragem, a soma das médias dos 16 HPAs prioritários no esgoto bruto foi de aproximadamente 0,83 $\mu\text{g L}^{-1}$ e no lodo foi de 47292 $\mu\text{g kg}^{-1}$. No caso do lodo da ETE Emboguaçu, a soma apresentou valor acima da encontrada na literatura. Na pesquisa de Liu et al. (2011) apenas 8 dos 16 HPAs prioritários foram quantificados, sendo que o de maior concentração foi o naftaleno (0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$), ao contrário de Paranaguá em que o naftaleno teve o máximo de 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o fenantreno teve a maior concentração (0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Entre os PHP o metilparabeno foi encontrado com as concentrações mais elevadas, tendo o máximo de $4,29 \pm 0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ na quarta amostragem. Os demais parabenos não excederam a concentração de $1,60 \pm 0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ (coleta 3) do propilparabeno. O estudo de Liao et al. (2013), em que foi determinada a concentração dos parabenos no afluente de estações no EUA, Japão e Coréia do Sul, as concentrações de metilparabeno também foram as mais altas, sendo que a mediana foi de $4,69 \mu\text{g L}^{-1}$ na ETE japonesa.

O segundo composto de maior concentração foi o propilparabeno na ETE norte americana, com concentração de $0,36 \mu\text{g L}^{-1}$, as tendências e concentrações apresentadas por estes pesquisadores foram semelhantes com as encontrada na ETE Emboguaçu. Em outra pesquisa, Sun et al. (2014) encontraram no esgoto bruto a concentração média de aproximadamente $1 \mu\text{g L}^{-1}$ tanto para o metilparabeno como para o propilparabeno, valores bem abaixo dos quantificados no atual estudo. Já o triclosan teve mediana de concentração de $0,90 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que o máximo quantificado foi de $2,54 \pm 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ na quarta amostragem. Lozano et al. (2013), em ETE nos EUA, encontraram concentração média de $8,05 \pm 0,47 \mu\text{g L}^{-1}$ no esgoto bruto. Já Guerra et al. (2014), em seis ETEs no Canadá, quantificaram concentrações menores (mediana de $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$), porém encontraram no lodo um valor máximo de $11000 \mu\text{g kg}^{-1}$ de lodo seco, mostrando a tendência desse composto de se acumular no lodo. Na ETE Emboguaçu a concentração do lodo não passou $2380 \pm 255 \mu\text{g kg}^{-1}$ de lodo seco (quarta amostragem).

Por fim os esteróis foram os compostos com as maiores concentrações no lodo, destacando os colesteróis como o colesterol e o β -sitoesterol, que tiveram concentrações máximas de $133357 \pm 527 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $68918 \pm 1424 \mu\text{g kg}^{-1}$,

respectivamente, na primeira amostragem. Nguyen et al. (1995) quantificaram alguns esteróis no lodo digerido de 4 ETEs na França e obtiveram concentrações mais elevadas que as apresentadas anteriormente, o colesterol teve concentração máxima de $620000 \mu\text{g kg}^{-1}$ e o β -sitoesterol de $310000 \mu\text{g kg}^{-1}$, ressaltando que estudos que relatam a concentração de esteróis no lodo de ETEs são escassos. Já no afluente da ETE, ambos os esteróis também tiveram as maiores concentrações, sendo as medianas de $14, 21 \mu\text{g L}^{-1}$ do colesterol e $4,89 \mu\text{g L}^{-1}$ do β -sitoesterol. No estudo de Bo et al. (2015) foi quantificado o colesterol em 4 ETEs na China e a maior concentração foi de $31,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Já no estudo de Chari e Halden (2012) as concentrações foram maiores, sendo os máximos de $1290 \mu\text{g L}^{-1}$ para o colesterol, $10500 \mu\text{g L}^{-1}$ para o coprostanol e $394 \mu\text{g L}^{-1}$ para o β -sitoesterol. A alta concentração do coprostanol não foi observada na ETE Emboguaçu, que teve um máximo de $0,16 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ na quarta amostragem.

Os hormônios sexuais femininos foram quantificados em todas as amostras do esgoto bruto e do lodo, porém no lodo em concentrações menores que os demais esteróis. Entre os hormônios femininos, o etinilestradiol teve as maiores concentrações tanto na fase dissolvida (mediana de $1,44 \mu\text{g L}^{-1}$) como na fase particulada (mediana de $78 \mu\text{g kg}^{-1}$), seguido do 17β -estradiol ($0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $48 \mu\text{g kg}^{-1}$, de mediana) e da estrona ($0,16 \mu\text{g L}^{-1}$ e $26 \mu\text{g kg}^{-1}$, de mediana). Em estudo de Gabet-Giraud et al. (2010) em 14 ETEs na França o etinilestradiol não foi quantificado, enquanto que a estrona teve concentração média de $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ e o 17β -estradiol $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$. Já Braga et al. (2005) em uma ETE na Austrália operada com tratamento avançado, também não foi quantificado o etinilestradiol no esgoto bruto, porém no lodo recirculado do tratamento a concentração desse composto foi de $0,61 \mu\text{g kg}^{-1}$. A estrona e o 17β -estradiol tiveram concentrações superiores, sendo $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ e $14 \mu\text{g kg}^{-1}$ para a primeira e $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ para a segunda.

Por maiores que fossem as concentrações do esgoto bruto de alguns microcontaminantes, eles são dependentes não só da concentração afluente, mas também do processo de tratamento como um todo. Na Figura 21 são apresentadas as eficiências médias de remoção de cada classe de contaminante analisada, em cada amostragem realizada.

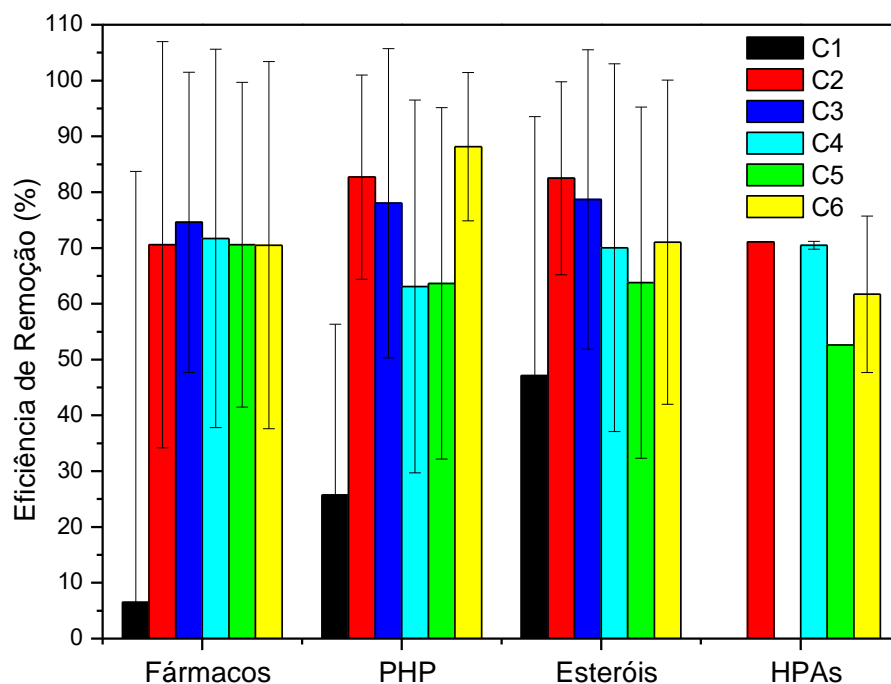


Figura 21 - Média e desvio padrão da eficiência de remoção para cada classe de contaminantes emergentes analisadas nas seis coletas realizadas (C1 a C6).

De uma forma geral foi possível perceber que todas as classes tiveram eficiências de remoção semelhantes, o que mostra que um dos fatores mais importantes na remoção dos micropoluentes pode ser o modo de operação da ETE (SUÁREZ et al., 2012). Os fármacos tiveram uma remoção média entre todas as coletas de 60,3%, dando destaque para a coleta 3, a qual a remoção foi de 74,6%. Dentre todos os fármacos, a cafeína teve o maior percentual de remoção entre todos os micropoluentes analisados, sendo um total de 98,3%, o que era esperado devido aos dados da literatura (LUO et al., 2014). Porém mesmo com tamanha eficiência de remoção, a cafeína ainda assim é encontrada no efluente em concentrações elevadas, como na coleta 4 ($9,94 \pm 1,57 \mu\text{g L}^{-1}$), coleta a qual a sua remoção foi de 94,7%. O principal problema desse composto é o seu alto consumo pela população, por ser uma substância presente em bebidas, alimentos e medicamento.

O ibuprofeno foi outro composto farmacêutico com grande repercussão em estudos ambientais, devido ao seu consumo e conseqüente concentração elevada no esgoto bruto (MARGOT et al., 2015). Na ETE Emboguaçu a sua remoção média foi de 91,8%, chegando a 99,5% na terceira e quinta amostragem. O alto percentual de remoção está de acordo com a revisão apresentada por Verlicchi et al. (2012), na qual os autores mostram que nos diversos estudos avaliados a remoção de ibuprofeno ficou acima de 90%. Segundo trabalho de Joss et al. (2005) a remoção

do ibuprofeno ocorre aproximadamente 90% devido a degradação biológica e por apresentar baixa tendência de adsorção no lodo.

Os PHP tiveram média de remoção de 66,4%, com variações de 25,7% (coleta 1) a 88,1% (coleta 6). Os produtos avaliados dentro dessa classe têm características um pouco diferentes, enquanto os parabenos tem tendência de se biodegradar (GONZÁLEZ-MARIÑO et al., 2011), o triclosan tende a ser removido por sorção ao lodo (LOZANO et al., 2013). Dos parabenos, o metilparabeno, que foi o composto com as maiores concentrações no esgoto bruto, teve remoção média de 70,1%, abaixo da reportada por Li et al. (2015), que foi de 97,6% em tratamento convencional.

A remoção da ETE Emboguaçu não foi suficiente para a diminuição da concentração desse composto no efluente da ETE, pois na coleta 4 a concentração efluente foi de $2,17 \pm 0,44 \mu\text{g L}^{-1}$ (remoção de 49,5%). O triclosan, como já dito, é um composto com tendência de sorção no lodo em ETEs, o que pode elevar a sua remoção da fase líquida (remoção média de 74,7%). Este micropoluente chegou teve eficiência de remoção de 98,2% na terceira amostragem, porém na primeira foi removido somente 10,6% da sua concentração. Segundo o trabalho de Gardner et al. (2013), a remoção de triclosan é de 80% ou mais, já Verlicchi et al. (2012) afirma que a remoção desse antimicrobiano em sistemas de lodos ativados convencional é superior a 76%, neste caso a ETE Emboguaçu está próxima da literatura.

Com relação aos esteróis a eficiência de remoção média foi de 68,6%, tendo a colestanone e o colesterol com os maiores percentuais de remoção (94,8 e 92,8%). Assim como a cafeína e o metilparabeno, o colesterol mesmo com um alto percentual de remoção, apresenta concentrações elevadas no efluente ($2,67 \pm 0,62 \mu\text{g L}^{-1}$, coleta 4). Fertula et al. (2012) estudaram uma estação operada por lodos ativados e encontraram uma remoção acima de 90% para todos os esteróis estudados, sendo que o colesterol teve remoção de 98,6%.

Na ETE Emboguaçu dos 9 esteróis estudados, apenas dois tiveram remoção acima de 90%. Já os hormônios tiveram eficiência de remoção baixa, de 19,6% (17 β -estradiol) a 65,3% (etinilestradiol). A estrona teve remoção média de 36,6%, sendo que na primeira amostragem teve formação desse composto na saída (remoção de -3,4%), essa baixa eficiência e até formação durante o processo de tratamento pode ser explicado pela oxidação do 17 β -estradiol ou pela desconjugação de outros estrogênios presentes no esgoto, como outros esteróis

(D'ASCENZO et al., 2003; FERNANDES et al., 2003). Segundo Verlicchi et al. (2012) é esperada uma remoção de 67 a 80% dos hormônios em sistemas de lodos ativados convencional.

Os HPAs tiveram remoção média de 63,2%, sendo que na última coleta que foi quantificada 7 dos 16 HPAs analisados no afluente da ETE a remoção foi de 61,7%. O naftaleno, HPA de maior frequência de detecção (80% das amostras do afluente e 40% das amostras do efluente), teve remoção média de 53,6%. No estudo de Fatone et al. (2011) a remoção desse composto foi de 24 a 88%. Considerando a soma dos 16 HPAs analisados, na sexta amostragem a remoção foi de 82,4%, com uma eliminação efluente de $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$, valores parecidos com o estudo citado anteriormente, que teve remoção de 37 a 89% e residual máximo de HPAs de $0,17 \mu\text{g L}^{-1}$. Essa remoção apresentada foi devida, principalmente, a tendência de sorção na fase sólida, neste caso no lodo (GARDNER et al., 2013).

A remoção dos contaminantes emergentes pode estar atrelada a diversos fatores operacionais e de qualidade do afluente tratado, para tal discussão foi desenvolvida uma análise de correlação de parâmetros não paramétricos de Spearman (Tabela 34).

Tabela 34 - Coeficientes de correlação de Spearman ($p < 0,05$), para as eficiências de remoção de alguns contaminantes emergentes e parâmetros físicos e químicos.

	IBU	AS	AAS	NPX	MTL	CAF	METP	BUTP	EE2	ETL	CTL	NFT
TDH	0,60			0,72								0,89
θ_c	0,60	0,60	-0,94		0,71	0,71	0,60	0,77			0,83	
¹ Temp										-0,77		0,86
¹ pH		-0,55	0,57			-0,65	-0,55			0,50		
¹ Sal	-0,89	-0,72	0,72	-0,71	-0,81	-0,74	-0,72	-0,92			-0,85	
² % DQO	0,77	0,94	-0,60	0,77	0,83	0,83	0,94	0,89			0,94	
² % N-NH ₄ ⁺			-0,60	-0,54								-0,56
² % NO ₃ ⁻									0,60	0,93		-0,67
² % SST					0,66			0,60		-0,75	0,77	0,67

1 - Valores do afluente; 2 - Valores da eficiência de remoção.

O TDH e θ_c (idade do lodo) são parâmetros citados por diversos estudos como primordiais para o aumento da eficiência de remoção dos contaminantes emergentes (TERNES; JOSS, 2006; VERLICCHI et al., 2012; SUÁREZ et al., 2012; LUO et al., 2014; MARGOT et al., 2015). Na ETE Emboguaçu o TDH teve correlação mais acentuada com o ibuprofeno (0,60), o naproxeno (0,72) e o naftaleno (0,89). Essas substâncias tem a característica de não serem persistentes e de ter maior tendência a biodegradar (VERLICCHI et al., 2012; MARGOT et al., 2015), o que

pode torná-las dependente do TDH, ou seja, quanto maior o tempo de tratamento, maior será a remoção. Segundo Verlicchi et al. (2012) maiores θ_c podem gerar uma fauna microbiana mais específica na remoção de alguns micropoluentes, como por exemplo, os fármacos e esteróis. Essa relação foi observada para os fármacos ibuprofeno (0,60), ácido salicílico (0,60), metoprolol (0,71), cafeína (0,71) e o esterol colesterol (0,83), além dos parabenos metil (0,60) e butil (0,77).

O pH do afluente foi um fator que teve correlação negativa com alguns compostos como ácido salicílico (-0,55) e cafeína (-0,65). Essa correlação pode ser explicada pelo pK_a , pois essas substâncias tem características de moléculas ácidas e, portanto, tendem a estar dissolvidas em pH menores. A salinidade é um fator muito discutido quando se trata da eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica. Alguns estudos relatam que a salinidade pode ter influência na fauna microbiana, diminuindo a eficiência de remoção de vários compostos (BASSIN et al., 2011; PRONK et al., 2014; LUO et al., 2015). Na ETE Emboguaçu a salinidade teve influência negativa na remoção de vários compostos, entre as correlações mais significativas estão o ibuprofeno (-0,89), metoprolol (-0,81), butilparabeno (-0,92) e colesterol (-0,85). Justamente os mesmos compostos que são influenciados pela θ_c , porém neste caso a correlação foi negativa e esses dois parâmetros apresentaram uma correlação entre si de -0,77 ($p < 0,05$). Isso mostra que de fato a salinidade pode estar prejudicando a manutenção da fauna bacteriana, e assim diminuir a eficiência de remoção dos contaminantes emergentes.

Com relação às eficiências de remoção de alguns parâmetros físicos e químicos, destacou-se a remoção de DQO, que teve correlação com diversos compostos, mostrando que esses compostos contribuem para as concentrações de DQO do sistema. Segundo Margot et al. (2015) a remoção de nitrogênio de ETEs pode estar relacionada com a remoção de alguns esteróis como os hormônios. Esse fato foi observado no presente estudo, em que a eficiência de remoção de nitrato teve correlação positiva com o etinilestradiol (0,60) e, principalmente, com o estigmasterol (0,93). Segundo o mesmo autor, micropoluentes com biodegradação moderada são influenciados pela remoção da matéria orgânica e nitrogênio. A eficiência de remoção dos sólidos suspensos com os micropoluentes se mostrou contrária aos compostos mais hidrofóbicos, como o estigmasterol (-0,75). Esse fato ocorreu, pois quanto menor for a concentração de sólidos suspensos no efluente, maior será a concentração de estigmasterol na fase dissolvida, ou seja, não haverá

material particulado para essa substância se ligar, logo permanecerá na fase dissolvida.

4.7 BALANÇO DE MASSAS DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NA ETE EMBOGUAÇU

No cálculo do balanço de massa dos micropoluentes algumas características físicas e químicas dos compostos devem ser levadas em consideração. As propriedades mais importantes estão presentes na Tabela 35, juntamente com os resultados do cálculo do coeficiente de partição sólido-líquido (K_d). Os fármacos, os PHP e os esteróis foram calculados com a equação 8, pois foi feita a análise tanto na fase sólida quanto na fase líquida. Já os HPAs foram calculados com a fórmula 9, pois não foi feita análise na fase líquida do lodo, somente na fase sólida, então se optou por utilizar a porcentagem de matéria orgânica (%CO) do lodo como forma de cálculo.

Os valores de K_d calculado ficaram próximos dos encontrados na literatura, exceto para os HPAs que foram, em sua totalidade, maiores que os apresentados por Barret et al. (2010) e Dionisi et al. (2006). Essa diferença pode se dar ao tipo de teste feito, se foi experimental ou não e ainda a escala do experimento, sem contar os tipos de materiais testados, como lodo, solo ou sedimento. As demais propriedades encontradas na Tabela 35 ajudam a esclarecer o comportamento dos micropoluentes e desenvolver o seu balanço de massa. O coeficiente ar-água (K_{AW}) dos micropoluentes apontou que a maior parte dos compostos não tem problemas com o *stripping* durante o processo de tratamento ($-\log K_{AW} > 2,5$) (HÖRSING et al., 2011). Exceção feita para os HPAs leves (acenofteno, acenoftileno, naftaleno e fluoreno) e para os esteróis fecais e fitoesteróis (coprostanol, epicolesterol, estigmasterol, colesterol, colestano e β -sitoesterol) que tiveram valores que indicam uma possível remoção por *stripping*. Porém não foi encontrado nenhum estudo que relate a eliminação desses poluentes por volatilização, então o balanço de massa realizado desconsiderou essa via de remoção.

Tabela 35 - Propriedades físicas e químicas dos compostos analisados e a média e desvio padrão do coeficiente de partição sólido-líquido (K_d) calculado nas seis amostragens.

Compostos	$pK_a^{1,2}$	K_{bio} ($LgSST^{-1}d^{-1}$)	$\log K_{oc}^{2,7}$	$\log K_{ow}^7$	$-\log K_{AW}^7$	$\log K_d$	
						literatura	calculado
IBU	4,91	1,5 - 20 ³	2,21	3,97	5,17	0,85 ⁸ - 3,10 ⁹	3,56 ± 0,28
AS	2,97	-	1,57	2,24	5,31	0,55 - 1,22 ¹⁰	1,59 ± 0,98
AAS	3,49	-	0,79	1,19	7,24	0,34 ¹¹	2,19 ± 0,48
DCF	4,15	1,2 - 5 ³	3,74	4,49	9,67	1,20 - 3,11 ¹²	2,02 ± 0,39
NPX	4,20	0,2 - 9 ³	2,52	3,18	7,82	1,03 ¹² - 2,65 ⁹	2,54 ± 0,46
FNP	7,30	10 - 14 ⁴	2,81	3,90	7,28	1,76 - 2,71 ⁹	2,54 ± 0,57
FNF	-	-	3,98	5,20	6,74	-	2,16 ± 0,44
GFZ	4,70	6,4 - 9,6 ⁴	2,85	4,80	6,31	1,65 ¹³ - 3,04 ⁹	2,78 ± 0,93
PRL	9,45	0,3 - 0,5 ⁵	4,00	3,48	10,4	2,30 ¹⁴ - 2,53 ⁵	2,31 ± 0,34
MTL	9,68	0,3 - 40 ⁵	2,24	1,88	12,2	1,00 ¹⁵ - 1,87 ⁵	2,40 ± 0,19
NDL	9,67	-	2,20	0,81	12,3	-	-
CAF	10,0	-	1,00	0,16	8,83	1,48 ¹³ - 2,85 ¹⁵	2,57 ± 0,52
METP	8,40	-	2,11	1,96	6,83	-	1,59 ± 0,58
ETP	8,34	-	2,21	2,47	6,71	-	2,49 ± 0,31
PROP	7,91	-	2,71	3,04	6,58	-	1,86 ± 0,64
BUTP	8,47	-	3,00	3,57	6,46	-	2,22 ± 0,47
BZP	-	-	3,51	3,56	7,92	-	2,65 ± 0,27
TRC	7,80	-	4,37	4,76	6,69	3,20 - 3,60 ¹⁶	3,86 ± 0,47
E1	10,3	162 ⁶	4,37	3,13	7,81	2,37 ⁹ - 4,74 ¹⁵	2,43 ± 0,15
E2	10,5	350 ⁶	4,19	4,01	8,83	2,36 ¹⁷ - 4,68 ¹⁵	2,43 ± 0,09
EE2	10,4	1,2 - 8 ⁶	4,65	3,67	9,49	2,44 ⁸ - 5,19 ¹⁵	1,80 ± 0,49
ETL	-	-	6,67	9,43	1,97	-	4,62 ± 0,19
CPL	-	-	6,19	8,82	2,18	-	3,82 ± 0,54
EPL	-	-	5,39	8,82	2,18	-	4,64 ± 0,39
BSL	-	-	6,69	9,65	1,92	-	5,25 ± 0,31
CTL	-	-	6,19	8,74	2,17	-	5,07 ± 0,22
CNL	-	-	6,38	8,31	1,16	-	3,93 ± 0,66
ACE	-	-	3,46	3,92	2,12	-	3,24 ± 0,01
AFT	-	-	3,51	3,94	2,33	-	3,28 ± 0,01
NFT	-	-	3,97	3,30	1,74	3,34 ¹⁸	3,74 ± 0,01
FLN	-	-	4,21	4,18	2,40	2,80 ¹⁹	3,98 ± 0,01
FEN	-	-	4,40	4,46	2,76	2,33 ¹⁹	4,18 ± 0,01
ANT	-	-	4,93	4,45	2,64	3,17 ¹⁹	4,71 ± 0,01
FLT	-	-	5,47	5,16	3,44	3,37 ¹⁹	5,24 ± 0,01
PRN	-	-	4,95	4,88	3,31	3,50 ¹⁹ - 3,99 ¹⁸	4,73 ± 0,01
CRI	-	-	5,76	5,81	3,67	3,26 ¹⁹	5,54 ± 0,01
BaA	-	-	6,27	5,76	3,31	3,43 ¹⁹	6,05 ± 0,01
BkF	-	-	6,94	6,11	4,62	3,27 ¹⁹	6,71 ± 0,01
BbF	-	--	6,14	5,78	4,57	3,38 ¹⁹	5,92 ± 0,01
Incd	-	-	6,84	6,70	4,85	3,01 ¹⁹	6,61 ± 0,01
BghiP	-	-	4,98	6,63	4,87	3,19 ¹⁹	4,76 ± 0,01
BaP	-	-	5,28	6,13	4,73	2,75 ¹⁹	6,05 ± 0,01
DahA	-	-	6,49	6,54	5,24	3,23 ¹⁹	6,26 ± 0,01

1 - syrres.com; 2 - pubchem.ncbi.nlm.nih.gov; 3 - Suárez *et al.*, 2008; 4 - Joss *et al.*, 2006; 5 - Wick *et al.*, 2009; 6 - Joss *et al.*, 2004; 7 - EPA - EPI Suite™; 8 - Ternes *et al.*, 2004; 9 - Urase; Kikuta, 2005; 10 - Dubus *et al.*, 2001; 11 - Stuer-Lauridsen *et al.*, 2000; 12 - Carballa *et al.*, 2008; 13 - Stevens-Garmon *et al.*, 2011; 14 - Drillia *et al.*, 2005; 15 - Xue *et al.*, 2010; 16 - Banihashemi; Droste, 2014; 17 - Hörsing *et al.*, 2011; 18 - Dionisi *et al.*, 2006; 19 - Barret *et al.*, 2010b.

Os valores de $\log K_{oc}$ e $\log K_{ow}$ indicam que alguns compostos têm maiores tendências de estar adsorvido na fase sólida, como os HPAs, alguns esteróis e o triclosan. Além disso, a constante de biodegradabilidade (k_{bio}) mostra que todos os compostos (que tem o valor do k_{bio}) são biodegradáveis (JOSS et al., 2006). Os compostos que tem seu pK_a próximo ao pH do efluente são substâncias mais propensas a formação de íons e possivelmente adsorção no lodo (QUEIROZ et al., 2012), logo muitos dos micropoluentes analisados estão nesta condição.

Portanto para o desenvolvimento do balanço de massa foi delimitado a área presente na Figura 22. A única entrada considerada no sistema foi o esgoto bruto (afluente) da ETE, não sendo consideradas outras possíveis entradas por precipitação ou deposição sólida. A linha tracejada representa o reciclo da fase líquida do adensamento do lodo para a entrada da ETE, sendo esta considerada como afluente da ETE. As saídas analisadas foram a saída do efluente tratado e do lodo para o adensador, não sendo consideradas as demais etapas de tratamento do lodo. Com esse sistema estabelecido, as etapas do tratamento preliminar presente, gradeamento e desarenação, e o tratamento secundário, lodos ativados aeração prolongada e decantação secundária, foram considerados como um único processo de tratamento. Assim todas essas etapas foram avaliadas como um processo único de tratamento e remoção dos microcontaminantes.

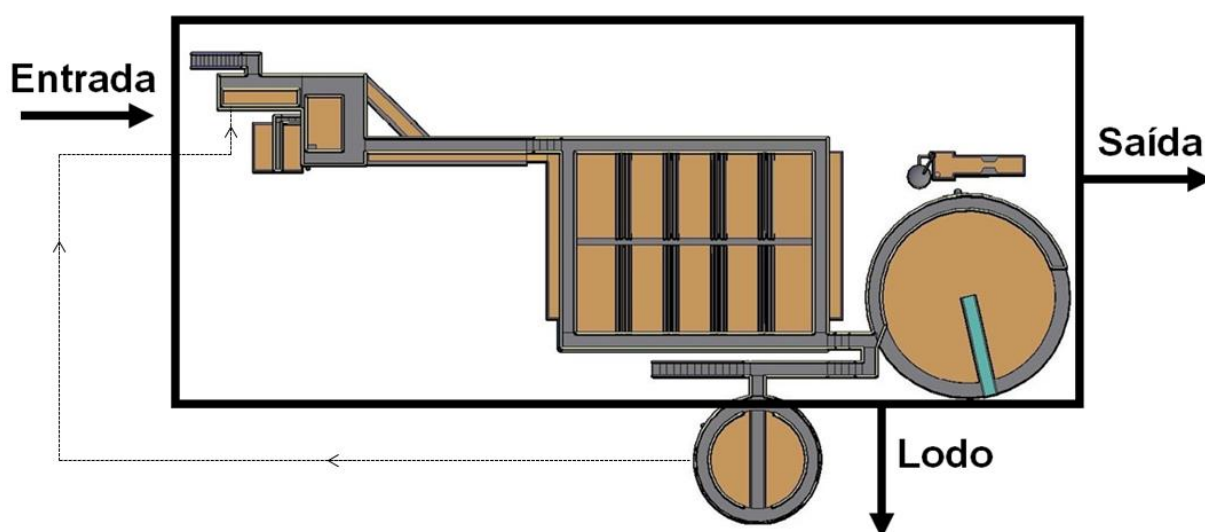


Figura 22 - Representação das entradas e saídas da ETE Emboguaçu consideradas no balanço de massa dos micropoluentes.

Com a delimitação da área de estudo foram calculados as cargas dos micropoluentes afluente e efluente da ETE Emboguaçu, os resultados, em mg d^{-1} , estão presentes nas Tabela 36 e Tabela 37. Na entrada foi considerada a fração dissolvida (afluente) e a aderida aos sólidos suspensos totais (SST) e na saída da mesma maneira, a fração dissolvida (efluente) e a aderida aos sólidos suspensos totais (SST), além da fração adsorvida no lodo. Para o cálculo da fração aderida aos SST foi utilizada a equação 8, sendo essa fração de extrema importância para o entendimento do comportamento dos contaminantes emergentes em ETEs.

Entre os fármacos analisados a cafeína tem a maior carga afluente na fase dissolvida, com uma mediana de 191465 mg d^{-1} , sendo a terceira amostragem com a maior carga (399690 mg d^{-1}), compatível com outros estudos que também apontaram a cafeína com grande aporte (PAPAGEORGIOUS et al., 2016; GAO et al., 2012; HUERTA-FONTELA et al., 2008). Na fase adsorvida aos SST, a cafeína também foi o fármaco de maior concentração mediana ($203,6 \text{ mg d}^{-1}$), devido principalmente a sua alta concentração na fase dissolvida. No total, somando a fase dissolvida com a adsorvida, o maior fluxo de massa foi de 399693 mg d^{-1} (terceira coleta), mostrando que a maior entrada de cafeína se dá na fase dissolvida (99,9%). Já na fase dissolvida do efluente a massa mediana foi de 607 mg d^{-1} , com o máximo de 14593 mg d^{-1} na quarta amostragem e nos SST a mediana foi de $0,116 \text{ mg d}^{-1}$, correspondendo a 0,02% do total do efluente da ETE.

O ibuprofeno teve uma carga afluente mediana de 4706 mg d^{-1} , sendo que aproximadamente 4% ($194,6 \text{ mg d}^{-1}$) foi referente a fração dos SST. Em estudo de Carballa et al. (2007) essa relação foi de 0,5% do afluente da ETE. Devido a sua maior tendência em adsorção, entre os fármacos, a sua massa no lodo foi uma das maiores (mediana de $49,1 \text{ mg d}^{-1}$), ficando atrás apenas da gemfibrozila que teve uma mediana de $99,1 \text{ mg d}^{-1}$. Mesmo com a maior carga no lodo, essa saída representou 10,5% do total de gemfibrozila que sai da ETE.

Tabela 36 - Carga dos micropoluentes nas entradas da ETE Emboguaçu, com as medianas, mínimos (Mín) e máximos (Máx) e o número de amostras que ficaram acima do LD (n), para o afluente e os sólidos suspensos totais (SST).

Compostos	Entradas (mg d ⁻¹)				
	Dissolvido			Aderido ao SST	
	Mediana	Mín - Máx	n	Mediana	Mín - Máx
IBU	4445	1140 - 23122	6	194,6	5,9 - 580,2
AS	8330	1889 - 99128	6	1,5	0,2 - 64,3
AAS	688	197 - 4051	6	0,8	3.10 ⁻³ - 2,8
DCF	1273	677 - 2727	5	0,6	7,3.10 ⁻³ - 6,6
NPX	3428	194 - 7949	6	5,0	4,9.10 ⁻² - 8,5
FNP	527	216 - 9281	5	1,4	4,1.10 ⁻² - 14,9
FNF	2206	334 - 6255	6	1,4	8,7.10 ⁻³ - 7,6
GFZ	2509	614 - 146486	6	17,4	0,9 - 41,1
PRL	2049	1053 - 8390	6	2,4	1,4.10 ⁻² - 21,5
MTL	371	192 - 1255	6	0,5	6,9.10 ⁻³ - 7,3
NDL	380	323 - 1731	4	-	-
CAF	191465	15650 - 399690	6	203,6	3 - 1155,2
METP	6003	2100 - 6814	6	0,9	1,2.10 ⁻² - 5,2
ETP	477	104 - 907	6	2,0	2,1.10 ⁻² - 17,8
PROP	752	397 - 2765	6	0,2	3,8.10 ⁻³ - 12,3
BUTP	287	36 - 489	6	0,2	6,9.10 ⁻³ - 1,5
BZP	360	47 - 632	6	0,8	1,0.10 ⁻² - 90,2
TRC	1893	176 - 3731	6	46,3	1,1 - 368,8
E1	262	104 - 454	6	0,3	4,5.10 ⁻³ - 3,3
E2	326	145 - 661	6	0,4	4,1.10 ⁻³ - 6,7
EE2	2704	1795 - 11096	6	2,3	3,1.10 ⁻² - 9,3
ETL	945	451 - 1828	6	179,3	3,7 - 5518,5
CPL	50	21 - 239	6	8,2	2,4.10 ⁻² - 26,9
EPL	329	81 - 11052	6	71,0	4,2 - 617,4
BSL	8533	2920 - 15638	6	6892,9	38,6 - 67074,4
CTL	31498	16571 - 85310	6	29264,4	319,3 - 146066,1
CNL	3269	728 - 14357	6	185,5	1,1 - 1955,9
ACE	-	-	0	-	-
AFT	43	43 - 50	3	1,9	1,7 - 22,2
NFT	38	23 - 81	5	2,2	2,6.10 ⁻² - 38,2
FLN	33	28 - 187	5	5,6	0,1 - 152,4
FEN	372	-	1	473,4	-
ANT	40	34 - 278	5	35,9	0,7 - 1205,0
FLT	190	-	1	2824,0	-
PRN	249	-	1	1127,9	-
CRI	40	34 - 86	5	242,1	4,5 - 2523,7
BaA	46	39 - 69	5	899,2	16,8 - 11758,7
BkF	-	-	0	-	-
BbF	157	-	1	30087,3	-
Incd	-	-	0	-	-
BghiP	-	-	0	-	-
BaP	-	-	0	-	-
DahA	-	-	0	-	-

Tabela 37 - Fluxo de massa dos micropoluentes nas saídas da ETE Emboguaçu, com as medianas, mínimos (Mín) e máximos (Máx) e o número de amostras que ficaram acima do LD (n), para o efluente, os sólidos suspensos totais (SST) e o lodo.

Compostos	Saídas (mg d ⁻¹)							
	Dissolvido			Aderido aos SST		Lodo		
	Mediana	Mín - Máx	n	Mediana	Mín - Máx	Mediana	Mín - Máx	n
IBU	470	102 - 863	4	0,349	0,006 - 1,758	49,1	14,7 - 74,3	6
AS	110	45 - 3478	5	0,003	1,7.10 ⁻⁴ - 0,023	1,0	0,8 - 2,3	5
AAS	107	60 - 1073	6	0,004	3,1.10 ⁻⁴ - 0,024	2,0	2,1 - 2,0	6
DCF	749	306 - 1861	5	0,028	5.10 ⁻⁴ - 0,119	5,6	2,8 - 9,2	6
NPX	376	156 - 1488	6	0,035	0,001 - 0,356	5,5	4,9 - 5,7	6
FNP	1073	170 - 3959	3	0,056	0,004 - 0,165	11,0	8,3 - 16,3	6
FNF	407	334 - 1241	5	0,031	0,001 - 0,080	5,7	5,4 - 7,7	6
GFZ	847	1488 - 9661	3	0,372	0,012 - 2,898	99,1	46,4 - 217,0	6
PRL	999	308 - 8388	6	0,055	0,002 - 0,775	14,4	10,0 - 34,1	6
MTL	330	254 - 1356	6	0,034	0,001 - 0,114	5,7	5,5 - 6,6	6
NDL	380	323 - 1739	4	-	-	0,2	-	1
CAF	670	184 - 14593	6	0,116	0,002 - 0,950	13,2	10,7 - 16,9	6
METP	1366	98 - 4907	6	0,020	7.10 ⁻⁵ - 0,152	3,1	1,8 - 5,3	6
ETP	162	23 - 238	4	0,005	0,001 - 0,039	5,2	1,2 - 11,3	6
PROP	139	53 - 249	4	0,003	2.10 ⁻⁵ - 0,029	-	-	0
BUTP	107	24 - 443	6	0,006	3.10 ⁻⁴ - 0,009	3,9	-	1
BZP	380	18 - 544	5	0,024	0,001 - 0,053	4,7	4,6 - 6,8	6
TRC	315	33 - 612	6	0,593	0,004 - 1,674	163,0	103,2 - 241,1	6
E1	146	23 - 469	6	0,012	4.10 ⁻⁴ - 0,027	2,6	2,3 - 2,9	6
E2	272	66 - 713	6	0,028	7.10 ⁻⁴ - 0,047	4,9	4,5 - 5,2	6
EE2	603	603 - 133875	3	0,044	0,035 - 0,051	7,9	7,0 - 11,5	6
ETL	374	344 - 1173	4	3,120	0,167 - 12,812	1412,7	1079,8 - 1664,7	6
CPL	24	11 - 207	6	0,025	0,001 - 3,092	6,5	2,7 - 10,9	6
EPL	36	21 - 256	6	0,510	0,020 - 4,441	166,6	132,0 - 269,9	6
BSL	813	553 - 1337	6	60,931	0,345 - 158,196	5065,1	3850,9 - 6981,0	6
CTL	1662	347 - 5640	6	66,927	1,184 - 401,998	10483,0	7336,4 - 13508,2	6
CNL	165	80 - 785	4	0,606	0,019 - 1,336	120,3	53,7 - 181,2	6
ACE	-	-	0	-	-	1,6	0,3 - 3,4	6
AFT	42	42 - 49	3	0,223	0,071 - 0,426	3,7	0,6 - 7,3	6
NFT	23	13 - 50	5	0,205	0,005 - 1,252	4,8	3,6 - 26,1	4
FLN	33	28 - 92	3	0,382	0,008 - 3,977	13,9	6,2 - 32,2	6
FEN	73	-	1	0,799	0,008 - 4,917	54,1	29,3 - 112,3	6
ANT	40	34 - 112	5	4,792	0,052 - 25,865	25,2	1,4 - 47,5	6
FLT	45	-	1	35,489	-	201,6	79,0 - 266,3	6
PRN	90	-	1	21,654	-	579,8	403,5 - 793,5	6
CRI	40	34 - 60	5	32,321	0,349 - 61,723	20,6	10,4 - 214,2	6
BaA	46	39 - 69	5	120,064	1,296 - 229,228	341,5	19,0 - 845,6	6
BkF	-	-	0	-	-	374,2	110,1 - 549,3	6
BbF	-	-	0	-	-	500,3	106,8 - 689,5	6
Incd	-	-	0	-	-	41,4	23,7 - 92,9	6
BghiP	-	-	0	-	-	334,6	180,3 - 640,4	6
BaP	-	-	0	-	-	939,2	564,4 - 2238,5	6
DahA	-	-	0	-	-	137,9	70,3 - 217,4	6

Entre os PHP, o metilparabeno teve a maior carga afluente (mediana 6003 mg d⁻¹), sendo 0,9 mg d⁻¹ nos sólidos suspensos totais. Já no efluente, a mediana da fase dissolvida foi de 1366 mg d⁻¹, maior entre todos os PHP, porém a sua remoção

dessa fase foi de aproximadamente 77%. O triclosan, reconhecidamente como um composto que tem tendência a sorção na fase sólida, teve carga mediana na entrada de 1893 mg d⁻¹, sendo destes 2,4% aderido aos SST (maior proporção entre os PHP). Na saída essa tendência também apareceu, do total de 478,6 mg d⁻¹, 65,8% estava na fase dissolvida, 0,1% nos SST e 34,1% no lodo. Em trabalho de Lozano et al. (2013), a proporção de triclosan no lodo misto em relação à saída da fase dissolvida do tratamento secundário foi de 89%. Essa diferença perante a ETE Emboguaçu pode estar relacionado a presença da decantação primária no sistema estudado por Lozano et al. (2013), pois o triclosan tende a ser removido por adsorção nos SST e no lodo.

Os esteróis foram a classe em que a carga aderida nos SST foram mais representativas, especialmente para o colesterol e o β -sitoesterol. Para o primeiro, a carga afluenta na ETE aderida nos SST foi de 29264,4 mg d⁻¹ (mediana), representando 48% do total que entrou na ETE. No efluente a proporção aderida aos SST foi de 0,5%, porém no lodo continha 85,8% do total. A menor proporção nos SST no efluente foi o reflexo da menor carga na fase dissolvida (mediana de 1662 mg d⁻¹). O β -sitoesterol teve proporções semelhantes nos seus fluxos, na entrada 45% estavam nos SST e na saída 1,0% estava nos SST, 85,3% no lodo e 13,7% na fase dissolvida. A presença significativa desses esteróis nos SST, tanto na entrada e na saída, como no lodo mostra a importância da remoção dos SST do efluente final e, principalmente, do tratamento do lodo, que pode ser um grande vetor de contaminação por esteróis. Com relação aos hormônios sexuais femininos (HSFs), o etinilestradiol foi o composto com a maior carga mediana afluenta na ETE (2704 mg d⁻¹), tendo um pico de 11106 mg d⁻¹, sendo 11096 mg d⁻¹ na fase dissolvida (primeira amostragem). A estrona teve mediana na fase dissolvida de 262 mg d⁻¹ e o 17 β -estradiol 326 mg d⁻¹. No estudo de Zorita et al. (2009) a carga de estrona afluenta foi maior que a do 17 β -estradiol, cerca de quatro vezes, assim como Thomas et al. (2007), onde a massa de estrona foi duas vezes maior. Na saída da ETE os três HSFs analisados estiveram 98% na fase dissolvida e apenas 2% no lodo, isso mostra a pouca aderência nos SST desses compostos, característica contrária dos demais esteróis analisados.

Os HPAs apresentaram a maior tendência de estar nos SST na entrada da ETE. Em uma média geral, 58,3% da massa de HPAs que entrou na estação estava aderida aos SST. Se considerar os HPAs mais pesados, excluindo o naftaleno e o

acenofitileno, essa proporção salta para 71,7%. Esse resultado mostra a grande influência que os SST têm no aporte dos HPAs em ETEs. Na saída, o lodo continha 41,5% da massa dos HPAs e os SST 9,3%, destacando o naftaleno com 17,1% no lodo e 0,7% no SST e o pireno com 83,8% no lodo e 3,1% nos SST. Sanchez-Ávila et al. (2009) calcularam as cargas afluentes dos HPAs prioritários em ETE na Espanha e o naftaleno, seguido do acenofitileno, fenantreno e fluoreno foram os HPAs com as maiores cargas. Na ETE Emboguaçu o benzo(b)fluoranteno, seguido do fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno e fenantreno representaram os maiores fluxos de massas medianos, respectivamente.

Na Figura 23 está presente um diagrama esquemático do balanço de massa das classes abordadas no presente estudo (fármacos, PHP, esteróis e HPAs). Entre as classes analisadas os fármacos tiveram a maior carga média na entrada da ETE ($21,33 \pm 13,52 \text{ g d}^{-1}$), sendo que desse montante, aproximadamente, 95% foi degradado, saindo no efluente $1,10 \pm 0,66 \text{ g d}^{-1}$ e no lodo $0,02 \pm 0,01 \text{ g d}^{-1}$. De todos os fármacos analisados, o único em que não houve diferença significativa (teste t student, $p > 0,01$) entre a entrada e a saída foi o metoprolol, que na entrada teve média ($n=6$) de $0,510 \pm 0,072 \text{ g d}^{-1}$ e na saída $0,489 \pm 0,056 \text{ g d}^{-1}$, ou seja, a saída representou $96 \pm 17\%$ de todo o fármaco da entrada. A baixa eliminação pode ser resultado da transformação de conjugados dessa molécula no composto parental durante o processo de tratamento (RADJENOVIC et al., 2007; YAN et al., 2014).

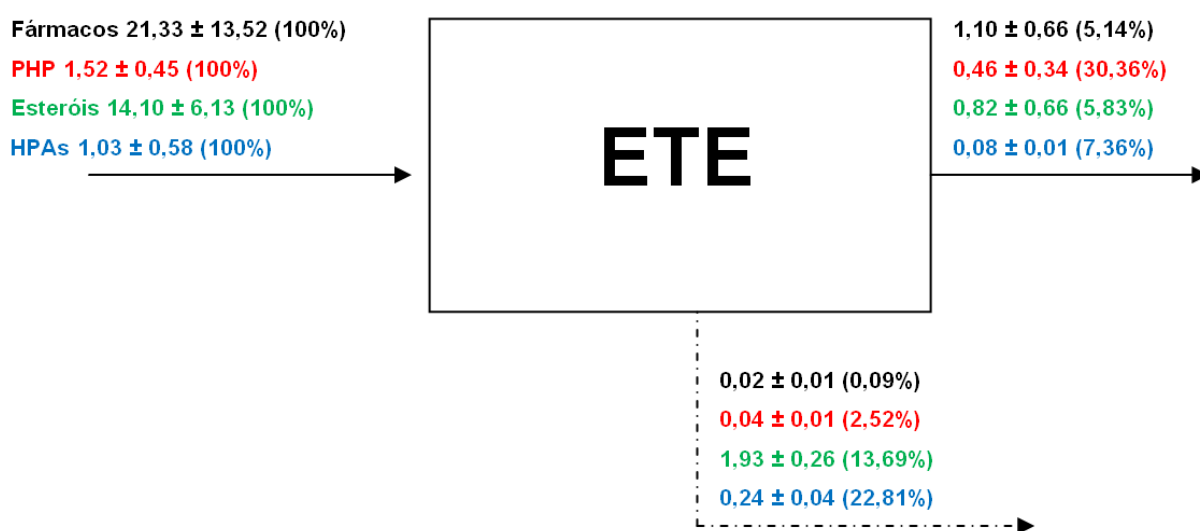


Figura 23 - Diagrama de carga (g d^{-1}) para os fármacos, PHP, esteróis e HPAs na entrada (dissolvido e SST) e saídas (lodo, dissolvido e SST). Cada valor representa a média e o desvio padrão das seis amostragens realizadas e entre parênteses está a porcentagem representativa. A linha contínua representa a fase líquida (dissolvido e SST) e a tracejada o lodo.

Os PHP foram os compostos mais recalcitrantes, cerca de 30% da carga afluente manteve-se inalterada no efluente. Dentre os PHP o benzilparabeno foi o micropoluinte com o maior percentual na saída, ou seja, $67 \pm 12\%$ da massa que entrou saiu no efluente final. Os demais parabenos, também apresentam características semelhantes, sendo que apenas o propilparabeno esteve em somente $10 \pm 1\%$ no efluente. No lodo todos estiveram presentes no máximo de 1%. Esses resultados dos parabenos confirmam a baixa degradabilidade desse composto, que tem efeitos estrogênicos no ambiente (KIRCHHOF; GANNES, 2013).

Os esteróis tiveram um fluxo de entrada de $14,10 \pm 0,58 \text{ g d}^{-1}$, sendo 4% os HSFs (estrone, 17β -estradiol e etinilestradiol), 25% os fitoesteróis (estigmasterol e β -sitoesterol) e 74% os esteróis fecais (coprostanol, epicolesterol, colesterol e colestano). A maior carga efluente dessa classe esteve presente no lodo, em torno de 14%, os maiores representantes foram os fitoesteróis que estiveram $63 \pm 6\%$ e $18 \pm 1\%$ no lodo (estigmasterol e β -sitoesterol respectivamente). Os HSFs tiveram uma permanência de sua massa no efluente final de $74 \pm 6\%$, destacando-se o 17β -estradiol que teve $86 \pm 14\%$ da sua massa no efluente, ao contrário de outros estudos nacionais que apontam remoção acima de 60% (FROEHNER et al., 2011b; BERNADELLI et al., 2014; PESSOA et al., 2014).

Os HPAs foram os compostos mais representativos no lodo (23%) do que no efluente (7%), como era esperado devido aos seus valores mais altos de K_d . O pireno foi o hidrocarboneto com a maior presença no lodo ($42 \pm 4\%$), ao contrário do fluoranteno ($6 \pm 1\%$) que teve a menor proporção. A presença dos HPAs mais pesados no lodo foi confirmada pelo estudo de Liu et al. (2011), que afirmaram que este foi o principal mecanismo de remoção dos HPAs. No efluente os HPAs mais leves tiveram as maiores proporções, naftaleno ($54 \pm 1\%$) e acenoflúoreno ($83 \pm 1\%$).

A eficiência global de remoção dos micropoluentes (degradação) está presente na Figura 24. Dos 34 contaminantes emergentes passíveis de cálculo de eficiência de remoção, 7 tiveram remoção acima de 80% (ibuprofeno, ácido salicílico, cafeína, propilparabeno, colestano, fluoranteno e fenantreno), 10 foram removidos entre 80 e 50% (fenoprofibrato, naproxeno, ácido acetilsalicílico, triclosan, etilparabeno, metilparabeno, etinilestradiol, coprostanol, β -sitoesterol e colesterol), 11 tiveram remoção entre 50 e 20% (diclofenaco, fenoprofeno, propranolol, gemfibrozila, benzilparabeno, butilparabeno, estrone, epicolesterol, pireno, naftaleno e fluoreno) e por fim, 6 micropoluentes tiveram remoção menor que 20% ou foram

formados durante o processo (nadolol, metoprolol, estigmasterol, 17β -estradiol, criseno e antraceno).

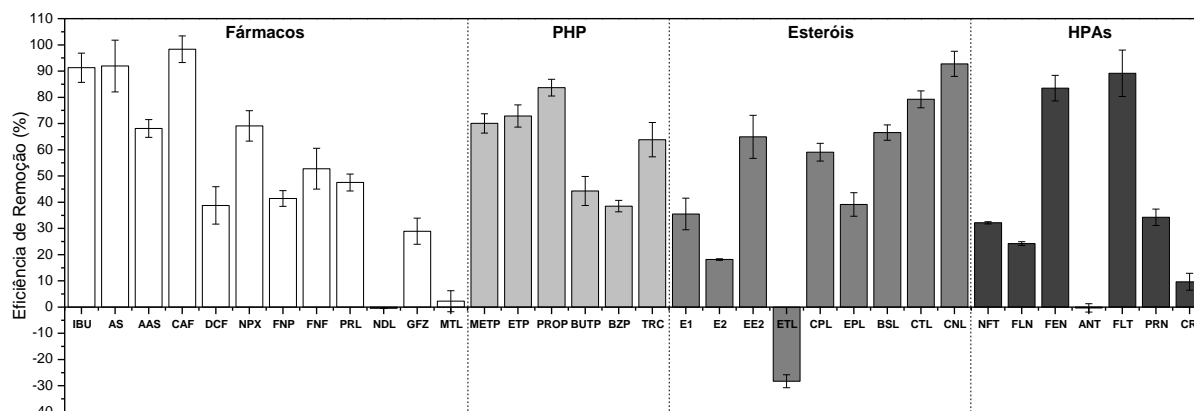


Figura 24 - Médias e desvio padrão da eficiência de remoção global dos micropoluentes analisados na ETE Embogaçu, para as seis amostragens realizadas.

Dos doze fármacos analisados metade deles foi removida mais de 50% durante o tratamento. As remoções mais elevadas do ibuprofeno, ácido salicílico, cafeína podem estar relacionados com a idade do lodo (VERLICCHI et al., 2012), pois nas coletas que tiveram maiores remoções desses compostos a idade do lodo foi mais elevada, fato confirmado pela correlação de Spearman ($p < 0,05$) de 0,60, 0,60 e 0,71, respectivamente. O nadolol e o metoprolol tiveram as menores eficiências entre os fármacos, fato já explicado anteriormente. Porém estão condizentes com os estudos de Yan et al. (2014), que para sistemas de lodos ativados encontraram formação de metoprolol e Jelic et al. (2011) que encontraram remoções inferiores a 40% para estações que operam com um sistema Anóxico/Aeróbio.

O fibrato gemfibrozila teve remoção média de apenas $29 \pm 5\%$, mas na primeira amostragem ocorreu remoção negativa, mostrando haver formação desse composto durante o processo de tratamento. Segundo estudos de Krkosek et al. (2014) e Bulloch et al., (2012) há um equilíbrio do gemfibrozila com o 4ClGem, composto clorado do gemfibrozila, em pH de 6.5. Deste modo há a possibilidade de haver uma tendência maior para a substância clorada na entrada da ETE e maior para o gemfibrozila na saída da ETE.

Dentre os parabenos e o triclosan, todos tiveram remoção acima de 35%, especialmente o propilparabeno ($83,7 \pm 3,3\%$). Estudos prévios apontaram uma

remoção dos parabens acima de 90% (GONZÁLEZ-MARIÑO et al., 2011; SUN et al., 2014; LI et al., 2015). O triclosan teve remoção de $63,8 \pm 6,5\%$, tendo o seu máximo de remoção na terceira amostragem ($88 \pm 33\%$), esses resultados estão de acordo com o apresentado pela literatura que aponta remoções acima de 50% (VON DER OHE et al., 2012; LOZANO et al., 2013; KOSMA et al., 2014).

Foram analisados nove esteróis e quatro deles estiveram abaixo de 50% de remoção, destacando o estigmasterol que na média teve formação durante o processo de tratamento. Segundo o estudo de Miskelly (2003) durante o processo de tratamento aeróbio, pode haver transformação de esteróis entre si, ou seja, no caso da ETE Emboguaçu, pode estar havendo a conversão de outros esteróis em estigmasterol. Fernandes et al. (2003) apontaram possíveis rotas microbiológicas de formação e transformação de esteróis. Essa transformação também pode estar ocorrendo com a estrona, que teve baixa eficiência de remoção ($35,5 \pm 6,0\%$).

Alguns estudos apontam a conversão de esteróis (17 β -estradiol, β -sitoesterol e colesterol) em estrona e vice-versa (D'ASCENZO et al., 2003; MISKELLY, 2003; ZORITA et al., 2009; VERLICCHI et al., 2012). Entre os hormônios, o etinilestradiol teve a maior porcentagem de remoção ($64,9 \pm 8,2\%$) e o 17 β -estradiol a menor ($18,2 \pm 0,3\%$). Os resultados encontrados foram contrários aos apresentados por outros estudos, que apontavam o 17 β -estradiol com as maiores eficiências de remoção, principalmente, devido sua oxidação (ZORITA et al., 2009; VERLICCHI et al., 2012; PESSOA et al., 2014).

Os HPAs tiveram uma remoção média de $38,9 \pm 1,6\%$, o que está dentro da faixa encontrada por Fatone et al. (2011). Segundo os mesmos autores, com a aplicação de idades de lodo mais elevadas a remoção por biodegradação tende a se acentuar. Este fato não tem como ser comprovado pelo presente estudo, pois os HPAs foram quantificados, em sua maior parte, somente na sexta amostragem, não tendo como comparar com as demais. Nesta amostragem o criseno teve eficiência de remoção de $95 \pm 11\%$, o antraceno de $89 \pm 7\%$ e o fluoranteno de $89 \pm 9\%$. Garnder et al. (2013) encontraram, em ETE no Reino Unido, remoção abaixo de 60% dos HPAs analisados, valores contrários dos encontrados na ETE Emboguaçu. Dentro das ETEs os micropoluentes podem seguir alguns caminhos, como a degradação em outros compostos, a sorção no material sólido (lodo e SST) ou a persistência no efluente (TERNES; JOSS, 2006). Na Figura 25 estão presentes

alguns desses caminhos percorridos pelos contaminantes emergentes na ETE Embogaçu.

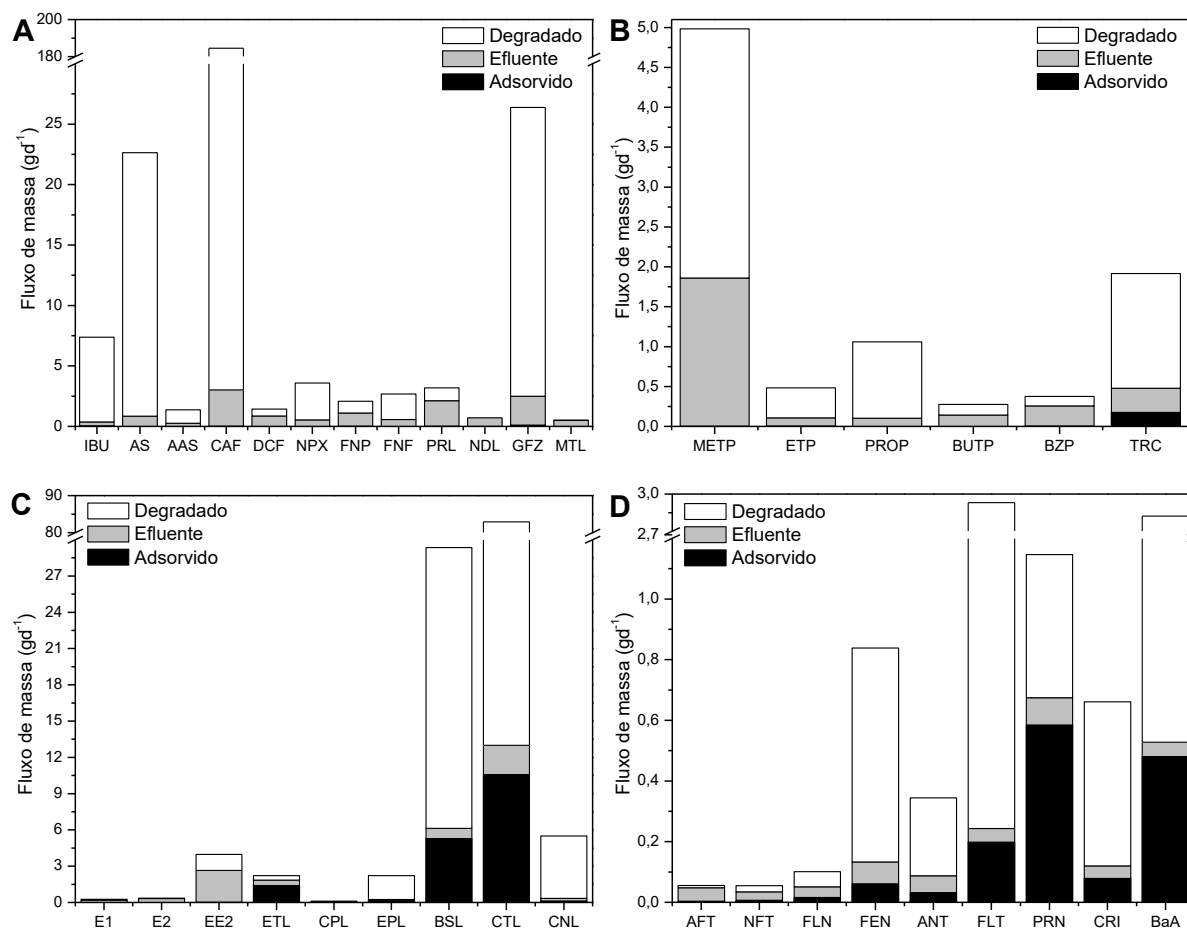


Figura 25 - Destino dos micropoluentes no tratamento, degradado, no efluente (dissolvido) e adsorvido (lodo e SST do efluente), sendo (A) fármacos, (B) PHP, (C) esteróis e (D) HPAs.

Na média entre as classes, os PHP foram os compostos com o maior percentual de persistência no efluente ($33,7 \pm 4,4\%$), porém foram os segundos com a maior degradação ($64,3 \pm 7,2\%$), atrás somente dos fármacos ($67,0 \pm 4,2\%$). Os PHP com a maior persistência foram o butilparabeno ($51,7 \pm 22,2\%$) e o benzilparabeno ($67,0 \pm 12,3\%$), contrário ao apresentado por Yamamoto et al. (2007), que observaram uma remoção de 99% para ambos compostos em um sistema de lodos ativados no Japão. O triclosan teve a maior proporção aderida aos sólidos e ao lodo, cerca de $9,1 \pm 2,9\%$, reafirmando a sua tendência de adsorção maior que a dos demais parabenos (LOZANO et al., 2013).

A classe de composto com maior afinidade com a adsorção na fase sólido foi a dos esteróis, principalmente os fecais e sitoesteróis. Entre os três caminhos

estudados (adsorvido, efluente e degradado), apenas no efluente houve diferença significativa entre os esteróis fecais e sitoesteróis com os HSFs (*t* de student, $p > 0,01$), o que mostra a diferença perante a persistência desses compostos no sistema de tratamento. Os HSFs tiveram $73,7 \pm 6,4\%$ da sua massa saindo no efluente final, contra $11,7 \pm 7,2\%$ dos demais esteróis. Entre esses o estigmasterol apresentou a maior adsorção no material sólido ($63,6 \pm 11,6\%$), o coprostanol teve a maior persistência no efluente final ($37,8 \pm 2,8\%$) e o colestanone a maior degradação ($93,9 \pm 13,7\%$). A presença elevada de estigmasterol no lodo também foi observada por Dykstra et al. (2014). Os HSFs tiveram persistência no efluente marcante, assim como uma baixa degradação ($25,5 \pm 7,5\%$), devido ao 17β -estradiol que somente $12,6 \pm 15,0\%$ foi degradado. A estrona e o etinilestradiol tiveram comportamento semelhante nas suas rotas na ETE.

Os HPAs foram marcados pela presença na adsorção aos sólidos, assim como os esteróis, porém em maiores proporções ($14,5 \pm 3,5\%$) e também tiveram a menor percentagem de massa no efluente ($23,5 \pm 0,2\%$). A baixa persistência dos HPAs na ETE se dá principalmente com os de peso molecular maior, como o benzo(a)antraceno, pireno, criseno e fluoranteno. Os mais leves (acenoftileno, naftaleno e fluoreno) tiveram as maiores persistências ($82,5 \pm 1,1\%$, $53,0 \pm 0,7\%$ e $35,6 \pm 1,0\%$, respectivamente). A persistência de naftaleno também foi reportada por Dionise et al. (2006), que afirmou não haver diferença significativa na remoção desse composto por tratamento biológico aeróbio. Com relação à remoção mais elevada dos HPAs de maior massa, Manoli e Samara (2008) também tiveram as mesmas tendências de remoção e biodegradação apresentada, destacando o benzo(a)antraceno com aproximadamente 90% de remoção.

4.8 CONSIDERAÇÕES

As ETEs têm sido apontadas como uma fonte pontual de contaminação do meio ambiente pelos poluentes emergentes, com a ETE Emboguaçu essa afirmação foi comprovada. Excetuando-se pelos HPAs, os demais compostos foram quantificados ao menos em uma das coletas no efluente da ETE.

Com o desdobramento das rotas apresentadas pelos contaminantes durante o tratamento é possível estabelecer como remover cada composto. As substâncias que ficaram caracterizadas por estarem em maior concentração na fase dissolvida

(fármacos, PHP e alguns esteróis) podem ser removidas através da biodegradação. Os contaminantes emergentes como o ibuprofeno, naproxeno, ácido salicílico, cafeína, metilparabeno e o butilparabeno mostraram que a sua eficiência de remoção teve relação com alguns parâmetros operacionais da ETE, como o TDH e a idade do lodo. Nestes casos, é possível que a mudança para idades do lodo maior e maior tempo de detenção no tanque de aeração podem aumentar as eficiências de remoção. Outros compostos em que também tendem a estar na fase dissolvida, porém a eficiência de remoção foi menor durante todo o período amostral, como os HSFs e os fármacos β -bloqueadores (metoprolol, propranolol e nadolol) a diversificação do tipo de tratamento pode ser uma saída. Alternar entre um tratamento anaeróbio e aeróbio já foi apontado por outros pesquisadores como uma possível solução para o incremento na eficiência de remoção de alguns micropoluentes (MARGOT et al., 2015; VERLICCHI et al., 2012).

Há também compostos que foram caracterizados pela presença junto aos sólidos presentes no tratamento, tanto no lodo como junto aos SST. Essas classes de contaminantes (esteróis, HPAs e o triclosan) podem ser monitoradas e removidas tendo um maior cuidado com o destino do lodo e uma eficiente remoção dos SST do efluente da ETE. Um tratamento de lodo eficiente pode ser uma boa medida para remoção desses compostos e assim diminuir a sua contaminação.

As características físicas e químicas do esgoto bruto também se mostraram importantes na eficiência de remoção dos poluentes. No caso da ETE Emboguaçu que tem como característica a influência pela salinidade, este aspecto foi preponderante na remoção do ibuprofeno, metoprolol, butilparabeno e do colesterol. Esses compostos tiveram a suas eficiências de remoção diminuídas pela concentração maior da salinidade, que tem um efeito tóxico na comunidade bacteriana e impede uma maior especialização das bactérias na remoção dos emergentes.

Os diferentes compartimentos em que os contaminantes emergentes foram determinados só aumenta a preocupação das possíveis áreas que podem ser atingidas por eles e assim aumentar a área de impacto desses compostos. O próximo passo é tentar verificar o possível potencial de impacto ambiental que os micropoluentes podem ter no meio ambiente e verificar de fato se a presença deles no efluente da ETE é fator de preocupação.

CAPÍTULO 5

AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL DA ETE EMBOGUAÇU

5.1 DESEMPENHO AMBIENTAL

Com o aumento da poluição ambiental, em todas as esferas, a pressão das legislações ambientais também aumentou. Deste modo a sustentabilidade ambiental tem crescido como uma importante questão discutida entre governos, pesquisadores e a população (CUCEK et al., 2012). Desde então a necessidade de saber se estamos seguindo em um caminho sustentável ou se ainda estamos longe se tornou crucial (ANGELAKOGLU; GAIDAJIS, 2015). Nas últimas décadas a comunidade científica tem reunido esforços para desenvolver metodologias para mensurar a sustentabilidade através de métodos de avaliação (PARACCHINI et al., 2011).

A avaliação de sustentabilidade de uma atividade produtiva ou de um produto deve ser conduzida com certo rigor metodológico e científico, de tal modo a certificar a veracidade e relevância das informações apresentadas (NESS et al., 2007). As ferramentas que podem ser utilizadas são inúmeras, dependendo da necessidade e do contexto de aplicação. Algumas técnicas aplicadas são: Listagem de Controle, Redes de Interação, Matrizes de Impacto, Índice de Impacto, Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), Análise Multicriterial, Análise de Custo Benefício (Valoração Ambiental), Avaliação de Impactos Sociais, Avaliação de Risco e outras (MONTAÑO; RANIERI, 2012).

5.1.1 Avaliação do Ciclo de Vida

A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é uma técnica utilizada para quantificar potenciais impactos ambientais de sistemas escolhidos e prover informações para a tomada de decisão. Na essência, a ACV envolve o processo de quantificar, organizar e traduzir as emissões ambientais em um ou múltiplos indicadores de impactos ambientais (YOSHIDA et al., 2014).

Uma das primeiras publicações que utilizou o conceito de ACV foi de Harold Smith, em 1963, na *World Energy Conference*. Neste trabalho foi apresentado um

estudo que apontava a quantidade necessária de energia para a fabricação de produtos químicos (EEA, 1997). No final dos anos 60, a Coca Cola subsidiou um estudo que comparava o consumo de recursos naturais e as emissões de resíduos das embalagens dos refrigerantes produzidos (CHEHEBE, 1997). Nos anos seguintes esses estudos que eram conduzidos do “berço ao túmulo” começaram a ocorrer com maior frequência nos EUA e foram conhecidos como *Resource and Environmental Profile Analysis* (REPA) (GUINÉE et al., 2011).

Na década de 70, na Europa, um inventário com abordagem similar tinha começado a se desenvolver e mais tarde ficou conhecido como *Ecobalance*. Em 1972, no Reino Unido, Ian Boustead calculou o consumo total de energia usado na produção de alguns tipos de embalagens de bebidas, como embalagens de vidro, plástico, aço e alumínio. Nos anos seguintes, Boustead consolidou a sua metodologia, fazendo-a aplicável a vários tipos de materiais (BOUSTEAD, 1996; EEA, 1997). Em 1985, a Comunidade Europeia deliberou a *Liquid and Food Container Directive*. Essa normativa abordava a respeito do controle do consumo de matérias primas e energia e bem como da geração de resíduos sólidos, na produção de embalagens de alimentos e bebidas (MOURA, 2004). Nestes anos a motivação pelas pesquisas na área de descarte e produção das embalagens alimentícias continuou a ter relevância no desenvolvimento da técnica de ACV. Com o aumento no número de pesquisadores e consultores nessa área, assim como de algumas instituições de pesquisa, a técnica continuou a se desenvolver, agora agregando novos conceitos relacionados à avaliação de impactos ambientais, o gerenciamento de resíduos e alguns parâmetros de referência para a saúde humana (EPA, 2006).

Nesta mesma época, anos 80, o Laboratório Federal da Suíça de Pesquisa e Testes de Materiais (EMPA) publicou um relatório que apresentava uma lista com dados necessários para os estudos de ACV, o que aumentou a aplicação desta técnica. Este estudo também introduziu o primeiro método de avaliação de impacto, dividindo as emissões em transportadas pelo ar e pela água (GUINÉE et al., 2011).

A década seguinte, anos 90, foi marcada pela padronização da ACV (GUINÉE et al., 2011). O SETAC (*Society of Environmental Toxicology and Chemistry*) foi a primeira entidade a se preocupar com a padronização de termos, critérios e procedimentos da ACV. Nesse sentido, em 1993 publicou o trabalho intitulado *A Conceptual Framework for Life-Cycle Impact Assessment*. Esta foi a primeira vez em que foi utilizado o termo *Life Cycle Assessment* (Avaliação do Ciclo

de Vida) que relacionou a etapa de inventário (Inventário do Ciclo de Vida (ICV)), já existente, e a duas novas etapas: avaliação de impactos (Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV)) e avaliação de melhorias (EEA, 1997). Até o momento os usuários da ACV utilizavam uma metodologia conhecida como *Life Cycle Analysis*, que abordava apenas aspectos quantitativos relativos aos recursos naturais, uso de energia, produção e geração de resíduos (MOURA, 2004).

Essa padronização e avanço foram importantes passos para a elaboração das normas ISO a respeito do tema. No ano de 1997 foi publicada a ISO 14040 - *Environmental Management – Life Cycle Assessment (LCA) – Principles and Framework*. Nos anos seguintes, 1998 e 2000, foram lançadas as ISO 14041 - *Environmental Management – Life Cycle Assessment (LCA) – Goal and Scope definition and inventory analysis*, ISO 14042 - *Environmental Management – Life Cycle Assessment (LCA) – Life Cycle Impact Assessment* e ISO 14043 *Environmental Management – Life Cycle Assessment (LCA) – Life Cycle Interpretation*. No Brasil a ABNT que regulamentou essas normas e atualmente as ABNT NBR ISO 14040:2001, 14041:2004, 14042:2004 e 14043:2004 foram substituídas pelas normas ABNT NBR ISO 14040:2009 – Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Princípios e Estrutura e ABNT NBR ISO 14044:2009 – Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Requisitos e Orientações. Nessas normas encontram-se os princípios, definições e a estrutura geral metodológica de aplicação da ACV.

Segundo a ABNT NBR ISO 14040 de 2009 (ABNT, 2009) a definição de ACV é “a compilação e avaliação das entradas, saídas e dos impactos ambientais potenciais de um sistema de um produto ao longo do seu ciclo de vida”. Ainda segundo a norma, esta técnica enfoca aspectos ambientais e impactos ambientais potenciais ao longo do ciclo de vida de um produto, desde a aquisição das matérias primas, passando pela produção, uso, tratamento, pós-uso, reciclagem e até a disposição final, ou seja, do berço ao túmulo.

O estudo de ACV compreende em quatro fases (ABNT, 2009): a definição de objetivo e escopo; análise do inventário; avaliação de impactos; e interpretação. É importante ressaltar o caráter iterativo da estrutura de execução da ACV, ou seja, de acordo com o andamento do estudo é possível voltar a pontos anteriores para verificar se os dados coletados, a avaliação de impacto e a interpretação

correspondem com o objetivo e escopo traçado. As fases e as suas iterações podem ser vistas na Figura 26.

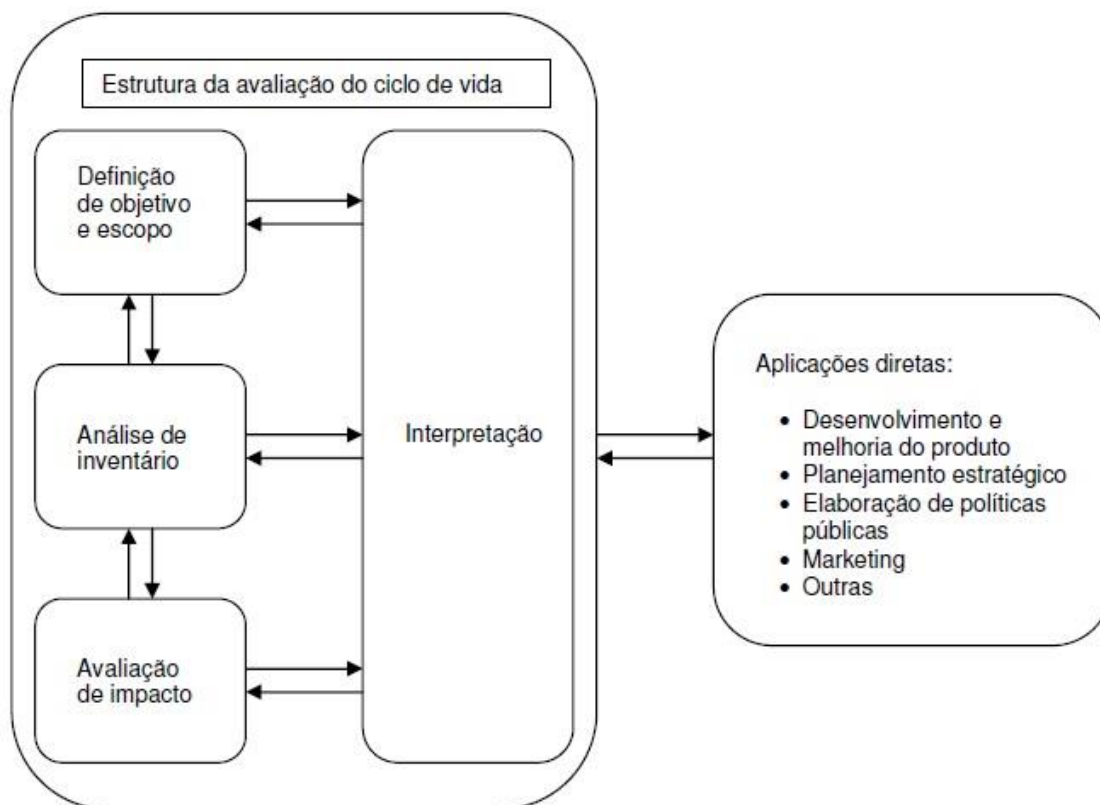


Figura 26 - Fases de elaboração de uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV).
Fonte: ABNT (2009).

A primeira fase do estudo compreende a definição do objetivo e escopo. No objetivo deve-se incluir a finalidade do estudo, as razões para a execução, o público alvo e se há intenção de divulgação dos dados (EC-JRC, 2010). No escopo são definidos os sistemas a serem estudados, as fronteiras delimitadas, a unidade funcional adotada, o procedimento de alocação dos dados, a metodologia e as categorias de avaliação de impacto bem como a interpretação dos resultados, os requisitos de dados, as limitações do estudo entre outros (ABNT, 2009).

Na segunda fase é desenvolvida a análise do Inventário do Ciclo de Vida (ICV). Esta etapa envolve a coleta de dados e o cálculo para quantificar os fluxos de entradas e saídas relevantes do sistema estudado (ABNT, 2009). Os resultados obtidos nessa fase servem de dados para o desenvolvimento da fase seguinte, a Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida (AICV), e também, é importante para o

estritamento com as fases anteriores, definição de objetivo e escopo. Muitas vezes é preciso rever a etapa anterior para a adequação do estudo (EC-JRC, 2010).

A terceira fase é representada pela AICV, que tem como objetivo estudar os impactos potenciais, com os resultados obtidos na análise do ICV (ABNT, 2009). Esse processo envolve associar os dados do inventário com categorias de impactos e indicadores de categorias, para ter um melhor entendimento dos impactos causados pelo objeto de estudo. Essa relação do ICV com a AICV é feita através de Fatores de Caracterização. Esses fatores são modelos matemáticos que conseguem transformar as entradas e saídas, que a princípio estão em diferentes unidades, em uma mesma unidade, para assim serem somados e calculada a sua contribuição no impacto (EC-JRC, 2010). Os resultados obtidos nessa etapa são usados na etapa seguinte que é a interpretação do ciclo de vida.

Na quarta fase é feita a Interpretação do ciclo de vida. Nesta etapa são feitas as conclusões dos resultados tanto do ICV quanto do AICV, delineando de acordo como o objetivo e o escopo definidos no estudo (ABNT, 2009). O resultado obtido na interpretação pode ser uma recomendação para os tomadores de decisão, que podem considerar o impacto nos recursos e o impacto ambiental para uma tomada conjunta de decisão, assim como considerar os aspectos econômicos e sociais (HAUSCHILD et al., 2005).

5.1.2 Avaliação do Ciclo de Vida no Tratamento de Efluentes

A ACV tem sido aplicada nos estudos de tratamento de efluentes desde os anos 90, sobretudo para discutir as questões dos impactos ambientais e as decisões de operação das ETEs (COROMINAS et al., 2013a). Na Tabela 38 estão presentes os estudos publicados no ano de 2016 que aplicaram a AICV em ETEs enfocando os efluentes.

Tabela 38 - Estudos do ano de 2016 da aplicação de AICV em ETEs, com enfoque no efluente da ETE.

Referência	Objetivo	Fronteira	Método de AICV	Categorias de Impacto
Teodosiu et al. 2016	Desempenho da ETE	Operação de tratamento do efluente, tratamento do lodo e processos auxiliares.	ReCipe	Mudança Climática, Depleção do Ozônio, Toxicidade Humana, Oxidação Fotoquímica, Material Particulado, Radiação Ionizante, Acidificação Terrestre, Eutrofização de Água Doce; Eutrofização Marinha, Ecotoxicidade Terrestre, Ecotoxicidade de Água Doce, Ecotoxicidade Marinha, Ocupação de Terra Agricultável, Ocupação de Terra Urbana, Transformação de Terra Natural, Depleção da Água, Depleção de Metal e Depleção Fóssil.
Lorenza-Toja et al., 2016	Avaliar o impacto ambiental da ETE	Construção da ETE, operação de tratamento do efluente, tratamento do lodo e processos auxiliares.	CML 2001	Eutrofização; Potencial de Aquecimento Global, Depleção da Camada de Ozônio, Toxicidade Humana, Ecotoxicidade Marinha e Ecotoxicidade de Água Doce.
Ioannou-Ttofa et al., 2016	Avaliar a sustentabilidade de um reator MBR	Construção da ETE e operação do tratamento de efluente.	ReCipe	Mudança Climática, Depleção do Ozônio, Toxicidade Humana, Oxidação Fotoquímica, Material Particulado, Radiação Ionizante, Acidificação Terrestre, Eutrofização de Água Doce; Eutrofização Marinha, Ecotoxicidade Terrestre, Ecotoxicidade de Água Doce, Ecotoxicidade Marinha, Ocupação de Terra Agricultável, Ocupação de Terra Urbana, Transformação de Terra Natural, Depleção da Água, Depleção de Metal e Depleção Fóssil.
Limphitakphong et al., 2016	Avaliar os impactos ambientais de uma ETE	Operação de tratamento do efluente, tratamento do lodo e processos auxiliares.	LIME	Acidificação, Eutrofização e Aquecimento Global.
Fang et al., 2016	Quantificação dos Impactos Ambientais de um sistema de reaproveitamento do efluente na agricultura e recarga de aquífero	Construção da ETE, operação do tratamento do efluente, construção e operação do sistema de reaproveitamento do efluente.	USEtox e ILCD 2011	Toxicidade Humana Não Cancerígena, Toxicidade Humana Cancerígena, Potencial de Aquecimento Global, Acidificação Terrestre, Eutrofização Terrestre, Eutrofização Marinha, Ecotoxicidade, Material Particulado e Depleção dos Recursos – Fóssil.
Meneses et al., 2016	Analisar o impacto ambiental de estratégias de controle de uma ETE	Operação de tratamento do efluente, tratamento do lodo e processos auxiliares.	CML2000	Acidificação, Aquecimento Global, Eutrofização, Ecotoxicidade Terrestre, Oxidação Fotoquímica, Depleção de Recursos Abióticos e Depleção de Ozônio.

Como visto, os estudos mais recentes têm focado na comparação de sistemas de tratamento tradicionais com novas tecnologias e na própria avaliação do impacto ambiental causado pela ETE (COROMINAS et al., 2013b). Segundo Zang et al. (2015) muitos pesquisadores, que tem feito estudos de ACV em ETEs, utilizaram esta técnica para comparar os sistemas de tratamento tendo como base os impactos ambientais e as possíveis estratégias de operação da ETE. No estudo de Meneses et al. (2016) foram comparadas dez diferentes estratégias de operação de uma ETE, desde a vazão excedente do tanque de aeração até a concentração de oxigênio no mesmo tanque. Com essa manipulação dos parâmetros os autores puderam comparar a melhor estratégia de funcionamento da ETE.

Com relação às fronteiras delimitadas, segundo Corominas et al. (2013a), a maior parte dos estudos de ACV em ETEs inclui somente a fase de operação, desconsiderando as fases de construção e demolição da mesma. No trabalho de Risch et al. (2015) foi estudado o impacto dos sistemas de coleta de esgoto, que muitas vezes são negligenciados. Neste mesmo trabalho foi mostrado que em alguns casos os impactos foram até maiores que os causados pelas próprias ETEs, reafirmando a importância das fronteiras escolhidas durante o estudo. Já Ortiz et al. (2007) mostraram a importância da fase de construção das ETEs, em que o impacto dessa etapa em um lodo ativado pode chegar a 43% do total. Fang et al. (2016) mostram que nas ETEs a fase de operação foi a dominante do impacto causado, porém, quando foi aplicado um sistema de recuperação de nutrientes na ETE, a fase de construção se tornou a dominante em muitas das categorias de impacto avaliadas.

A coleta de dados e a representatividade perante o inventário usado é também uma importante questão no desenvolvimento de uma ACV e pode ter influência significativa no resultado final, principalmente em sistemas de tratamento de esgotos, em que a variabilidade dos dados é grande (YOSHIDA et al., 2014). Nos trabalhos mais atuais a grande preocupação dos estudiosos de ACV em ETEs tem sido as emissões de gases do efeito estufa, dando enfoque ao óxido nitroso (N_2O) e ao metano (CH_4) (COROMINAS et al., 2013a). Um inventário com dados limitados, que não abrangem as principais emissões de uma ETE, podem gerar comparações e conclusões limitadas acerca dos impactos ambientais (FOLEY et al., 2010). Lorenzo-Toja et al. (2016) mostraram em seu trabalho que se for considerada a presença dos contaminantes emergentes, a ETE pode ser considerada como um

processo que reduz a toxicidade do ambiente, porém caso não sejam considerados, a ETE contribui para o aumento da toxicidade. Teodosiu et al. (2016) trazem à tona uma questão importante acerca dos inventários de ETE. Os autores afirmam que há uma lacuna grande entre o que foi monitorado pelas ETEs, o que a legislação cobra e o que foi mensurado como impacto ambiental pela AICV. Essa diferença entre os dados pode gerar estudos não condizentes com a realidade, ou insignificantes para os tomadores de decisão.

Para o desenvolvimento dos estudos de AICV é necessário a escolha do método de avaliação e as categorias de impacto. Diferentes categorias de impacto são requeridas para diferentes objetivos e escopos e a seleção das categorias de impactos é uma das mais significativas questões nos estudos de ACV (ZANG et al., 2015). Renou et al. (2008) compararam o uso de cinco diferentes métodos de AICV na avaliação dos impactos de uma ETE. Para os autores nas categorias de impacto acidificação, aquecimento global, eutrofização e depleção de recursos não houve significativas diferenças entre o resultado final de impacto. Segundo os trabalhos de Hospido et al. (2008) e Limphitakphong et al. (2016) a eutrofização foi a categoria de impacto mais importante na avaliação de impacto de uma ETE, muito porque a emissão de nutrientes no efluente é ainda expressiva em muitas ETEs. Além disso, as categorias de impacto relacionadas à toxicidade geram resultados diferentes quando aplicadas por diferentes métodos (PIZZOL et al., 2011). Niero et al. (2014) compararam o uso de dois métodos de AICV (ReCipe e USEtox) e mostraram que há uma variabilidade no resultado final de impacto significativa entre os métodos, devido a diferenças nos Fatores de Caracterização dos compostos.

Na questão da Toxicidade Humana, os métodos de AICV tem se aprofundado, sobretudo com relação aos metais e aos contaminantes emergentes, mas ainda estão aquém de uma compreensão exata do impacto dessas substâncias (ZANG et al., 2015). Alguns estudos têm proposto novos Fatores de Caracterização para os contaminantes emergentes, até porque muitos desses compostos ainda não possuem (MUÑOZ et al., 2008; LARSEN et al., 2009; LARSEN et al., 2010; MORAIS et al., 2013; IGOS et al., 2014; ALFONSÍN et al., 2014). Há trabalhos também que avaliaram o impacto da presença dos contaminantes emergentes no meio ambiente, através das categorias de impacto relacionadas com a Ecotoxicidade e a Toxicidade Humana (MUÑOZ et al., 2009; HOSPIDO et al., 2010; LORENZO-TOJA et al., 2016). Muñoz et al. (2008) desenvolveram Fatores de Caracterização para 98

contaminantes emergentes, com a intenção de avaliar se uma ETE é capaz de reduzir o impacto ambiental do esgoto lançado *in natura* e conseguiram mostrar que a ETE foi peça fundamental na redução da toxicidade ambiental e humana. No trabalho de Alfonsín et al. (2014) foi mostrado que se os valores dos Fatores de Caracterização variar 10% o resultado final de impacto pode variar de 10 a 30%, mostrando o cuidado que se deve ter no desenvolvimento e aplicação desses fatores.

5.2 ESCOPO DO ESTUDO DO DESEMPENHO AMBIENTAL DA ETE EMBOGUAÇU

O presente estudo de desempenho ambiental teve como objetivo avaliar o impacto ambiental da ETE Emboguaçu na região em que ela está inserida utilizando a técnica da Avaliação do Ciclo de Vida, devido à ineficiência que a mesma apresentou no tratamento do efluente. O desenvolvimento desse estudo ocorreu para elucidar os possíveis impactos ambientais causados por uma ETE e para o conhecimento da população local dos possíveis riscos que sofrem com a presença da referida ETE. O estudo realizado foi baseado na norma NBR ISO 14040:2009, Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida – Princípios e Estrutura (ABNT, 2009). A escala temporal foi de um ano, na qual foram realizadas as coletas das amostras, exceto a coleta 1, que foi excluída dessa análise devido a menor quantidade de dados correspondentes. Para o desdobramento do potencial de impacto ambiental da ETE foi utilizado o software SimaPro®, com a licença Faculty.

5.2.1 Unidade Funcional e Fronteiras do Sistema

O fluxo de referência escolhido para o desenvolvimento do estudo foi o efluente tratado, tendo como unidade funcional o 1 m³ de esgoto tratado. Todos os demais dados presentes foram relacionados a essa unidade funcional, ou seja, foram calculados perante 1 m³ de esgoto tratado.

O sistema a ser estudado foi a ETE Emboguaçu, porém não foram consideradas todas as etapas do tratamento utilizadas pela ETE, somente foi analisada a operação de tratamento do efluente (Figura 27).

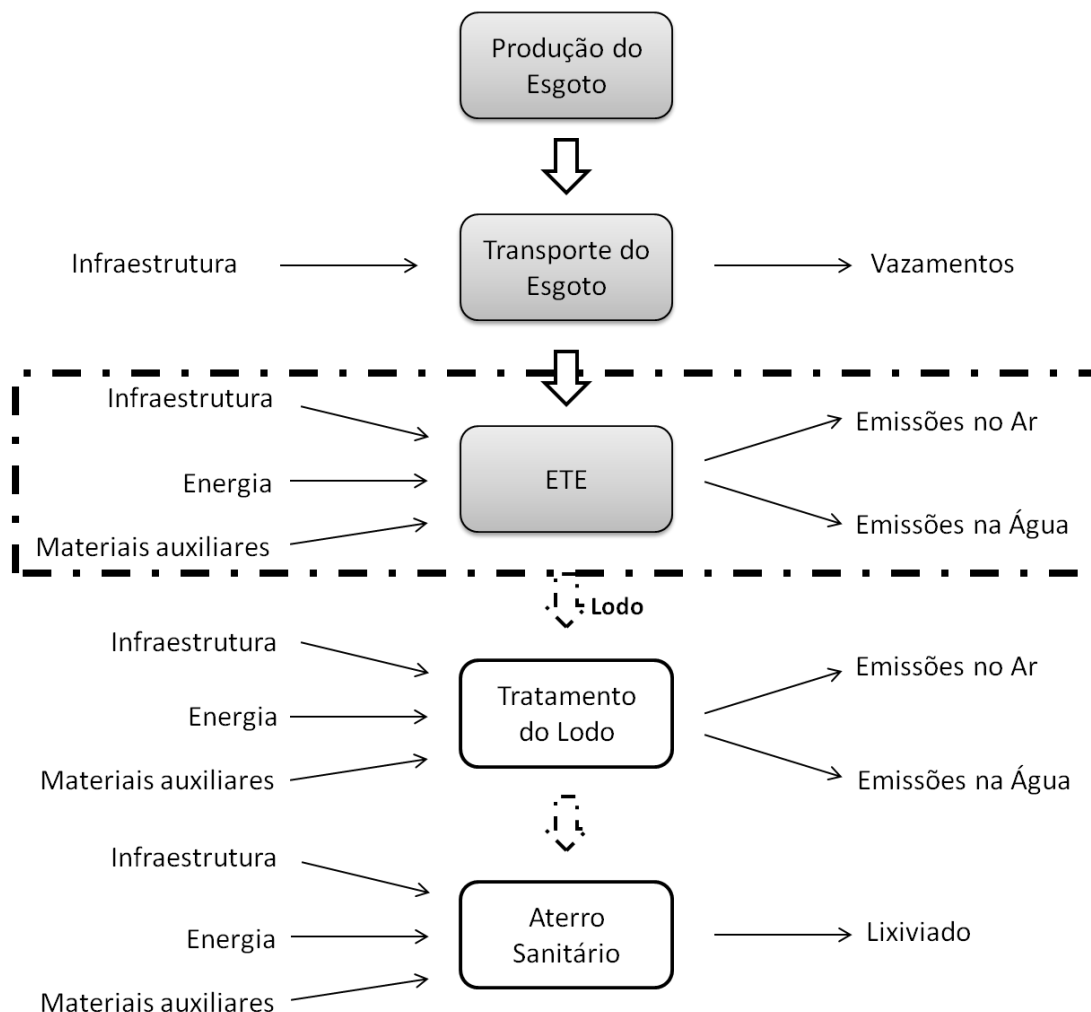


Figura 27 - Fluxograma do tratamento aplicado na ETE Emboguaçu. As caixas cinza se referem ao tratamento do esgoto e as caixas vazadas ao tratamento do lodo. As setas contínuas mostram o fluxo do esgoto e as pontilhadas do lodo.

A caixa tracejada representa a etapa que foi estudada, tanto as suas entradas como as suas saídas. As demais etapas do tratamento, tanto do esgoto como do lodo, não foram contempladas, devido à insuficiência de dados e não estarem presentes no objetivo do trabalho.

Neste caso as entradas do sistema foram o esgoto a ser tratado, a infraestrutura da ETE, a energia envolvida no processo e os materiais auxiliares usados durante o processo, como agentes precipitantes, ajustadores de pH ou outros tipos de materiais, como por exemplo materiais de escritório. No caso da ETE Emboguaçu, como não são usados nenhum tipo de produto precipitante ou produto para o ajuste de pH no tratamento, os únicos materiais considerados foram o papel e o plástico, usados na parte administrativa da ETE. A entrada de infraestrutura se refere à quantidade da planta/infraestrutura necessária para tratar 1m^3 de esgoto.

Por fim a energia representa o consumo energético da ETE durante o processo de tratamento.

As saídas foram representadas pelas emissões na água e no ar, a saída do lodo não foi abordada nesse estudo. As emissões na água se referem ao esgoto tratado e as emissões no ar a possíveis substâncias emitidas durante o processo de tratamento, como dióxido de carbono e seus derivados e compostos nitrogenados.

5.2.2 Inventário e Qualidade dos Dados

Para a realização do estudo foi utilizada a base de dados doecoinvent na sua versão 3. Ao invés de criar um conjunto de dados (*dataset*), foi adaptado um já existente com as condições a serem estudadas. Essa base de dados possui doze *datasets* que representam estações de tratamento de efluentes, todas com configurações presentes na Figura 28.

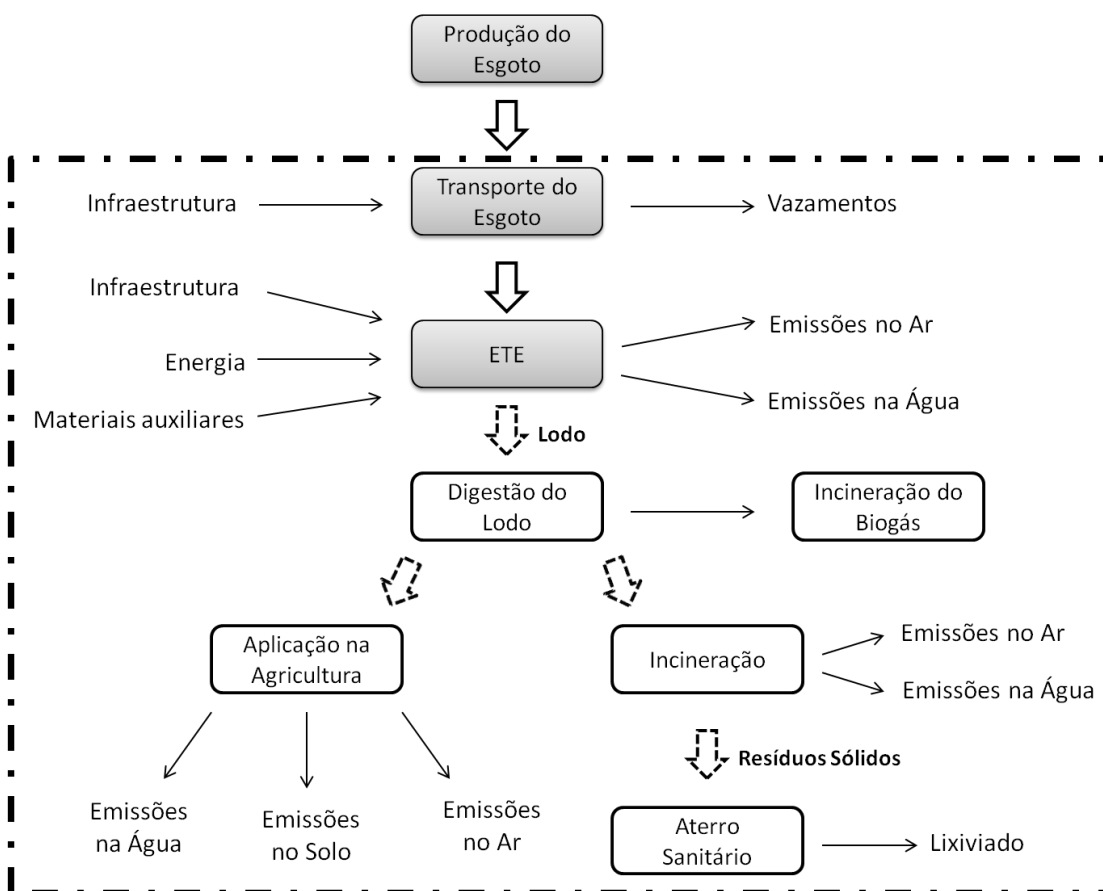


Figura 28 - Fluxograma do tratamento de efluentes da base de dados. As caixas cinza se referem ao tratamento do esgoto e as caixas vazadas ao tratamento do lodo. As setas contínuas mostram o fluxo do esgoto e as pontilhadas do lodo. Adaptado: DOKA (2009).

Todos os *datasets* apresentam ETEs com o tratamento aeróbio, sendo a diferença entre eles a eficiência do empregado pela ETE e o tamanho da mesma. Todos os dados referentes a esses processos estão presentes em relatórios doecoinvent (DOKA, 2009).

A linha tracejada da figura mostra todos os processos contemplados nos *datasets*, ou seja, na base de dados doecoinvent todos os *datasets* de ETEs incluem o transporte do esgoto, a ETE e as etapas de tratamento do lodo, que são a digestão e incineração do biogás gerado, a aplicação no solo, à incineração do lodo e posterior destino dos resíduos.

Com base nos *datasets* disponíveis foi escolhido o *Wastewater, average {CH} treatment of, capacity 1E9l/year | Alloc Rec, U*, que representa um tratamento para uma população de aproximadamente 50.000 habitantes, segundo Doka (2009). Para aproximar o conjunto de dados escolhido com as fronteiras estabelecidas no estudo, todos os fluxos elementares e intermediários não contemplados nas fronteiras do sistema foram retirados. Neste caso, apenas os fluxos pertinentes a ETE foram mantidos, os demais representantes do tratamento do lodo e do transporte do esgoto foram retirados. Com essa medida, foi possível regionalizar o *dataset* deixando-o mais próximo da realidade da ETE Emboguaçu. Ao final da adaptação do *dataset*, os fluxos elementares e intermediários considerados no estudo constam na Tabela 39. É importante salientar que a entrada do esgoto já foi incluída e não foi dada como uma entrada do processo.

Com relação aos dados utilizados, a maior parte dos dados foi primária, ou seja, foi coletada em campo. No caso do presente estudo, os dados primários foram alguns metais (Al, Fe, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Pb e Cd), as formas de nitrogênio (nitrito, nitrato e íon amônio), o ortofosfato, as formas de carbono (DQO, DBO₅ e COD) e a energia elétrica consumida. Os demais dados foram calculados com o auxílio de uma planilha macro, cedida peloecoinvent, que calcula a concentração de saída das substâncias com base nas suas concentrações de entrada. A utilização desse macro ajudou a ajustar valores de concentração de substâncias que não foram analisadas, ou seja, os dados secundários.

Tabela 39 - Dados de entradas e saídas do *dataset* após a regionalização.

Entradas	Saídas
Esfera Tecnológica (materiais/combustíveis) Infraestrutura da ETE	Emissões no Ar Dióxido de carbono biogênico
Esfera Tecnológica (eletricidade/calor) Energia elétrica de baixa voltagem	Óxido nitroso
	Água
	Emissões na Água
	Alumínio
	Íon Amônio
	Arsênio
	Demanda Biológica de Oxigênio, DBO ₅
	Cádmio
	Cálcio
	Cloro
	Cromo VI
	Cobalto
	Demanda Química de Oxigênio, DQO
	Cobre
	Carbono Orgânico Dissolvido, COD
	Fluoreto
	Ferro
	Chumbo
	Magnésio
	Manganês
	Mercúrio
	Molibdênio
	Níquel
	Nitrato
	Nitrito
	Nitrogênio
	Ortofosfato
	Potássio
	Silício
	Sódio
	Sulfato
	Estanho
	Carbono Orgânico Total, TOC
	Água
	Zinco
	Esfera Tecnológica (resíduos para tratamento)
	Resíduo de papel gráfico
	Resíduo de plástico

Fonte: DOKA (2016).

Para a realização do estudo foram adicionados às saídas por emissões na água alguns dos contaminantes emergentes analisados e o metal cromo. Dos 46 compostos quantificados na amostragem da ETE Emboguaçu, pouco mais da metade, 24 compostos, foram passíveis de serem estudados, foram eles: todos os dezesseis HPAs; quatro fármacos (gemfibrozila, cafeína, ibuprofeno e ácido salicílico); três esteróis (17 β -estradiol, etinilestradiol e estrona); e um PHP (triclosan). Nos resultados em que as concentrações dos compostos ficaram abaixo dos limites

de detecção (LD) e quantificação (LQ) foi usada as relações de LD/2 e LQ/2 (CHRISTOFARO; LEÃO, 2014).

Os valores usados para o cálculo dos potenciais de impacto ambiental estão presentes na Tabela 40. Todos os dados foram calculados segundo a unidade funcional e as vazões médias da entrada do esgoto na estação de tratamento.

Tabela 40 - Dados da esfera tecnológica e das emissões no ar e na água aplicados para o cálculo dos potenciais de impacto ambiental.

	Unidade	Subcomp. ¹	C2	C3	C4	C5	C6
Infraestrutura	p	-	2,66E-8	2,66E-8	2,66E-8	2,66E-8	2,66E-8
Energia elétrica	kWh	-	3,21E-1	3,21E-1	3,21E-1	3,21E-1	3,21E-1
Dióxido de carbono biogênico	kg	alta pop. ²	1,54E-1	1,54E-1	1,54E-1	1,54E-1	1,54E-1
Óxido Nítrico	kg	alta pop.	1,63E-4	2,42E-4	3,15E-4	2,42E-4	2,21E-4
Água	m ³	-	1,00E-1	1,00E-1	1,00E-1	1,00E-1	1,00E-1
Alumínio	kg	rio	1,61E-4	8,51E-6	8,51E-6	8,51E-6	7,66E-5
Íon Amônio	kg	rio	3,88E-3	9,44E-3	4,78E-2	7,43E-2	1,75E-3
Arsênio	kg	rio	7,05E-7	7,05E-7	7,05E-7	7,05E-7	7,05E-7
DBO ₅	kg	rio	5,00E-3	6,00E-3	7,50E-3	1,00E-2	3,00E-3
Cádmio	kg	rio	1,40E-5	1,40E-5	1,40E-5	1,40E-5	1,40E-5
Cálcio	kg	rio	4,58E-2	4,58E-2	4,58E-2	4,58E-2	4,58E-2
Cloro	kg	rio	7,86E-2	9,20E-2	6,88E-2	4,45E-2	4,97E-2
Cromo	kg	rio	1,55E-5	1,55E-5	1,55E-5	1,55E-5	1,55E-5
Cromo VI	kg	rio	7,87E-6	2,59E-5	7,87E-6	2,59E-5	7,87E-6
Cobalto	kg	rio	1,15E-5	1,15E-5	1,15E-5	1,15E-5	1,15E-5
DQO	kg	rio	5,73E-2	2,48E-2	2,99E-1	6,73E-2	6,07E-2
Cobre	kg	rio	4,50E-6	4,50E-6	4,50E-6	4,50E-6	4,50E-6
COD	kg	rio	1,63E-2	4,00E-3	1,59E-2	1,93E-2	6,75E-3
Fluoreto	kg	rio	3,28E-5	3,28E-5	3,28E-5	3,28E-5	3,28E-5
Ferro	kg	rio	1,27E-4	1,26E-4	1,26E-4	3,79E-5	3,79E-5
Chumbo	kg	rio	1,54E-4	1,54E-4	1,54E-4	1,54E-4	1,54E-4
Magnésio	kg	rio	5,15E-3	5,15E-3	5,15E-3	5,15E-3	5,15E-3
Manganês	kg	rio	1,20E-5	1,20E-5	1,20E-5	1,20E-5	1,20E-5
Mercúrio	kg	rio	6,18E-8	6,18E-8	6,18E-8	6,18E-8	6,18E-8
Molibdênio	kg	rio	4,86E-7	4,86E-7	4,86E-7	4,86E-7	4,86E-7
Níquel	kg	rio	2,15E-5	2,15E-5	2,15E-5	2,15E-5	2,15E-5
Nitrato	kg	rio	1,30E-2	2,85E-3	1,46E-4	9,85E-3	1,02E-2
Nitrito	kg	rio	5,91E-3	2,50E-5	3,76E-3	3,42E-3	1,38E-3
Nitrogênio	kg	rio	7,45E-4	1,39E-3	2,00E-3	1,43E-3	1,27E-3
Ortofosfato	kg	rio	8,13E-3	5,73E-3	3,48E-3	4,06E-3	4,25E-3
Potássio	kg	rio	3,99E-4	3,99E-4	3,99E-4	3,99E-4	3,99E-4
Silício	kg	rio	1,87E-4	1,87E-4	1,87E-4	1,87E-4	1,87E-4
Sódio	kg	rio	2,19E-3	2,19E-3	2,19E-3	2,19E-3	2,19E-3
Sulfato	kg	rio	1,81E-1	1,94E-1	1,72E-1	1,48E-1	1,53E-1
Estanho	kg	rio	1,42E-6	1,42E-6	1,42E-6	1,42E-6	1,42E-6
TOC	kg	rio	3,85E-3	3,74E-3	1,28E-2	6,88E-3	7,51E-3
Água	m ³	-	9,00E-1	9,00E-1	9,00E-1	9,00E-1	9,00E-1
Zinco	kg	rio	3,28E-5	3,28E-5	3,28E-5	3,28E-5	3,28E-5
Resíduos de papel gráfico	kg	rio	1,55E-2	1,55E-2	1,55E-2	1,55E-2	1,55E-2
Resíduos de plástico	kg	rio	1,55E-2	1,55E-2	1,55E-2	1,55E-2	1,55E-2

1 – Subcompartimento; 2 – Alta densidade populacional.

Com relação aos contaminantes emergentes e os HPAs, os dados aplicados no cálculo dos potenciais de impacto ambiental estão presentes na Tabela 41. Mais uma vez, esses valores foram calculados com a utilização da vazão média da entrada do esgoto na ETE e de acordo com a unidade funcional adotada, neste caso para 1m³ de esgoto tratado.

Tabela 41 - Dados das emissões na água dos contaminantes emergentes e dos HPAs aplicados para o cálculo dos potenciais de impacto ambiental.

Saídas	Unidade	Subcomp. ¹	C2	C3	C4	C5	C6
17β-estradiol	kg	rio	2,55E-8	1,77E-7	1,63E-7	1,70E-7	1,70E-7
etinilestradiol	kg	rio	1,33E-7	1,23E-7	4,10E-7	4,10E-7	1,23E-7
estrona	kg	rio	9,00E-9	8,50E-8	1,26E-7	8,70E-8	8,40E-8
triclosan	kg	rio	5,50E-8	1,90E-8	3,32E-7	3,58E-7	1,90E-8
gemfibrozila	kg	rio	1,01E-7	5,59E-6	1,00E-7	1,01E-6	1,00E-7
acido salicílico	kg	rio	5,08E-7	2,60E-8	6,50E-8	7,50E-8	3,50E-9
ibuprofeno	kg	rio	3,33E-7	6,80E-8	6,95E-8	2,15E-8	2,15E-8
cafeína	kg	rio	7,10E-8	8,05E-7	9,93E-6	5,35E-7	3,21E-7
naftaleno	kg	rio	9,00E-9	2,18E-8	9,00E-9	9,00E-9	2,90E-9
benzo(a)antraceno	kg	rio	2,65E-8	2,65E-8	2,65E-8	9,00E-9	2,90E-8
fluoranteno	kg	rio	7,50E-9	7,50E-9	7,50E-9	7,50E-9	2,60E-8
fluoreno	kg	rio	5,50E-9	1,90E-8	5,50E-9	1,90E-8	5,30E-8
benzo(k)fluoranteno	kg	rio	1,35E-8	1,35E-8	1,35E-8	1,35E-8	4,50E-8
fenantreno	kg	rio	1,25E-8	1,25E-8	1,25E-8	1,25E-8	4,25E-8
benzo(b)fluoranteno	kg	rio	2,75E-8	2,75E-8	2,75E-8	2,75E-8	2,75E-8
antraceno	kg	rio	2,30E-8	2,30E-8	2,30E-8	2,30E-8	6,50E-8
indeno(1,2,3-cd)pireno	kg	rio	3,30E-8	3,30E-8	3,30E-8	3,30E-8	3,30E-8
benzo(g,h,i)pirileno	kg	rio	2,61E-7	2,61E-7	2,61E-7	2,61E-7	2,61E-7
acenafteno	kg	rio	4,20E-8	4,20E-8	4,20E-8	4,20E-8	4,20E-8
pireno	kg	rio	1,55E-8	1,55E-8	1,55E-8	1,55E-8	5,20E-8
benzo(a)pireno	kg	rio	4,35E-8	4,35E-8	4,35E-8	4,35E-8	4,35E-8
acenoftileno	kg	rio	8,50E-9	2,85E-8	2,85E-8	2,85E-8	2,85E-8
criseno	kg	rio	2,30E-8	2,30E-8	2,30E-8	2,30E-8	2,30E-8
dibenz(a,h)antraceno	kg	rio	1,12E-7	1,12E-7	1,12E-7	1,12E-7	1,12E-7

1 – Subcompartimento.

Tanto na Tabela 40, quanto na Tabela 41 são apresentados os subcompartimentos em que as substâncias referidas alcançam após a saída do sistema. Na maior parte dos casos presentes, as substâncias atingem o rio em que o efluente da ETE é lançado. Nos casos do Dióxido de Carbono biogênico e do Óxido Nitroso é considerado o impacto em uma região com alta densidade populacional.

5.2.3 Método de Avaliação de Impacto Ambiental

A escolha do método de avaliação do impacto ambiental foi baseada no objetivo do estudo e nas características de emissão do processo estudado. A intenção foi avaliar o impacto ambiental de uma ETE, que tem como característica a emissão de efluentes com substâncias eutrofizantes e tóxicas. Com o auxílio do *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook – Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European Context* (2011) foi possível estabelecer quais métodos seriam indicados para o objetivo do estudo. Foram escolhidas as categorias de Eutrofização, Toxicidade de Água Doce e Toxicidade Humana para avaliar os impactos da ETE Emboguaçu. Para essas categorias alguns métodos foram indicados, como segue na Tabela 42.

Tabela 42 - Métodos de Avaliação de Impacto Ambiental indicados para cada categoria de impacto escolhida.

Eutrofização	Toxicidade de Água Doce	Toxicidade Humana
CML 2002	USEtox	USEtox
EDIP2003 aquatic	ReCiPe	ReCiPe
LIME	IMPACT2002+	IMPACT2002+
ReCiPe	TRACI	TRACI
TRACI	EDIP2003	EDIP2003

Adaptado: EC-JRC (2011).

Dentre os métodos indicados em cada categoria, foi escolhido o TRACI para a avaliação da Eutrofização e o USEtox para as categorias Toxicidade de Água Doce e Toxicidade Humana. O TRACI foi escolhido por apresentar alta relevância ambiental e boa aplicabilidade, além de apresentar fatores de caracterização para as diferentes formas de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica. Para as outras duas categorias foi selecionado o USEtox, que é caracterizado por ter mais de 2000 fatores de caracterização para ecotoxicologia e mais de 1250 para toxicidade humana, além de grande aceitação dos usuários. Outra característica interessante é que o USEtox considera a Toxicidade Humana o contato com substâncias potencialmente perigosas através da inalação, ingestão pela água, cultivo de alimentos, consumo de carne, leite e peixe (Rosenbaum et al., 2008). Já a Toxicidade de Água Doce é baseada nas pesquisas feitas de exposição dos diversos organismos presentes no ambiente em relação as diferentes substâncias. Na Toxicologia Humana, o USEtox se divide em Cancerígeno e Não Cancerígeno,

para caracterizar de uma maneira mais específica as substâncias presentes nos processos.

5.2.4 Limitações do Estudo

Os estudos de Avaliação do Ciclo de Vida são caracterizados pelas suas restrições e limitações. No estudo da ETE Emboguaçu as limitações presentes foram referentes à adaptação de um *dataset* que foi baseado em dados de ETEs suíças, que possuem características operacionais e de manutenção diferentes das ETEs brasileiras, especialmente da ETE Emboguaçu. Outro fator foi a obtenção dos dados secundários, que foram calculados por meio de um processo de iterações matemáticas de relações entre as substâncias requeridas.

Os métodos utilizados não foram regionalizados, ou seja, foram elaborados com base em dados dos EUA (TRACI) e Europa (USEtox). A não regionalização do método afeta o modo como é modelado o comportamento das substâncias no meio ambiente, resultados em fatores de caracterização específicos para as regiões em que foram considerados no modelo.

5.3 RESULTADOS DO DESEMPENHO AMBIENTAL

Os resultados do potencial de eutrofização da ETE Emboguaçu variam durante o período amostral e tiveram, em todas as coletas, a maior influência do tratamento do que das outras entradas do sistema, como pode ser visto na Figura 29. Na Figura 29A está presente o impacto que cada entrada do sistema tem no potencial de eutrofização da ETE e, de uma maneira geral, o tratamento em si foi o principal contribuinte nesse impacto. O tratamento de esgoto representou, na média, 98,5% deste impacto, sendo o restante 0,9% da infraestrutura da ETE, 0,5% do consumo elétrico e 0,1% do consumo de papel e plástico.

Os estudos de Teodosiu et al. (2016) e Li et al. (2013) também apresentaram que uma parcela significativa do tratamento do efluente contribuiu para a eutrofização, ambos aproximadamente 90%, e o restante foi devido ao consumo elétrico ou construção da ETE. Dentre as coletas houve variações entre elas, especialmente nas coletas 4 e 5, em que a eutrofização alcançou os seus

maiores valores, 0,06 e 0,08 kg de N equivalente, respectivamente. Estas duas coletas foram as únicas amostradas no período de primavera e verão, ou seja, com as maiores temperaturas, o que acabou refletindo em um maior potencial de eutrofização.

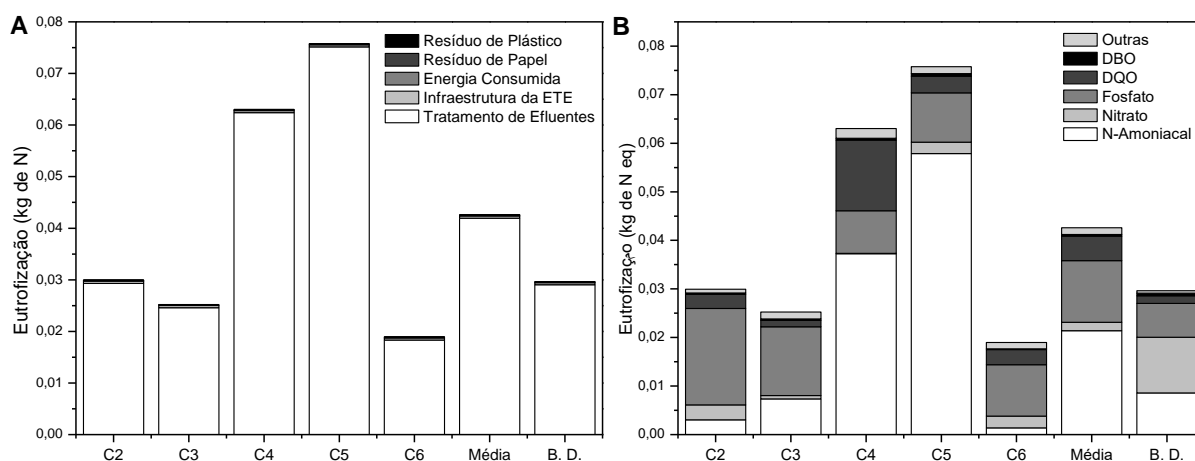


Figura 29 - Potencial de eutrofização da ETE Emboguaçu referente as suas entradas e saídas do dataset (A) e as substâncias que mais contribuíram para o potencial de eutrofização do tratamento de efluentes (B). Nos gráficos a sigla B. D. Representa os resultados da base de dados.

No trabalho de Lorenzo-Toja et al. (2016), as diferenças do potencial de eutrofização entre amostragens no verão e no inverno foram pequenas e ainda assim o inverno apresentou os maiores valores. Segundo o autor, esse fato ocorreu, pois no inverno foi produzida uma menor quantidade de lodo, que foi responsável por essa diferença. Vale ressaltar que as fronteiras do trabalho de Lorenzo-Toja et al. (2016) foram diferentes das estabelecidas pelo presente estudo, o que também pode representar em resultados diferentes.

Comparando com os valores correspondentes a base de dados, apenas as amostragens 3 (C3) e 6 (C6) tiveram valores do potencial de eutrofização menores. Esses dados mostram que a ETE Emboguaçu teve uma variação do seu impacto eutrofizante durante o período amostral e atingiu seu ápice na quinta amostragem (C5), na qual não houve eficiência de remoção de N-Amoniacal e do Ortofosfato. As concentrações desses compostos na saída da ETE foram de $74,27 \pm 1,79$ e $4,06 \pm 0,02$ mg L⁻¹, respectivamente.

Com relação à Figura 29B, na qual estão presentes as distribuições do impacto de eutrofização de cada substância, o N-Amoniacal e o Ortofosfato se

apresentaram como os principais contribuintes. Na média o ortofosfato teve uma contribuição de aproximadamente 41% do total, sendo de 66,3% na segunda amostragem (C2). O N-Amoniaco teve forte influência nas coletas 4 (C4) e 5 (C5), em que representou 59,1 e 76,4% respectivamente. Entre as demais substâncias, a DQO se destacou na quarta amostragem (C4), na qual representou 23,1 % do impacto total de eutrofização. Já na base de dados, o Nitrato foi a substância mais impactante (38,7%), seguido do N-Amoniaco (29,0%) e Ortofosfato (23,6%). É importante lembrar que os dados referentes à base de dados são de ETEs na Suíça, por isso o problema do potencial de eutrofização é outro, comparado com a ETE Emboguaçu. Gallego et al. (2008) mostraram que o N-Amoniaco e o Ortofosfato foram os principais contribuintes para o potencial de eutrofização em ETEs, variando de 60 a 90% do potencial, o que esteve de acordo com o presente estudo.

Com relação ao potencial de Toxicidade Humana Não Cancerígena, não houve variações significativas entre as coletas, os resultados desse potencial de impacto estão presentes na Figura 30.

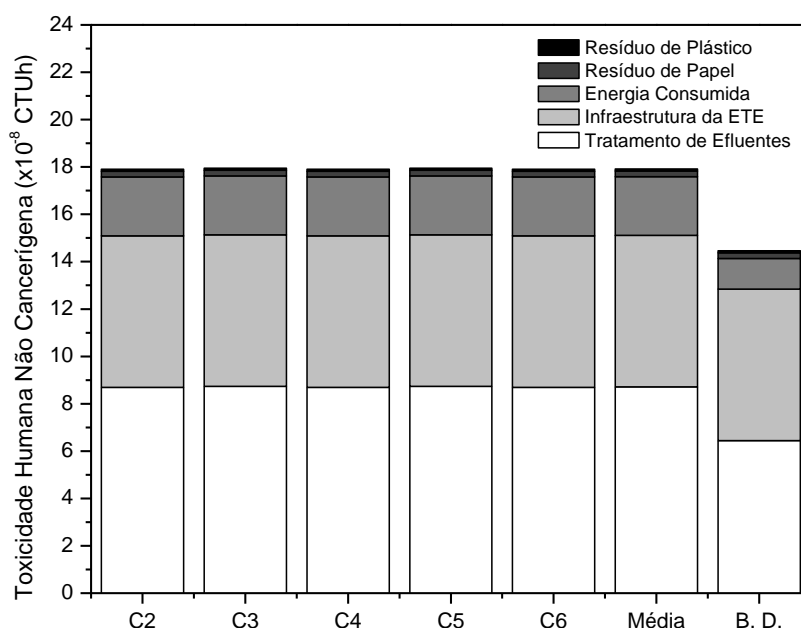


Figura 30 - Distribuição do potencial de toxicidade humana não cancerígena entre as partes integrantes do sistema da ETE Emboguaçu. B. D. se refere a base de dados.

Somente na categoria de impacto Toxicidade Humana Não Cancerígena o Tratamento de efluentes ficou abaixo 50% na contribuição do potencial, sendo aproximadamente 48,6%. As demais entradas e saídas tiveram a maior representação entre todas as categorias de impacto, sendo 35,7% para a

infraestrutura da ETE, 13,9% para a energia consumida, 1,3% para o resíduo de papel e 0,5% para o resíduo de plástico. Mais uma vez a base de dados tem um potencial de impacto menor do que o mensurado na ETE Emboguaçu, mesmo com a baixa influência dos contaminantes emergentes. Neste caso o potencial de impacto da base de dados foi aproximadamente 80% do potencial da ETE Emboguaçu. Na Tabela 43 está presente a contribuição percentual de cada substância em cada coleta do potencial de Toxicidade Humana Não Cancerígena.

Tabela 43 - Contribuição das substâncias para a categoria de potencial de impacto toxicidade humana não cancerígena. Estão presentes as dez substâncias mais impactantes e os contaminantes emergentes.

C2			C3			C4			C5			C6		
P ^a	Sub ^b	% ^c	P	Sub	%	P	Sub	%	P	Sub	%	P	Sub	%
1	Zn ¹	42,6	1	Zn ¹	42,5	1	Zn ¹	42,6	1	Zn ¹	42,5	1	Zn ¹	42,6
2	As ¹	22,8	2	As ¹	22,8	2	As ¹	22,8	2	As ¹	22,8	2	As ¹	22,8
3	Pb ¹	10,6	3	Pb ¹	10,6	3	Pb ¹	10,6	3	Pb ¹	10,6	3	Pb ¹	10,6
4	Hg ²	5,8	4	Hg ²	5,8	4	Hg ²	5,8	4	Hg ²	5,8	4	Hg ²	5,8
5	Zn ²	4,8	5	Zn ²	4,8	5	Zn ²	4,8	5	Zn ²	4,8	5	Zn ²	4,8
6	Cd ¹	3,5	6	Cd ¹	3,5	6	Cd ¹	3,5	6	Cd ¹	3,5	6	Cd ¹	3,5
7	Zn ³	3,4	7	Zn ³	3,4	7	Zn ³	3,4	7	Zn ³	3,4	7	Zn ³	3,4
8	Pb ²	2,0	8	Pb ²	2,0	8	Pb ²	2,0	8	Pb ²	2,0	8	Pb ²	2,0
9	As ²	1,0	9	As ²	1,0	9	As ²	1,0	9	As ²	1,0	9	As ²	1,0
10	Cd ²	0,9	10	Cd ²	0,9	10	Cd ²	0,9	10	Cd ²	0,9	10	Cd ²	0,9
56	PRN ¹	2E ⁻⁵	56	PRN ¹	2E ⁻⁵	56	PRN ¹	2E ⁻⁵	56	PRN ¹	2E ⁻⁵	51	PRN ¹	7E ⁻⁵
60	FLT ¹	2E ⁻⁵	60	FLT ¹	2E ⁻⁵	60	FLT ¹	2E ⁻⁵	60	FLT ¹	2E ⁻⁵	53	FLT ¹	6E ⁻⁵
63	ACE ¹	6E ⁻⁶	63	ACE ¹	6E ⁻⁶	63	ACE ¹	6E ⁻⁶	63	ACE ¹	6E ⁻⁶	63	FLN ¹	8E ⁻⁶
73	ANT ¹	2E ⁻⁶	70	NFT ¹	4E ⁻⁶	73	ANT ¹	2E ⁻⁶	70	FLN ¹	3E ⁻⁶	64	ACE ¹	6E ⁻⁶
76	NFT ¹	2E ⁻⁶	71	FLN ¹	3E ⁻⁶	76	NFT ¹	2E ⁻⁶	74	ANT ¹	2E ⁻⁶	67	ANT ¹	5E ⁻⁶
84	FLN ¹	8E ⁻⁷	75	ANT ¹	2E ⁻⁶	84	FLN ¹	8E ⁻⁷	77	NFT ¹	2E ⁻⁶	90	NFT ¹	5E ⁻⁷

1 – Impacto na Água; 2 – Impacto no Ar; 3 – Impacto no Solo; a – Posição; b – Substância; c – Porcentagem de contribuição.

Ao contrário do potencial de Ecotoxicidade de Água Doce em que todas as substâncias mais relevantes estavam relacionadas com a emissão na água, neste potencial de impacto as emissões se dividem entre água, solo e ar. Neste caso as emissões para a água representaram 81% de todo o impacto, seguido das emissões para o ar com 15% e 4% das emissões para o solo. De todas as emissões para a água, 60% são vindas do Tratamento do Efluente, 29% da infraestrutura da ETE e 9% da energia consumida. Já nas emissões no ar, 82% vem da infraestrutura e 17% da energia consumida. Esse quadro se inverte quando a discussão é sobre as emissões no solo, pois nesse quesito 96% do potencial de impacto de Toxicidade

Humana Não Cancerígena vem da energia consumida e o restante vem da infraestrutura.

O potencial de impacto da energia consumida na emissão no solo foi devido ao tipo de energia produzida no Brasil, que é de origem hidrelétrica. Esse tipo de energia demanda de uma grande área alagada para a construção dos reservatórios e conseqüentemente um grande impacto no solo, especialmente na incorporação de metais nos sedimentos (FRÉMION et al., 2016; BING et al., 2016) e no desmatamento de grandes áreas (CHEN et al., 2015). Com relação às emissões no ar, a infraestrutura da ETE foi a principal responsável devido ao transporte dos materiais necessários para a infraestrutura e a produção dos metais utilizados na mesma. Na emissão da água o Tratamento do Efluente foi o principal contribuinte devido à presença de metais no efluente da ETE. Essas substâncias foram também as principais contribuintes nesse potencial de impacto, como o Zn, As e Pb. Este último é relacionado em algumas pesquisas com problemas cardiovasculares (GERALDES et al., 2016) e afeta alguns órgãos como rins e coração (IYER et al., 2015). O As é outro elemento traço que tem grande potencial tóxico na saúde humana, principalmente porque afeta os sistemas nervoso, dermatológico, respiratório e entre outros, além de ter efeitos carcinogênicos (KESICI, 2016). Em estudo de Alfonsin et al. (2014) também é demonstrado que o consumo elétrico tem grande impacto na Toxicidade Humana, segundo os autores acontece isso devido aos Fatores de Caracterização de metais serem maiores que os dos contaminantes emergentes e outras substâncias relacionadas.

Neste potencial de impacto os contaminantes emergentes não foram significativos, pois não há Fatores de Caracterização para a maior parte deles. Apenas alguns HPAs foram caracterizados nessa categoria e ainda assim tiveram baixa representatividade no impacto, pois a suas concentrações foram baixas, devido a sua hidrofobicidade. Neste caso, o seu potencial de impacto pode estar relacionado ao lodo, que não foi considerado neste estudo. Alfonsin et al. (2014) também reportaram esse problema da falta de Fatores de Caracterização para a Toxicidade Humana de muitos contaminantes emergentes.

Na Figura 31 constam os resultados do potencial de impacto para a Toxicidade Humana Cancerígena, comparando as coletas e a média das coletas com os *datasets* com e sem os contaminantes emergentes, além da própria base de dados (B. D.).

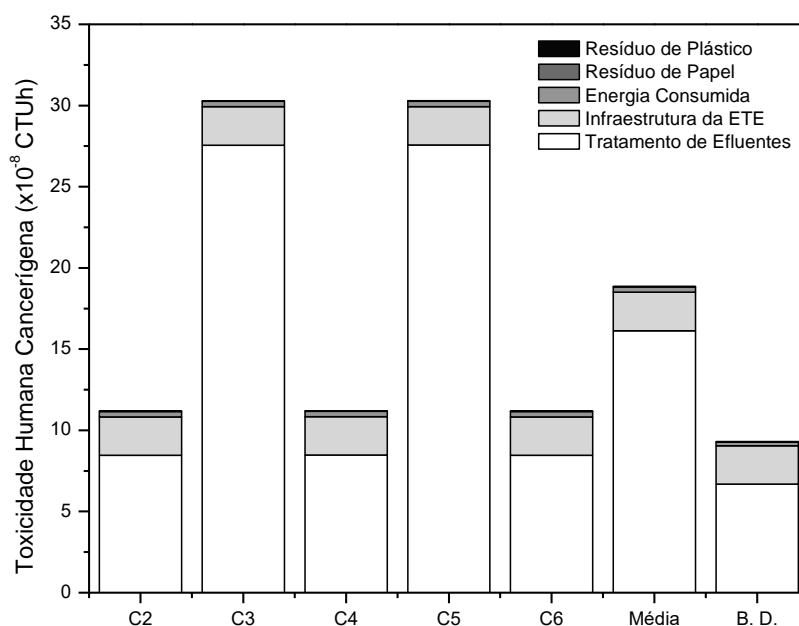


Figura 31 - Comparação do potencial de Toxicidade Humana Cancerígena entre as coletas, a média e a base de dados (B. D.).

Inicialmente foi possível observar que as coletas C3 e C5 tiveram potenciais de Toxicidade Humana Cancerígena semelhantes entre si, porém diferentes das outras coletas (C2, C4 e C6). Esse fato ocorreu devido a maior concentração de Cr VI no efluente da ETE, que é reflexo da maior concentração de Cr no afluente da ETE. Com isso, nas coletas 3 e 5 o Tratamento de Efluentes foi responsável por 91% do potencial e nas demais coletas foi 76%, já na base de dados foi 72%. Se não fosse a maior concentração de Cr VI na saída da ETE Emboguaçu nas coletas 3 e 5, a ETE teria uma distribuição percentual do potencial de impacto de Toxicidade Humana Cancerígena muito próxima da base de dados, que é referente a ETEs instaladas na Suíça. No trabalho de Fang et al. (2016) o potencial de impacto referente a operação da estação e a descarga do efluente representou mais de 90% da Toxicidade Humana Cancerígena, mesmo sendo o efluente descartado no mar. Considerando que a fronteira do Tratamento de Efluentes do presente trabalho seja correspondente a operação da ETE e descarga do efluente do trabalho de Fang et al. (2016), o percentual do potencial de impacto foi semelhante com o da ETE Emboguaçu nas coletas 3 e 5. Na Tabela 44 tem-se a distribuição percentual do potencial de impacto de cada substância em cada coleta da Toxicidade Humana Cancerígena.

Tabela 44 - Contribuição das substâncias para a categoria de potencial de impacto Toxicidade Humana Cancerígena. Estão presentes as dez substâncias mais impactantes e os contaminantes emergentes.

C2			C3			C4			C5			C6		
P ^a	Sub ^b	% ^c	P	Sub	%	P	Sub	%	P	Sub	%	P	Sub	%
1	Cr VI ¹	96,9	1	Cr VI ¹	98,9	1	Cr VI ¹	96,8	1	Cr VI ¹	98,8	1	Cr VI ¹	96,9
2	Ni ¹	1,3	2	Ni ¹	0,5	2	Ni ¹	1,3	2	Ni ¹	0,5	2	Ni ¹	1,3
3	Cr VI ³	0,8	3	Cr IV ³	0,3	3	Cr IV ³	0,8	3	Cr IV ³	0,3	3	Cr IV ³	0,8
4	As ¹	0,5	4	As ¹	0,2	4	As ¹	0,5	4	As ¹	0,2	4	As ¹	0,5
5	Cr VI ²	0,1	5	Cr VI ²	0,1	5	Cr VI ²	0,1	5	Cr VI ²	0,1	5	Cr VI ²	0,1
6	Hg ²	0,1	6	Hg ²	3E ⁻²	6	EE2 ¹	0,1	6	EE2 ¹	0,1	6	Hg ²	0,1
7	Pb ¹	5E ⁻²	7	Pb ¹	2E ⁻²	7	Hg ²	0,1	7	Hg ²	3E ⁻²	7	Pb ¹	5E ⁻²
8	EE2 ¹	4E ⁻²	8	EE2 ¹	2E ⁻²	8	Pb ¹	5E ⁻²	8	Pb ¹	2E ⁻²	8	EE2 ¹	4E ⁻²
9	As ²	2E ⁻²	9	As ²	9E ⁻³	9	As ²	2E ⁻²	9	As ²	9E ⁻³	9	As ²	2E ⁻²
10	Cd ¹	2E ⁻²	10	Cd ¹	8E ⁻³	10	Cd ¹	2E ⁻²	10	Cd ¹	8E ⁻³	10	Cd ¹	2E ⁻²
20	DahA ¹	3E ⁻³	20	DahA ¹	1E ⁻³	20	DahA ¹	3E ⁻³	20	DahA ¹	1E ⁻³	20	DahA ¹	3E ⁻³
21	BaP ¹	1E ⁻³	21	GFZ ¹	6E ⁻⁴	21	BaP ¹	1E ⁻³	21	BaP ¹	5E ⁻⁴	21	BaP ¹	1E ⁻³
32	GFZ ¹	3E ⁻⁵	22	BaP ¹	5E ⁻⁴	32	GFZ ¹	3E ⁻⁵	28	GFZ ¹	1E ⁻⁴	32	GFZ ¹	3E ⁻⁵
39	NFT ¹	8E ⁻⁶	34	NFT ¹	7E ⁻⁶	39	NFT ¹	8E ⁻⁶	39	NFT ¹	3E ⁻⁶	43	NFT ¹	3E ⁻⁶

1 – Impacto na Água; 2 – Impacto no Ar; 3 – Impacto no Solo; a – Posição; b – Substância; c – Porcentagem de contribuição.

Do todos os contaminantes emergentes analisados apenas cinco tem Fator de Caracterização para a Toxicidade Humana Cancerígena. Desses cinco compostos, 2 foram fármacos (EE2 e GFZ) e três foram HPAs (DahA, BaP e NFT). Devido a isso os contaminantes emergentes tiveram pouca influência nessa categoria de potencial de impacto. Mesmo assim o EE2 foi o contaminante com maior percentual de contribuição, variando de 0,02% (C3) a 0,1% (C4 e C5). Esse potencial de efeito carcinogênico do EE2 já foi reportado por alguns estudos, que apontaram uma forte relação com alguns tipos de câncer e mutações genéticas (WHO, 1999; SIDDIQUE et al., 2005; BRAMBILLA et al., 2010).

O Cr VI emitido na água foi responsável por mais de 96% do potencial de impacto nas coletas C2, C4 e C6 e mais 98% das demais coletas (C3 e C5). Esse alto potencial cancerígeno do Cr VI foi confirmado por Ma et al. (2015), que demonstraram que o Cr VI tem forte relação com diversos tipos de câncer, especialmente do pulmão, sendo um dos metais com maior potencial carcinogênico. Este metal também apareceu na lista com a sua emissão no ar e no solo, a primeira relacionada com a infraestrutura da ETE e a segunda com o consumo de energia. O Ni foi o segundo metal com a maior contribuição percentual, variando de 0,5 a 1,3%. Mesmo sendo bem menor que o Cr VI, o Ni também tem sido estudado e classificado como um metal com efeitos carcinogênicos significativos, causando

alterações no DNA (SIVULKA; SEILKOP, 2009; HANEY JR et al., 2012). Em estudo de Risch et al. (2015) realizado na cidade de Grabels na França, o potencial de impacto de Toxicidade Humana tem mais de 80% de contribuição da operação da ETE, que corresponde a energia consumida e as substâncias químicas utilizadas no tratamento, como precipitantes e outros. A energia consumida e as substâncias químicas usadas no tratamento são caracterizadas pela emissão de metais na água, que são os principais contribuintes do potencial de Toxicidade Humana. Esse fato também foi observado na ETE Emboguaçu, onde os metais são responsáveis por mais e 90% tanto do potencial de Toxicidade Humana Cancerígena como Não Cancerígena.

O potencial de Ecotoxicidade de Água Doce calculado na ETE Emboguaçu está presente na Figura 32, comparando os *datasets* com a presença e ausência dos contaminantes emergentes.

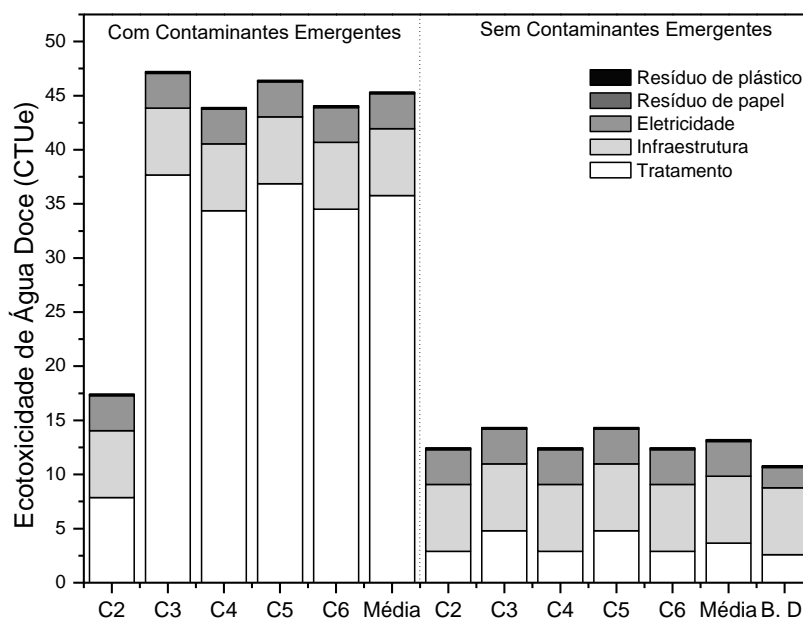


Figura 32 - Comparação do potencial de Ecotoxicidade de Água Doce entre os datasets com os contaminantes emergentes e sem os contaminantes emergentes, em cada coleta, na média e com a base de dados (B. D.).

Comparando os *datasets* que apresentam os contaminantes emergentes e os que não apresentam, fica clara a influência que esses compostos têm no aumento deste potencial de Ecotoxicidade de Água Doce. Exceto pela segunda amostragem, que a diferença foi de apenas 40% de aumento com a presença dos contaminantes emergentes, todas as demais foram acima de 200%, sendo que na

sexta amostragem a diferença foi de 254%. Na média a diferença foi de 200%, isso mostra que os contaminantes emergentes abordados nesse estudo foram significativos na variação do potencial de eutrofização. Nos *datasets* que consideraram os emergentes foi o tratamento do efluente que respondeu pela maior parte do impacto, seguido da infraestrutura e da energia consumida. Nos *datasets* que não incluíram os emergentes a maior influência foi da infraestrutura da ETE. Essa contribuição da infraestrutura se dá devido à presença dos metais usados na estrutura da ETE, que contribuem para esse potencial de impacto. Da mesma maneira, a energia consumida também tem uma parcela de contribuição através dos metais.

Comparando os resultados obtidos com os da base de dados foi possível perceber que o que foi mensurado pela base de dados está muito aquém do que a realidade da ETE mostra. O potencial de ecotoxicidade de água doce da base de dados foi somente 30%, na média, dos apresentados nas coletas. Entre as coletas a variação do potencial foi baixa, exceto na coleta 2, em que foi aproximadamente 2,5 vezes menor que as demais. Esse fato ocorreu devido a menor concentração dos contaminantes emergentes, especialmente o 17β -estradiol.

A contribuição de cada composto, especialmente dos contaminantes emergentes abordados, no potencial de Ecotoxicidade de Água Doce da ETE Emboguaçu consta na Tabela 45.

Os metais se destacaram entre os compostos que mais contribuíram para o potencial de Toxicidade de Água Doce, os principais foram o Cu, o Zn e o Cr (VI). Somando o percentual de contribuição de todos os metais, na segunda coleta tiveram participação de 74% do impacto e nas demais variaram de 28 a 31%, aproximadamente. A alta toxicidade do Cu é apontada em estudos como de Castro-Català et al. (2016), em que foi avaliada a o risco de toxicidade do sedimento de 4 importantes rios da península Ibérica e se constatou que o Cu foi o metal de maior toxicidade nessas regiões. Esse metal foi o que se apresentou com o maior potencial de impacto (7,91 CTU_e), em todas as coletas.

O Zn, que chegou a ter potencial de impacto de 2,30 CTU_e, é também considerado tóxico no meio ambiente. Elsier (1993) mostrou que a mediana da concentração letal (CL₅₀) de peixes de água doce expostos ao zinco varia de 66 a 40990 $\mu\text{g L}^{-1}$, entretanto efeitos subletais em espécies mais sensíveis chegam a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de exposição ao Zn.

Tabela 45 - Contribuição das substâncias para a categoria de potencial de impacto Ecotoxicidade de Água Doce. Estão presentes as dez substâncias mais impactantes e os contaminantes emergentes.

C2			C3			C4			C5			C6		
P ^a	Sub ^b	% ^c	P	Sub	%	P	Sub	%	P	Sub	%	P	Sub	%
1	Cu	48,9	1	E2	69,0	1	E2	68,3	1	E2	67,4	1	E2	71,0
2	E2	26,9	2	Cu	16,8	2	Cu	18,0	2	Cu	17,0	2	Cu	18,0
3	Zn	13,2	3	Cr VI	6,3	3	Zn	5,2	3	Cr VI	6,4	3	Zn	5,2
4	Cr VI	6,2	4	Zn	4,9	4	Cr VI	2,4	4	Zn	4,9	4	Cr VI	2,4
5	Ni	3,3	5	Ni	1,2	5	CAF	1,6	5	EE2	1,5	5	Ni	1,3
6	V	1,3	6	V	0,5	6	EE2	1,6	6	Ni	1,2	6	V	0,5
7	EE2	1,3	7	EE2	0,4	7	Ni	1,3	7	V	0,5	7	EE2	0,5
8	Cd	0,8	8	Cd	0,3	8	V	0,5	8	Cd	0,3	8	Cd	0,3
9	Pb	0,3	9	Pb	0,1	9	Cd	0,3	9	Pb	0,1	9	Pb	0,1
10	As	0,2	10	CAF	0,1	10	Pb	0,1	10	As	0,1	10	PRN	0,1
12	BaA	0,1	13	BaA	4E ⁻²	12	TRC	0,1	11	CAF	0,1	12	BaA	0,1
14	PRN	0,1	15	PRN	3E ⁻²	14	BaA	5E ⁻²	12	TRC	0,1	14	CAF	5E ⁻²
21	ANT	3E ⁻²	22	ANT	1E ⁻²	16	PRN	3E ⁻²	15	PRN	3E ⁻²	16	ANT	4E ⁻²
23	TRC	3E ⁻²	27	TRC	4E ⁻³	23	ANT	1E ⁻²	22	BaA	2E ⁻²	26	FLT	6E ⁻³
24	CAF	3E ⁻²	28	E1	4E ⁻³	27	E1	6E ⁻³	23	ANT	1E ⁻²	28	TRC	4E ⁻³
35	FLT	4E ⁻³	36	FLT	2E ⁻³	36	FLT	2E ⁻³	28	E1	4E ⁻³	30	E1	4E ⁻³
38	BaP	3E ⁻³	39	BaP	1E ⁻³	39	BaP	1E ⁻³	36	FLT	2E ⁻³	37	FEN	2E ⁻³
40	DahA	2E ⁻³	41	DahA	7E ⁻⁴	41	DahA	7E ⁻⁴	39	BaP	1E ⁻³	40	BaP	1E ⁻³
43	FEN	1E ⁻³	44	FEN	4E ⁻⁴	44	FEN	5E ⁻⁴	41	DahA	7E ⁻⁴	42	DahA	7E ⁻⁴
44	E1	1E ⁻³	46	ACE	4E ⁻⁴	46	ACE	4E ⁻⁴	44	FEN	4E ⁻⁴	46	ACE	4E ⁻⁴
46	ACE	1E ⁻³	57	FLN	1E ⁻⁴	62	NFT	4E ⁻⁵	46	ACE	4E ⁻⁴	50	FLN	3E ⁻⁴
53	AS	5E ⁻⁴	59	NFT	9E ⁻⁵	63	FLN	4E ⁻⁵	57	FLN	1E ⁻⁴	70	NFT	1E ⁻⁵
54	IBU	4E ⁻⁴	64	IBU	3E ⁻⁵	64	IBU	3E ⁻⁵	63	NFT	4E ⁻⁵	73	IBU	1E ⁻⁵
64	NFT	1E ⁻⁴	75	AS	9E ⁻⁶	66	AS	2E ⁻⁵	64	AS	3E ⁻⁵	92	AS	1E ⁻⁶
65	FLN	9E ⁻⁵							74	IBU	1E ⁻⁵			

a – Posição; b – Substância; c – Porcentagem de contribuição.

Nota: Todos os valores são referentes a impactos causados na água.

O Cr VI teve uma contribuição significativa, sendo de 1,07 (coletas 2, 4 e 6) a 2,97 CTU_e (coletas 3 e 6). Os dados referentes ao Cr VI foram secundários, ou seja, não vieram da análise laboratorial desse composto, mas sim da planilha macro cedida peloecoinvent. Então os dados foram estimados com base nos valores dos outros parâmetros de análise, especialmente o Cr III, este sim analisado no trabalho. Porém, o seu resultado foi significativo no potencial de Ecotoxicidade de Água Doce, fato demonstrado por estudos que indicaram a toxicidade deste composto em ambientes naturais, como o caso do trabalho de Wise et al. (2016). Neste estudo os autores mostraram que baixas doses de cromo hexavalente foram capazes de gerar efeitos citotóxicos e genotóxicos em jacarés.

Com relação aos contaminantes emergentes, exceto na segunda amostragem, nas demais analisadas o 17β-estradiol (E2) foi o principal contribuinte do potencial de Ecotoxicidade de Água Doce, tendo na sexta amostragem uma

representação de 71% do potencial. Esse alto percentual esteve de acordo com o que a literatura de toxicidade deste composto. Segundo estudo de Frédéric e Yves (2014) o E2 tem um dos menores valores para o PNEC (concentração previsível sem efeito) entre os produtos farmacêuticos, cerca de $1.10^{-5} \mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, uma concentração de $1.10^{-5} \mu\text{g L}^{-1}$ desse composto tem efeitos tóxicos na biota. Neste mesmo estudo foi apontado que o etinilestradiol tem PNEC de aproximadamente $1.10^{-4} \mu\text{g L}^{-1}$ e a cafeína pouco mais de $1.10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$. O primeiro composto (EE2) teve seu ápice de contribuição na quarta amostragem (1,6%), assim como a cafeína (1,6%). A cafeína se destaca não só pelo seu potencial tóxico, mas principalmente pelas altas concentrações encontradas, vide a quarta amostragem, em que foi quantificada com $9,96 \mu\text{g L}^{-1}$ no efluente da ETE Emboguaçu e teve potencial de impacto de 0,7 CTU_e.

Os demais contaminantes emergentes analisados tiveram pouca influência neste potencial, até mesmo os HPAs, que são notoriamente conhecidos pelos seus potenciais tóxicos no meio ambiente (WITHE, 2002; WHO, 2010). Provavelmente, pode estar relacionado com as baixas concentrações desses compostos encontrados no efluente da ETE ou também com a defasagem dos Fatores de Caracterização do método de Avaliação de Impacto do Ciclo de Vida, que neste caso foi o USEtox. Estudos anteriores (ALFONSIN et al., 2014; MORAIS et al., 2013; IGOS et al., 2012; MUÑOZ et al., 2008) já haviam reportado algumas inconsistências dos Fatores de Caracterização implementados pelos métodos de AICV para os contaminantes emergentes.

5.4 CONSIDERAÇÕES

O desenvolvimento do Desempenho Ambiental da ETE Emboguaçu foi um importante passo para o entendimento do comportamento da ETE. Este estudo mostrou que a ETE realiza um processo que tem impacto ambiental na região em que ela está inserida. Um parâmetro que mostrou esse impacto foi o potencial de Eutrofização. Esse potencial variou com o tempo e foi caracterizado pela presença constante do N-amoniaco e do Ortofosfato no efluente. Esse resultado ajuda ao entendimento da ETE e reafirma a importância da remoção dos nutrientes durante o processo de tratamento.

Outros aspecto relevante foi a presença dos contaminantes emergentes, que tiveram influência nos impactos relacionados a Toxicidade Humana e, principalmente, na Ecotoxicidade de Água Doce. Compostos como os hormônios femininos, 17 β -estradiol e etinilestradiol, foram os mais relevantes, se mostrando como prioritários para a remoção pela ETE. Essa percepção é importante para o dimensionamento da ETE, que pode optar por processos e até modos de operação (maiores idade do lodo e etc.) para melhorar a eficiência de remoção desses compostos.

É importante ressaltar que a ETE não causa um impacto constante ao longo do tempo, o potencial de impacto variou de acordo com a eficiência de remoção dos poluentes. Esse aspecto mostra a necessidade de se manter um sistema de tratamento o mais estável possível, que evite flutuações no tratamento para evitar flutuações no impacto ambiental.

Com relação a técnica da ACV a escolha dos parâmetros introduzidos no *dataset* se mostraram muito importante. Ficou claro que quando foi avaliado um *dataset* sem a presença dos contaminantes emergentes os impactos foram inferiores. O cuidado que se deve ter com o *dataset* no desenvolvimento de um estudo de ACV é grande e deve estar atrelado com os objetivos traçados pelo estudo. Neste caso os contaminantes emergentes se mostraram como peças preponderantes na análise de impacto ambiental de uma ETE.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES

As ETEs são consideradas pontos de contaminação ambiental, não só pela emissão de nutrientes pelos seus efluentes, mas também, mais recentemente, pela emissão dos microcontaminantes emergentes. O impacto ambiental que uma ETE pode causar no meio ambiente tem sido foco de estudo de muitos pesquisadores nas últimas décadas. Os estudos tentam englobar o máximo possível de variáveis, as emissões atmosféricas, o destino do lodo gerado e, principalmente, o efluente gerado.

O presente estudo enfocou nas características físicas e químicas do efluente, dando destaque para os contaminantes emergentes. Através de um monitoramento bimestral durante um ano foi possível estudar as rotas de alguns desses contaminantes dentro de uma ETE e implicar sobre os possíveis impactos que a ETE causa no meio em que está inserida. A Figura 33 mostra as principais contribuições do presente estudo, de acordo com as áreas estudadas.

O estudo da ETE Emboguaçu possibilitou a visão do comportamento de uma ETE com problemas operacionais e influenciada pela presença de salinidade no esgoto. Com o monitoramento foi possível entender melhor as variações da eficiência durante um ano e assim insinuar a respeito dos problemas enfrentados pela estação. A salinidade do esgoto bruto, a princípio, não foi um fator preponderante na eficiência reduzida de remoção dos nutrientes e dos contaminantes emergentes, mas indicou ser um aspecto relevante. Estudos anteriores abordaram a toxicidade que a salinidade pode causar nos microrganismos do tratamento, porém também relataram que pode haver adaptação com esse estado. O caso da ETE Emboguaçu pode estar em um meio termo, pois ao passo que tem a eficiência de remoção do N-Amoniacal acima de 70% em cinco das seis amostragens e as remoções de fósforo acima de 50% em duas amostragens, a remoção dos micropoluentes foi instável, mostrando possível influência negativa da salinidade (correlação de Spearman negativa com alguns compostos).

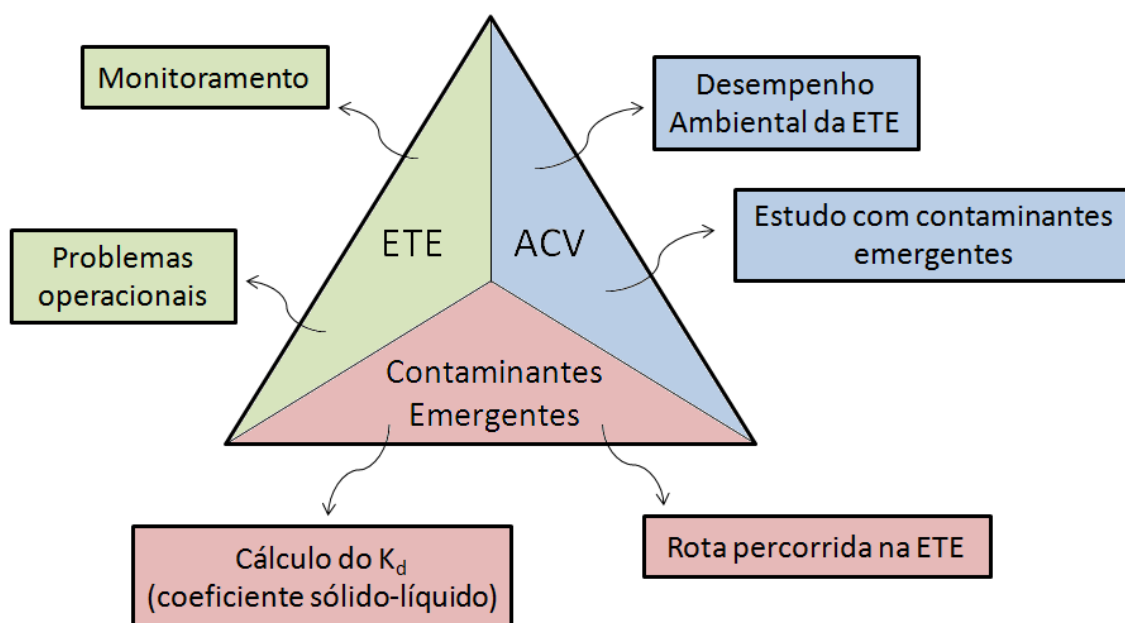


Figura 33 - Principais contribuições da tese, em suas respectivas áreas abordadas.

Outro aspecto importante na caracterização da ETE Emboguaçu foi o modo de operação. Nesta estação foi determinado o descarte do lodo como parâmetro principal e os demais, como a idade do lodo, como consequência deste. Esse método de operação causa grande instabilidade, principalmente na fauna microbiana em que, com a alteração das vazões de entrada, tem seu tempo de residência celular alterado, dificultando a sua estabilização e degradação do esgoto. Porém é importante ter em mente que a situação da ETE Emboguaçu pode ser corriqueira em um país em que o investimento em saneamento é baixo. Isto fortifica a importância de estudar o comportamento da ETE Emboguaçu, mesmo com todos esses interferentes (salinidade e operação) e assim gerar dados que possam ser utilizados por outros trabalhos.

No estudo focado nos contaminantes emergentes o presente trabalho pode calcular os coeficientes sólido-líquido (K_d) dos micropoluentes analisados e, com isso, avaliar as possíveis rotas dos contaminantes durante um processo de tratamento de efluentes, neste caso um tratamento aeróbio. O cálculo do K_d foi possível devido a quantificação dos compostos tanto da fase sólida como na líquida dentro do tanque de aeração e foi primordial para o restante da análise das rotas dos contaminantes na ETE. Com o conhecimento do K_d pode-se inferir a respeito da tendência do poluente estar aderido na fase sólida (lodo e SST) ou dissolvido na

fase líquida (efluente). Essa informação é valiosa para o operador de uma ETE que deseja aumentar a eficiência de remoção dos micropoluentes sem a necessidade de avaliá-los mais profundamente e modificar o tratamento de maneira mais severa. Como foi visto no capítulo 4 desta tese, não foi possível encontrar os valores do K_d em literaturas anteriores de todas as substâncias, mostrando a escassez desse tipo de avaliação.

Com relação as rotas dos micropoluentes na ETE, as classes estudadas se mostraram com características um pouco diferentes. Algumas classes mostraram uma maior tendência em serem biodegradadas, outras persistentes na fase dissolvida do efluente e outras aderidas ao lodo e aos SST. Os fármacos foram os compostos que tiveram maior porcentagem de biodegradação durante o processo de tratamento, exceto pelos β -bloqueadores (metoprolol e propranolol), que foram mais persistentes e tiveram presentes dissolvidos no efluente. Os PHP estiveram presentes dissolvidos no efluente com maior proporção e frequência, mostrando certa recalcitrância durante o tratamento. Os esteróis podem ser divididos entre os HSFs e os colesteróis (fitoesteróis e esteroides fecais). Os primeiros se caracterizaram pela baixa eficiência de remoção e persistência no efluente e os segundos pela adsorção aos sólidos, estando presente no lodo e nos SST em concentrações mais elevadas. Por fim os HPAs foram marcados pela significativa presença junto ao lodo e aos SST, como já era esperado, devido às características de suas moléculas.

O desenvolvimento da técnica de ACV na ETE Emboguaçu proporcionou a discussão de aspectos voltados ao potencial de impacto da ETE no meio ambiente, principalmente referente ao efluente lançado. O estudo de Desempenho Ambiental da ETE Emboguaçu apontou as principais substâncias contribuintes para o potencial de impacto ambiental, especialmente da eutrofização, ecotoxicidade e toxicidade humana. Este tipo de abordagem ajuda a esclarecer os possíveis impactos que uma ETE pode causar e ajuda também a diagnosticar quais substâncias devem ser realmente monitoradas e removidas durante o tratamento. No caso da ETE Emboguaçu o Ortofosfato e o N-Amoniacal se apresentaram como os principais contribuintes da eutrofização, assim como os HSFs foram para a ecotoxicidade. Já para toxicidade humana os metais pesados se destacaram, como, por exemplo, o Zn e o Cr VI. Para o melhor desempenho ambiental da ETE a remoção das substâncias citadas é primordial.

Estudos de ACV em ETEs que consideram a presença dos contaminantes emergentes ainda são escassos, por isso a esta tese tem um papel importante na evolução desse tipo de estudo. A presença dos micropoluentes nos efluentes das ETEs já está estabelecida e se tornou mais um problema para as ETEs, devido a isso as diferentes técnicas de avaliação de impacto ambiental têm que considerar essa possibilidade da maneira mais fiel possível. O estudo da ETE Emboguaçu reafirmou esta importância e mostrou que em uma estação de tratamento muitos são os problemas que tem o potencial de causar diversos impactos no meio ambiente, porém os micropoluentes emergentes são um dos principais.

Por fim, a presente tese pode confirmar a hipótese proposta que afirmava que a presença de contaminantes emergentes nos efluentes das Estações de Tratamento de Efluentes aumenta o impacto ambiental potencial das Estações nas regiões em que estão inseridas. De fato, ficou claro que os contaminantes emergentes são parte preponderante do potencial de impacto ambiental de uma ETE, seja devido a sua baixa eficiência de remoção ou devido a sua alta toxicidade. Isso só confirma que em estudos que avaliam as ETEs é necessário incluir a avaliação dos micropoluentes emergentes.

6.2 APLICAÇÃO NA REALIDADE BRASILEIRA

Pensando no Brasil como um todo, situações como essa da ETE Emboguaçu podem ser frequentes. Muitos municípios não apresentam qualquer tipo de coleta de esgoto e muito menos tratamento do mesmo, provavelmente os demais que possuem enfrentem problemas de manutenção e operação nas ETEs. Como foi citado anteriormente, eram esperados investimentos em saneamento da ordem de 304 bilhões de reais entre os anos de 2014 a 2033, valores que poderiam ajudar na universalização do saneamento e na melhora da qualidade do atendimento. Porém as últimas notícias relatam que para o ano de 2016 serão destinados apenas 70 milhões de reais, um corte de mais de 14 bilhões de reais, se considerarem que era previsto um gasto médio de 15 bilhões de reais por ano. Mais uma vez os investimentos com o saneamento ficam para segundo plano e temos que esperar mais alguns anos para ver a situação e ETEs deficitárias melhorarem.

Com todo esse corte de orçamento e os diversos problemas que a sociedade brasileira enfrenta, nas diversas áreas sociais e econômicas, é

complicado exigir que as ETEs tenham investimentos suficientes para realizarem análises de monitoramento mais custosas, especialmente dos contaminantes emergentes. O custo desse tipo de procedimento é alto, especialmente considerando a quantia de dinheiro que é destinada ao saneamento. Uma forma de contornar esse problema é a realização de análises ecotoxicológicas, em que é estudado o efeito de substâncias em determinados organismos vivos. Esses testes podem ser feitos com os efluentes das ETEs e assim é vista a resposta direta do organismo perante ecotoxicidade do efluente. Análises como esta podem diminuir a necessidade de avaliar diversos contaminantes diferentes e, assim, reduzir o custo desse tipo de avaliação. Claro que também não se pode deixar de avaliar a presença dos micropoluentes, mas, deste modo, a sua frequência de análise pode ser menor, assim viabilizando a sua análise.

De qualquer maneira, para o avanço da sustentabilidade das estações de tratamento é necessário que também haja um avanço no entendimento do seu impacto no meio ambiente. Por isso que estudos de avaliação de impacto ambiental são importantes nesse contexto. Para um engenheiro que necessita construir uma estação, informações a respeito dos materiais menos impactantes, dos processos de tratamento que possuem uma melhor eficiência de tratamento com um impacto ambiental menor são convenientes. Estudos como esses podem reduzir o custo de implementação de ETEs, visando sempre atender as legislações e as necessidades de tratamento.

6.3 RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Trabalhar com o desempenho ambiental de uma ETE, agregando diferentes áreas, abre diversas perspectivas de trabalhos futuros. É possível desenvolver pesquisa semelhante, porém em uma ETE em que o modo de operação seja mais adequado, com uma representatividade maior, ou seja, que a ETE tenha uma capacidade de tratamento maior, represente o consumo de uma população maior que a da ETE Emboguaçu. Assim como monitorar cada etapa do tratamento individualmente (tratamento primário, secundário e até pós-tratamento) para saber o nível de eficiência na remoção dos contaminantes emergentes em cada etapa. O estudo do comportamento dos micropoluentes em ETEs anaeróbias é outra alternativa para os próximos trabalhos, assim como estudar a conjugação de

sistemas aeróbios e anaeróbios na remoção dos poluentes emergentes. Um fator que não foi abordado na presente tese, mas poderia ser avaliado mais profundamente é o tratamento do lodo com relação ao micropoluentes, estudando possíveis alternativas que gerem eficiências de remoção desses compostos.

Na área de ACV em ETEs as alternativas são inúmeras, principalmente quando é considerada a presença dos contaminantes emergentes. O desenvolvimento de Fatores de Caracterização mais precisos para essas substâncias é uma questão primordial para o aprimoramento da técnica de AICV aplicada em ETEs. Os resultados obtidos nesta tese mostram que outras substâncias, como os metais pesados, tem maior relevância nos impactos gerados, seja pela toxicidade que apresentam realmente, ou ainda pela defasagem de estudos sobre o potencial de impacto ambiental dos contaminantes emergentes. Por tudo isso, é necessário que sejam realizados cada vez mais trabalhos de ACV que abordem a presença dos contaminantes emergentes e assim possam ser discutidas a sua importância nesse contexto.

Outro ponto é expandir o estudo de AICV para diferentes substâncias que possam estar presentes nos efluentes das ETEs, como outros poluentes emergentes (retardantes de chama, drogas de abuso, fármacos de uso psiquiátrico, entre outros). Uma questão importante é avaliar a relação da necessidade de ampliar um sistema de tratamento de efluentes para melhorar a eficiência de tratamento frente a um possível aumento do impacto ambiental causado por esse aumento. Em outras palavras, a inclusão de um pós-tratamento em uma ETE pode gerar um impacto ambiental maior do que manter o tratamento com menor eficiência. Este assunto pode gerar mudanças na maneira com que as ETEs hoje são projetadas e pensadas para atuar em um tratamento.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS

ABOU-ELELA, S. I.; KAMEL, M. M.; FAWZY, M. E. Biological treatment of saline wastewater using a salt-tolerant microorganism, **Desalination**, v. 250, pp.1-5, 2010.

AISSE, M. M. **Sistemas Econômicos de Tratamento de Esgotos Sanitários**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, 2000.

AJAO, C.; ANDERSSON, M. A.; TEPLOVA, V. V.; NAGY, S.; GAHMBERG, C. G.; ANDERSSON, L. C.; HAUTANIEMI, M.; KAKASI, B.; ROIVAINEN, M.; SALKINOJA-SALONEN, M. Mitochondrial toxicity of triclosan on mammalian cells. **Toxicology Reports 2**, pp. 624-637, 2015.

ALFONSÍN, C.; HOSPIDO, A.; OMIL, F.; MOREIRA, M. T.; FEIJOO, G. PPCPs in wastewater e Update and calculation of characterization factors for their inclusion in LCA studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 83, pp. 245-255, 2014.

ALTSCHUH, J.; BRÜGGEMANN, R.; SANTL, H.; EICHINGER, G.; PIRINGER, O.G. Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: Experimental determination and comparison of estimation methods. **Chemosphere**, v. 39, n. 11, pp. 1871-1887, 1999.

ÁLVAREZ, E. A.; MOCHON, M. C.; SANCHEZ, J. C. J.; RODRIGUEZ, M. T. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. **Chemosphere**, v. 47, pp. 765-775, 2002.

AMÉRICO, J. H. P.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L. Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 17, n. 3, pp. 61-67, 2012.

ANDERSEN, J. M. An Ignition Method for Determination of Total Phosphorus in Lake Sediments. **Water Research**, v.10, pp. 329-331, 1976.

ANDREOLI, C. V.; FERNANDES, F.; VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Lodo de Esgotos: Tratamento e Disposição Final**. vol. 6. Belo Horizonte: DESA – UFMG, SANEPAR, 2001.

ANGELAKOGLU, K.; GAIDAJIS, G. A review of methods contributing to the assessment of the environmental sustainability of industrial systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 108, pp. 725-747, 2015.

ANVISA. **Resolução - RE nº 475, de 19 de março**. ANVISA 2002.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2005.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.18, n.3, pp. 187-204, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14040**: Gestão Ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. 2009

BAIRD, Colin. **Química ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. xi, 844 p.

BANIHASHEMI, B.; DROSTE, R.L. Sorption–desorption and biosorption of bisphenol A, triclosan, and 17 α -ethinylestradiol to sewage sludge. **Science of the Total Environment**, v. 487, pp. 813-821, 2014.

BARRET, M.; CARRÈRE, H.; LATRILLE, E.; WISNIEWSKI, C.; PATUREAU, D. Micropollutant and sludge characterization for modeling sorption equilibria. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 3, pp. 1100-1106, 2010a.

BARRET, M.; PATUREAU, D.; LATRILLE, E.; CARRÈRE, H. A three-compartment model for micropollutants sorption in sludge: Methodological approach and insights. **Water Research**, v. 44, n. 2, pp. 616-624, 2010b.

BASSIN, J. P.; PRONK, M.; MUYZER, G.; KLEEREBEZEM, R.; DEZOTTI, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Effect of Elevated Salt Concentrations on the Aerobic Granular Sludge Process: Linking Microbial Activity with Microbial Community Structure. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, n. 22, pp. 7942-7953, 2011.

BELHAJ, D.; BACCAR, R.; JAABIRI, I.; BOUZID, J.; KALLEL, M.; AYADI, H.; ZHOU, J. L. Fate of selected estrogenic hormones in an urban sewage treatment plant in Tunisia (North Africa). **Science of the Total Environment**, v. 505, pp. 154-160, 2015.

BENNER, J.; HELBLING, D.E.; KOHLER, H.-P.E.; WITTEBOL, J.; KAISER, E.; PRASSE, C.; TERNES, T.A.; ALBERS, C.N.; AAMAND, J.; HOREMANS, B.; SPRINGAEL, D.; WALRAVENS, E.; BOON, N. Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes? **Water Research**, v. 47, n. 16, pp. 5955-5976, 2013.

BERNADELLI, J. K. B.; LIZ, M. V.; BELLI, T. J.; LOBO-RECIO, M. A.; LAPOLLI, F. R. Removal of estrogens by activated Sludge under different conditions Using batch experiments. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, pp. 421-432, 2014.

BEVANS, H. E.; GOODBRED, S. L.; MIESNER, J. F.; WATKINS, S. A.; GROSS, T. S.; DENSLOW, N. D.; SCHOEB, T. Synthetic Organic Compounds and Carp Endocrinology and Histology in Las Vegas Wash and Las Vegas and Callville Bays of Lake Mead, Nevada, 1992 and 1995. **US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 96-4266**, 1996.

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

BILA, D. M.; DEZZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, pp. 651-666, 2007.

BING, H.; ZHOU, J.; WU, Y.; WANG, X.; SUN, H.; LI, R. Current state, sources, and potential risk of heavy metals in sediments of Three Gorges Reservoir, China. **Environmental Pollution**, v. 214, pp. 485-496, 2016.

BISCEGLIA, K. J.; YU, J. T.; COELHAN, M.; BOUWERA, E. J.; ROBERTS, A. L. Trace determination of pharmaceuticals and other wastewater-derived micropollutants by solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, pp. 558-564, 2010.

BITTENCOURT, S.; SERRAT, B. M.; AISSE, M. M.; GOMES, D. Sewage Sludge Usage in Agriculture: a Case Study of Its Destination in the Curitiba Metropolitan Region, Paraná, Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 225, n. 9, pp 2074-2082, 2014.

BO, L.; FENG, L.; FU, J.; LI, X.; LI, P.; ZHANG, Y. The fate of typical pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Xi'an city in China. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, pp. 2203-2211, 2015.

BORJA, P. C. **Política de saneamento: instituições financeiras internacionais e mega-programas: um olhar através do Programa Bahia Azul**. 415 f. Tese (Doutorado em Urbanismo) - Faculdade de Arquitetura e Urbanismo da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.

BORJA, P. C. Política pública de saneamento básico - uma análise da recente experiência brasileira. **Saúde e Sociedade**, v. 23, n. 2, pp. 432-447, 2014.

BOUSTEAD, I. LCA – How it Came About? **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 1, pp. 147-150, 1996.

BRAGA, O.; SMYTHE, G. A.; SCHAFER, A. I.; FEITZ, A. J. Fate of Steroid Estrogens in Australian Inland and Coastal Wastewater Treatment Plants. **Environmental Science and Technology**, v. 39, pp. 3351-3358, 2005.

BRAMBILLA, G.; MATTIOLI, F.; ROBBIANO, L.; MARTELLI, A. Genotoxicity and carcinogenicity testing of pharmaceuticals: Correlations between induction of DNA lesions and carcinogenic activity. **Mutation Research**, v. 705, pp. 20-39, 2010.

BRANDT, E. M. F.; QUEIROZ, F. B.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. **Journal of Environmental Management**, v. 128, pp. 718-726, 2013.

BRASIL, Ministério da Agricultura Pecuária Abastecimento. Instrução Normativa Nº 17, Brasília: DF, 2004.

BRASIL, Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Decreto nº 5.472 de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Decreto nº 7.217, de 21 de junho de 2010. **Regulamenta a Lei no 11.445, de 5 de janeiro de 2007, que estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico, e dá outras providências**. Diário Oficial, Brasília, Brasília, 21 jun. 2010.

BRASIL. Lei nº 11.445 de 05 de janeiro de 2007. **Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico**. Brasília: Diário Oficial da União, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de Saneamento**, Fundação Nacional de Saúde. 4. Ed, Brasília: Funasa, 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Sistema de Informação da Atenção Básica**. Disponível em: <<http://www2.datasus.gov.br/SIAB/index.php>> Acesso em: 1 mar. 2016.

BRASIL. Ministério das Cidades. **Pacto pelo saneamento básico: Plano Nacional em Saneamento Básico**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/AECBF8E2/Plansab_Versao_Conelhos_Nacionais_020520131.pdf>. Acesso em: 1 mar. 2016.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2013**. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA. **Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº375, de 29 de agosto de 2006**. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf>

BULLOCH, D. N.; LAVADO, R.; FORSGREN, K. L.; BENI, S.; SCHLENK, D.; LARIVE, C. K. Analytical and Biological Characterization of Halogenated Gemfibrozil Produced through Chlorination of Wastewater. **Environmental Science and Technology**, v. 46, pp. 5583-5589, 2012.

BUZIER, R.; TAUSSEAU-VUILLEMIN, M.; MERIADEC, C. M.; ROUSSELOT, O.; MOUCHEL, J. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant - Impact of the successive treatments stages. **Chemosphere**, v. 65, pp. 2419-2426, 2006.

CAI, Q.; MO, C.; WU, Q.; ZENG, Q.; KATSOYIANNIS, A. Concentration and speciation of heavy metals in six different sewage sludge-composts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, pp. 1063-1072, 2007.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; SOUSA, D. N. R.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental, Science and Pollution Research**, v. 22, pp. 7936-7947, 2015.

CAMPOS, J. R. **Alternativas para Tratamento de Esgotos - Pré-Tratamento de Águas para Abastecimento**, publicação n. 09, Consórcio Intermunicipal das Bacias dos Rios Piracicaba e Capivari. Americana, SP. 1994

CAMPOS, J. R. **Conceitos gerais sobre técnicas de tratamento de água de abastecimento, esgoto sanitário e desinfecção**. São Carlos: EESC (apostila), 1997.

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, pp. 287-295, 2008.

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 e Technology**, v. 41, pp. 884-890, 2007.

CARLETTI, G.; FATONE, F.; BOLZONELLA, D.; CECCHI, F. Occurrence and fate of heavy metals in large wastewater treatment plants treating municipal and industrial wastewaters. **Water, Science and Technology**, v 57, n. 9, pp. 1329-1336, 2008.

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, pp. 609-613, 1992.

CARMOUZE, J. P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos- Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análise químicas**. São Paulo: FAPESP, 1994.

CARSON, R.; DARLING, L.; DARLING, L. **Silent spring**. Boston, Houghton Mifflin, Cambridge, MA, Riverside Press, 1962.

CAS. Chemistry Abstract Service. Disponível em: <www.cas.org> Acesso: 02 fev. 2016

CASTRO, C. M. B. **Ocorrência de Desreguladores Endócrinos em Cultura de Milho Irrigada com Efluentes Urbanos Tratados**. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia) Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.

CASTRO, L. C. **A gestão dos recursos hídricos na bacia hidrográfica do Alto Iguaçu – PR**. 96 f. Dissertação (Mestrado em Geografia). Setor de Ciências da Terra Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

CASTRO-CATALÀ, N.; KUZMANOVIC, M.; ROIG, N.; SIERRA, J.; GINEBREDÀ, A.; BARCELÓ, D.; PÉREZ, S.; PETROVIC, M.; PICÓ, Y.; SCHUHMACHER, M.; MUÑOZ, I. Ecotoxicity of sediments in rivers: Invertebrate community, toxicity bioassays and the toxic unit approach as complementary assessment tools. **Science of the Total Environment**, v. 540, pp. 297-306, 2016.

CETESB. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras**. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA. 2011.

CHARI, B. P.; HALDEN, R. U. Predicting the concentration range of unmonitored chemicals in wastewater-dominated streams and in run-off from biosolids-amended soils. **Science of the Total Environment**, v. 440, pp. 314-320, 2012.

CHEHEBE, J. R. B. **Análise do ciclo de vida de produtos**: ferramenta gerencial da ISO 14000. Rio de Janeiro: Qualitymark, 1997.

CHEN, G.; POWERS, R. P.; CARVALHO, L. M. T.; MORA, B. Spatiotemporal patterns of tropical deforestation and forest degradation in response to the operation of the Tucuruí hydroelectric dam in the Amazon basin. **Applied Geography**, v. 63, pp. 1-8, 2015.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do Tratamento biológico de águas residuárias - Reatores Anaeróbios**. vol. 5, 2 ed. Belo Horizonte: DESA – Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

CHOUERI, R. B.; CESAR, A.; TORRES, R. J.; ABESSA, D. M. S.; MORAIS, R. D.; PEREIRA, C. D. S.; NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. A.; RIBA, I.; DELVALLS, T. A. Integrated sediment quality assessment in Paranaguá Estuarine System, Southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, pp. 1824-1831, 2009.

CHRISTOFARO, C.; LEAO, M. M. D. Tratamento de dados censurados em estudos ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 1, pp. 104-110, 2014.

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, pp. 61-78, 2008.

COROMINAS, L.; FOLEY, J.; GUEST, J. S.; HOSPIDO, A.; LARSEN, H. F.; MORERA, S.; SHAW, A. Life cycle assessment applied to wastewater treatment: State of the art. **Water Research**, v. 47, pp. 5480-5492, 2013a.

COROMINAS, L.; LARSEN, H. F.; FLORES-ALSINA, X.; VANROLLEGHEM, P. A. Including Life Cycle Assessment for decision-making in controlling wastewater nutrient removal systems. **Journal of Environmental Management**, v. 128, pp. 759-767, 2013b.

CORTÉS-LORENZO, C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, M.; LÓPEZ-LOPEZ, C.; SÁNCHEZ-PEINADO, M.; RODELAS, B.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. Effect of salinity on enzymatic activities in a submerged fixed bed biofilm reactor for municipal sewage treatment. **Bioresource Technology**, v. 121, pp. 312-319, 2012.

CUCEK, L.; KLEMES, J. J.; KRAVANJA, Z. A Review of Footprint analysis tools for monitoring impacts on sustainability. **Journal of Cleaner Production**, v. 34, pp. 9-20, 2012.

D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; MANCINI, R.; MASTROPASQUA, R.; NAZZARI, M.; SAMPERI, R. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **Science of the Total Environment**, v. 302, pp. 199-209, 2003.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, pp. 907-938, 1999.

DIONISE, D.; BORNORONI, L.; MAINELLI, S.; MAJONE, M.; PAGNANELLI, F.; PAPINI, M. P. Theoretical and Experimental Analysis of the Role of Sludge Age on the Removal of Adsorbed Micropollutants in Activated Sludge Processes. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 47, pp. 6775-6782, 2008.

DOKA, G. Life Cycle Inventories of Waste Treatment Service. **ecoinvent report No. 13**. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, 2009.

DOKA, G. treatment of wastewater, average, capacity 1E9l/year, CH, allocation, recycled content, database version 3, 2016.

DRILLIA, P.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. **Chemosphere**, v. 60, pp. 1034-1044, 2005.

DUAN, B.; LIU, F.; ZHANG, W.; ZHENG, H.; ZHANG, Q.; LI, X.; BU, Y. Evaluation and Source Apportionment of Heavy Metals (HMs) in Sewage Sludge of Municipal Wastewater Treatment Plants (WWTPs) in Shanxi, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, pp. 15807-15818, 2015.

DUBUS, I. G.; BARRIUSO, E.; CALVET, R. Sorption of weak organic acids in soils - clofencet, 2,4-D and salicylic acid. **Chemosphere**, v. 45, pp. 767-774, 2001.

DYKSTRA, C. M.; GILES, H. D.; BANERJEE, S.; PAVLOSTATHIS, S. G. Biotransformation of phytosterols under aerobic conditions. **Water Research**, v. 58, pp. 71-81, 2014.

EC-JRC. Joint Research Centre of the European Commission. General Guide for Life Cycle Assessment – Detailed guidance. **ILCD Handbook – International Reference Life Cycle Data System**, European Union, 2010.

EC-JRC. Joint Research Centre of the European Commission. Recommendations for Life Cycle Impact Assessment in the European context - based on existing environmental impact assessment models and factors **ILCD Handbook – International Reference Life Cycle Data System**, European Union, 2011.

EEA. European Environment Agency. **Life Cycle Assessment – A guide to approaches, experiences and information sources**. Environmental Issues Series n°6, 1997.

EISLER, R. Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Biological Report 10 Contaminant Hazard Reviews. Report No. 26, **U.S. Fish and Wildlife Service**, Laurel, MD., 1993.

EPA, Environmental Protection Agency. **Life Cycle Assessment: Principles and Practice**. Scientific Applications International Corporation (SAIC), 2006.

EPA. Environmental Protection Agency. **EPI Suite™ - Estimation Program Interface v4.11**. United State Environmental Protection Agency, 2012.

EPA. Environmental Protection Agency. Method 3050B. **Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils**. EPA, revision 2, 1996.

ESLAMI, A.; AMINI, M. M.; YAZDANBAKHSH, A. R. D.; RASTKARI, N.; MOHSENI-BANDPEI, A.; NASSERI, S.; PIROTI, E.; ASADI, A. Occurrence of non-steroidal anti-inflammatory drugs in Tehran source water, municipal and hospital wastewaters, and their ecotoxicological risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, pp. 734-749, 2015.

EU, European Union. 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, 2001.

EU, European Union. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. 2013.

EU, European Union. Directive 88/146/EEC prohibiting the use in livestock farming of certain substances having a hormonal action, 1988.

FANG, L. L.; VALVERDE-PEREZ, B.; DAMGAARD, A.; PLOSZ, B. G. Life cycle assessment as development and decision support tool for wastewater resource recovery technology. **Water Research**, v. 88, pp. 538-549, 2016.

FATONE, F.; DI FABIO, S.; BOLZONELLA, D.; CECCHI, F. Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). **Water Research**, v. 45, n. 1, pp. 93-104, 2011.

FERNANDES, C. **Esgoto Sanitário**. João Pessoa: Editora UFPb, 1997.

FERNANDES, P.; CRUZ, A.; ANGELOVA, B.; PINHEIRO, H. M.; CABRAL, J. M. S. Microbial conversion of steroid compounds: recent developments. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 32, pp. 688-705, 2003.

FERNANDEZ, M. P.; IKONOMOU, M. G.; BUCHANAN, I. An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters. **Science of the Total Environment**, v. 373, pp. 250-269, 2007.

FERREIRA, A. C.; LARA, A. I.; ANDREOLI, C. V.; PEGORINI, E. S.; IHLENFELD, R. G. K.; FERNANDES, F. **Uso e Manejo do Lodo de Esgoto na Agricultura**. , Curitiba: Sanepar/Prosab, 1999.

FISCHER, K.; MAJEWSKY, M. Cometabolic degradation of organic wastewater micropollutants by activated sludge and sludge-inherent microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 98, n. 15, pp. 6583-6597, 2014.

FOLEY, J.; HAAS, D.; HARTLEY, K.; LANT, P. Comprehensive life cycle inventories of alternative wastewater treatment systems. **Water Research**, v. 44, pp. 1654-1666, 2010.

FRÉMION, F.; COURTIN-NOMADE, A.; BORDAS, F.; LENAIN, J.; JUGÉ, P.; KESTENS, T.; MOURIER, B. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. **Science of the Total Environment**, v. 562, pp. 201-215, 2016.

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

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCÃO, F.; MONNICH, C.; BESSA, M. Inputs of Domestic and Industrial Sewage in Upper Iguassu, Brazil Identified by Emerging Compounds. **Water, Air e Soil Pollution**, v. 215, pp. 251-259, 2011a.

FURTULA, V.; LIU, J.; CHAMBERS, P.; OSACHOFF, H.; KENNEDY, C.; HARKNESS, J. Sewage Treatment Plants Efficiencies in Removal of Sterols and Sterol Ratios as Indicators of Fecal Contamination Sources. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 223, pp. 1017-1031, 2012.

GABET-GIRAUD, V.; MIÈGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RUEL, S. M.; COQUERY, M. Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 19, pp. 4257-4269, 2010.

GAGNÉ, F.; BLAISE, C.; LACHANCE, B.; SUNAHARA, G. I.; SABIK, H. Evidence of coprostanol estrogenicity to the freshwater mussel *Elliptio complanata*. **Environmental Pollution**, v. 115, pp. 97-106, 2001.

GALLEGO, A.; HOSPIDO, A.; MOREIRA, M. T.; FEIJOO, G. Environmental performance of wastewater treatment plants for small populations. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, pp. 931-940, 2008.

GAO, P.; DING, Y.; LI, H.; XAGORARAKI, I. Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes. **Chemosphere**, v. 88, pp. 17-24, 2012.

GAO, Q. Y. X.; HUANG, L.; GAN, X.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.; PENG, X.; GUO, J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model. **Chemosphere**, v. 99, pp. 160-170, 2014.

GARDNER, M.; JONES, V.; COMBER, S.; SCRIMSHAW, M.D.; COELLO-GARCIA, T.; CARTMELL, E.; LESTER, J.; ELLOR, B. Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 456-457, pp. 359-369, 2013.

GARMSHAUSEN, J.; KLOAS, W.; HOFFMANN, F. 17α -Ethinylestradiol can disrupt hemoglobin catabolism in amphibians. **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**, v. 171, pp. 34-40, 2015.

GERALDES, V.; CARVALHO, M.; GONCALVES-ROSA, N.; TAVARES, C.; LARANJO, S.; ROCHA, I. Lead toxicity promotes autonomic dysfunction with increased chemoreceptor sensitivity. **NeuroToxicology**, v. 54, pp. 170-177, 2016.

GHISELLI, G. **Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoas (PFHP)**. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006.

GONZÁLEZ-MARIÑO, I.; QUINTANA, J.B.; RODRÍGUEZ, I.; CELA, R. Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). **Water Research**, v. 45, n. 20, pp. 6770-6780, 2011.

GOTTSCHALL, N.; TOPP, M.; EDWARDS, M.; PAYNE, M.; KLEYWEGT, S.; RUSSEL, P.; LAPEN, D. R. Hormones, sterols, and fecal indicator bacteria in groundwater, soil, and subsurface drainage following a high single application of municipal biosolids to a field. **Chemosphere**, v. 91, pp. 275-286, 2013.

GUERRA, P.; KIM, M.; SHAH, A.; ALAEE, M.; SMYTH, S.A. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti - inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, pp. 235-243, 2014.

GUILLETTE, L. J.; 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, pp. 32-42, 1996.

GUINEÉ, J. B.; HEIJUNGS, R.; HUPPES, G.; ZAMAGNI, A.; MASONI, P.; BUONAMICI, R.; EKVALL, T.; RYDBERG, T. Life Cycle Assessment: Past, Present, and Future. **Environmental, Science and Technology**, v. 45, pp. 90-96, 2011.

GURR, C. J.; REINHARD, M. Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers. **Environmental Science e Technology**, v. 40, n. 9, pp. 2872-2876, 2006.

HALL, E. J.; ZMYSLOWSKA, A. Development of Sludge Treatment and Disposal strategies for large conurbations: Case study – Warsaw. **Water, Science and Technology**. London, v. 36, n. 11, pp. 291-298, 1997.

HANEY JR., J. T.; MCCANT, D. D.; SELKEN JR., R. L.; VALDEZ-FLORES, C.; GRANT, R. L. Development of a unit risk factor for nickel and inorganic nickel compounds based on an updated carcinogenic toxicity assessment. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 62, pp. 191-201, 2012.

HAUSCHILD, M.; JESWIET, J.; ALTING, L. From Life Cycle Assessment to Sustainable Production: Status and Perspectives. **CIRP Annals – Manufacturing Technology**, v. 54, n. 2, pp. 1-21, 2005.

HENDERSON, R. K.; BAKER, A.; MURPHY, K. R.; HAMBLY, A.; STUETZ, R. M.; KHAN, S. J. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review. **Water Research**, v. 43, pp. 863–881, 2009.

HÖRSING, M.; LEDIN, A.; GRABIC, R.; FICK, J.; TYSKLIND, M.; JANSEN, J. L. C.; ANDERSEN, H. R. Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. **Water Research**, v. 45, n. 15, pp. 4470-4482, 2011.

HOSPIDO, A.; CARBALLA, M.; MOREIRA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; FEIJOO, G. Environmental assessment of anaerobically digested sludge reuse in agriculture: Potential impacts of emerging micropollutants. **Water Research**, v. 44, pp. 3225-3233, 2010.

HOSPIDO, A.; MOREIRA, M. T.; FEIJOO, G. A Comparison of Municipal Wastewater Treatment Plants for Big Centres of Population in Galicia (Spain). **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 13, pp. 57-64, 2008.

HUANG, G.; LIU, Y.; CHEN, X.; LIANG, Y.; LIU, S.; YANG, Y.; HU, L.; SHI, W.; TIAN, F.; ZHAO, J.; CHEN, J.; YING, G. Feminization and masculinization of western mosquitofish (*Gambusia affinis*) observed in rivers impacted by municipal wastewaters. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. **Environmental Science e Technology**, v. 42, n. 18, pp. 6809-6816, 2008.

IBGE. **Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios: síntese de indicadores 2013**. PNAD, Coordenação de Trabalho e Rendimento - 2. ed. - Rio de Janeiro: IBGE, 2015.

IBGE. **Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios: síntese de indicadores 2014**. PNAD, Coordenação de Trabalho e Rendimento - Rio de Janeiro: IBGE, 2015.

IGOS, E.; BENETTO, E.; VENDITTI, S.; KOHLER, C.; CORNELISSEN, A.; MOELLER, R.; BIWER, A. Is it better to remove pharmaceuticals in decentralized or conventional wastewater treatment plants? A life cycle assessment comparison. **Science of the Total Environment**, v. 438, pp. 533-540, 2012.

IGOS, E.; MOELLER, R.; BENETTO, E.; BIWER, A.; GUITON, M.; DIEUMEGARD, P. Development of USEtox characterisation factors for dishwasher detergents using data made available under REACH. **Chemosphere**, v. 100, pp. 160-166, 2014.

IKEHATA K.; NAGHASHKAR N.J.; EL-DIN M. G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28, pp. 353-414, 2006.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**; DOQ-CGCRE-008, março de 2003.

IOANNOU-TTOFA, L.; FOTEINIS, S.; CHATZISYMEON, E.; FATTA-KASSINOS, D. The environmental footprint of a membrane bioreactor treatment process through Life Cycle Analysis. **Science of the Total Environment**, v. 568, pp. 306-318, 2016.

ISHII, S. K.; BOYER, T. H. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: a critical review. **Environmental, Science and Technology**, v. 46, pp. 2006–2017, 2012.

IYER, S.; SENGUPTA, C.; VELUMANI, A. Lead toxicity: An overview of prevalence in Indians. **Clinica Chimica Acta**, v. 451, pp. 161-164, 2015.

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, pp. 1165-1176, 2011.

JOHIR, M. A. H.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; BENAÏM, R.; GRASMICK, A. Effect of salt concentration on membrane bioreactor (MBR) performances: Detailed organic characterization. **Desalination**, v. 322, pp. 13-30, 2013.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4 ed Rio de Janeiro: ABES. 2005.

JOSS, A.; ANDERSEN, H.; TERNES, T.; RICHLER, P.; SIEGRIST, H. Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization. **Environmental Science and Technology**, v. 38, pp. 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, n. 14, pp. 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, n. 8, pp. 1686-1696, 2006.

KARVELAS, M.; KATSOYIANNIS, A.; SAMARA, C. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. **Chemosphere**, v. 53, pp. 1201-1210, 2003.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, v. 42, n. 13, pp. 3498-3518, 2008.

KATSOYIANNIS, A.; SAMARA, C. Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal. **Water Research**, v. 38, n. 11, pp. 2685-2698, 2004.

KESICI, G. G. Arsenic ototoxicity. **Journal of Otology**, v. 11, pp. 13-17, 2016.

KIRCHHOF, M.G.; DE GANNES, G.C. The health controversies of parabens. **Skin therapy letter**, v. 18, n. 2, pp. 5-7, 2013.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 466-467, pp. 421-438, 2014.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; DOS SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água da bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, pp. 657-667, 2015.

KRKOSEK, W. H.; PELDSZUS, S.; HUCK, P. M.; GAGNON, G. A. Formation Kinetics of Gemfibrozil Chlorination Reaction Products: Analysis and Application. **Water Environment Research**, v. 86, n. 7, pp. 6654-6662, 2014.

KUMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 35, pp. 57, 2010

KUMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **The Journal of Environmental Management**, v. 90, pp. 2354-2366, 2009.

LARA-MARTÍN, P.A.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; BROWNAWELL, B.J. Occurrence, distribution and partitioning of nonionic surfactants and pharmaceuticals in the urbanized Long Island Sound Estuary (NY). **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 2, pp. 710-719, 2014.

LARSEN, H.F., HANSEN, P.A., BOYER-SOUCHET, F. Decision Guideline Based on LCA and Cost/efficiency Assessment. **Deliverable 4.3**. EC Project “NEPTUNE”, 2010.

LARSEN, H.F., O, S.I., HAUSCHILD, M., LAURANT, A. Methodology for Including Specific Biological Effects and Pathogen Aspects into LCA. **Deliverable 4.2**. EC Project “NEPTUNE”, 2009.

LEET, J. K.; SASSMAN, S.; AMBERG, J. J.; OLMSTEAD, A. W.; LEE, L. S.; ANKLEY, G. T.; SEPÚLVEDA, M. S. Environmental hormones and their impacts on sex differentiation in fathead minnows. **Aquatic Toxicology**, v.158, pp. 98-107, 2015.

LEI, M.; ZHANG, L.; LEI, J.; ZONG, L.; LI, J.; WU, Z.; WANG, Z. Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects. **BioMed Research International**, v. 2015, pp. 1-12, 2015.

LI, W.; SHIB, Y.; GAOA, L.; LIUA, J.; CAIB, Y. Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, pp. 29-38, 2015.

LI, Y.; LUO, X.; HUANG, X.; WANG, D.; ZHANG, W. Life Cycle Assessment of a municipal wastewater treatment plant: a case study in Suzhou, China. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, pp. 221-227, 2013.

LIAO, C.; LEE, S.; MOON, H.B.; YAMASHITA, N.; KANNAN, K. Parabens in sediment and sewage sludge from the United States, Japan, and Korea: Spatial distribution and temporal trends. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 19, pp. 10895-10902, 2013.

LIMPHITAKPHONG, N.; PHARINO, C.; KANCHANAPIYA, P. Environmental impact assessment of centralized municipal wastewater management in Thailand. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, Press Online, 14 may, 2016.

LIN, W. C.; CHEN, H. C.; DING, W. H. Determination of pharmaceutical residues in waters by solid-phase extraction and large-volume on-line derivatization with gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1065, n. 2, pp. 279-285, Feb 2005.

LIU, J. J.; WANG, X. C.; FAN, B. Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 9, pp. 5305-5311, 2011.

LJUNGGREN, S. A.; HELMFRID, I.; SALIHOVIC, S.; VAN BAVEL, B.; WINGREN, G.; LINDAHL, M.; KARLSSON, H. Persistent organic pollutants distribution in lipoprotein fractions in relation to cardiovascular disease and cancer. **Environmental International**, v. 65, pp. 93-99, 2014.

LOOS, R.; CARVALHO, R.; ANTONIO, D.C.; COMERO, S.; LOCORO, G.; TAVAZZI, S.; PARACCHINI, B.; GHIANI, M.; LETTIERI, T.; BLAHA, L.; JAROSOVA, N.; VOORSPOELS, S.; SERVAES, K.; HAGLUND, P.; FICK, J.; LINDBERG, R. H.; SCHWESIG, D.; GAWLIK, B. M. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, pp. 6475-6487, 2013.

LORENZO-TOJA, Y.; ALFONSÍN, C.; AMORES, M. J.; ALDEA, X.; MARIN, D.; MOREIRA, M. T.; FEIJOO, G. Beyond the conventional life cycle inventory in wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 553, pp. 71-82, 2016.

LOZANO, N.; RICE, C. P.; RAMIREZ, M.; TORRENTS, A. Fate of Triclocarban, Triclosan and Methyltriclosan during wastewater and biosolids treatment processes. **Water Research**, v. 47, n. 13, pp. 4519-4527, 2013.

LUBLINER, B.; REDDING, M.; RAGSDALE, D. **Pharmaceuticals and Personal Care Products in Municipal Wastewater and Their Removal by Nutrient Treatment Technologies**. Washington State Department of Ecology, Olympia, WA, 2010.

LUO, W.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; GUO, W.; NGO, H. H.; YAMAMOTO, K.; NGHIEM, L. D. Effects of salinity build-up on biomass characteristics and trace organic chemical removal - Implications on the development of high retention membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, v. 177, pp. 275-281, 2015.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, pp. 619-641, 2014.

MA, F.; ZHANG, Z.; JIANG, J.; HU, J. Chromium (VI) potentiates the DNA adducts (O₆-methylguanine) formation of N-nitrosodimethylamine in rat: Implication on carcinogenic risk. **Chemosphere**, v. 139, pp. 256-259, 2015.

MABEY, W.; MILL, T. Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental conditions. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 7, n. 2, pp. 383-415, 1978.

MACHADO, K. S.; CARDOSO, F. D.; AZEVEDO, J. C. R.; BRAGA, C. B. Occurrence of female sexual hormones in the Iguazu river basin, Curitiba, Parana State, Brazil. **Acta Scientiarum**, v. 36, n. 3, pp. 421-427, 2014.

MAILLER, R.; GASPERI, J.; ROCHER, V.; GILBERT-PAWLIK; S., GEARA-MATTA; D., MOILLERON, R.; CHEBBO, G. Biofiltration vs conventional activated sludge plants: what about priority and emerging pollutants removal? **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 8, pp. 5379-5390, 2013.

MANOLI, E.; SAMARA, C. The removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculations and model predictions. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 3, pp. 477-485, 2008.

MARGOT, J.; ROSSI, L.; BARRY, D. A.; HOLLIGER, C. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. **Wires Water**, v. 2, pp. 457-487, 2015.

MARTÍN, J.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. **Science of the Total Environment**, v. 503-504, pp. 97-104, 2015.

MARTIN, J.; SANTOS, J.L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Multi-residue method for the analysis of pharmaceutical compounds in sewage sludge, compost and sediments by sonication-assisted extraction and LC determination. **Journal of Separation Science**, v. 33, pp. 1760-1766, 2010.

MCCLELLAN, K.; HALDEN, R.U. Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. **Water Research**, v. 44, n. 2, pp. 658-668, 2010.

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

MENDONÇA, S. R.; CEBALOS, B. S. de O. **Lagoa de Estabilização e Aeradas Mecanicamente: Novos Conceitos**. João Pessoa, S. Rolim Mendonça. 1990.

MENESES, M.; CONCEPCIÓN, H.; VILANOVA, R. Joint Environmental and Economical Analysis of Wastewater Treatment Plants Control Strategies: A Benchmark Scenario Analysis. **Sustainability**, v. 360, n. 8, pp. 1-20, 2016.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 4 ed. New Delhi: McGraw-Hill, 2003.

MIKI, M. K. **Utilização de Polímeros para Condicionamento de lodo de ETE para Desidratação em Filtro Prensa de Placas**. 425 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

MILL, T. Predicting Photoreaction Rates in Surface Waters. **Chemosphere**, v. 38, n. 6, pp. 1379-1390, 1999.

MISKELLY, A. **Effects of Pulp Mill Wastewater Treatment on Phitosterol Biotransformation and Genomic Response in Rainbow Trout**. 189 f. Dissertação. (Mestrado em Ciências Aplicadas) The University of British Columbia, Vancouver, Canadá, 2009.

MITCHELL, S. M.; ULLMAN, J. L.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. pH and temperature effects on the hydrolysis of three β -lactam antibiotics: Ampicillin, cefalotin and cefoxitin. **Science of the Total Environment**, v. 466-467, pp. 547-555, 2014.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de hidrocarbonetos no litoral do Paraná, através de análises de HPAs e *n*-alcanos no sedimento e de alguns parâmetros abióticos na água**. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MONTAÑO, M.; RANIERI, V. E. L. **Análise de Viabilidade Ambiental** In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012. v. 1. 789p.

MORAIS, S. A.; DELERUE-MATOS, C.; GABARRELL, X. Accounting for the dissociating properties of organic chemicals in LCIA: An uncertainty analysis applied to micropollutants in the assessment of freshwater ecotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248-249, pp. 461-468, 2013.

MOURA, L. A. A. **Qualidade e Gestão Ambiental**. 4 ed. São Paulo: Juarez de Oliveira, 2004, 389 p.

MUÑOZ, I.; GÓMEZ, M. J.; MOLINA-DÍAZ, A.; HUIJBREGTS, M. A. J Ranking potential impacts of priority and emerging pollutants in urban wastewater through life cycle impact assessment. **Chemosphere**, v. 74, pp. 37-44, 2008.

MUÑOZ, I.; RODRÍGUEZ, A.; ROSAL, R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Life Cycle Assessment of urban wastewater reuse with ozonation as tertiary treatment A focus on toxicity-related impacts. **Science of the Total Environment**, v. 407, pp. 1245-1256, 2009.

MURTHA, N. A.; CASTRO, J. E.; HELLER, L. Uma perspectiva histórica das primeiras políticas públicas de saneamento e de recursos hídricos no Brasil. **Ambiente e Sociedade**, v. 18, n. 3, pp. 193-210, 2015.

NAÇÕES UNIDAS. **Office of the High Commissioner for Human Rights (OHCHR), Fact Sheet No. 35, The Right to Water**, Agosto de 2010, Disponível em: <<http://www.refworld.org/docid/4ca45fed2.html>> Acesso em: 1 mar. 2016.

NARUMIYA, M.; NAKADA, N.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, pp. 305-312, 2014.

NESS, B.; URBEL-PIIRSALU, E.; ANDERBERG, S.; OLSSON, L. Categorising tools for sustainability assessment. **Ecological Economics**, v. 60, pp. 498-508, 2007.

NGUYEN, D. K.; BRUCHET, A.; ARPINO, P. Determination of sterols in sewage-sludge by combined in-situ trimethylsilylation-supercritical fluid extraction and GC-MS. **Environmental Science and Technology**, v. 29, pp. 1686-1690, 1995.

NIERO, M.; PIZZOL, M.; BRUUN, H. G.; THOMSEN, M. Comparative life cycle assessment of wastewater treatment in Denmark including sensitivity and uncertainty analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 68, pp. 25-35, 2014.

NOGUEIRA, T. A. R.; DEMELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MARQUES, M. O.; HE, Z. Barium uptake by maize plants as affected by sewage sludge in a long term field study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, pp. 1148-1158, 2010.

OAKS, J. L.; GILBERT, M.; VIRANI, M. Z.; WATSON, R. T.; METEYER, C. U.; RIDEOUT, B. A.; SHIVAPRASAD, H. Z.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M. J. I.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A. A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. **Nature**, v. 427, n. 6975, pp. 630-633, 2004.

OLIVEIRA, A. S.; BOCIO, A.; TREVILATO, T. M. B.; TAKAYANAGUI, A. M. M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUNOZ, S. I. Heavy metals in untreated-treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant. **Environment Science Pollution Research**, v. 14, n. 7, pp. 483-489, 2007.

OLIVEIRA, J. L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle. **Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica**, v. 34, n. 6, pp. 608-617, 2006.

OMS. Organização Mundial da Saúde. **Programa Internacional de Segurança Química Substâncias químicas perigosas à saúde e ao ambiente**. Organização Mundial da Saúde, Programa Internacional de Segurança Química- São Paulo: Cultura Acadêmica, 2008.

ORTIZ, M.; RALUY, R. G.; SERRA, L.; UCHE, J. Life cycle assessment of water treatment technologies: wastewater and water-reuse in a small town. **Desalination**, v. 204, pp. 121-131, 2007.

OSAWA, R. A.; IDE, A. H.; SAMPAIO, N. M. F. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de Fármacos Anti-hipertensivos em Águas Superficiais na Região Metropolitana de Curitiba. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 4, pp. 1039-1050, 2015.

PAPAGEORGIU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. **Science of the Total Environment**, v. 543, pp. 547-569, 2016.

PARACCHINI, M. L.; PACINI, C.; JONES, M. L. M.; PÉREZ-SOBA, M. An aggregation framework to link indicators associated with multifunctional land use to the stakeholder evaluation of policy options. **Ecological Indicators**, v. 11, pp. 71-80, 2011.

PASQUINI, L.; MUNOZ, J.; PONS, M.; YVON, J.; DAUCHY, X.; FRANCE, X.; LE, N. D.; FRANCE-LANORD, C.; GÖRNER, T. Occurrence of eight household micropollutants in urban wastewater and their fate in a wastewater treatment plant. Statistical evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 481, pp. 459-468, 2014.

PATERAKIS, N.; CHIU, T.Y.; KOH, Y.K.K.; LESTER, J.N.; MCADAM, E.J.; SCRIMSHAW, M.D.; SOARES, A.; CARTMELL, E. The effectiveness of anaerobic digestion in removing estrogens and nonylphenol ethoxylates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199-200, pp. 88-95, 2012.

PAULOZZI, L. J.; ERICKSON, J. D.; JACKSON, R. J. Hypospadias trends in two US surveillance systems. **Pediatrics**, v. 100, pp. 831-834, 1997.

PEREIRA, A. M. P. T.; SILVA, L. J. G.; MEISEL, L. M.; LINO, C. M.; PENA, A. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, pp. 108-119, 2015.

PESSOA G. P.; DE SOUZA N. C.; VIDAL C. B.; ALVES J. A. C.; FIRMINO P. I. M.; NASCIMENTO R.F.; DOS SANTOS A.B. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 490, pp. 288-295, 2014.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, n. 18, pp. 4552-4562, 2002.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, n. 2, pp. 133-149, 1997.

PLÓSZ, B. G.; LANGFORD, K. H.; THOMAS, K. V. An activated sludge modeling framework for xenobiotic trace chemicals (ASM-X): Assessment of diclofenac and carbamazepine. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 11, pp. 2757-2769, 2012.

PNUMA. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Disponível em: <<http://web.unep.org/regions/brazil/>>. Acesso em: 1 mar. 2016.

POMIÈS, M.; CHOUBERT, J. M.; WISNIEWSKI, C.; COQUERY, M. Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 443, pp. 733-748, 2013.

PRIETO, A.; SCHRADER, S.; MOEDER, M. Determination of organic priority pollutants and emerging compounds in wastewater and snow samples using multiresidue protocols on the basis of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection gas chromatography–mass spectrometry analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, pp. 6002-6011, 2010.

PRONK, M.; BASSIN, J. P.; DE KREUK, M. K.; KLEEREBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.. Evaluating the main and side effects of high salinity on aerobic granular sludge. **Environmental Biotechnology**, v. 98, pp. 1339-1348, 2014.

PUBCHEM DATABASE. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>. Acesso em: 3 mar. 2016.

QUEIROZ, F. B. ; BRANDT, E. M. F. ; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; AFONSO, R. J. C. F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. **Water Science e Technology**, v. 66, n. 12, pp. 2562-2569, 2012.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, pp. 1365-1377, 2007.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

RENOU, S.; THOMAS, J. S.; AOUSTIN, E.; PONS, M. N. Influence of impact assessment methods in wastewater treatment LCA. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, pp. 1098-1105, 2008.

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M. The Fate of Pharmaceutical Chemicals in the Aquatic Environment. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 37, n. 1, pp. 1-12, 1985.

RISCH, E.; GUTIERREZ, O.; ROUX, P.; BOUTIN, C.; COROMINAS, L. Life cycle assessment of urban wastewater systems: Quantifying the relative contribution of sewer systems. **Water Research**, v. 77, pp. 35-48, 2015.

ROSAL R.; RODRÍGUEZ A.; PERDIGÓN-MELÓN J.A.; PETRE A.; GARCÍA-CALVO E.; GÓMEZ M.J.; AGÜERA A.; FERNÁNDEZ-ALBA A.R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, pp. 578-588, 2010.

ROSENBAUM, R. K.; BACHMANN, T. M.; GOLD, L. S.; HUIJBREGTS, M. A.; JULLIET, O.; JURASKE, R.; KOEHLER, A.; LARSEN, H. F.; MACLEOD, M.; MARGNI, M.; MCKONE, T. E.; PAYET, J.; SCHUHMACHER, M.; VAN DE MEENT, D.; HAUSCHILD, M. Z. Usetox – the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factor for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 13, n. 7, pp. 532-546, 2008.

RUBINGER S. D. **Desvendando o Conceito de Saneamento no Brasil: uma análise da percepção da população e do discurso técnico contemporâneo**. 197 f (Mestrado Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

RUBIO-CLEMENTE, A.; TORRES-PALMA, R. A.; PEÑUELA, G. A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 478, pp. 201-225, 2014.

SALIHOGU, N. K.; SALIHOGU, G.; TASDEMIR, Y.; CINDORUK, S. S.; YOLSAL, D.; OGULMUS, R.; KARACA, G. Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Levels in Sludges from Municipal and Industrial Wastewater Treatment Plants. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 58, pp. 523-534, 2010.

SÁNCHEZ-AVILA, J.; BONET, J.; VELASCO, G.; LACORTE, S. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. **Science of the Total Environment**, v. 407, pp. 4157-4167, 2009.

SARGIS, R. M.; JOHNSON, D. N.; CHOUDHURY, R. A.; BRADY, M. J. Environmental endocrine disruptors promote adipogenesis in the 3T3-L1 cell line through glucocorticoid receptor activation. **Obesity**, v. 18, n. 7, pp. 1283-1288, 2010.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. 2ed. Hoboken, USA: John Wiley and Sons, Inc, 2003.

SEMBLANTE, G. U.; HAI, F. I.; HUANG, X.; BALL, A. S.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Trace organic contaminants in biosolids: Impact of conventional wastewater and sludge processing technologies and emerging alternatives. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, pp. 1-17, 2015.

SIDDIQUE, Y. H.; BEG, T.; AFZAL, M. Genotoxic potential of ethinylestradiol in cultured mammalian cells. **Chemico-Biological Interactions**, v. 151, pp. 133-141, 2005.

SIEG, K.; STAROKOZHEV, E.; SCHMIDT, M.U.; PÜTTMANN, W. Inverse temperature dependence of Henry's law coefficients for volatile organic compounds in supercooled water. **Chemosphere**, v. 77, n. 1, pp. 8-14, 2009.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova [online]**, v. 34, n. 4, pp. 665-676, 2011.

SIVULKA, D. J.; SEILKOP, S. K. Reconstruction of historical exposures in the US nickel alloy industry and the implications for carcinogenic hazard and risk assessments. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 53, pp. 174-185, 2009.

SMART, M. M.; RADA, R. G.; DONNERMEYER, G. N. Determination of Total Nitrogen in Sediments and Plants Using Persulfate Digestion. **Water Research**, v. 17, pp. 1207-1211, 1983.

SOARES, A. F. S.; LEAO, M. M. D. Contaminação dos mananciais por micropoluentes e a precária remoção desses contaminantes nos tratamentos convencionais de água para potabilização. **Revista De Jure**, v. 14, n, 24, pp. 36-85, 2015.

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 e Soil Pollution**, v. 206, pp. 57-67, 2010.

SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 2, pp. 187-196, 2007.

SRC PHYSPROP DATABASE. Disponível em:
<<http://esc.syrres.com/fatepointer/search.asp>> Acesso em: 3 mar. 2016.
Stählermatic Brasil. **STM Aerotores**: catálogo. Blumenau-SC, 2016, 4p.

STASINAKIS, A.S Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 121, pp. 432-440, 2012.

STEVENS-GARMON, J.; DREWES, J. E.; KHAN, S. J.; MCDONALD, J. A.; DICKENSON, E.R.V. Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids. **Water Research**, v. 45, n. 11, pp. 3417-3426, 2011.

STUER-LAURIDSEN, F.; BIRKVED, M.; HANSEN, L. P.; LUTZHOFT, H. C. H.; HALLING-SORENSEN, B. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. **Chemosphere**, v. 40, pp. 783-793, 2000.

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, pp. 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, pp. 125–138, 2008.

SUÁREZ, S.; REIF, R.; LEMA, J. M.; OMIL, F. Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: Influence of T, SRT and recirculation ratio. **Chemosphere**, v. 89, pp. 164-171, 2012.

SUN, Q.; LV, M.; HU, A.; YANG, X.; YU, C. P. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. **Journal of Hazardous materials**, v. 277, pp. 69-75, 2014.

SWAN, G. E.; CUTHBERT, R.; QUEVEDO, M.; GREEN, R. E.; PAIN, D. J.; BARTELS, P.; CUNNINGHAM, A. A.; DUNCAN, N.; MEHARG, A. A.; OAKS, L.; PARRY-JONES, J.; SHULTZ, S.; TAGGART, M. A.; VERDOOM, G.; WOLTER, K. Toxicity of diclofenac to *Gyps* vultures. **Biology Letters**, v. 2, pp. 279-282, 2006.

TEODOSIU, C.; BARJOVEANU, G.; SLUSER, B. R.; POPA, S. A. E.; TROFIN, O. Environmental assessment of municipal wastewater discharges: a comparative study of evaluation methods. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 21, pp. 395-411, 2016.

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, n. 19, pp. 4075-4084, 2004.

TERNES, T. A.; JOSS, A. **Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management**. London: IWA Publishing, 2006.

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, pp. 80-90, 1999.

THOMAS, K. V.; DYE, C.; SCHLABACH, M.; LANGFORD, K. H. Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 9, n. 12, pp. 1410-1418, 2007.

TRAN, N. H.; HU, J.; URASE, T. Removal of the insect repellent N,N-diethyl-m-toluamide (DEET) by laccase-mediated systems. **Bioresource Technology**, v. 147, pp. 667-671, 2013.

URASE, T.; KIKUTA, T. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. **Water Research**, v. 39, pp. 1239-1300, 2005.

US GEOLOGICAL SURVEY (US-GS), 2012. **Emerging contaminants in the environment program**. Disponível em: <<http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index.html>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. **O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operação**, Campina Grande: Epgraf, 472p, 1999.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - A review. **Science of the Total Environment**, v. 429, pp. 123-155, 2012.

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. **Science of the Total Environment**, v. 470-471, pp. 1281-1306, 2014.

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil — A critical review A review. **Science of the Total Environment**, v. 538, pp. 750-767, 2015.

VON DER OHE, P. C.; SCHMITT-JANSEN, M.; SLOBODNIK, J.; BRACK, W. Triclosan-the forgotten priority substance? **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, pp. 585-591, 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. vol. 1, 3.ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Lodos Ativados**, vol. 4. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

WALTERS, E.; MCCLELLAN, K.; HALDEN, R. U. Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids-soil mixtures in outdoor mesocosms. **Water Research**, v. 44, n. 20, pp. 6011-6020, 2010.

WANG, C.; HU, X.; CHEN, M.; WU, Y. Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n. 1-3, pp. 245-249, 2005.

WANG, X. H.; LIN, A. Y. C. Is the phototransformation of pharmaceuticals a natural purification process that decreases ecological and human health risks? **Environmental Pollution**, v. 186, pp. 203-215, 2014.

WEINBERG, I.; DREYER, A.; EBINGHAUS, R. Waste water treatment plants as sources of polyfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 1, pp. 125-132, 2011.

WELLES, L.; LOPEZ-VAZQUEZ, C. M.; HOOIJMANS, C. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; BRDJANOVIC, D. Impact of salinity on the aerobic metabolism of phosphate-accumulating organisms. **Environmental Biotechnology**, v. 99, pp. 3659-3672, 2015.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v. 236, n. 3-4, pp. 202-222, 2000

WHITE, P. A. The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. **Mutation Research**, v. 515, pp. 85-98, 2002.

WHO. **Pharmaceuticals in drinking Water**. World Health Organization. Geneva, Suíça, 2012.

WHO. World Health Organisation. International Agency for Research on Cancer (IARC), Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 72, Hormonal Contraception and Post Menopausal Hormonal Therapy, IARC, Lyon, France, 1999.

WHO. World Health Organisation. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 92. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer. 853 pp, 2010.

WICK, A.; FINK, G.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T.A. Fate of beta blockers and psycho-active drugs in conventional wastewater treatment. **Water Research**, v. 43, pp. 1060-1074, 2009.

WICK, A.; MARINCAS, O.; MOLDOVAN, Z.; TERNES, T.A. Sorption of biocides, triazine and phenylurea herbicides, and UV-filters onto secondary sludge. **Water Research**, v. 45, n. 12, pp. 3638-3652, 2011.

WISE, S. S.; WISE, C.; XIE, H.; GUILLETTE JR, L. J.; ZHU, C.; WISE JR, J. P.; WISE SR., J. P. Hexavalent chromium is cytotoxic and genotoxic to American alligator cells. **Aquatic Toxicology**, v. 171, pp. 30-36, 2016.

XUE, W.; WUA, C.; XIAO, K.; HUANG, X.; ZHOU, H.; TSUNO, H.; TANAKA, H. Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation. **Water Research**, v. 44, pp. 5999-6010, 2010.

YAMAMOTO, C. R. G. **Wetlands na região metropolitana de Curitiba – PR: diagnóstico, conflitos socioeconômicos e desafios de gestão**. 197 f. Tese (Doutorado em Geografia). Programa de pós graduação em geografia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

YAMAMOTO, H.; WATANABE, M.; HIRATA, Y.; NAKAMURA, Y.; NAKAMURA, Y.; KITANI, C.; SEKIZAWA, J.; UCHIDA, M.; NAKAMURA, H.; KAGAMI, Y.; KOSHIO M.; HIRAI, N.; TATARAZAKI, N. Preliminary ecological risk assessment of butylparaben and benzylparaben - 1. Removal efficiency in wastewater treatment, acute/chronic toxicity for aquatic organisms, effects on medaka gene expression. **Environmental Science**. v. 14, pp. 73-87, 2007

YAN, Q.; GAO, X.; HUANG, L.; GAN, X.; ZHANG, Y.; CHEN, Y.; PENG, X.; GUO, J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model. **Chemosphere**, v. 99, pp. 160-170, 2014.

YOSHIDA, H.; CLAVREUL, J.; SCHEUTZ, C.; CHRISTENSEN, T. H. Influence of data collection schemes on the Life Cycle Assessment of a municipal wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 56, pp. 292-303, 2014.

YU, H.; SONG, Y.; TU, X.; DU, E.; LIU, R.; PENG, J. Assessing removal efficiency of dissolved organic matter in wastewater treatment using fluorescence excitation emission matrices with parallel factor analysis and second derivative synchronous fluorescence. **Bioresource Technology**, v. 144, pp. 95-601, 2013.

YU, Y.; WU, L. S. Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 89, pp. 258-263, 2012.

ZANG, Y.; LI, Y.; WANG, C.; ZHANG, W.; XIONG, W. Towards more accurate life cycle assessment of biological wastewater treatment plants: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 107, pp. 676-692, 2015.

ZHANG, J.; ZHANG, J.; LIU, R.; GAN, J.; LIU, J.; LIU, W. Endocrine-Disrupting Effects of Pesticides through interference with Human Glucocorticoid Receptor. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 1, pp. 435-443, 2016.

ZHANG, Y.; GEIBEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenaco: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, pp. 1151-1161, 2008.

ZORITA, S.; MÅRTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. **Science of the Total Environment**, v. 407, pp. 2760-2770, 2009.

ZORITA, S.; MARTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and removal of ZORPAS, A. A.; COUMI, C.; DRTIL, M.; VOUKALLI, I. Municipal sewage sludge characteristics and waste water treatment plant effectiveness under warm climate conditions. **Desalination and Water Treatment**, v. 36, pp. 319-333, 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, pp. 15-21, 2006.