

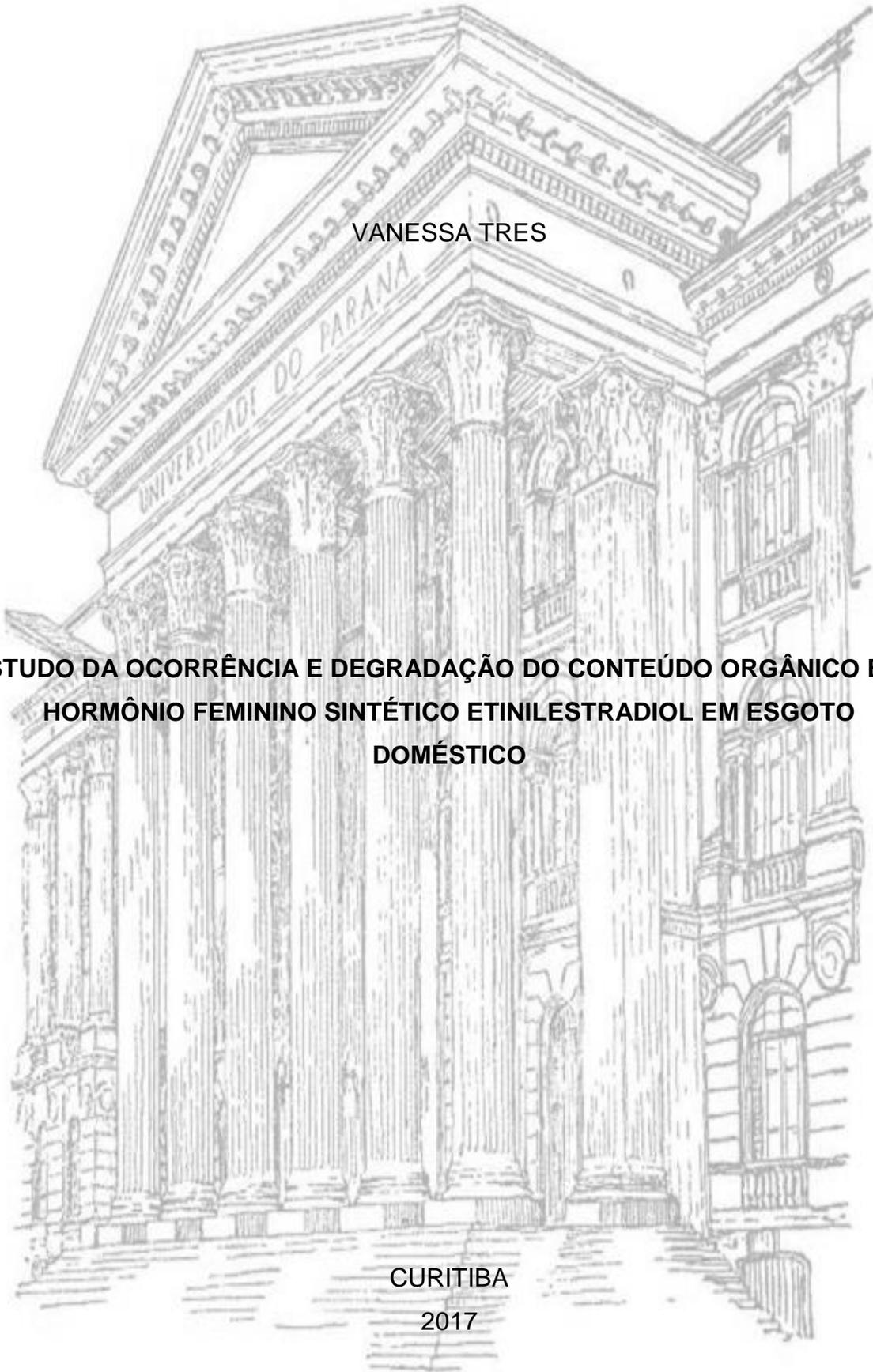
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VANESSA TRES

**ESTUDO DA OCORRÊNCIA E DEGRADAÇÃO DO CONTEÚDO ORGÂNICO E DO  
HORMÔNIO FEMININO SINTÉTICO ETINILESTRADIOL EM ESGOTO  
DOMÉSTICO**

CURITIBA

2017



VANESSA TRES

**ESTUDO DA OCORRÊNCIA E DEGRADAÇÃO DO CONTEÚDO ORGÂNICO E  
DO HORMÔNIO FEMININO SINTÉTICO ETINILESTRADIOL EM ESGOTO  
DOMÉSTICO**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Paraná, apresentado como requisito parcial para a obtenção de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Heloise Garcia Knapik

CURITIBA

2017

À minha família,  
a minha fortaleza.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pelo conforto no dia a dia.

Aos meus pais Joacir e Solange, minhas irmãs Andressa e Gabriele, além dos demais familiares e amigos, por serem minha fortaleza nos momentos difíceis do desenvolvimento deste projeto e durante toda a minha formação acadêmica. Além de serem meus motivos de alegria diários.

À Professora Heloise Garcia Knapik, por todo o apoio no desenvolvimento deste trabalho. Seu companheirismo e dedicação na profissão que exerce é um estímulo gigantesco para os alunos que você orienta. Agradeço por ter aceitado o desafio deste projeto comigo.

À Ellen Baetcker, doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, pelo auxílio no deslocamento e coleta das amostras no sistema de tratamento de esgoto estudado.

A todos os alunos e professores dos laboratórios LABEAM e LEAQUA pelo apoio e auxílio no desenvolvimento das análises laboratoriais deste projeto, além de me permitirem realizar as minhas análises e me emprestarem os materiais necessários.

Ao Rafael Kramer e à professora Ana Flávia Godoi por aceitarem participar da banca deste projeto para a minha avaliação. Agradeço aos conhecimentos adquiridos e às sugestões realizadas.

À Universidade Federal do Paraná e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelos espaços cedidos.

*“A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais voltará ao seu tamanho original”*

**Albert Einstein**

## RESUMO

Micropoluentes orgânicos são compostos que adentraram o mercado nas últimas décadas para suprir a necessidade de desenvolvimento científico e tecnológico da sociedade, mas que, mesmo em pequenas concentrações, podem ser tóxicos à biota exposta a eles. Etinilestradiol é um micropoluente orgânico considerado um disruptor endócrino, pois possui a capacidade de alterar o funcionamento do sistema endócrino de animais. É um hormônio sexual feminino sintético usado principalmente em contraceptivos orais combinados e na aquicultura para acelerar o crescimento de peixes. É um composto altamente resistente ao processo de degradação, com tendência em absorver na matéria orgânica, acumular em sedimentos e concentrar-se nos organismos da biosfera. Estudos já comprovaram sua presença em corpos d'água, solo e sedimentos, e também já comprovaram os efeitos adversos no ambiente marinho causado pela presença de etinilestradiol. Neste contexto, a comunidade científica vem estudando processos de degradação e remoção do composto em tratamentos avançados nas estações de tratamento de esgoto. Contudo, o etinilestradiol não é um parâmetro de monitoramento perante a legislação ambiental brasileira. Consequentemente, seu monitoramento não é realizado em estações de tratamento por não ser um parâmetro de qualidade de água e esgotos. Sendo assim, este projeto teve como objetivo avaliar o conteúdo orgânico e o composto emergente etinilestradiol a fim de estudar a sua ocorrência e seu decaimento em um sistema de tratamento de esgoto doméstico. As amostras foram coletadas no esgoto bruto, no efluente após o tratamento do reator *UASB* e no efluente após o sistema de lagoas (efluente lançado no corpo receptor). O conteúdo orgânico presente no esgoto bruto classifica o afluente como esgoto de média concentração de carga orgânica. Esta classificação foi baseada nos dados de DBO, DQO, Sólidos Totais e Sólidos Suspensos presentes na amostra. Além disso, as matrizes de emissão-excitação de fluorescência demonstram cargas de material lábil e material refratário presentes na entrada e na saída do sistema de tratamento de esgoto, sendo as concentrações de saída menores do que as concentrações de entrada; fator que não implica na degradação de material refratário, visto que estas substâncias têm facilidade em aderir à matéria orgânica e podem estar presentes no lodo de esgoto. A concentração de etinilestradiol também foi determinada e o afluente possuía 1,77 µg/L no esgoto bruto, 0,60 µg/L no efluente após o tratamento realizado pelo reator *UASB* e 0,68 µg/L após o tratamento realizado pelo sistema de lagoas. Apesar de parecer uma quantidade baixa, etinilestradiol é passível de contaminação e impacto na biosfera em concentrações de nanogramas por litro. De acordo com os resultados encontrados, é notável que o sistema de tratamento composto pelos reatores *UASB* e o sistema de lagoas aerada e lagoa de decantação remove parte do material lábil e da concentração dos compostos emergentes presentes no afluente de esgoto doméstico. Contudo, estudos avançados são necessários para determinar o impacto do composto em seres humanos, devido ao processo de bioacumulação, além do estudo sobre sua regulamentação e remoção em estações de tratamento de esgoto.

Palavras-Chave: Compostos Emergentes, Monitoramento, Tratamento.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1	EVIDÊNCIAS DE INTERESSE.....	15
1.2	OBJETIVOS .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
2.1	GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL .....	17
2.1.1	Parâmetros de Qualidade da Água Residuais .....	20
2.1.2	Sistema Convencional de Tratamento de Esgoto Doméstico.....	24
2.2	CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM EFLUENTES .....	25
2.3	POLUENTES EMERGENTES.....	30
2.4	DISRUPTORES ENDÓCRINOS .....	33
2.5	O HORMÔNIO SEXUAL FEMININO sintético ETINILESTRADIOL.....	34
2.5.1	Propriedades Físicas e Químicas.....	34
2.5.2	Uso do Composto.....	36
2.5.3	Ocorrência no Meio Ambiente .....	37
2.5.4	Impactos na Biosfera.....	40
2.5.5	Estudos de Degradabilidade do Composto .....	42
2.6	LEGISLAÇÃO APLICADA A COMPOSTOS ORGÂNICOS EMERGENTES	42
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
3.1	ÁREA DE ESTUDO.....	45
3.2	PLANEJAMENTO AMOSTRAL.....	47
3.3	CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA DAS AMOSTRAS.....	48
3.3.1	Demanda Bioquímica de Oxigênio .....	49
3.3.2	Demanda Química de Oxigênio .....	49
3.3.3	Carbono Orgânico Dissolvido.....	51

3.3.4	Absorbância no Ultravioleta Visível .....	51
3.3.5	Espectroscopia de Emissão-Excitação de Fluorescência .....	52
3.3.6	Série de Sólidos .....	52
3.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETINILESTRADIOL.....	54
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>80</b>
	<b>ANEXO I – Parâmetros orgânicos - Resolução CONAMA 357/05.....</b>	<b>91</b>
	<b>ANEXO II - Parâmetros orgânicos - Resolução CONAMA 375/06 .....</b>	<b>97</b>
	<b>ANEXO III - Parâmetros orgânicos - Resolução CONAMA 430/11.....</b>	<b>98</b>
	<b>ANEXO IV - Parâmetros orgânicos - Portaria MS 2914/11 .....</b>	<b>99</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. VOLUME DE ESGOTO COLETADO E TRATADO REFERENTE AOS ANOS DE 2009 A 2015. ....	18
FIGURA 2. BALANÇO HÍDRICO QUALI-QUANTITATIVO BRASILEIRO. ....	19
FIGURA 3. CLASSES DE ENQUADRAMENTO DAS ÁGUAS DOCES BRASILEIRAS DE ACORDO COM SUA QUALIDADE E UTILIDADE. ....	20
FIGURA 4. QUALIDADE DOS RECURSOS HÍDRICOS BRASILEIROS DE ACORDO COM O ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA (IQA). ....	23
FIGURA 5. SISTEMA CONVENCIONAL DE TRATAMENTO DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO. ....	24
FIGURA 6. ANÁLISE DE ABRANGÊNCIA DOS DIFERENTES MÉTODOS NA CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA. ....	27
FIGURA 7. IDENTIFICAÇÃO DE PICOS E REGIÕES DE EXCITAÇÃO-EMIÇÃO DE FLUORESCÊNCIA ....	29
FIGURA 8. ESTRUTURA MOLECULAR DOS COMPOSTOS ETINILESTRADIOL E ESTRADIOL. ....	35
FIGURA 9. POSSÍVEIS CAMINHOS QUE O COMPOSTO ORGANICO ETINILESTRADIOL PODE PERCORRER NO MEIO AMBIENTE. ....	38
FIGURA 10. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO REATOR UASB. ....	45
FIGURA 11. LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO PRESENTE NO SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO. ....	47
FIGURA 12. ESQUEMA SIMPLIFICADO DA DETERMINAÇÃO DE ETILINESTRADIOL NAS AMOSTRAS COLETADAS. ....	54
FIGURA 13. EXEMPLO DE CROMATOGRAMA REALIZADO PELO MÉTODO DE IDE (2014). ....	56
FIGURA 14. CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ETINILESTRADIOL. ....	57
FIGURA 15. CONCENTRAÇÕES DE DQO PARA O ESGOTO BRUTO, EFLUENTE APÓS TRATAMENTO EM REATOR DO TIPO UASB E EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO SISTEMA DE LAGOAS PARA AS AMOSTRAS 1 E 2 (mg/L). ....	60

FIGURA 16. CONCENTRAÇÕES DE DBO PARA ESGOTO BRUTO, EFLUENTE APÓS TRATAMENTO EM REATOR DO TIPO UASB E EFLUENTE APÓS TRATAMENTO EM SISTEMA DE LAGOAS PARA AS RÉPLICAS 1 E 2 DA AMOSTRA 2 (mg/L). .....	62
FIGURA 17. CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2 (mg/L). .....	65
FIGURA 18. CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2 (mg/L). .....	66
FIGURA 19. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A AMOSTRA 1.....	69
FIGURA 20. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A AMOSTRA 2.....	70
FIGURA 21. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A AMOSTRA 3.....	71
FIGURA 22. CONCENTRAÇÕES DE ETINILESTRADIOL E DEMAIS COMPOSTOS EMERGENTES NO SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO .....	76

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PRINCIPAIS POLÍTICAS PÚBLICAS AMBIENTAIS REFERENTES A QUALIDADE DOS CORPOS DE ÁGUA DO BRASIL. ....	21
TABELA 2. PRINCIPAIS GRUPOS DE CONTAMINANTES ANALISADOS NA QUALIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES .....	21
TABELA 3. EXEMPLOS DE TIPOS DE TRATAMENTO QUE PODEM SER USADOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO.....	25
TABELA 4. CONCENTRAÇÕES TÍPICAS DE DBO, DQO, TOC E COD EM ESGOTOS DOMÉSTICOS.....	28
TABELA 5. PRINCIPAIS CLASSES E EXEMPLOS DE POLUENTES EMERGENTES. ....	32
TABELA 6. PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS COMPOSTOS ETINILESTRADIOL E ESTRADIOL. ....	35
TABELA 7. CONCENTRAÇÕES DE ETINILESTRADIOL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS EM DIVERSOS PAÍSES.....	39
TABELA 8. CONCENTRAÇÕES DE ETINILESTRADIOL EM SEDIMENTOS EM DIVERSOS PAÍSES.....	39
TABELA 9. CONCENTRAÇÕES DE ETINILESTRADIOL ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO DE ESGOTO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS EM DIVERSOS PAÍSES.....	40
TABELA 10. EXEMPLOS DE ESPÉCIES DE PEIXES IMPACTADAS PELA PRESENÇA DE ETINILESTRADIOL NOS CORPOS D'ÁGUA.....	40
TABELA 11. REMOÇÃO DE ETINILESTRADIOL EM DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTO JÁ ESTUDADOS .....	44
TABELA 12. CRONOGRAMA DA AMOSTRAGEM. ....	48
TABELA 13. EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS.....	53
TABELA 14. EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS, SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS.....	54

TABELA 15. LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS EMERGENTES.....	57
TABELA 16. CONCENTRAÇÕES DE DQO PARA AS AMOSTRAS COLETADAS (mg/L).....	60
TABELA 17. CONCENTRAÇÕES DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO EM AMOSTRAS DE ESGOTO BRUTO, APÓS SISTEMA SECUNDÁRIO E APÓS TRATAMENTO TERCIÁRIO (mg/L).....	62
TABELA 18. CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2 (mg/L).....	64
TABELA 19. CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS, SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2 (mg/L).....	66
TABELA 20. CONCENTRAÇÕES DE ETINILESTRADIOL PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2.....	72
TABELA 21. CONCENTRAÇÕES DE OUTROS COMPOSTOS EMERGENTES DETECTADOS NA LEITURA DAS AMOSTRAS B2, U2 E L2 (µg/L)...	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – Ácido Acetilsalicílico

AS – Ácido Salicílico

ANA – Agência Nacional das Águas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APHA – *American Public Health Association*

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CAS – *Chemical Abstract Services*

CAF – Cafeína

CET – Cetoprefano

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COC – Contraceptivo Oral Combinado

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COP – Carbono Orgânico Particulado

COT – Carbônio Orgânico Total

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DDT – Dicloro-Difenil-Tricloroetano

DE – Disruptor Endócrino

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E2 - Estradiol

EE2 – Etililestradiol

EPA – *Environmental Protection Agency*

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

HPA – Hidrocarboneto Policíclico Aromático

HSF – Hormônio Sexual Feminino

IQA – Índice de Qualidade da Água

K<sub>ow</sub> – Coeficiente de partição octanol/água

LABEAM – Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Netto

LD – Limite de Detecção

LEAQUA – Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental

LQ – Limite de Quantificação

MEE – Matriz de Emissão-Excitação de Fluorescência

MS – Ministério da Saúde

N – Nitrogênio

NAP – Naproxeno

OD – Oxigênio Dissolvido

OMS – Organização Mundial de Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

P - Fósforo

PCB – Bifenila Policlorada

PNRH – Política Nacional dos Recursos Hídricos

SNIRH – Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento

SSF – Sólidos Suspensos Fixos

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

ST – Sólidos Totais

STF – Sólidos Totais Fixos

STV – Sólidos Totais Voláteis

UASB – *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

UFPR – Universidade Federal do Paraná

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UV-Vis – Ultravioleta Visível

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre os parâmetros físicos que representam a qualidade da água existem os chamados micropoluentes orgânicos, também conhecidos por compostos emergentes (VON SPERLING, 2014), que adentraram o mercado nas últimas décadas para suprir a demanda de desenvolvimento científico, tecnológico, econômico e social da sociedade, caracterizada pela evolução industrial (HESPANHOL, 2013). São compostos orgânicos de difícil degradação que se acumulam no meio ambiente e que, mesmo em reduzidas concentrações, podem apresentar toxicidade para a biota exposta a eles. Dentre os compostos emergentes estão presentes os pesticidas, detergentes, medicamentos para uso humano e veterinário, cosméticos e perfumaria, fertilizantes, entre outros compostos químicos (VON SPERLING, 2014; HESPANHOL, 2013).

As liberações de compostos emergentes no meio ambiente começaram a ser realizadas nos anos quarenta e têm aumentado significativamente (COLIN & CANN, 2011). Já a identificação destes compostos como fonte poluidora na biosfera despertou interesse da comunidade científica nas últimas décadas. Um dos primeiros compostos emergentes de natureza antrópica onde foi constatado seu impacto no meio ambiente foi o inseticida Dicloro-Difenil-Tricloroetano, o famoso DDT. Rachel Carson demonstrou e publicou seus estudos sobre o impacto que DDT causava nos animais em seu livro “Primavera Silenciosa”; dentre os resultados de sua pesquisa estavam impactos como câncer nos humanos e a mortalidade da população de pássaros. Seus estudos causaram o banimento do composto em 1970 nos Estados Unidos. O Brasil proibiu a utilização, manutenção, exportação e fabricação de DDT em 2009, com a Lei Federal Nº 11.936, de 14 de maio de 2009.

Dentre os compostos emergentes existem os chamados disruptores endócrinos. São compostos que possuem a capacidade de alterar o funcionamento do sistema endócrino de animais, pois imitam e inibem o funcionamento dos hormônios naturais do organismo. A comunidade científica vem provando seus efeitos como malformação no desenvolvimento, interferências na reprodução, aumento do risco de câncer e perturbações no funcionamento do sistema nervoso e da imunidade de seres vivos (EPA, 2017).

Um exemplo de disruptor endócrino é o etinilestradiol, um hormônio estrógeno sintético de origem antrópica muito usado em contraceptivos orais combinados (COCs) e na aquicultura para acelerar o crescimento de peixes. É um composto extremamente resistente a degradação, quando comparado com hormônios sexuais femininos naturais como o estradiol, do qual é derivado (ARIS *et al.*, 2014). A exposição contínua a este composto já demonstrou impactos em peixes, causando feminização na população (ANGUS *et al.*, 2005; LANGE *et al.*, 2009). Além disso, impactos na população de ostras e mexilhões também já foram comprovados ao redor do mundo (ANDREW *et al.*, 2010; COICAN *et al.*, 2010). Neste contexto, vê-se necessário avançar em estudos de remoção de etinilestradiol em efluente de estações de tratamento de esgoto e em lodo de esgoto, visto que sua maior concentração em regiões urbanas se encontra na rede de esgoto pela eliminação através das mulheres que fazem uso de anticoncepcionais com a presença deste composto em sua formulação.

## 1.1 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE

A grande maioria dos compostos emergentes considerados disruptores endócrinos tem origem antrópica. Isto demonstra que o ser humano vem causando a degradação do meio ambiente, o desequilíbrio da cadeia trófica e problemas à sua saúde, através de compostos introduzidos no meio ambiente pelo próprio ser humano. Portanto, torna-se importante a discussão sobre os impactos no meio ambiente causados por disruptores endócrinos. Os agravamentos causados na biota, incluindo a saúde humana, podem ser devastadores, o que demonstra que métodos de degradação dos compostos emergentes devem ser investigados.

## 1.2 OBJETIVOS

### **Objetivo geral**

Analisar a ocorrência e a remoção do conteúdo orgânico e do hormônio sintético feminino etinilestradiol em um sistema de tratamento de esgoto doméstico.

### **Objetivos específicos**

- Quantificar e analisar o conteúdo orgânico no esgoto doméstico, no reator *UASB* e no sistema de lagoas em um Sistema de Tratamento de Esgoto Doméstico.
- Determinar a concentração do hormônio sexual feminino sintético etinilestradiol no esgoto doméstico, no reator *UASB* e no sistema de lagoas em um Sistema de Tratamento de Esgoto Doméstico.
- Investigar a remoção de hormônios e de outros compostos no esgoto doméstico em um sistema *UASB* associado a lagoa de pós tratamento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS NO BRASIL

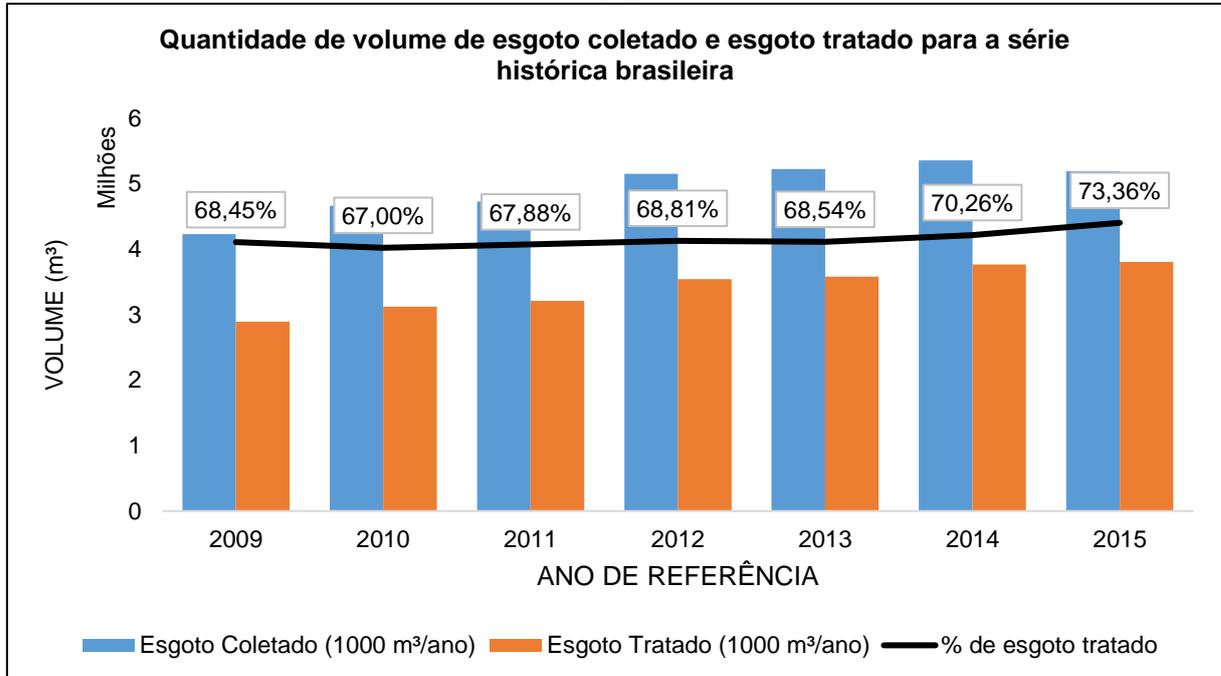
De acordo com a Agência Nacional das Águas, o Brasil possui uma grande oferta de água com vazões médias de 260.000 m<sup>3</sup>/s. Esta disponibilidade hídrica não é homogênea, visto que aproximadamente 205.000 m<sup>3</sup>/s estão presentes na Bacia do Rio Amazonas e o restante distribuído pelo território nacional (ANA, 2016). Os principais usos dos recursos hídricos são: abastecimento doméstico, abastecimento industrial, irrigação, dessedentação de animais, preservação da flora e fauna, recreação e lazer, criação de espécies, geração de energia elétrica, navegação, harmonia paisagística e diluição e transporte de despejos (VON SPERLING, 2014). Alguns destes usos requer o tratamento dos recursos hídricos após o seu uso, e quando o tratamento não é realizado de forma adequada a qualidade e quantidade da água disponível para consumo humano é afetada.

O saneamento básico no Brasil apresenta um avanço referente à coleta e tratamento de esgoto. Segundo o Diagnóstico Anual de Água e Esgotos realizado através do Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento (SNIS), investimentos são realizados para que as companhias responsáveis pela coleta e tratamento de esgoto sejam capazes de atender a maior demanda causada pelo aumento da população (SNIS, 2017). Esta evolução no saneamento brasileiro é possível ser analisada através da Figura 1. Em 2015, 73,36% do esgoto brasileiro coletado recebeu tratamento, sendo a porcentagem por região de: 83,9% na Região Norte, 78,5% na Região Nordeste, 67,8% na Região Sudeste, 94,3% na Região Sul, e 92,6% na Região Centro-Oeste. (SNIS, 2017).

Como a disponibilidade hídrica e a quantidade de esgoto tratado não são homogeneamente distribuídas pelo Brasil, a qualidade da água também é afetada em certas regiões. A Figura 2 apresenta o balanço hídrico quali-quantitativo atual brasileiro, representado por uma análise integrada dos corpos d'água sobre os aspectos quantitativos (relação entre as vazões de retirada e a disponibilidade hídrica) e os aspectos qualitativos (capacidade de assimilação de cargas orgânicas

domésticas) (SNIRH, 2017). Grande parte do Brasil apresenta um balanço hídrico quali-quantitativo satisfatório, com regiões no Nordeste e no Sul do Brasil apresentando uma criticidade quali-quantitativa.

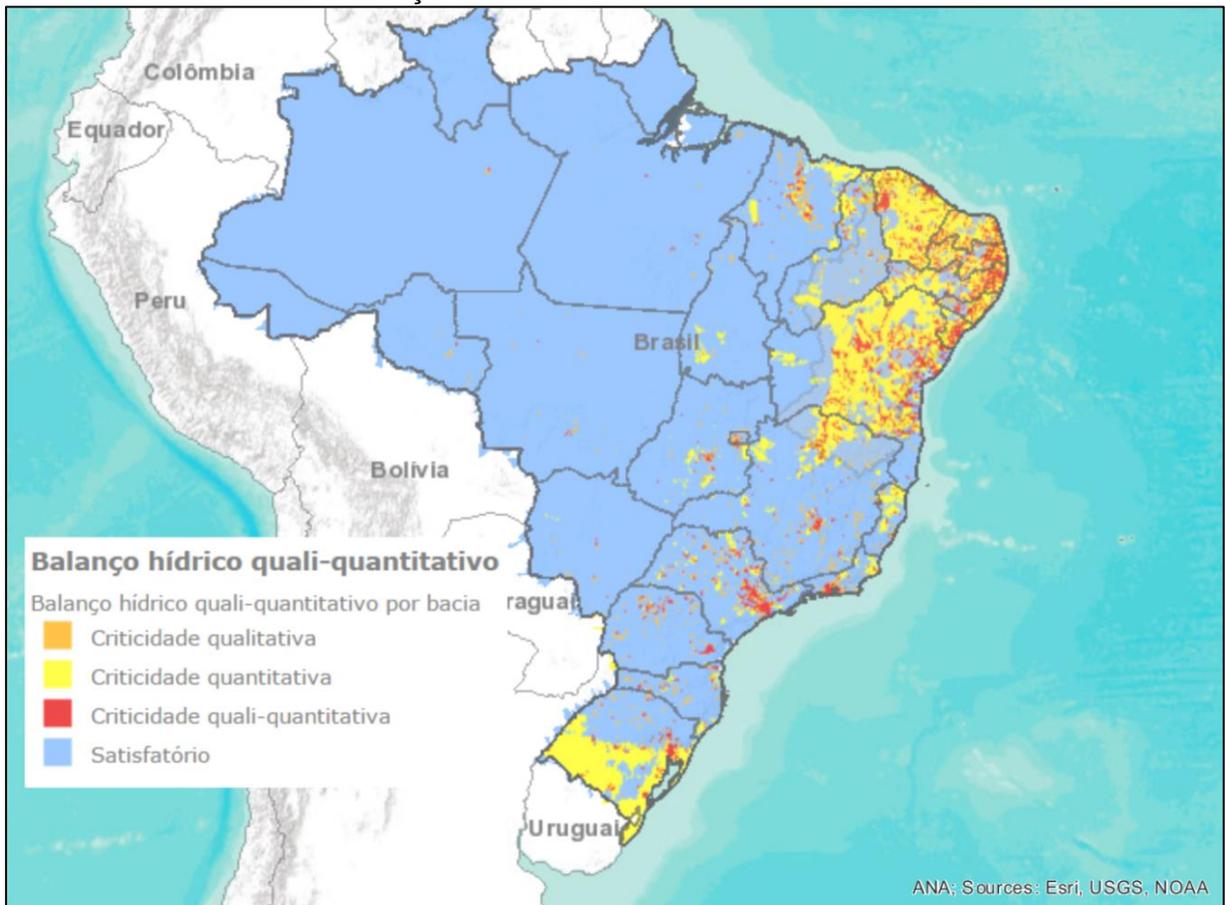
FIGURA 1. VOLUME DE ESGOTO COLETADO E TRATADO REFERENTE AOS ANOS DE 2009 A 2015.



Uma das primeiras políticas públicas brasileiras criada a respeito dos recursos hídricos é a Política Nacional dos Recursos Hídricos. A Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997, institui a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH), além de criar o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e outras providências (BRASIL, 1997). A PNRH fundamenta que a gestão dos recursos hídricos deve levar em consideração os diversos usos da água para a comunidade e que deve ser descentralizada, onde Poder Público, usuários e comunidade são responsáveis pelo bom uso do recurso (BRASIL, 1997).

Como parte do PNRH, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) propôs uma diretriz que classifica os recursos hídricos e enquadra-os em classes distintas de acordo com sua utilidade, qualidade e salinidade através da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. As águas doces, as quais apresentam salinidade inferior a 0,5%, possuem diferentes classes de qualidade com diferentes utilidades cada, como mostra a Figura 3.

FIGURA 2. BALANÇO HÍDRICO QUALI-QUANTITATIVO BRASILEIRO.



FONTE: SNIRH, 2017

As águas doces brasileiras são as que mais apresentam utilidades pois, além de servirem para a preservação do equilíbrio natural, proteção das comunidades aquáticas, aquicultura e navegação, são as utilizadas para o abastecimento e consumo humano. As águas salobras (com salinidade entre 0,5% e 30%) e as águas salinas (com salinidade superior a 30%) são classificadas para a preservação do equilíbrio natural, proteção das comunidades aquáticas, navegação, pesca, entre outras utilidades (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005). A Classe Especial das Águas Doces, assim como das Salobras e Salinas, são as que apresentam mais utilidades e, conseqüentemente, são as classes que apresentam normas e padrões de qualidade da água mais exigentes. (PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, 2017). Por outro lado, as águas doces, salobras e salinas classificadas nas Classes 4 são as que apresentam menos utilidades e, conseqüentemente, normas e padrões de qualidade menos rigorosos; o que significa que a qualidade das águas pode ser afetada (PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, 2017).

FIGURA 3. CLASSES DE ENQUADRAMENTO DAS ÁGUAS DOCES BRASILEIRAS DE ACORDO COM SUA QUALIDADE E UTILIDADE.

USOS DAS ÁGUAS DOCES		CLASSES DE ENQUADRAMENTO				
		ESPECIAL	1	2	3	4
Preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas		Classe mandatória em Unidades de Conservação de Proteção Integral				
Proteção das comunidades aquáticas			Classe mandatória em Terras Indígenas			
Recreação de contato primário						
Aquicultura						
Abastecimento para consumo humano		Após desinfecção	Após tratamento simplificado	Após tratamento convencional	Após tratamento convencional ou avançado	
Recreação de contato secundário						
Pesca						
Irrigação			Hortalças consumidas cruas e frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película	Hortalças, frutíferas, parques, jardins, campos de esporte e lazer,	Culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras	
Dessedentação de animais						
Navegação						
Harmonia paisagística						

FONTE: PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, 2017.

### 2.1.1 Parâmetros de Qualidade da Água Residuais

As condições e padrões de qualidade estabelecidas para cada classe dos recursos hídricos são representados através de vários parâmetros que dizem respeito sobre as características físicas, químicas e biológicas do ambiente, utilizados para garantir a qualidade dos corpos de água. São de utilização geral, e auxiliam na caracterização das águas de abastecimento, águas residuárias, mananciais e corpos receptores (VON SPERLING, 2014). Vários parâmetros analisados assim os são pois alteram o equilíbrio do meio ambiente principalmente quando presentes no meio aquático através da origem antropogênica. Dentre as políticas públicas ambientais existem três instrumentos principais que dispõem sobre as condições e padrões de qualidade, estabelecendo limites de referência para parâmetros físicos, químicos e biológicos a fim de garantir a qualidade da água (TABELA 1).

Os parâmetros físicos analisados são cor, turbidez, sabor e odor, e temperatura. Além disso, fazem parte dos parâmetros de qualidade de água os aspectos químicos de pH, alcalinidade, acidez, dureza, ferro e manganês, cloretos, nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, micropoluentes orgânicos e micropoluentes inorgânicos. Os parâmetros biológicos analisados para a qualidade da água são bactérias, arqueobactérias, algas, fungos, protozoários, vírus e helmintos (VON SPERLING, 2014). Alguns desses parâmetros são necessários para o equilíbrio do meio aquático, enquanto outros interferem na quantidade de sólidos suspensos na água e representam um risco à saúde humana.

TABELA 1. PRINCIPAIS POLÍTICAS PÚBLICAS AMBIENTAIS REFERENTES A QUALIDADE DOS CORPOS DE ÁGUA DO BRASIL.

<b>Políticas Públicas</b>	<b>Importância para a qualidade dos corpos de água brasileiros</b>
Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Ministério do Meio Ambiente.	Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, do Ministério do Meio Ambiente.	Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.
Portaria Nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde.	Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

FONTES: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011; BRASIL, 2011.

Além dos limites de concentração – os quais variam de acordo com a classificação do corpo d'água – as políticas públicas descrevem quais substâncias devem ser fiscalizadas para garantir a qualidade dos recursos hídricos brasileiros. Dentre os parâmetros, os principais grupos de substâncias analisadas em tratamento de efluentes são sólidos suspensos, compostos orgânicos biodegradáveis, patógenos, nutrientes, poluentes perigosos, compostos orgânicos refratários, metais pesados e compostos orgânicos dissolvidos (TABELA 2).

TABELA 2. PRINCIPAIS GRUPOS DE CONTAMINANTES ANALISADOS NA QUALIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

<b>Grupo de Contaminante</b>	<b>Importância para análise</b>
------------------------------	---------------------------------

Compostos Inorgânicos Dissolvidos	Substâncias inorgânicas como cálcio, sódio e sulfato devem ser removidas se o efluente for utilizado.
Compostos Orgânicos Biodegradáveis	São principalmente as proteínas, carboidratos e gorduras, e são quantificadas em termos de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio). São estáveis e quando presentes no corpo de água sem tratamento, alteram a quantidade de oxigênio dissolvido na água.
Compostos Orgânicos Refratários	Incluem surfactantes, fenóis e pesticidas agrícolas. São compostos resistentes ao tratamento de esgoto convencional.
Metais Pesados	Presentes em efluentes de despejos industriais e águas residuais vindas de atividades comerciais, e devem ser removidos para a utilização do efluente.
Nutrientes	Nitrogênio, fósforo e carbono, por exemplo, interferem no equilíbrio aquático.
Patógenos	Organismos que podem transmitir doenças através dos efluentes.
Poluentes Perigosos	Compostos orgânicos que podem apresentar carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade ou toxicidade a saúde humana.
Sólidos Suspensos	Desenvolvem depósito de lodo e condições anaeróbias no corpo de água.

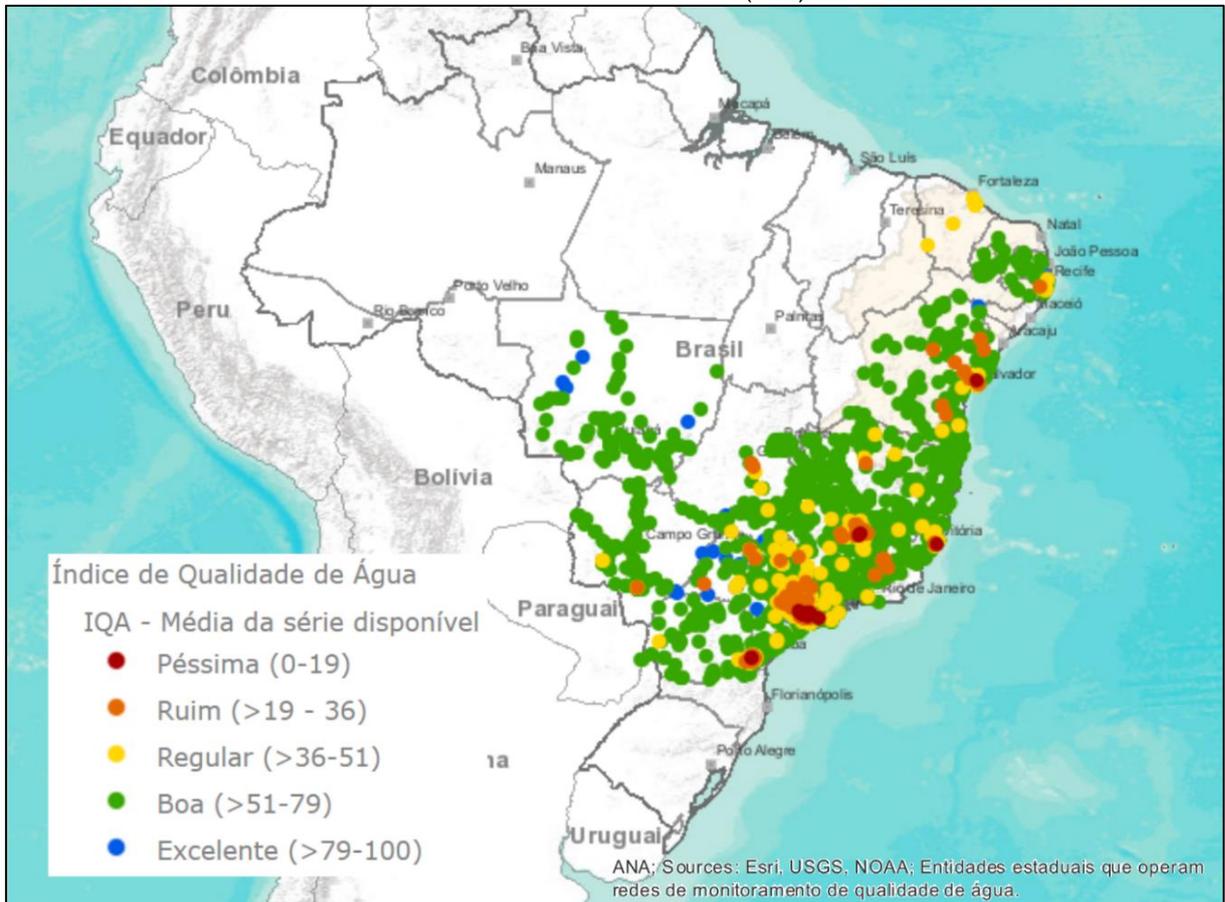
FONTE: Adaptado de KRAMER, 2016; METCALF & EDDY, 2003.

Uma das maneiras de avaliar a qualidade das águas é através do Índice de Qualidade da Água (IQA). Este índice foi criado nos Estados Unidos em 1970 pela *National Sanitation Foundation*, e começou a ser usado no Brasil a partir de 1975 (PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, 2017). Nove parâmetros são avaliados através do IQA: temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, sólidos totais, e turbidez. Em sua maioria, os parâmetros usados no cálculo do IQA são indicadores de contaminação causada por esgoto doméstico.

O cálculo do IQA é realizado através de um produtório ponderado dos nove parâmetros, levando em consideração o seu valor de qualidade (obtido através de curvas de qualidade em função de sua concentração) e o peso de cada parâmetro devido a sua relevância para a conformação global da qualidade da água (PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, 2017). A classificação do IQA é realizada em faixas

de qualidade, de péssima a ótima, e a qualidade de água para o Brasil através do cálculo desse índice é representada na Figura 4 (SNIRH, 2017).

FIGURA 4. QUALIDADE DOS RECURSOS HÍDRICOS BRASILEIROS DE ACORDO COM O ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA (IQA).



FONTE: SNIRH, 2017.

Apesar do IQA apresentar que o Brasil possui, em média, corpos d'água de boa qualidade o IQA apresenta limitações. Existem parâmetros que interferem na qualidade da água que não se encontram no cálculo do IQA, como metais pesados e compostos orgânicos, além de protozoários patogênicos, por exemplo (PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS, 2017). Além disso, a análise da qualidade da água através deste indicador também não considera a presença de compostos orgânicos não biodegradáveis, os chamados compostos emergentes, no corpo hídrico.

### 2.1.2 Sistema Convencional de Tratamento de Esgoto Doméstico

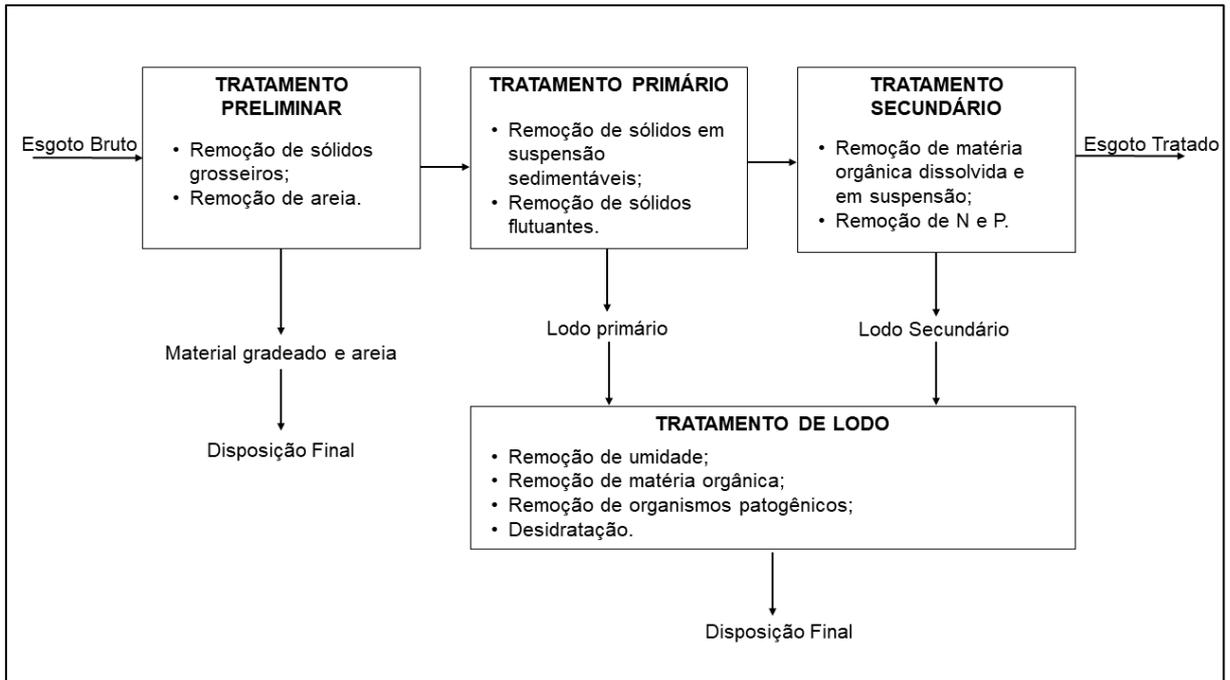
Os sistemas de tratamento de esgoto são compostos por diferentes níveis designados como tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário, além do tratamento de lodo gerado nos níveis de tratamento (FIGURA 5) (VON SPERLING, 2014). Cada etapa do sistema de tratamento tem suas particularidades devido as características de dimensionamento, vazão atendida, características do afluente, entre outros fatores.

A etapa de tratamento preliminar tem o objetivo de remover materiais grosseiros e materiais particulados como areia. Após ao tratamento preliminar, a etapa de tratamento primário remove sólidos em suspensão sedimentáveis e parte da matéria orgânica associada a estes sólidos (VON SPERLING, 2014). Em seguida, é realizada a etapa de tratamento secundário onde a matéria orgânica é efetivamente removida. Nesta etapa também se espera a remoção dos nutrientes nitrogênio (N) e fósforo (P) devido à potencialidade de eutrofização de corpos hídricos quanto estas substâncias estão presentes em excesso.

Além destes, existem os tratamentos avançados dimensionados para a remoção de demais nutrientes, organismos patogênicos, metais pesados, entre outras substâncias tóxicas. Os tratamentos avançados são adotados pelas ETEs quando dentre as características do afluente existem peculiaridades a serem enquadradas para o lançamento de efluentes em corpos d'água conforme a legislação ambiental brasileira. Quando a remoção de nitrogênio e fósforo não é realizada pelo nível secundário e torna-se necessário a realização de outro tratamento para a realização destes compostos, este é denominado como nível terciário de tratamento (VON SPERLING, 2014).

Em cada nível de tratamento de esgoto sanitário existem métodos que são utilizados como mecanismos de remoção. Entre estes métodos existem processos físicos, químicos e biológicos de acordo com a tecnologia utilizada pelo método de tratamento. Alguns exemplos de sistemas de tratamento que podem ser utilizados em ETEs para a remoção de sólidos em suspensão grosseiros e sedimentáveis, matéria orgânica, organismos patogênicos e nutrientes estão discriminados na Tabela 3.

FIGURA 5. SISTEMA CONVENCIONAL DE TRATAMENTO DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO.



FONTE: O autor, 2017.

TABELA 3. EXEMPLOS DE TIPOS DE TRATAMENTO QUE PODEM SER USADOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO.

Poluente	Método de Tratamento
Sólidos em suspensão grosseiros e sedimentáveis	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gradeamento</li> <li>• Desarenador</li> <li>• Sedimentação</li> </ul>
Matéria Orgânica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lagoas de estabilização</li> <li>• Lodos ativados</li> <li>• Reatores aeróbios</li> <li>• Reatores anaeróbios</li> </ul>
Organismos patogênicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lagoas de maturação</li> <li>• Desinfecção com produtos químicos ou radiação ultravioleta</li> <li>• Membranas</li> </ul>
Nitrogênio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nitrificação e desnitrificação biológica</li> <li>• Lagoas de maturação</li> </ul>
Fósforo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Remoção biológica</li> <li>• Lagoas de maturação</li> </ul>

FONTE: Adaptado de VON SPERLING, 2014.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM EFLUENTES

A matéria orgânica, presente naturalmente em ecossistemas aquáticos além da sua presença em efluentes domésticos, é composta por uma complexa mistura de

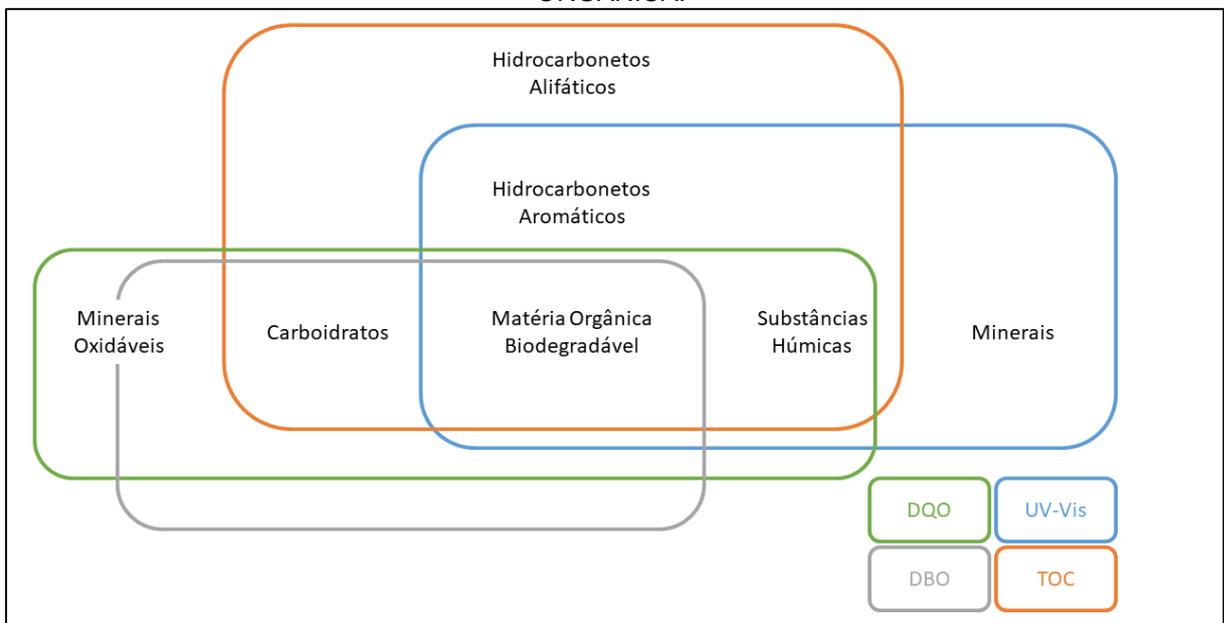
componentes orgânicos de origens diversas (KNAPIK, 2014). Quando em excesso no ecossistema aquático, a matéria orgânica pode influenciar na estrutura das comunidades aquáticas, alterando características como pH, alcalinidade e formação de partículas coloidais. Além disso, a decomposição da matéria orgânica em corpos d'água altera negativamente concentrações de oxigênio dissolvido em água, e aumenta a solubilidade de metais e outros compostos orgânicos. Quando proveniente de esgotos domésticos, a matéria orgânica é composta de proteínas (40 a 60%), carboidratos (25 a 50%), gorduras e óleos (8 a 12%), além de ureia, surfactantes, metais, fenóis, pesticidas e outros compostos aromáticos em menores quantidades (VON SPERLING, 2014). Neste contexto, devido à alta concentração de matéria orgânica presente em esgotos domésticos, os sistemas de tratamentos de esgotamento sanitário devem contemplar a remoção destes componentes, como visto no item anterior.

A fração carbonácea da matéria orgânica, a qual baseia-se em compostos de carbono orgânico, divide-se em matéria orgânica em suspensão e dissolvida - quanto à forma e tamanho - e inerte e biodegradável - quanto à biodegradabilidade (VON SPERLING, 2014). Dois métodos de quantificação de matéria orgânica bem conhecidos são a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), onde a DBO corresponde ao cálculo da matéria orgânica decomposta por via biológica e a DQO por vias químicas. Estes parâmetros quantificam o consumo de oxigênio pelos microrganismos decompositores de matéria orgânica retratando de forma indireta uma indicação da potencial quantidade de matéria orgânica e oxigênio dissolvido (VON SPERLING, 2014). Devido às incertezas causadas na quantificação de matéria orgânica pelos parâmetros de DBO e DQO, iniciou-se o uso de ensaios de carbônico orgânico total (COT). Além disso, outros métodos diretos, análises espectroscópicas (como a absorvância no ultravioleta visível), técnicas de fracionamento, entre outros são utilizados na caracterização da matéria orgânica (KNAPIK, 2014).

De acordo com Knapik (2014), análises de DBO podem não ser suficientes para a caracterização orgânica de efluentes e corpos d'água. Um exemplo de que apenas uma análise de caracterização orgânica pode não ser suficiente é encontrado na Figura 6. A Figura demonstra que fração comum de quantificação para as análises de matéria orgânica para alguns métodos é a leitura da matéria orgânica biodegradável.

A análise de absorvância no ultravioleta visível (UV-Vis) contempla minerais visíveis no ultravioleta, substâncias húmicas, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos e matéria orgânica biodegradável. Já a análise de DQO é capaz de fornecer informações sobre substâncias húmicas, além de minerais oxidáveis, carboidratos, matéria orgânica biodegradável, as quais também são quantificadas através de ensaios de DBO. Enquanto isso, as análises de carbono através da quantificação do COT calculam concentrações dos compostos contendo carbono, como hidrocarbonetos e carboidratos.

FIGURA 6. ANÁLISE DE ABRANGÊNCIA DOS DIFERENTES MÉTODOS NA CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA.



FONTE: Adaptado de THOMAS & THERAULAZ, 2007.

A análise de COT nos corpos d'água é um dos métodos mais influentes na caracterização de matéria orgânica. Estes compostos podem ser divididos entre carbônio orgânico total volátil e não-volátil. A presença da fração volátil do carbono orgânico não é significativa em corpos d'água, além de necessitar de equipamentos específicos para a sua medição (APHA, 1998). Já a fração do carbono orgânico não-volátil pode ser dividida entre componentes dissolvidos e componentes particulados, diferenciando em sua porosidade. A porosidade do carbono orgânico dissolvido (COD) e do carbono orgânico particulado (COP) diverge onde muitos representam o COD como a fração orgânica de porosidade menor que 0,45  $\mu\text{m}$ , enquanto o COP compõe

a fração orgânica de porosidade maior que 0,45  $\mu\text{m}$  (BURKHARDT *et al.*, 1999; FRIMMEL, 1998; LEENHEER & CROUÉ, 2003; WANGERSKY, 1993). Concentrações típicas de DBO, DQO, COT e COD de esgotos domésticos não tratados são apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4. CONCENTRAÇÕES TÍPICAS DE DBO, DQO, TOC E COD EM ESGOTOS DOMÉSTICOS.

Contaminante	Concentrações Típicas (mg/L)		
	Baixa	Média	Alta
DBO <sub>5,20°C</sub>	110	220	400
DQO	250	500	1000
Carbono Orgânico Total	80	160	290
Carbono Orgânico Dissolvido		72	

FONTE: Adaptado de METCALF & EDDY, 2003; SERVAIS *et al.*, 1999; SHARMA *et al.*, 2011.

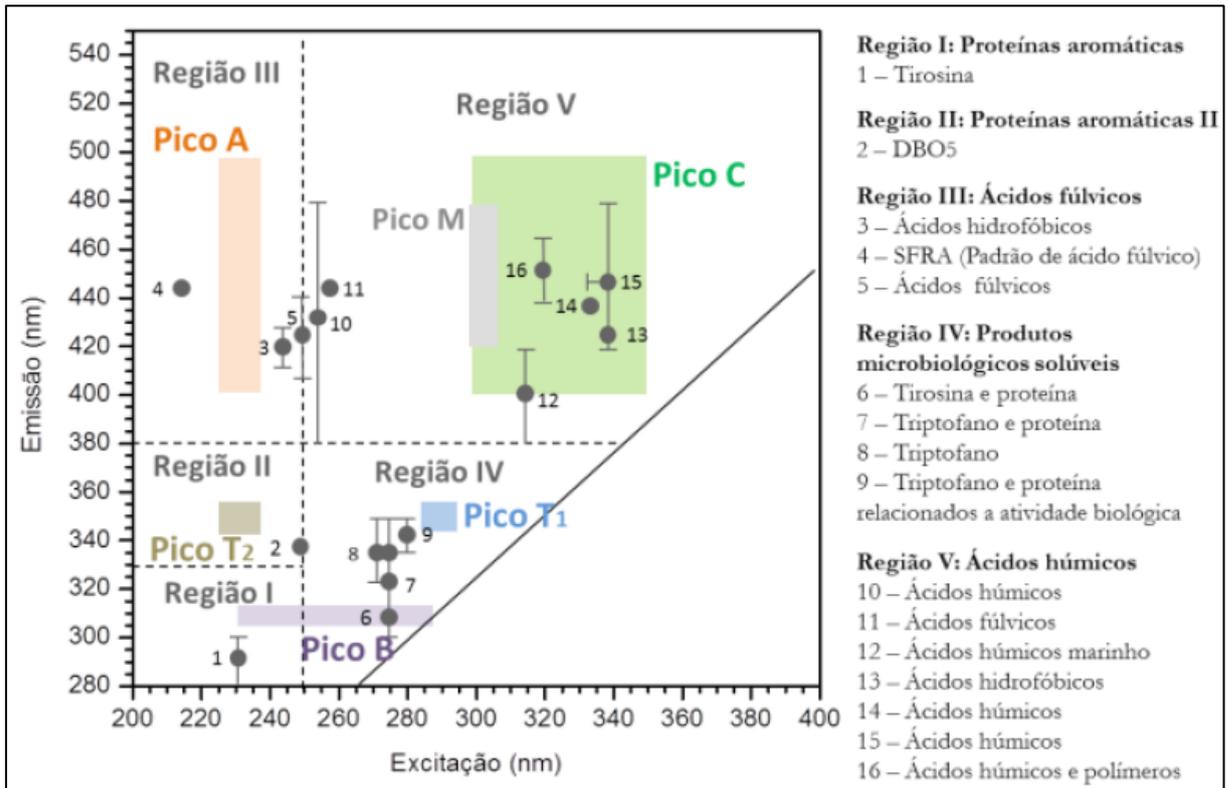
NOTA: DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio), TOC (Carbono Orgânico Total) e COD (Carbono Orgânico Dissolvido).

Neste contexto, a caracterização da matéria orgânica através do conjunto de métodos fornece uma análise mais abrangente. Ao longo dos anos, a comunidade científica vem realizando ensaios de COD em conjunto com ensaios de absorvância no ultravioleta visível (UV-Vis) e de espectroscopia de emissão-excitação de fluorescência. Esta análise em conjunto é capaz de fornecer dados da composição da matéria orgânica, além de identificar a sua origem e os processos de decomposição no ecossistema aquático (KNAPIK, 2014; ROSTAN & CELLOT, 1995; FRIMMEL, 1998, SENESI *et al.*, 1989; WESTERHOFF & ANNING, 2000; PEURAVUORI *et al.*, 2002).

A espectroscopia de excitação-emissão de fluorescência é uma técnica óptica para a quantificação da matéria orgânica baseada na emissão de luz das moléculas quando aplicada a elas uma excitação de luminescência. As moléculas absorvem energia em forma de luz em um determinado comprimento de onda, e a emitem em um comprimento de onda maior com baixa energia (CARSTEADT, 2012). Uma representação gráfica entre os comprimentos de onda excitados e emitidos de cada substância que compõem matéria orgânica dissolvida, permitindo a análise da composição da matéria orgânica, é apresentado na Figura 7. De acordo com a classificação de picos proposta por Coble (1996), os picos A ( $\lambda_{\text{ex}} = 230 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 400 - 500 \text{ nm}$ ) e C ( $\lambda_{\text{ex}} = 300 - 500 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 400 - 500 \text{ nm}$ ) correspondem à substâncias húmicas; proteínas do tipo tirosina estão presentes no pico B ( $\lambda_{\text{ex}} = 230 - 275 \text{ nm}$  e

$\lambda_{em} = 310 \text{ nm}$ ), substâncias húmicas marinhas no pico M ( $\lambda_{ex} = 312 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 420 - 480 \text{ nm}$ ), proteínas do tipo triptofano nos picos T<sub>1</sub> ( $\lambda_{ex} = 290 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 350 \text{ nm}$ ) e T<sub>2</sub> ( $\lambda_{ex} = 230 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 350 \text{ nm}$ ), além de proteínas do tipo fenilalaninas em  $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 282 \text{ nm}$ .

FIGURA 7. IDENTIFICAÇÃO DE PICOS E REGIÕES DE EXCITAÇÃO-EMIÇÃO DE FLUORESCÊNCIA



FONTE: KNAPIK, 2014. Adaptado de COBLE, 1996 e CHEN *et al.*, 2003.

Para a análise de fluorescência podem ser utilizados as matrizes de emissão-excitação (MEEs), comprimentos de onda específicas de emissão-excitação e a fluorescência sincronizada. Galapate *et al.* (1998) e Reynolds (2002) fizeram uso da fluorescência sincronizada para a quantificação e caracterização de matéria orgânica em efluentes domésticos com  $\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$  (diferença entre comprimento de onda de emissão e comprimento de onda de excitação). Outros valores de comprimentos de onda na fluorescência sincronizada também foram utilizados na caracterização orgânica de efluentes como  $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$  utilizado por Ahmad & Reynolds (1995) e Chen *et al.* (2003). Além disso, Peuravuori *et al.* (2002) utilizou de  $\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$  para a identificação de diversos compostos da matéria orgânica. Baker (2004) fez uso de

fluorescência com comprimentos de onda em 220/350 nm (excitação/emissão) na identificação de compostos em efluentes domésticos. Hudson *et al.* (2007) utilizou  $\lambda_{em} = 280$  nm e  $\lambda_{ex} = 350$  nm para a caracterização de matéria orgânica em efluentes domésticos. Além disso, Westerhoff & Anning (2000) utilizaram um comprimento de onda de excitação de 370 nm para a caracterização de COD e substâncias húmicas.

As análises de MEEs em conjunto com COD podem trazer informações sobre a composição da matéria orgânica, sua origem e decomposição (ROSTAN & CELLOT, 1995; FRIMMEL, 1998; CHEN *et al.*, 2003; PEURAVUORI *et al.*, 2002; SPENCER *et al.*, 2007; THOMAZ & THERAULAZ, 2007). Ainda assim, a análise de fluorescência pode apresentar erros devido a efeitos de filtros internos, o qual diz respeito à uma distorção sobre as intensidades de absorção e radiação emitida (CARTSEA, 2012). Para a correção deste efeito, McKnight *et al.* (2001), por exemplo, defendem o uso do pico de dispersão da água e a absorbância no ultravioleta visível (UV-Vis). Já Henderson (2009) avaliou que a diluição das amostras já é uma aproximação válida para a diminuição na interferência dos dados, desde que corrigidos com valores de MEEs da água.

### 2.3 POLUENTES EMERGENTES

Dentre os parâmetros físicos que representam a qualidade da água, perante as suas características físicas, químicas e biológicas, existem os chamados micropoluentes orgânicos, também chamados de compostos emergentes. Chamam-se de compostos emergentes as substâncias orgânicas não biodegradáveis que se acumulam no meio ambiente e que, mesmo em reduzidas concentrações, podem apresentar toxicidade para a biota exposta a eles. Dentre os compostos emergentes estão presentes os pesticidas, detergentes, medicamentos para uso humano e veterinário, cosméticos e perfumaria, fertilizantes, entre outros (VON SPERLING, 2014; HESPANHOL, 2013).

A percepção da presença destas substâncias químicas no meio ambiente, assim como os efeitos destes compostos e derivados para a saúde pública e impacto ambiental, é considerada recente. As liberações de micropoluentes orgânicos no meio

ambiente começaram a ser realizadas nos anos quarenta (DUARTE, 2008). Já a identificação destes compostos como possíveis poluentes tóxicos para a saúde animal, e possivelmente a saúde humana, tomou interesse da comunidade científica nas últimas duas décadas (COLIN & CANN, 2011).

A *American Chemical Society* possui uma divisão chamada *Chemical Abstract Services (CAS)* que é responsável pelo maior banco de dados referente às substâncias químicas geradas, centralizando os dados para referências em pesquisas e descobrindo novos compostos. Segundo a CAS, novas substâncias químicas são diariamente geradas e disponibilizadas mundialmente, entre elas os compostos emergentes. Em 2012, uma estimativa de 64.839.888 substâncias orgânicas e inorgânicas existia mundialmente (HESPANHOL, 2013). Hoje, cinco anos depois, o número de substâncias orgânicas e inorgânicas existentes é de 129.373.130 (CAS, 2017). Isto apresenta um aumento de aproximadamente 99,53%. Contudo, nem todas as substâncias químicas, disponíveis para comércio ou não, são inventariadas e regulamentadas. Em 2012, o banco de dados da CAS apresentava 293.053 substâncias químicas orgânicas e inorgânicas inventariadas e regulamentadas (HESPANHOL, 2013). Cinco anos depois, existem 347.403 substâncias, o que apresenta um aumento de 18,55%. (CAS, 2017). O aumento de quantidade de substâncias químicas é diário, o que não acontece com os testes de toxicidade básicos pelos quais elas devem ser submetidas.

Os compostos emergentes podem ser divididos em várias classes, dependendo de sua origem. Estas classes assim como exemplos de compostos orgânicos com seu risco à biota já comprovado, são apresentadas na Tabela 5. Aos poucos os compostos emergentes e seus riscos vêm sendo estudados, tornando possível a tentativa no desenvolvimento de compostos menos prejudiciais e que atendem a necessidade humana.

O primeiro composto emergente a ser estudado foi o Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT). O DDT foi estudado por Rachel Carson que publicou em setembro de 1962 seu livro *Silent Spring* apresentando que a exposição da população de pássaros ao DDT estava causando a diminuição da espessura da casca de ovos, interferindo no processo reprodutivo e causando mortes de animais. Sua publicação causou o banimento de DDT nos Estados Unidos em 1972.

TABELA 5. PRINCIPAIS CLASSES E EXEMPLOS DE POLUENTES EMERGENTES.

<b>Classe</b>	<b>Exemplos</b>
<b>Produtos Farmacêuticos</b>	
Antibióticos (uso humano ou veterinário)	Clorotetraciclina, eritromicina, sulfametoxazol, lincomicina, trimetoprim
Analgésicos e anti-inflamatórios	Ácido acetilsalicílico, diclofenaco, paracetamol, cetoprofeno, acetoaminofeno, ibuprofeno
Drogas de uso psiquiátrico	Diazepam, fluoxetina, carbamazepina, paroxetina
Reguladores lipídicos e seus metabólitos	Benzafrinato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
B-bloqueadores	Atenolol, propranolol, metropolol, betaxolol
Meio de Contrastes de Raio-X	Iopamidol, diatrizoato, iopromida, iomeprol
Contraceptivos	Etinilestradiol, desogestrel, mestranol
<b>Produtos de Higiene Pessoal</b>	
Fragrâncias	Almíscares nitrados, policíclicos e macrocíclicos
Protetores Solares	Benzofenonas, parabenos
Repelentes de Insetos	N,N-dietiltoluamida
Antissépticos	Triclosano, clorofeno
<b>Disruptores Endócrinos</b>	
Retardadores de chama	Difenil éteres polibromados (PBDE)
Aditivos Industriais	Ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA), ácido nitroloacético (NTA)
Surfactantes (não iônicos)	Alquilfenóis, lineares, carboxilados, (SPC), etoxilados (APEO), compostos perfluorados
Aditivos de gasolina	Metil- <i>t</i> -butil éter (MTBE)
Inibidores de corrosão	Benzotriazóis, benzotiazóis
Hormônios	17 $\beta$ -Estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, progesterona, testosterona, estrona
Agrotóxicos	Atrazina, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno
Hidrocarbonetos Poliaromáticos	Benzo[a]pireno, fluoranteno, antraceno, naftaleno
Bifenilas Policloradas	3,3',4,4'-tetraclorobinefil (PCB 77), 3,4,4',5-tetraclorobifenil (PCB 81)
Ftalatos	Dietilftalato, dibutilftalato
Dioxinas e Furanos	2,3,7,8-tetracloro- <i>p</i> -dioxina (2,3,7,8-TCDD)
<b>Drogas de abuso</b>	
Anfetaminas, cocaína, tetra-hidrocanabinol, 3,4-metilenodioximetanfetamina (MDMA)	

FONTE: SILVA & COLINS, 2011. Adaptado de BILA & DEZOTTI, 2003, GHISELLI & JARDIM, 2007, BARCELÓ & ELJARRAT, 2003.

Outra publicação demonstrando o risco da exposição a estes compostos foi em 1992 por Theo Colborn, John Peterson Myers e Dianne Dumanoski. O livro *Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence, and Survival? A Scientific Detective Story* traz esta atenção às descobertas científicas dos possíveis danos causados pela exposição aos compostos emergentes. O livro traz embasamento científico de contaminantes comuns que são capazes de interferir no desenvolvimento

do feto, como metais pesados, bifenilas policloradas (PCBs), pesticidas entre outros compostos.

## 2.4 DISRUPTORES ENDÓCRINOS

Dentre os compostos emergentes existem os disruptores endócrinos (DEs), também chamados de desreguladores endócrinos, interferentes endócrinos, perturbadores endócrinos, entre outras denominações. São substâncias, ou mistura de substâncias exógenas capazes de interferir ou alterar as funções do sistema endócrino presente em muitos tipos de animais, incluindo humanos (GHISELLI & JARDIM, 2007; HESPANHOL, 2013). Quando de natureza antrópica, também são chamados de xenoestrogênio, e quando sua origem é natural são chamados de fitoestrogênios (GHISELLI & JARDIM, 2007).

O sistema endócrino é composto por glândulas presentes ao longo do corpo, com a função de produzir e secretar hormônios pela corrente sanguínea e pelo fluido que envolve as células do corpo (EPA, 2017). As glândulas que compõem o sistema endócrino do corpo humano são: i) o hipotálamo, que coordena todo o sistema endócrino; ii) a glândula pituitária, que recebe sinais do hipotálamo secretando hormônios produzidos por ele e produz seus próprios hormônios para serem enviados para outras partes do sistema endócrino; iii) a glândula da tireoide, que tem uma extrema importância no desenvolvimento das vértebras e regulação do metabolismo no corpo; iv) a glândula adenal, composta pelo córtex e a medula, que produz hormônio resultantes do estresse, além de regular importantes questões do corpo como pressão arterial, metabolismo da água e quantidade de sal e água no corpo, sempre buscando um equilíbrio; v) o pâncreas, que é responsável pela produção dos hormônios glucagon e insulina que ajudam a regular a quantidade de açúcar presente no sangue; vi) as gônadas, tanto o ovário (gônada feminina) quanto o testículo (gônada masculina), que são responsáveis pela produção dos hormônios sexuais, também conhecidos como esteroides, que são importantes na fase de crescimento e desenvolvimento, além de ajudar a regular os ciclos reprodutivos e comportamentos (EPA, 2017).

Estes hormônios têm diferentes papéis e a responsabilidade de garantir o funcionamento adequado do corpo dos animais. Naturalmente, as atuações destes hormônios iniciam-se quando são ligados a receptores exclusivos presente nas células (EPA, 2017; GHISELLI & JARDIM, 2007). O resultado deste processo liga-se a regiões específicas do DNA presente no núcleo das células, determinando a ação dos genes. O processo de produzir e enviar hormônios para o corpo, realizado pelas glândulas, atua de maneira que quando se percebe que o nível hormonal está alto, a produção dos hormônios naturais pelas glândulas é diminuída (GHISELLI & JARDIM, 2007). Neste contexto, a presença dos DEs no organismo de animais pode afetar o sistema endócrino, pois imitam ou neutralizam os efeitos dos hormônios endógenos no corpo, interrompendo a síntese dos hormônios endógenos e dos receptores hormonais nos órgãos espalhados pelo corpo; efeitos que desregulam toda a funcionalidade do sistema endócrino de manter a homeostase, reprodução e desenvolvimento dos organismos expostos a eles (CASTRO-CORREIA & FONTOURA, 2015; EPA, 2017; FRYE *et al.*, 2012; PONTELLI *et al.*, 2015).

Algumas das substâncias químicas que são consideradas DEs são: bifenilas policloradas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dioxinas, furanos, nonilfenols, produtos farmacêuticos, pesticidas; além de hormônios, tanto naturais quanto sintéticos, como  $17\beta$ -estradiol, estriol, estrona, progesterona, e  $17\alpha$ -etinilestradiol (CASTRO-CORREIA & FONTOURA, 2015; EPA, 2017; FRYE *et al.*, 2012).

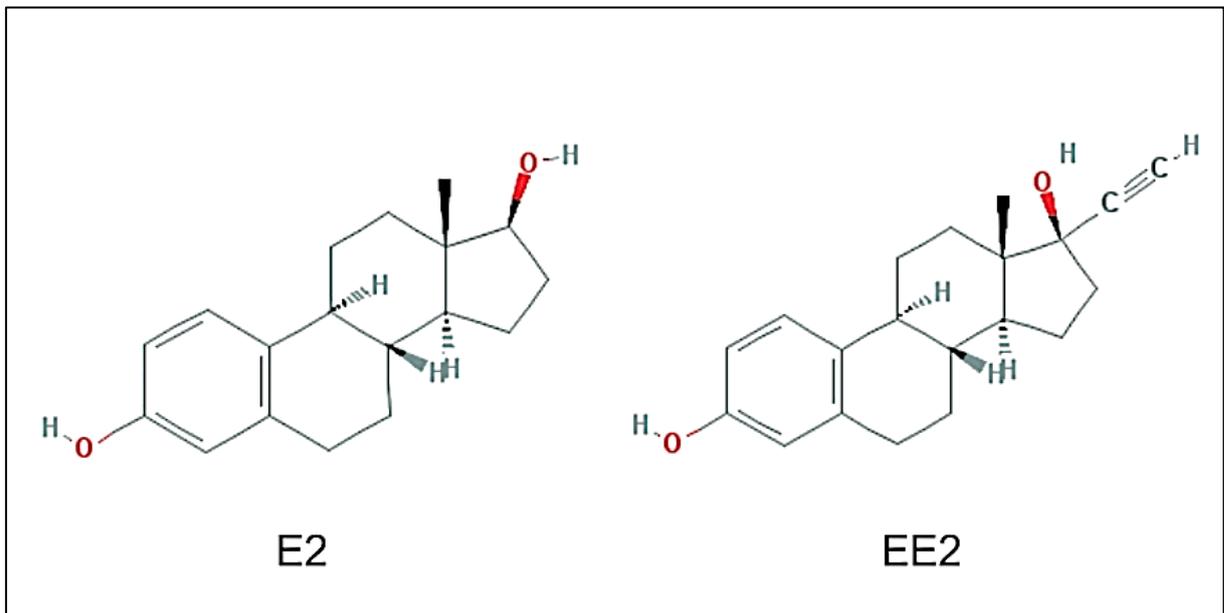
## 2.5 O HORMÔNIO SEXUAL FEMININO SINTÉTICO ETINILESTRADIOL

### 2.5.1 Propriedades Físicas e Químicas

Etinilestradiol (EE2), ou  $17\alpha$ -etinilestradiol, (CAS n° 57-63-6), é um dos hormônios sexuais femininos (HSFs) encontrados nos cursos d'água. O EE2 tem origem antropogênica, com características parecidas ao HSF natural do qual é derivado, estradiol (E2) (ARIS *et al.*, 2014). A Figura 8 apresenta a estrutura química molecular do hormônio E2 à esquerda e do hormônio EE2 à direita.

A similaridade entre tais estruturas é gigantesca, o que também é percebido na Tabela 6 que compara as suas propriedades físicas e químicas. As fórmulas moleculares de ambos os compostos diferem apenas pela presença de 2 carbonos a mais no EE2. Este também apresenta uma solubilidade em água (concentração de uma substância dissolvida em água pura) relativamente baixa comparada ao E2 (TABELA 6). Outra característica interessante do EE2 é sua solubilidade moderada na presença de etanol, o qual é considerado solúvel de 1 em 6 partes de etanol (ARIS *et al.*, 2014).

FIGURA 8. ESTRUTURA MOLECULAR DOS COMPOSTOS ETINILESTRADIOL E ESTRADIOL.



FONTE: PUBCHEM, 2017.

TABELA 6. PRINCIPAIS PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS COMPOSTOS ETINILESTRADIOL E ESTRADIOL.

Composto Químico	Símbolo	Fórmula	Massa Molar <sup>1</sup>	Solubilidade em água <sup>2</sup>	Log K <sub>ow</sub>	Meia Vida (dias)
17β-estradiol	E2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,39	12.960	3,94	2 a 3
17α-etinilestradiol	EE2	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296,41	483	4,14	4 a 6

FONTE: POJANA *et al.*, 2007; GHISELLI & JARDIM, 2007, YING *et al.*, 2002.

NOTA: <sup>1</sup>unidade em g/mol, <sup>2</sup>unidade em µg/L a 25°C.

Além disso, a hidrofobicidade do EE2 e E2 pode ser analisada através do cálculo do coeficiente de partição octanol/água (K<sub>ow</sub>). Muitas vezes é apresentado em sua forma logarítmica, e é um parâmetro que infere o fator de bioconcentração de uma substância (GHISELLI & JARDIM, 2007). A hidrofobicidade do EE2 é maior do que do

E2, o que representa que este é um composto lipofílico, por uma grande presença de grupos polares e alto  $K_{ow}$ . Além disso, como o valor de  $K_{ow}$  para o EE2 é alto, sua capacidade de adsorver no material em suspensão do meio em que está presente é maior por serem propriedades diretamente proporcionais (GHISELLI & JARDIM, 2007). Outra característica que informa sobre a degradabilidade do composto é a meia vida. A meia vida do E2 é de 2 a 3 dias, enquanto para o EE2 a meia vida é de 4 a 6 dias, fazendo com que esteja presente no meio ambiente por mais tempo (YING *et al.*, 2002).

Por suas propriedades físicas e químicas apresentadas, o EE2 é altamente resistente ao processo de degradação, fazendo com que tenha tendência em adsorver em matéria orgânica, acumular em sedimentos, concentrar-se nos organismos da biosfera, bioacumular e biomagnificar (GHISELLI & JARDIM, 2007; WIT *et al.*, 2010).

### 2.5.2 Uso do Composto

O EE2 é um composto emergente que vem sendo usado em produtos de contato direto com os seres humanos. É um hormônio estrogênio sintético usado em formulações de contraceptivos orais combinados (COCs) ou anticoncepcionais orais combinados (ARIS *et al.*, 2014; MARCHI *et al.*, 2008). Os COCs são medicamentos de dosagem monofásica, difásica e trifásica, contendo como princípio ativo dois hormônios sintéticos similares aos hormônios naturais progesterona e estrogênio, onde o hormônio estrogênio sintético é usualmente o EE2 (OMS, 2007).

No Brasil existem 23 marcas de anticoncepcionais registrados na ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) que contém EE2 em sua composição. Estes anticoncepcionais apresentam concentrações de etinilestradiol variando de 0,01 mg até 2,7 mg (ANVISA, 2017). Segundo dados das Nações Unidas, 20,7% das mulheres brasileiras casadas ou em união estável faziam uso de anticoncepcionais como método contraceptivo em 1996. Já em 2006, a porcentagem de mulheres utilizando este método era de 24,7% (ONU, 2016). Farias *et al.* (2016) também estudaram a utilização de anticoncepcionais orais e injetáveis por mulheres brasileiras, na faixa de 15 a 49 anos de idade, e encontrou que COCs monofásicos é opção de método

contraceptivo de 71,6% das mulheres brasileiras, enquanto COCs bifásico ou trifásico são opções de 3,2% das mulheres brasileiras (FARIAS *et al.*, 2016). Isto significa que 74,8% das mulheres brasileiras na faixa de 15 a 49 anos que fazem uso de COCs ingerem e conseqüentemente eliminam uma quantidade variável de EE2. Dentre este grupo, 38,7% das mulheres brasileiras dizem fazer uso de COCs com levonorgestrel e etinilestradiol em sua composição, com baixa concentração de estrogênio, variando de 0,02 mg a 0,035 mg (FARIAS *et al.*, 2016). As mulheres excretam uma média de 35 µg/dia, de acordo com pesquisas (JOHSON *et al.*, 2000).

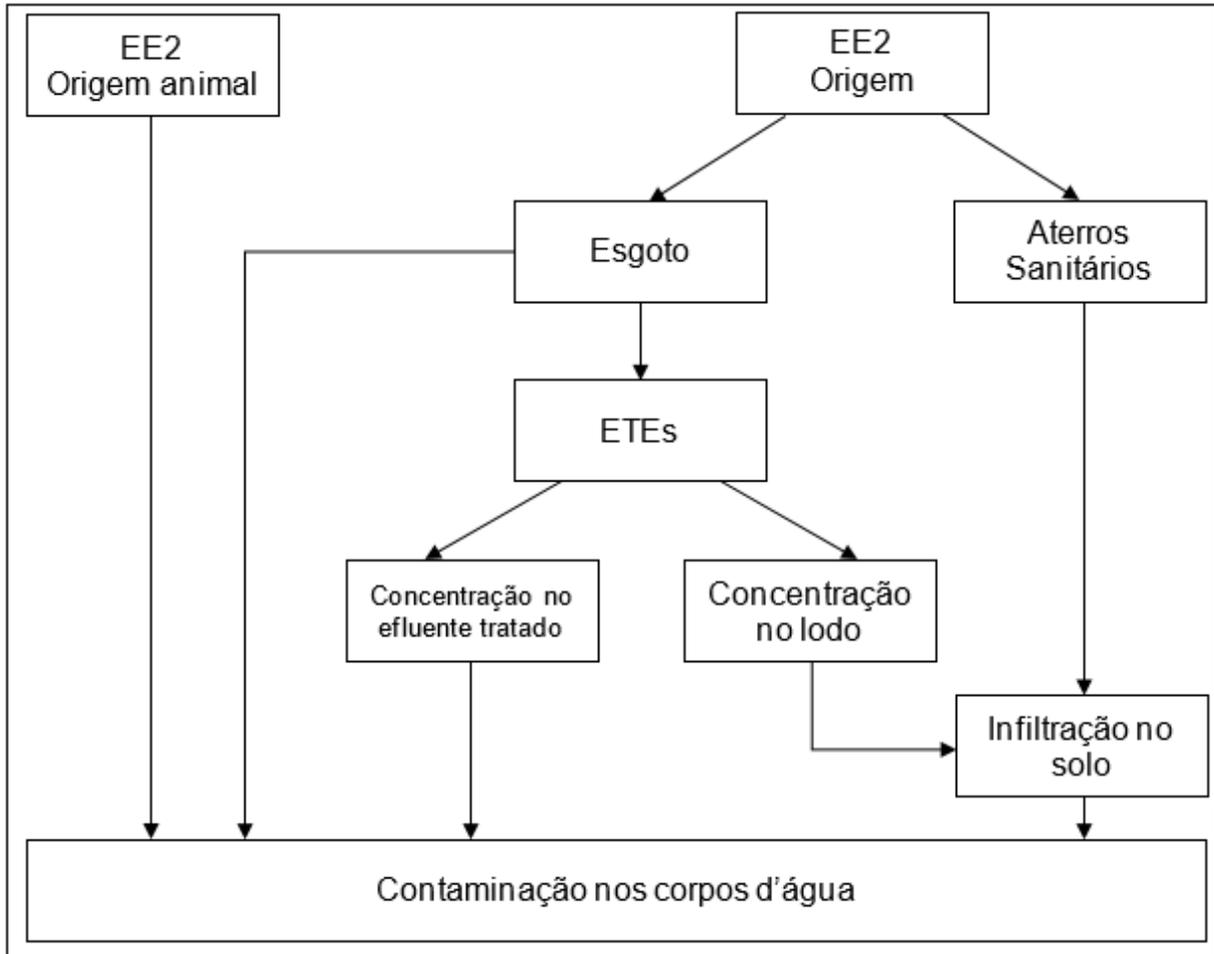
O EE2 também é um medicamento para a menopausa e pós menopausa, osteoporose, reposição hormonal, tratamento de câncer de próstata e câncer de mama, entre outras doenças (MARCHI *et al.*, 2008). Além disso, é usado em criações de fazendas para promover o crescimento, prevenir e tratar enfermidades relativas à reprodução da criação, como na aquicultura (ARIS *et al.*, 2014). Apesar das populações de peixes serem geneticamente controlados para promover o crescimento da população de apenas um sexo, o uso de compostos contendo EE2 na aquicultura é comum para aperfeiçoar o crescimento da mesma, evitando influências do entorno (ARIS *et al.*, 2014).

### 2.5.3 Ocorrência no Meio Ambiente

A Figura 9 apresenta um esquema simplificado dos caminhos que o EE2 pode tomar no meio ambiente. No corpo humano, o EE2 é metabolizado e excretado e coletado pela rede pública de esgotos. Além disso, o EE2 pode ser excretado pelos animais diretamente nos cursos hídricos, o que também acaba acontecendo muitas vezes com o esgoto quando é lançado *in natura* nos lagos, rios e oceanos (ARIS *et al.*, 2014; MARCHI *et al.*, 2008). Quando a rede de esgoto é enviada para uma estação de tratamento de esgoto (ETE), EE2 podem ser encontrados em lodos de esgoto e efluente da ETE. Além dessas fontes de ocorrência no meio ambiente, há possivelmente o descarte incorreto de medicamentos em aterros sanitários e lixões clandestinos, o que contamina o solo com EE2 através da infiltração, e conseqüentemente as águas subterrâneas. Outra maneira de contaminação de águas

subterrâneas através da infiltração no solo é com o lodo de ETEs utilizado como fertilizante (ARIS *et al.*, 2014).

FIGURA 9. POSSÍVEIS CAMINHOS QUE O COMPOSTO ORGANICO ETINILESTRADIOL PODE PERCORRER NO MEIO AMBIENTE.



FONTE: O autor, 2017.

Ao longo dos anos, muitas pesquisas demonstraram a ocorrência de EE2 em águas superficiais (TABELA 7). O nível de concentrações de EE2 nas águas superficiais brasileiras é maior do que as concentrações presentes em outros países. A mesma relação acontece quando se trata da determinação de EE2 nos sedimentos de águas superficiais (TABELA 8). Muitos motivos podem envolver a diferença de concentrações encontradas nas águas superficiais, como por exemplo, o tamanho da parcela feminina da população do país, a quantidade de COCs disponíveis para uso das mulheres e a eficiência dos tratamentos de efluentes, bem como a carência de uma adequada coleta de esgotos domésticos.

TABELA 7. CONCENTRAÇÕES DE ETINILESTRADIOL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS EM DIVERSOS PAÍSES.

Local	País	Concentração (ng/L)	Referências
<b>Corpos d'água</b>			
Rio Acushnet	EUA	3,01 – 4,67	ZUO <i>et al.</i> , 2006
Rio Wurm	Alemanha	< 0,70	BOGI <i>et al.</i> , 2003
Rios Danube, Nau, Blau e Iller, e Baías Schussen, Laibalch, Argen	Alemanha	0,10 – 5,10	KUCH & BALLSCHMITER, 2001.
Lagoa de Veneza	Itália	0,80 – 34,00	POJANA <i>et al.</i> , 2007.
Rio Tiber	Itália	0,04	BARONTI <i>et al.</i> , 2009.
Rio Dan-Shui	Taiwan	7,53 – 27,40	CHEN <i>et al.</i> , 2007
Área Taijin	China	< 24,40	LEI <i>et al.</i> , 2009
Guangzhou	China	< LD	PENG <i>et al.</i> , 2008
29 pontos na cidade de Ningbo	China	< LD – 38,1	WANG <i>et al.</i> , 2015
Região costeira (11 lugares)	Holanda	< 0,1 – 4,3	BELFROID <i>et al.</i> , 1999
Watershed Buyukcekmece	Turquia	< LD – 11,7	AYDIN & TALINLI, 2013
Rios Karasu, Tahtakopru e Hamza	Turquia	< LD – 13,1	AYDIN & TALINLI, 2013
Rio Atuba	Brasil	< LD – 3.520	PADILHA & LEITZKE, 2013; MACHADO, 2010
Rio Barigui	Brasil	< LD – 1.180	PADILHA & LEITZKE, 2013
Rio Belém	Brasil	< LD – 5.830	PADILHA & LEITZKE, 2013
Rio Iguaçu	Brasil	< LD – 4.530	PADILHA & LEITZKE, 2013; MACHADO, 2010
Rio Palmital	Brasil	< LD – 9.350	PADILHA & LEITZKE, 2013
Rio Itaquí	Brasil	< LD – 170	MACHADO, 2010

NOTA: LD – Limite de Detecção.

TABELA 8. CONCENTRAÇÕES DE ETINILESTRADIOL EM SEDIMENTOS EM DIVERSOS PAÍSES.

Local	País	Concentração (ng/g)	Referências
<b>Sedimentos</b>			
Lagoa de Veneza	Itália	2,00 – 41,00	POJANA <i>et al.</i> (2007)
Área Taijin	China	< 9,26	LEI <i>et al.</i> (2009)
Rio Iguaçu	Brasil	4,89 – 14,27	MACHADO (2010)
Rio Atuba	Brasil	5,55 – 35,60	MACHADO (2010)

Além disso, é evidente também a presença de EE2 no efluente tratado de ETEs, conforme demonstram alguns estudos da Tabela 9. O Brasil, seguindo a mesma configuração das águas superficiais, também apresenta concentrações de EE2 maiores que outros países, tanto no afluente quanto no efluente de ETEs. Esta relação pode ter esta característica devido aos métodos de remoção das ETEs não

suportarem a remoção de EE2, mas também é notável que, em outros países, a concentração de EE2 é baixa já no afluente das ETEs; o que pode ter relação com a parcela feminina da população e os tipos de métodos contraceptivos usados.

TABELA 9. CONCENTRACOES DE ETINILESTRADIOL ANTES E DEPOIS DO TRATAMENTO DE ESGOTO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS EM DIVERSOS PAÍSES.

Local	Cidade, Estado, País	Concentrações Médias (µg/L)		Referências
		Afluente	Efluente	
ETE Samambaia	Campinas, SP, Brasil	5,8	5,0	GHISELLI, 2006
ETE A, B, C, D e E	Fortaleza, CE, Brasil	0,42	0,12	PESSOA <i>et al.</i> , 2014
ETE Emboguaçu	Paranaguá, PR, Brasil	1, 44	5, 35	KRAMER, 2016
ETE Atuba Sul	Curitiba, PR, Brasil	0,52	0,48	MACHADO, 2010
ETE Ulm, Langenau, Blaubeuren	Sul da Alemanha	--	0,001 – 0,0089	KUCH & BALLSCHMITER, 2001
ETEs	Holanda	--	< 0,0022 – 0,0075	BELFROID <i>et al.</i> , 1999
ETE Cobis	Itália	0,00045 – 0,013	ND – 0,001	BARONTI <i>et al.</i> , 2000
ETE Fregene	Itália	0,00044 – 0,0068	ND – 0,0017	BARONTI <i>et al.</i> , 2000
ETE Ostia	Itália	0,00052 – 0,0048	ND – 0,0011	BARONTI <i>et al.</i> , 2000
ETE Las Vegas	EUA	0,026	< 0,001	GUERRITY <i>et al.</i> , 2013

NOTA: ND (não detectado), ETE (Estação de Tratamento de Esgoto).

#### 2.5.4 Impactos na Biosfera

Muitos estudos vêm provando os efeitos que EE2 pode causar aos organismos expostos a ele, mesmo em concentrações na ordem de nanogramas por litro (ng/L). A Tabela 10 apresenta alguns estudos realizados com populações de peixes onde mostram a capacidade que o composto orgânico EE2 tem em causar desequilíbrio e desordem no meio ambiente. O EE2 levou a diminuição da população de machos de algumas espécies até mesmo causar o colapso de uma população inteira de peixes.

TABELA 10. EXEMPLOS DE ESPÉCIES DE PEIXES IMPACTADAS PELA PRESENÇA DE ETINILESTRADIOL NOS CORPOS D'ÁGUA.

Espécie	Impacto	Referencia
Peixe Mosquito Ocidental ( <i>Gambusia affinis</i> )	Estimulavam o crescimento de vitologenina em machos, substancia que indica a presença de atividade estrogênica no local.	ANGUS <i>et al.</i> , 2005
Várias	Colapso de população de peixes em lagos experimentais com concentrações de 5 a 6 ng/L	PELLEY, 2003
Tilápia ( <i>Oreochromis niloticus</i> )	EE2, em concentrações de 5 a 25 ng/L, é capaz de interferir com o sistema GH / IGF-I em peixes ósseos	SCHVED <i>et al.</i> , 2008
Peixe-Zebra ( <i>Danio rerio</i> )	A exposição a curto prazo à EE2 em concentrações de 0,5 a 50 ng/L pode alterar a agressão e mudar o status social individual e sucesso reprodutivo no peixe-zebra masculino.	COLMAN <i>et al.</i> , 2009
Carpa ( <i>Rutilus rutilus</i> )	Exposições de EE2 em concentrações de 4 ng/L, durante um período de 2 anos resultou em reversão sexual na população de machos de peixes da espécie estudada.	LANGE <i>et al.</i> , 2009
Shorthead Redhorse ( <i>Moxostoma macrolepidotum</i> )	Os peixes machos apresentavam a substancia vitologenina, mesmo que concentrações de EE2 não foram encontradas no rio (que recebe efluente de ETE) onde os peixes estavam	AL-ANSARI <i>et al.</i> , 2010

Além dos estudos realizados em populações de peixes, outros pesquisadores realizaram estudos em outras espécies e populações de animais. Berg *et al.* (1999) comprovaram em estudos *in vitro* com embriões machos de codornas Japonesas que concentrações baixas de 2 ng de EE2 por grama do ovo foi o suficiente para tornar todos os embriões femininos, apresentando tecido semelhante ao ovário no testículo esquerdo (BERG *et al.*, 1999). Espécies de anfíbios também foram estudadas por Bogi *et al.* (2003). As espécies estudadas se encontravam expostas ao EE2 desde sua fase embrionária até completar a metamorfose. Tanto os testes *in vivo* quanto os testes *in vitro* apresentaram um aumento na quantidade de espécies do sexo feminino quando expostas a uma maior quantidade de composto estrogênio (BOGI *et al.*, 2003).

Outro tipo de animal onde a bioacumulação de EE2 foi estudada foram os invertebrados bentônicos *Chironomus tentans* and *Hyalella azteca*. Em concentrações de até 1 mg/L, *C. tentans* acumulou mais hormônio sintético do que *H. azteca* (DUSSALT *et al.*, 2009). O estudo de Dussalt *et al.* (2009) demonstra que uma alimentação de invertebrados pode ser outra fonte de contaminação de EE2 para suas espécies predadoras, devido a propriedade de biomagnificação. Já Andrew *et al.* (2010) avaliaram o impacto que EE2 pode causar na população de ostras da espécie *Saccostrea glomerata*. As ostras foram expostas a diferentes concentrações em experimentos laboratoriais, a presença de vitologenina para as fêmeas de 4 a 49 dias e de 4 a 21 dias para os machos. Além disso, exposição de 50 ng/L de EE2 relevou

intersexo nas espécies por um exame histológico de gônadas, após 21 dias de exposição. Exposições de 6,25 a 12,5 ng/L de EE2 comprovaram intersexo entre as espécies depois de 49 dias de exposição (ANDREW *et al.*, 2010). Além das ostras, mexilhões também foram avaliados a fim de estudar os possíveis impactos de EE2 na espécie *Mytilus edulis* (COICAN *et al.*, 2010). Coican *et al.* (2010) avaliaram o comportamento da substância vitelogenina e dos receptores estrogênicos e comprovaram que houve um crescimento significativo de ambas as substâncias quando os mexilhões estavam expostos ao EE2 desde a início da gametogênese (COICAN *et al.*, 2010).

Os efeitos e impactos que a exposição a EE2 a longo prazo pode causar em humanos ainda não é muito estudada. Tessaro *et al.* (2008) estudaram a relação entre COCs contendo EE2 e a ocorrência de câncer de mama nas mulheres que utilizam este método contraceptivo. Não há comprovação de que a ocorrência de câncer de mama em mulheres tenha alguma relação com o uso de COCs. Contudo, a subclasse de mulheres que fazem o uso deste método contraceptivo possuindo idade superior a 45 anos apresentaram um risco maior para a ocorrência de câncer de mama, sem significância estatística (TESSARO *et al.*, 2008).

#### 2.5.5 Estudos de Degradabilidade do Composto

A remoção de EE2 e outros compostos emergentes já está sendo estudado pela comunidade científica com a utilização dos métodos como tratamentos avançados em ETEs (TABELA 11). Referências são encontradas no Brasil e em outros países onde o decaimento do composto e sua remoção do efluente são avaliados. Processos de degradação fotoquímicos e métodos de adsorção através de carvão ativado fazem parte dos principais meios de remoção de etinilestradiol da água. Por conta do seu alto coeficiente de sorção a remoção de EE2 é facilitada em processos de adsorção. Dentre vários estudos realizados sobre sistemas de tratamento para a remoção de etinilestradiol de efluente doméstico, os processos de adsorção foram avaliados também com matéria-prima agroindustrial como casca de amendoim, café e maçã gala (TABELA 11). De acordo com os estudos encontrados,

a matéria-prima do carvão ativado de origem agroindustrial tem sua eficiência na remoção de EE2 bem variada. Além disso, vários parâmetros interferem na qualidade e na eficiência do método de remoção. Parâmetros como concentração inicial, pH, concentração do reagente ou do composto adsorvente, temperatura, turbidez, presença de outras substâncias são alguns exemplos de interferentes no processo de remoção de EE2 em efluente doméstico.

De fato, o EE2 pode ser removido dos corpos d'água. Contudo, os métodos de remoção de EE2 devem ser estudados com cuidado e avaliados se há efetivamente a sua degradação, ou apenas a sua remoção do corpo d'água pela sua adsorção em sólidos suspensos o que tem como consequência o aumento de sua concentração em lodos de esgoto. As informações da Tabela 11 apresentam observações positivas e negativas a respeito de alguns tratamentos avançados já estudados para a remoção de EE2.

TABELA 11. REMOÇÃO DE ETINILESTRADIOL EM DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTO JÁ ESTUDADOS

(continua)

Característica do estudo	Remoção	Observações	Referencia
<b>Fotodegradação</b>			
Reator fotoquímico de lâmpadas imersas (FRI) e emersas (FRE)	Remoção de 31% a 86% dependendo da quantidade de concentração inicial e tempo de contato do composto no reator	A presença de sólidos suspensos interfere na remoção de EE2	FARIA <i>et al.</i> , 2015
Reator fotoquímico	Remoção superior a 90% (tempo de contato de 30 minutos, presenta de 20g/L de coagulante e pH = 4)	-	CAMARA, 2016
Fotocatalisadores WO <sub>3</sub> -SBA15 nas razões molares Si/W (10,25,50,75)	Remoção de 98% em 4 horas. A reutilização do catalisador não apresentou perdas significativas, o qual removeu 82% de EE2 após 4 ciclos	-	FILHO, 2016
Fotocatálise heterogênea solar, utilizando-se o fotocatalisador dióxido de titânio	Degradação de 90% em menos de 4 horas para todos os hormônios. a atividade estrogênica só teve uma redução significativa após 9 horas de degradação	-	PADOVAN, 2015
Solução com pH entre 5.5 e 6.0, com radiação monocromática (254 nm) e policromática ( $\lambda > 290$ nm)	Fotólise de EE2 de 0.062 +- 0.007 para a radiação monocromática, e de 0.08 +- 0.01 para a radiação policromática	Aparição de outro pico cromatográfico demonstrando a produção de quinona metídeos na fotodegradação	MAZELLIER <i>et al.</i> , 2008
<b>Filtração</b>			
Nanofiltração	Remoção de 98% dos hormônios ( membrana DESAL-DK e pH 10,5)	pH interfere na remoção de hormônios	SCHLEICHER, 2013
<b>Tratamentos Químicos</b>			
Pré-oxidação e coagulação	Remoção de 40,9 a 99,2 %.	Turbidez na água não interferiu na remoção de EE2, mas a sedimentação não é capaz de remover EE2	BIANCHETTI, 2008
Persulfato de sódio ativado por diatomita modificada	Remoção em torno de 80%	0 minutos de reação, utilizando 0,5 de catalisador e 10 g/L de oxidante	SILVA <i>et al.</i> , 2016
Coagulação, Flocculação e Sedimentação, com coagulantes como cloreto de polialumínio e sulfato de alumínio	Remoção de 35% com cloreto de polialumínio como coagulante	-	LIMA <i>et al.</i> , 2014

TABELA 11. REMOÇÃO DE ETINILESTRADIOL EM DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTO JÁ ESTUDADOS

(conclusão)

<b>Tratamentos Biológicos</b>			
Reatores de leito móvel com biofilme com cultura de bactérias autotróficas	Remoção de 69,6 – 71,2%	A influência do tempo de retenção hidráulica (TRH) entre 8 e 12 h não foi significativa na remoção global dos estrogênios em cada um dos sistemas MBBR.	SCHNEIDER, 2015
Lacase produzida pelo fungo <i>Pleurotus ostreatus</i> imobilizada em fibras de <i>Luffa cylindrica</i> (bucha vegetal)	Remoção de 79,22% para enzimas livres e 75% para enzimas imobilizadas (remoção nos erlenmeyers) e 99,23% por adsorção na <i>Luffa cylindrica</i> e 73,14%, por degradação pela enzima imobilizada (remoção no reator)	Se faz necessário otimizar o processo de imobilização, bem como o ensaio no reator para que haja aumento da degradação do EE2.	LACERDA, 2015
<b>Adsorção e Sorção</b>			
Tres bioreatores: areia, carvão ativado granular e MnO <sub>2</sub>	Remoção de 17,3% no reator de areia, >99,8% no reator de carvão ativado granular e 81,7% no reator de MnO <sub>2</sub>	Outros componentes químicos presentes no esgoto atrapalham a remoção de EE2	RUDDER <i>et al.</i> , 2004
Utilização de casca de amendoim como biossorvente	Remoção de 90% (2 g de biossorvente, pH de 6, agitação de 500 rpm e tempo de detenção de 24h)	-	PROCÓPIO, 2017
Utilização de adsorventes naturais como banana e <i>Typha Angustifolia</i> L.	Remoção próxima a 100% em matriz real (avaliação in natura e em meio ácido)	-	SOUSA, 2015
Carvão ativado granular	Remoção de 95% (tempo de contato de 30 minutos e sistema em batelada)	Aumento da temperatura diminui a quantidade de concentração adsorvida	UNRUH, 2011
Adsorvente agroindustrial (carvão de café)	Remoção de 72,8% a 96,3%	maior pH, menor remoção	ROVANI, 2015
Adsorvente agroindustrial (maçã gala)	Remoção de 51% a 62%	pH, velocidade da mistura, quantidade de adsorvente interferem na remoção	ROVANI, 2015
Turfa decomposta	Remoção de 55%	-	FERNANDES <i>et al.</i> , 2011

## 2.6 LEGISLAÇÃO APLICADA A COMPOSTOS ORGÂNICOS EMERGENTES

Usualmente estes compostos ainda não são monitorados em estações de tratamento de esgoto ou ainda não possuem legislação regulatória correspondente (SILVA & COLLINS, 2011). Pouco se tem avançado na determinação de limites de compostos orgânicos emergentes presentes na água, apesar da sua comprovação de contaminação já estudada pela comunidade científica (KRAMER, 2016).

No Brasil, o uso de anabolizantes e hormônios para estimular o crescimento e a eficiência alimentar foi proibido através da Instrução Normativa nº 17, de 18 de junho de 2014. A União Europeia fez alterações recentemente através da Diretiva 2013/39/EU a respeito de produtos farmacêuticos que contaminam o meio ambiente (KRAMER, 2016). Etinilestradiol é composto de estudo para a toxicidade e monitoramento nos Estados Unidos, por exemplo. Apesar de não ser classificado um parâmetro de qualidade de água, o etinilestradiol é um composto que faz parte da Lista de Contaminante, base para a chamada Lei de Monitoramento dos Contaminantes Não Regulamentados dos Estados Unidos, a qual visa o monitoramento das substâncias para possíveis regulamentações no futuro. Já a União Europeia indica em sua política pública de qualidade de água como um dos principais poluentes os hidrocarbonetos persistentes e substâncias orgânicas tóxicas persistentes e bioacumuláveis, do qual os compostos emergentes fazem parte.

Alguns tipos de pesticidas também vêm sendo proibidos em alguns países, como atrazina e o diclorodifeniltricloroetano (DDT), além também do avanço nos estudos de formulações menos tóxicas, capazes de manter o equilíbrio do meio ambiente e atender as necessidades da população.

Na legislação ambiental brasileira apresentada na Tabela 1, HSFs como o EE2, entre outros compostos orgânicos emergentes, não existem limites máximos para enquadramento de corpos de água assim como não são parâmetros de monitoramento em disposição de efluentes e lodo tratado. A Resolução CONAMA nº 357/05, que dispõe sobre o enquadramento das águas faz menção de limites de concentração para alguns compostos emergentes como bifenilas policloradas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, e não faz menção de limites de concentração de HSFs, como é perceptível no Anexo I. Para os corpos de águas doces de Classe

4, os corpos de águas salinas de Classe 3 e os corpos de águas salobras de Classe 3 não há padrões de qualidade para compostos orgânicos emergentes. Nos padrões de qualidade para compostos orgânicos nos quais corpos d'água são utilizados para aquicultura, os HSFs também não se encontram regulamentados, mesmo com a comunidade científica apresentando o alto risco de contaminação que os hormônios apresentam em peixes (ANEXO I).

A Resolução CONAMA nº 375/06 que dispõe sobre os parâmetros de qualidade e condições de disposição de lodo de esgoto tratado de ETEs também indica parâmetros orgânicos de qualidade de lodo onde os HSFs não são classificados como um parâmetro orgânico para garantir a qualidade do lodo tratado (ANEXO II). Mesmo com a grande capacidade que o EE2 tem de agregar na matéria orgânica, a legislação ambiental brasileira ainda não o regulariza como um parâmetro de qualidade de lodo de esgoto tratado, mesmo quando o lodo é utilizado como fertilizante na agricultura. Além disso, a Resolução CONAMA nº 430/11 que dispõe sobre as condições e padrões de qualidade de lançamento de efluentes de ETEs também não reconhece o EE2 e outros compostos emergentes parâmetros orgânicos capazes de influenciar na qualidade dos efluentes (ANEXO III). As referências indicam que a maior carga de HSFs é proveniente do esgoto humano e como não é um parâmetro de monitoramento, são compostos que passam despercebidos. Tanto a Resolução CONAMA nº 357/05 quanto a Resolução CONAMA nº 430/11 citam em determinados momentos a necessidade da realização de ensaios ecotoxicológicos – ensaios realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos aquáticos – visto que a interação entre os compostos e a biota são passíveis de causar danos aos seres vivos. Contudo, as resoluções não fazem menção sobre as substâncias passíveis de danos para a realização de ensaios ecotoxicológicos.

Por último, a Portaria MS 2914/11, que dispõe sobre os padrões de potabilidade de água demonstra em seus anexos vários parâmetros físicos, químicos e biológicos que apresentam risco à saúde humana e não devem estar presentes em águas potáveis. Seguindo o mesmo posicionamento das resoluções apresentadas, a Portaria também não considera HSFs nos parâmetros orgânicos que apresentam risco à saúde e interferem nos padrões de qualidade de água potável (ANEXO IV).

Tanto os HSFs quanto outros compostos emergentes que apresentam riscos à biota não estão presentes nas legislações ambientais de qualidade de água do Brasil e diversos países, o que não torna o seu controle em tratamentos de água e esgoto obrigatória.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

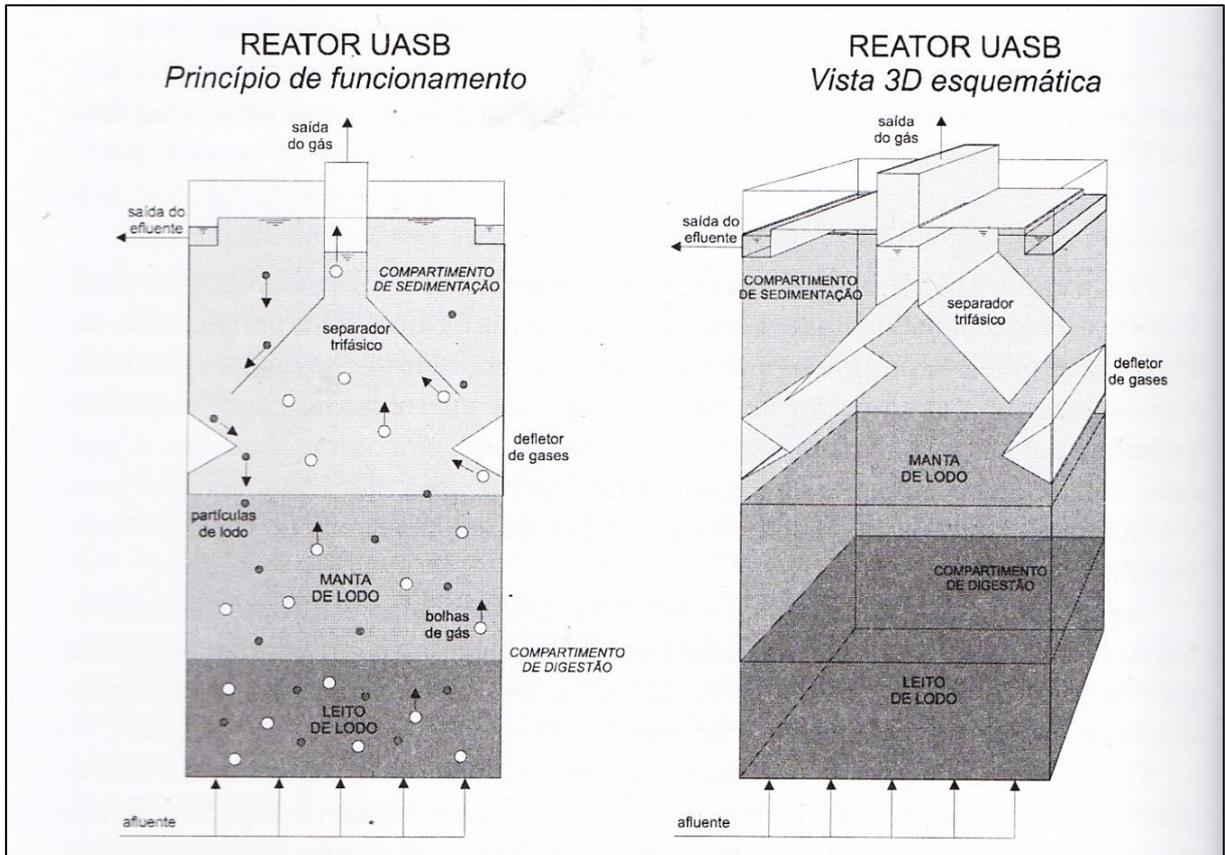
#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

Para a realização do estudo fez-se uso de um Sistema de Tratamento de Esgoto composto por tratamento preliminar, tratamento secundário e tratamento terciário. Na entrada do sistema de tratamento, o afluente passa pelo tratamento preliminar composto por gradeamento, elevatória de esgoto e desarenador, para a remoção dos sólidos grosseiros e sólidos sedimentáveis.

Em seguida, o afluente passa pelo tratamento secundário para a remoção de matéria orgânica. A forma de tratamento utilizada para a remoção de matéria orgânica é o reator anaeróbio de manta de lodo e fluxo ascendente, conhecido também como reator *UASB* (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) (FIGURA 10) (VON SPERLING, 2014). No reator *UASB*, a biomassa cresce dispersa no meio e, ao crescer, forma aglutinações de diversas espécies microbianas. Esta aglutinação de biomassa favorece o sistema e aumenta a eficiência de remoção de matéria orgânica (VON SPERLING, 2014). A necessidade de existir uma quantidade específica de sólidos em suspensão e matéria orgânica a fim dos reatores *UASB* apresentarem uma boa eficiência, faz com que não haja a necessidade de o sistema de tratamento de esgoto apresentar tratamento primário. Além destas características apresentadas, o fluxo no reator *UASB* é ascendente, o que faz com que grande parte da matéria orgânica fique retida no leito de lodo presente na parte inferior do reator (FIGURA 10).

A quantidade de lodo gerada através dos reatores *UASB* é menor se comparada a quantidade de resíduos de outros tipos de tratamentos, além de apresentar menor geração e liberação de odor (VON SPERLING, 2014). Devido às reações anaeróbias que acontecem na decomposição da matéria orgânica do reator *UASB*, são formados principalmente gás metano e gás carbônico, os quais são eliminados pela parte superior do reator. Em muitas ETEs os gases são eliminados através da queima assim que saem do reator. Porém, já se discute a possibilidade de utilização destes gases para geração de energia (VON SPERLING, 2014).

FIGURA 10. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO REATOR UASB.



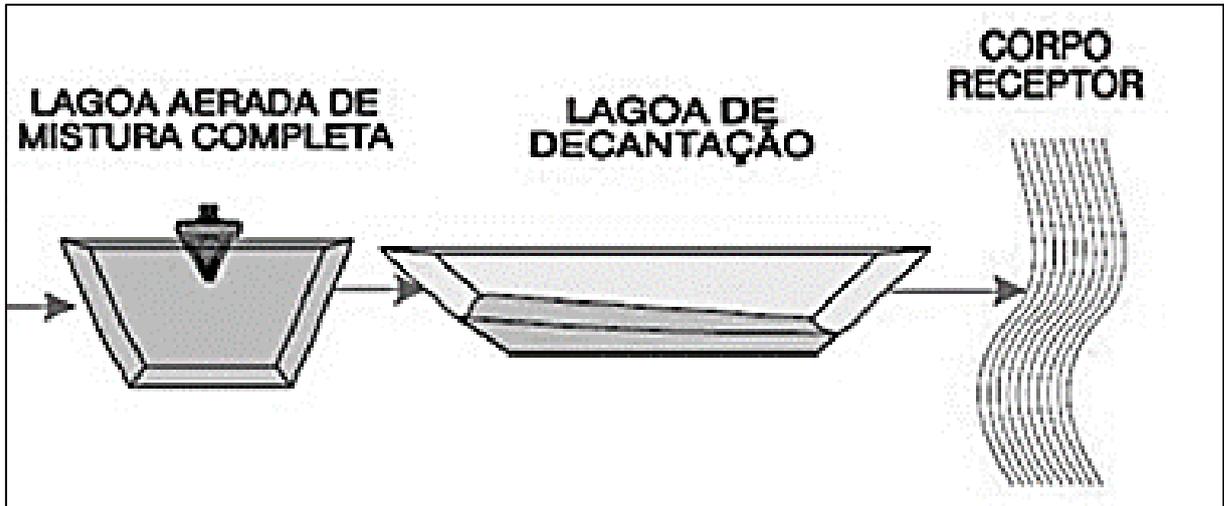
FONTE: VON SPERLING, 2014.

Após o tratamento pelo reator *UASB*, o efluente para pelo pós-tratamento através de um sistema de lagoas de estabilização (FIGURA 11). O tipo de lagoa presente no sistema de tratamento de esgoto doméstico em questão é a lagoa aerada, seguida por lagoa de decantação. Quando usada após um tratamento biológico em reator do tipo *UASB*, a lagoa aerada é responsável pela efetiva remoção da DBO algumas vezes não realizada pelo tratamento anaeróbico em reator do tipo *UASB* pela alta demanda de sólidos suspensos que o reator necessita para a realização do tratamento. Além disso, a lagoa também auxilia na remoção de nutrientes como N e P, assim como organismos patogênicos (VON SPERLING, 2014).

A lagoa aerada é baseada em um tratamento biológico aeróbio para a remoção de matéria orgânica e demais nutrientes. Neste contexto, para manter a lagoa em um ambiente aeróbio existem aeradores mecânicos que geram turbilhamento na água da lagoa, o que mantém a taxa de oxigênio dissolvido (OD) na água devido à penetração do OD no ambiente, mantendo-o com padrões aceitáveis para o desenvolvimento da atividade microbiana. Após a lagoa aerada existe a lagoa

de decantação é disposta no sistema de tratamento de esgoto doméstico onde, com determinadas dimensões e tempo de detenção reduzido, para a deposição dos sólidos no fundo da lagoa onde são armazenados até a remoção (VON SPERLING, 2014).

FIGURA 11. LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO PRESENTE NO SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO.



FONTE: VON SPERLING, 2014.

### 3.2 PLANEJAMENTO AMOSTRAL

Para estudar a composição orgânica, a presença de compostos emergentes, em especial do etinilestradiol, bem como a remoção desses compostos durante o tratamento convencional de esgoto domésticos, a amostragem foi realizada em três etapas em uma planta com tratamento anaeróbio: (1) esgoto bruto (amostra denominada "B"), coletado após o sistema de gradeamento utilizado para a remoção de sólidos grosseiros; (ii) após o tratamento secundário realizado pelos reatores *UASB* (amostra denominada "U"); e (iii) após o tratamento terciário, realizado pelo sistema de lagoas (amostra denominada "L"). Todas as amostras foram coletadas simultaneamente no período da manhã. Para a coleta foram utilizados frascos âmbar previamente higienizados com lavagem ácida e calcinados por 2 horas a 550°C em mufla. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em caixas térmicas,

mantidas sob refrigeração até o momento da análise. O cronograma da amostragem realizada pode ser encontrado na Tabela 12.

TABELA 12. CRONOGRAMA DA AMOSTRAGEM.

<b>Data da coleta</b>	<b>Amostras</b>
18 de setembro de 2017	B1, U1, L1
25 de setembro de 2017	B2, U2, L2
23 de outubro de 2017	B3, U3, L3

FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B: esgoto bruto, U: efluente após tratamento realizado pelo reator *UASB*, L: efluente após tratamento realizado pelo sistema de lagoas.

Para a caracterização orgânica das amostras, as medições foram realizadas no LABEAM – Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Netto, localizado na Universidade Federal do Paraná, Campus Centro Politécnico. Já para a determinação da concentração dos compostos emergentes, em especial do etinilestradiol presente nas amostras, os experimentos foram realizados no LEAQUA - Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental localizado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ecoville.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO ORGÂNICA DAS AMOSTRAS

A caracterização orgânica das amostras foi realizada por meio de quantificação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Absorbância no Ultravioleta Visível, Espectroscopia de Emissão-Excitação de Fluorescência e Série de Sólidos. O procedimento de preparo de material, coleta das amostras e quantificação dos parâmetros de qualidade de efluentes de esgotamento sanitário foram realizadas com base no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (APHA, 1998) e no Manual de Procedimentos Analíticos Aplicado ao Monitoramento de Parâmetros Associados à Qualidade da Água em Corpos Aquáticos (DOMBROSKI & BEM, 2016) Nos tópicos a seguir são detalhados os métodos utilizados para os parâmetros de caracterização orgânica.

### 3.3.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio

Para o cálculo da concentração da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) contida nas amostras coletadas foi utilizado o Método Respirométrico/Manométrico – Oxitop. Este método baseia-se em calcular a DBO através de uma quantidade de amostra disposta em uma garrafa âmbar, mantida à temperatura de  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ , onde os organismos presentes consomem a matéria orgânica eliminando gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ). O  $\text{CO}_2$  é absorvido por grânulos de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) contidos em um reservatório de borracha, o que causa diferença de pressão no recipiente. O sensor Oxitop mede esta diferença de pressão e converte o valor quantificado para concentrações de  $\text{mg O}_2/\text{L}$  (DOMBROSKI & BEM, 2016).

A quantidade de amostra, para ser inserida na garrafa âmbar, foi escolhida de acordo com o fator de multiplicação da faixa de DBO esperada pelo volume de amostra. Para as amostras coletadas foram utilizadas 250 mL de amostra e 1,0 mL de solução nutriente para cada garrafa âmbar, de acordo com o fator de multiplicação e baseando-se em uma DBO esperada na faixa de 0 a 200  $\text{mg/L}$ .

O volume de amostra, assim como a quantidade de solução nutriente, foram transferidos para uma garrafa âmbar. A solução nutriente é composto por tampão fosfato, sulfato de magnésio, cloreto férrico, cloreto de cálcio e cloreto de amônio, sempre na proporção de 3:1:1:1:1, respectivamente. Os componentes da solução nutriente foram previamente preparados e dissolvidos de acordo com o procedimento utilizado em laboratório. Após a adição dos volumes, foram colocados dentro da garrafa a barra magnética e o reservatório de borracha contendo de 2 a 4 pastilhas de  $\text{NaOH}$ . A garrafa foi fechada com o sensor Oxitop, colocada sobre o sistema de agitação e mantidas em incubadora a  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$  durante 5 dias.

### 3.3.2 Demanda Química de Oxigênio

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi quantificada através do Método do Refluxo Fechado – Colorimétrico. Neste método, a matéria orgânica/inorgânica

presente nas amostras coletadas é oxidada por meio do agente oxidante dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ). A DQO é determinada através da redução do cromo ( $Cr^{6+}$  a  $Cr^{3+}$ ) e, posteriormente, análise através da modificação da coloração. Para a realização do método deve-se primeiramente utilizar-se da curva de calibração. Como a DQO esperada para as amostras era de concentração maior que 100 mg/L, devido as amostras serem de efluentes domésticos, utilizou-se a curva de calibração válida para DQO entre 100 e 900 mg/L sendo o valor máximo o limite de detecção do equipamento.

Em seguida, realiza-se o preparo da solução digestora e a solução catalítica. A solução digestora é preparada com 10,22 g de dicromato de potássio previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas. O dicromato de potássio é transferido para um balão volumétrico de 1 L e 600 mL de água destilada são adicionados ao balão. Em seguida, 167 mL de ácido sulfúrico P.A. e 33,3 g de sulfato de mercúrio são adicionados à mistura no balão volumétrico. Logo após a adição destes compostos, o balão volumétrico foi aferido com água destilada e deixado para homogeneização com auxílio do agitador magnético. Já a solução catalítica foi preparada com 10 g de sulfato de prata P.A. em 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado e deixado de 1 a 2 dias em repouso para dissolução completa.

Após o preparo das soluções de digestão e catalítica, 2,5 mL de amostra foram transferidos para os frascos de digestão. Em seguida, 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL da solução catalítica foram adicionados. A digestão foi realizada a 150°C por um período de 2 horas e as leituras obtidas em espectrofotômetro de luz visível (APHA, 1998). A leitura no espectrofotômetro foi realizada de acordo com a DQO esperada nas amostras coletadas: para valores esperados de DQO menores que 90 mg/L, a amostra deve ser lida no comprimento de onda de 420 nm; para DQO esperada entre 100 a 900 mg/L, a leitura deve ser realizada no comprimento de onda de 600 nm. Já para valores de DQO esperados para maiores de 900 mg/L, a amostra deve ser diluída para a obtenção da quantidade de DQO. O cálculo da concentração de DQO foi realizado através da equação da reta obtida previamente com a curva de calibração para o método.

### 3.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido

Para a determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), 30mL de amostra foi filtrado em membrana de acetato de celulose 0,45 µm pré-lavadas com água ultrapura para eliminação de traços de carbono, acondicionado em frasco âmbar (previamente higienizado com lavagem ácida e calcinado por 2 horas a 550°C em mufla) e acidificado com 0,5% do volume da amostra com ácido sulfúrico P.A. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). P.A. Após a acidificação, as amostras foram congeladas até o momento da análise. As amostras foram diluídas 100 vezes com água ultrapura e encaminhadas para o LEAQUA, da UTFPR para determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido. A análise descrita segue o método proposto por Dombroski & Bem (2016), adaptado às condições atuais disponíveis nos laboratórios.

### 3.3.4 Absorbância no Ultravioleta Visível

Para a medição da absorbância no ultravioleta visível as amostras foram filtradas em membranas de acetato de celulose 0,45 µm pré-lavadas com água ultrapura. Após a filtração as amostras foram acondicionadas em frasco âmbar (previamente higienizado com lavagem ácida e calcinado por 2 horas a 550°C em mufla) e congeladas até o momento da análise. Para a leitura da absorbância, as amostras foram diluídas 100 vezes com água ultrapura a fim de manter as leituras na faixa do limite de detecção do equipamento utilizado. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, e dispostas no espectrofotômetro UV-1601 PC (Varian) para as leituras. Para o controle analítico foi utilizada água ultrapura. O fator de diluição foi posteriormente considerado na compilação dos dados de absorbância das amostras. A análise descrita segue o método utilizado por Knapik (2014) e Dombroski & Bem (2016), adaptado às condições atuais disponíveis nos laboratórios.

### 3.3.5 Espectroscopia de Emissão-Excitação de Fluorescência

Para as análises de espectroscopia de emissão-excitação de fluorescência, as amostras também foram filtradas em membranas de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  pré-lavadas com água ultrapura. Após a filtração, as amostras foram armazenadas em frascos âmbar (previamente higienizado com lavagem ácida e calcinado por 2 horas a 550°C em mufla) e mantidas congeladas até o momento da análise. Para a leitura da fluorescência, as amostras foram diluídas 100 vezes com água ultrapura a fim de diminuir a interferência do fenômeno de filtro interno (Henderson *et al.*, 2009) e manter as leituras dentro dos níveis de detecção do equipamento. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm, multifacetadas. A leitura foi realizada no espectrofluorímetro modelo Cary Eclipse para a realização das leituras. As amostras foram analisadas com uma varredura de comprimento de onda de 200  $\text{nm}$  a 600  $\text{nm}$ , com intervalos de 5  $\text{nm}$  de emissão e 10  $\text{nm}$  de excitação, em uma velocidade de leitura de 3000  $\text{nm}/\text{min}$ . No momento da leitura, o espectrofluorímetro foi utilizado empregando-se uma potência de 900 V. A análise descrita segue o método utilizado por Knapik (2014), adaptado às condições atuais disponíveis nos laboratórios.

### 3.3.6 Série de Sólidos

A obtenção das concentrações de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV) foi realizada através do método gravimétrico, no qual calculam-se as concentrações através da diferença entre o peso seco e o peso úmido em relação ao volume de amostra utilizado (DOMBROSKI & BEM, 2016). Durante todo o processo da determinação da série de sólidos, a estufa foi mantida na temperatura de  $105^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$  e a mufla foi utilizada na temperatura de  $550^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Inicialmente, as cápsulas e os cadinhos (preparados com uma membrana de fibra de vidro) foram devidamente lavadas, aferidas na mufla por uma hora, esfriadas por um período de 45 minutos na estufa e dispostas no dessecador por mais 45 minutos. Após

o preparo das cápsulas, seu peso inicial das cápsulas foi calculado em balança analítica ( $P_0$ ).

Para a determinação dos sólidos totais, 50 mL de amostra foram depositados nas cápsulas e mantidos sob evaporação em banho-maria, até completa secagem. Posteriormente, as cápsulas foram dispostas na estufa por 45 minutos, e enviadas ao dessecador por mais 45 minutos. Os pesos das cápsulas foram novamente calculados na balança analítica ( $P_1$ ). Em seguida, as cápsulas foram enviadas para a mufla por um período de uma hora, esfriadas na estufa por 30 minutos e no dessecador por 45 minutos. Após este processo, as cápsulas foram novamente pesadas na balança analítica ( $P_2$ ). Através dos pesos calculados, as concentrações de sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis foram obtidas através das equações dispostas na Tabela 13.

TABELA 13. EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS.

Concentração (mg/L)	Equação
Sólidos Totais	$ST = \frac{(P_1 - P_0) (g) * 1000000}{\text{Volume da amostra (mL)}}$ (1)
Sólidos Totais Fixos	$STF = \frac{(P_2 - P_0) (g) * 1000000}{\text{Volume da amostra (mL)}}$ (2)
Sólidos Totais Voláteis	$STV = ST - STF$ (3)

FONTE: DOMBROSKI & BEM, 2016.

Para a determinação de sólidos suspensos, os cadinhos foram preparados com uma membrana de fibra de vidro e enviados à mufla para aferição por uma hora. Após a aferição, os cadinhos foram esfriados na estufa por 45 minutos e o dessecador por uma hora. Os cadinhos foram pesados em balança analítica ( $P_0$ ). Em seguida, o cadinho foi transferido para um porta filtro adaptado ao kit kitassato para filtração. Com auxílio de uma proveta graduada, 50 mL de amostra foram filtrados. Após a filtração da amostra no cadinho utilizado, o cadinho foi enviado à mufla por uma hora e ao dessecador por 30 minutos. O cadinho contendo o resíduo no filtro foi pesado em balança analítica ( $P_0$ ). Um certo volume de amostra foi filtrado no cadinho aferido. A quantidade de amostra filtrada foi suficiente para a detecção e quantificação de sólidos suspensos totais em questão. Após a filtragem da amostra, o cadinho foi levado para a estufa por uma hora e ao dessecador por 30 minutos. Após este procedimento, o cadinho foi novamente pesado ( $P_1$ ). Em seguida, o cadinho foi transferido para a mufla

por um período de uma hora, à estufa por 30 minutos e ao dessecador por 45 minutos. Este processo foi necessário para a quantificação de sólidos suspensos fixos ( $P_2$ ). Através dos pesos calculados, as concentrações de sólidos suspensos totais, sólidos suspensos fixos e sólidos suspensos voláteis foram calculados através das expressões dispostas na Tabela 14.

TABELA 14. EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA CÁLCULO DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS, SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS.

Concentração (mg/L)	Equação	
Sólidos Suspensos Totais	$SST = \frac{(P_1 - P_0) (g) * 1000000}{\text{Volume da amostra (mL)}}$	(4)
Sólidos Suspensos Fixos	$SSF = \frac{(P_2 - P_0) (g) * 1000000}{\text{Volume da amostra (mL)}}$	(5)
Sólidos Suspensos Voláteis	$SSV = SST - SSF$	(6)

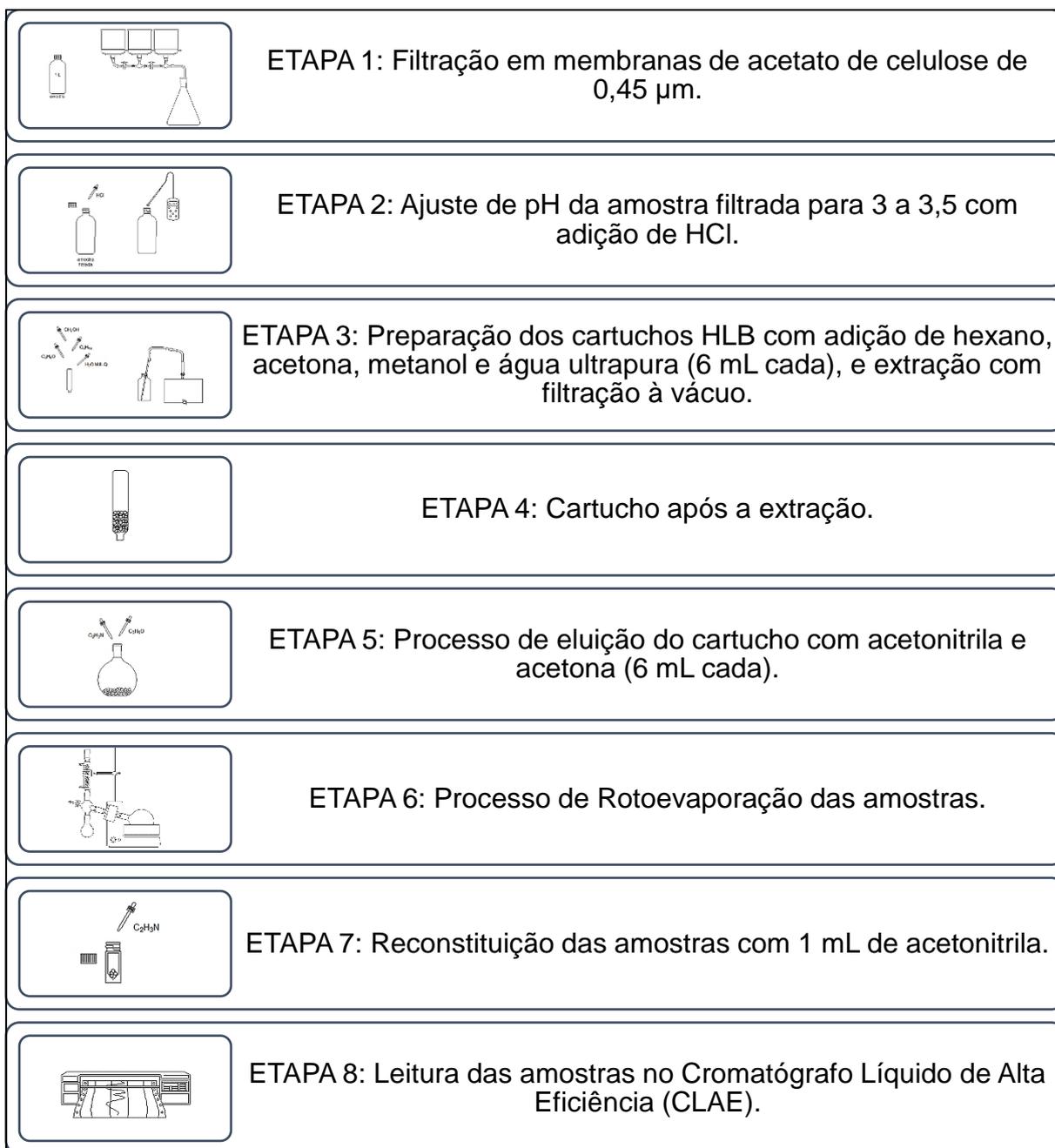
FONTE: DOMBROSKI & BEM, 2016.

### 3.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETINILESTRADIOL

Após a coleta e acondicionamento das amostras sob refrigeração, a determinação da concentração do etinilestradiol, bem como de outros compostos emergentes, foi realizada conforme metodologia proposta por Ide (2014) e Mizukawa (2016), detalhadas na sequência e representadas graficamente pela Figura 12.

Para o processo de extração, 0,5 litro de amostra foi filtrada em membrana de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$  pré-lavadas com água ultrapura para eliminação de traço de carbono (Etapa 1). Na sequência, o pH da amostra já filtrada ajustado para 3 a 3,5 por meio da adição de HCl 6 mols/L (Etapa 2). A extração foi realizada em fase sólida utilizando-se cartuchos HLB de 12 mL, pré-condicionado com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura (pH ajustado para 3) (Etapa 3). A extração foi realizada passando a um fluxo de 6 a 8 mL/min com filtração a vácuo (Etapa 4) até a secagem completa dos cartuchos.

FIGURA 12. ESQUEMA SIMPLIFICADO DA DETERMINAÇÃO DE ETILINESTRADIOL NAS AMOSTRAS COLETADAS.

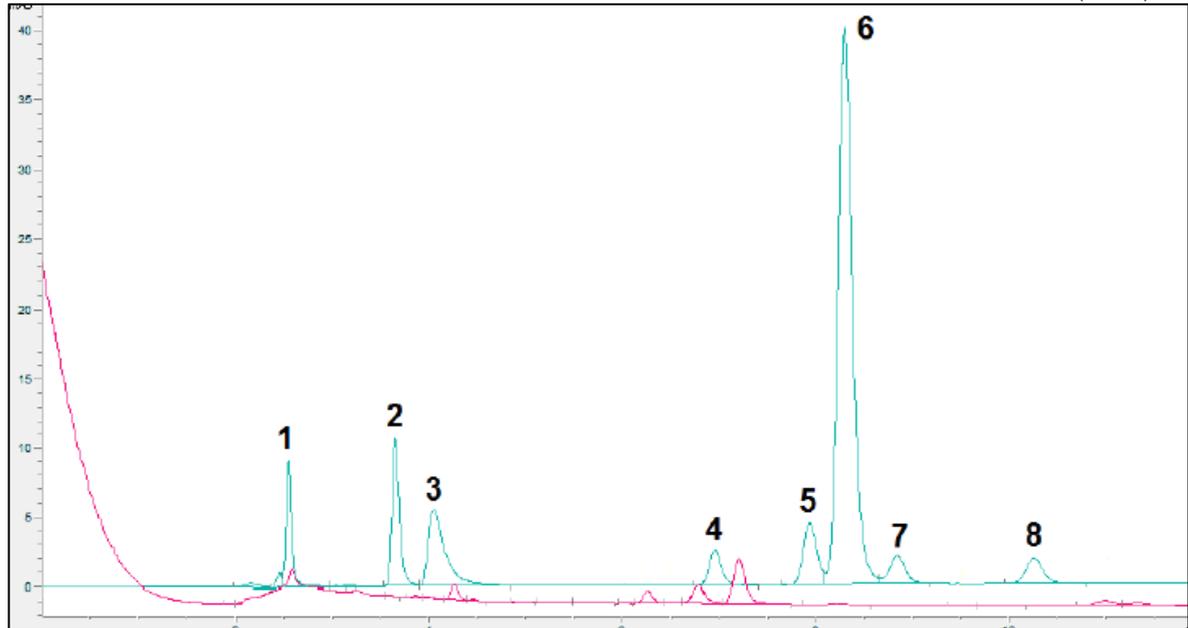


FONTE: O autor, 2017.

Em seguida, os cartuchos passaram pelo processo de eluição (Etapa 5), com 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona, utilizando-se balões de fundo chato previamente lavados com extran e passados no ultra-som, calcinados a 550°C em mufla por 2 horas. As amostras foram rotaevaporadas, e reconstituídas com 1 mL de acetonitrila, e em seguida submetidas à ultra-som (Etapas 6). As amostras reconstituídas foram armazenadas em vials de 2500  $\mu\text{L}$  e utilizadas para a medição de etinilestradiol através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (Etapa 7). Foram

injetados 5 $\mu$ L de amostra a uma vazão de 1,0 mL/min no cromatógrafo líquido (HPLC-DAD), utilizando-se eluição isocrática com a composição de 1:1 de Acetonitrila e água ultrapura com pH ajustado para 3,0 na fase móvel. A leitura das amostras é realizada através da comparação entre a área de pico do cromatograma da amostra com as áreas de picos padronizadas. Um exemplo de leitura encontra-se na Figura 13.

FIGURA 13. EXEMPLO DE CROMATOGRAMA REALIZADO PELO MÉTODO DE IDE (2014).



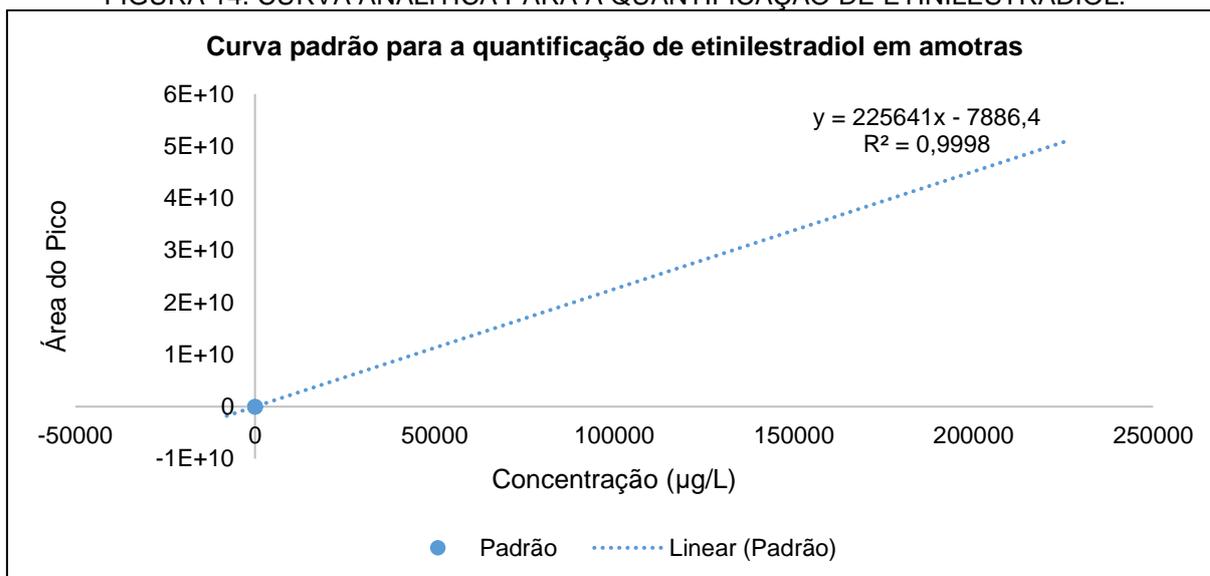
FONTE: IDE, 2014.

NOTA: A curva em vermelho representa uma amostra de água superficial e a curva em azul representa as curvas padrões para: <sup>1</sup>caféina, <sup>2</sup>ácido acetilsalicílico, <sup>3</sup>ácido salicílico, <sup>4</sup>cetoprofeno, <sup>5</sup>estradiol, <sup>6</sup>naproxeno, <sup>7</sup>etinilestradiol, <sup>8</sup>estrona.

A validação do método de Ide (2013) foi realizada por Filipe *et al.* (2015). O processo de validação levou em consideração as Resoluções nº 899, de 29 de maio de 2003, e nº 475, de 19 de março de 2002, da Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA), com base nos parâmetros de especificidade e seletividade, linearidade, intervalo, precisão, limite de detecção (sensibilidade), limite de quantificação, exatidão e robustez. A concentração de etinilestradiol pode ser quantificada através da curva analítica do composto, a qual correlaciona a área de pico do cromatograma e a concentração da solução padrão através de uma equação linear (FIGURA 14) sendo os valores de y as áreas do pico de leituras e os valores de x a concentração de etinilestradiol em  $\mu$ g/L. A curva analítica é obtida através de soluções padrões de EE2 com concentrações de 0,1 a 5,0 mg/L e a linha de tendência linear com base nos

resultados. A linha de tendência demonstra a relação entre a concentração e a área de pico, obtendo-se então o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) no gráfico. De acordo com a Resolução ANVISA nº 899/03, valores de  $R^2$  ideais para a utilização do método são em torno de 0,99. Com base na Figura 14, o coeficiente de correlação da curva analítica para a quantificação da concentração de etinilestradiol é 0,9998.

FIGURA 14. CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE ETINILESTRADIOL.



FONTE: FILIPPE *et al.*, 2015.

Os parâmetros para a validação do método foram avaliados por Filippe *et al.* (2015), tanto para o EE2 quanto para outras substâncias: cafeína (CAF), AAS (ácido acetilsalicílico), AS (ácido salicílico), NAP (naproxeno), CET (cetoprofeno), E2 (estradiol), e E1 (estrone). Estas demais substâncias citadas também são classificadas como compostos emergentes com possíveis impactos à biota de acordo com as concentrações encontradas no meio ambiente, e suas concentrações também podem ser quantificadas através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Para cada substância foi avaliada uma curva analítica com substâncias padrões de mesma concentração que no caso do EE2, e os limites de detecção e de quantificação foram obtidos através das determinações da Resolução ANVISA nº 899/03 (TABELA 15).

TABELA 15. LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS EMERGENTES.

Composto Emergente	LD (ng/L)	LQ (ng/L)
CAF	12,2	40,6
AAS	4,7	15,8
AS	34,5	115,0

NAP	2,3	7,6
CET	1,0	3,5
E1	25,6	85,5
EE2	26,9	89,7
E2	21,8	72,6

FONTE: FILIPPE *et al.*, 2015.

NOTA: CAF (cafeína), AAS (ácido acetilsalicílico), AS (ácido salicílico), NAP (naproxeno), CET (cetoprofeno), E2 (estradiol), EE2 (etinilestradiol) e E1 (estrona).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise e discussão dos resultados será apresentada em função de uma caracterização geral de cada parâmetro determinado para as amostras de esgoto bruto (denominadas B1, B2 e B3), para as amostras coletadas após o tratamento pelo sistema *UASB* (denominadas U1, U2 e U3) e para as amostras coletadas após o sistema de lagoas (denominadas L1, L2 e L3). Após uma caracterização inicial, será apresentada uma discussão conjunta dos resultados, afim de se analisar as potencialidades e fragilidades das técnicas empregadas, bem como as relações entre os resultados da caracterização orgânica e da ocorrência do etinilestradiol e de outros compostos emergentes.

Na caracterização orgânica, foram realizadas as análises de DQO, DBO e sólidos, bem como foram empregadas as técnicas de espectroscopia de emissão e excitação de fluorescência e de absorvância no ultravioleta visível. Os resultados obtidos para a concentração da DQO são apresentados na Tabela 16. Nota-se uma diminuição das concentrações entre as amostras de entrada e saídas do sistema de tratamento de esgoto do local de cada uma das amostras B1, U1, L1, B2, U2 e L2. As concentrações de DQO para o terceiro dia de coleta não foram identificadas por questões operacionais do equipamento necessário em laboratório (digestor). A Figura 15 apresenta as concentrações médias para as amostras para as análises de DQO, em mg/L. De acordo com os resultados, pode-se identificar o decaimento das concentrações, demonstrando que a DQO está sendo removida pelo sistema de tratamento de esgotamento sanitário do local.

De acordo com as concentrações médias calculadas, para a primeira campanha de amostras o afluente foi quantificado com 541,33 mg/L, o efluente após o tratamento no reator do tipo *UASB* com 293,56 mg/L, enquanto o efluente final do sistema de tratamento estava com 202,45 mg/L. Para o segundo dia de coleta a DQO apresentou menores valores, com 451,00 mg/L no afluente, 278,48 mg/L após o tratamento do reator do tipo *UASB* e 134,40 mg/L no efluente (após o sistema de lagoas). As concentrações de DQO calculadas para o afluente estão de acordo com as concentrações típicas de esgoto doméstico na Tabela 5. De acordo com os dados

da tabela, o afluente pode ser considerado com média concentração de matéria orgânica (METCALF & EDDY, 2003).

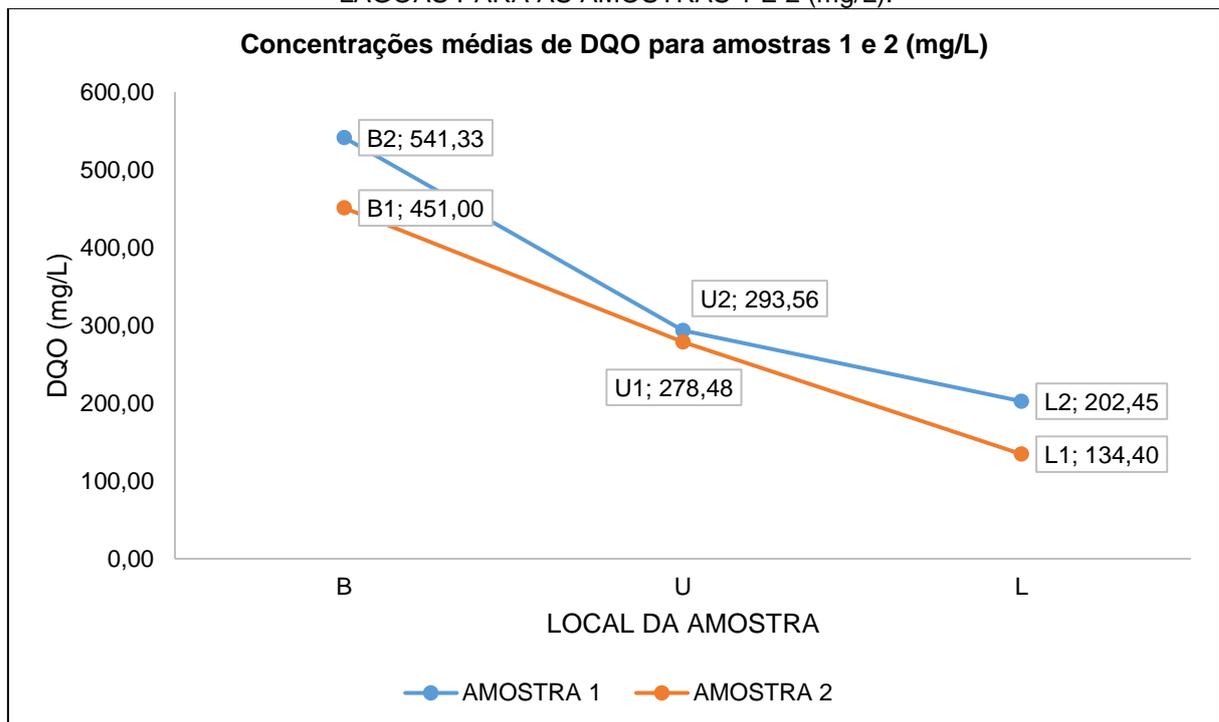
TABELA 16. CONCENTRAÇÕES DE DQO PARA AS AMOSTRAS COLETADAS (mg/L).

Amostra	Demanda Química de Oxigênio (mg/L)	
	Concentração Média	
B1	541,33 ± 23,33	
U1	293,56 ± 16,44	
L1	202,45 ± 19,53	
B2	451,00 ± 12,17	
U2	278,48 ± 17,41	
L2	134,40 ± 17,60	
B3	-	
U3	-	
L3	-	

FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

FIGURA 15. CONCENTRAÇÕES DE DQO PARA O ESGOTO BRUTO, EFLUENTE APÓS TRATAMENTO EM REATOR DO TIPO *UASB* E EFLUENTE APÓS TRATAMENTO NO SISTEMA DE LAGOAS PARA AS AMOSTRAS 1 E 2 (mg/L).



FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

Complementarmente, em respeito à quantificação no efluente após o tratamento em reator do tipo *UASB*, Von Sperling (2014) afirma que a eficiência da

remoção de matéria orgânica pode ser afetada de acordo com o tempo de detenção no reator, com valores de eficiência que podem variar entre 40 a 80%. De acordo com os dados da concentração bruta obtida em B1 e com os dados de eficiência informados por Von Sperling (2014), a concentração de DQO após o tratamento em reator do tipo *UASB* deveria estar em uma faixa de 324,80 a 108,27 mg/L; o valor encontrado em U1 está dentro da faixa de valores. O mesmo acontece para a amostra 2.

Em estudos com o sistema de tratamento de *UASB*, Baetcker (2017) encontrou valores médios na faixa de 400,00 a 500,00 mg/L no afluente e valores próximos a 100,00 mg/L no efluente em reator de bancada, com remoção de aproximadamente 75%. Ainda no estudo de Baetcker (2017), considerando reator do tipo *UASB* em escala piloto, a DQO apresentou valores médios de entrada na faixa de 500,00 a 800,00 mg/L enquanto de saída na faixa de 100,00 a 300,00 mg/L. Além disso, outros estudos envolvendo a remoção de DQO através de reatores do tipo *UASB* encontraram concentrações similares. Aisse (2002) quantificou 453 mg/L de DQO no afluente e aproximadamente 140,49 mg/L no efluente do reator, totalizando uma remoção de 67%. Ramos (2009) quantificou 362 mg/L de DQO no afluente e aproximadamente 116,00 mg/L no efluente, com remoção de 68%. Comparativamente, para um sistema de lodos ativados, Kramer (2016) quantificou a DQO no afluente de 156 a 562 mg/L, enquanto no efluente a DQO estava faixa de 25 a 290 mg/L. Em sistemas de tanques de aeração em escala piloto, Esperanza (2007) quantificou aproximadamente 308 mg/L no afluente, 262 mg/L após o tanque de aeração e 22 mg/L após o decantador secundário.

As concentrações de DBO também foram quantificadas, e os resultados encontram-se apresentados na Tabela 17. A DBO das amostras para a primeira amostra não foi possível de ser finalizada devido a problemas no sistema de garrafas Oxitop, e as amostras do terceiro dia não foram possíveis de serem calculadas por falta de equipamento disponível em laboratório. Assim como analisada as concentrações de DQO, a DBO também teve uma redução significativa entre as entradas e saídas do sistema de tratamento de esgotamento sanitário estudado. A Figura 16 apresenta visualmente o decaimento na concentração de DBO para as 3 etapas do sistema de tratamento de esgoto, com dados para as duas réplicas realizadas para a amostra do segundo dia de coleta. Com base nas concentrações

médias calculadas, a concentração média de DBO do afluente foi quantificada em aproximadamente 250,00 mg/L, enquanto a DBO do efluente após o tratamento do reator do tipo *UASB* foi 142,50 mg/L e após o sistema de lagoas 112,50 mg/L.

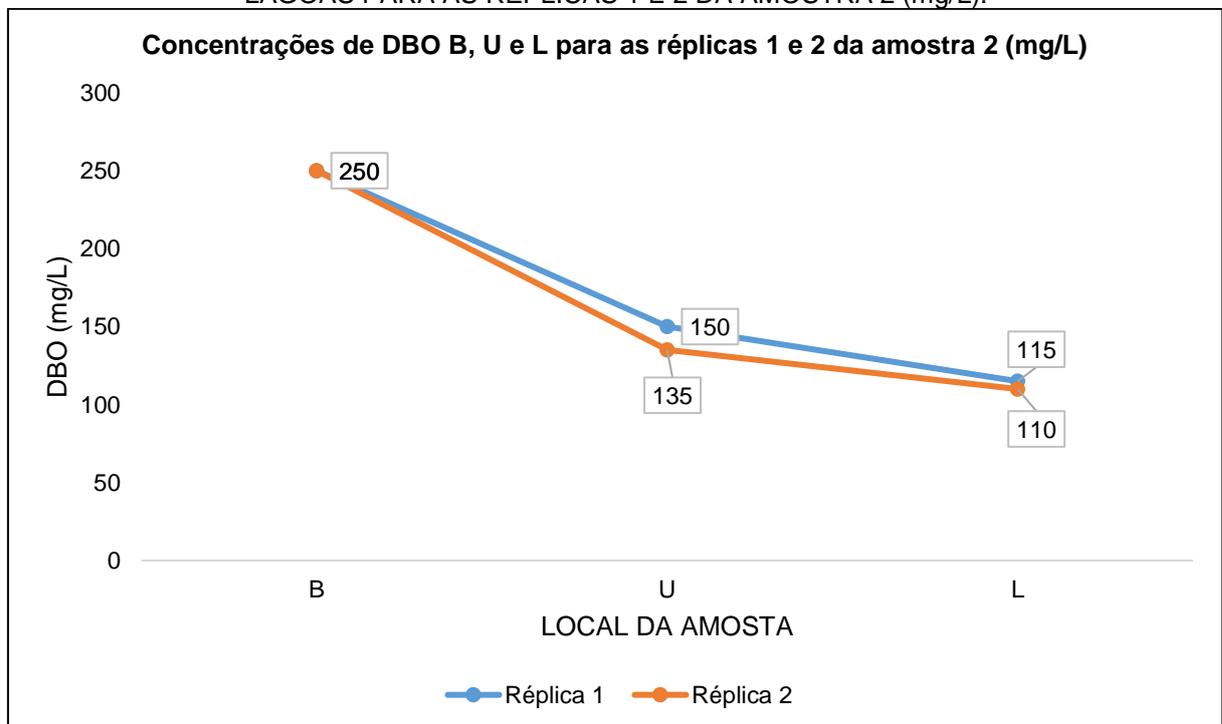
TABELA 17. CONCENTRAÇÕES DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO EM AMOSTRAS DE ESGOTO BRUTO, APÓS SISTEMA SECUNDÁRIO E APÓS TRATAMENTO TERCIÁRIO (mg/L).

Amostra	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg/L)	
	Concentração Média	
B1	-	
U1	-	
L1	-	
B2	250,00	
U2	142,50 ± 10,61	
L2	112,50 ± 3,53	
B3	-	
U3	-	
L3	-	

FONTE: O autor (2017).

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

FIGURA 16. CONCENTRAÇÕES DE DBO PARA ESGOTO BRUTO, EFLUENTE APÓS TRATAMENTO EM REATOR DO TIPO *UASB* E EFLUENTE APÓS TRATAMENTO EM SISTEMA DE LAGOAS PARA AS RÉPLICAS 1 E 2 DA AMOSTRA 2 (mg/L).



FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

De acordo com as concentrações típicas do afluente de esgotos domésticos, a concentração de DBO em B2, assim como a concentração de DQO, o afluente é

classificado com média concentração de matéria orgânica (METCALF & EDDY, 2003). Von Sperling (2014) afirma que dependendo do tempo de retenção de sólidos nos reatores do tipo *UASB*, a eficiência de remoção de matéria orgânica pode variar entre 40 a 90%. Sendo assim, a concentração de U2 enquadra-se na faixa de valores de DBO após o efluente passar pelo reator, mesmo sem este projeto levar o tempo de retenção em consideração na coleta das análises. Aisse (2002) quantificou em reator do tipo *UASB* 310 mg/L de DBO no afluente, e uma remoção de 85,6% de matéria orgânica no efluente do reator. De mesmo modo, Ramos (2009) obteve 210 mg/L de DBO na entrada do reator e o efluente apresentou uma remoção de DBO de 85%. Para outros sistemas de tratamentos, Kramer (2016) quantificou em um sistema de lodos ativados uma DBO de 40 a 412 mg/L no afluente e de 3 a 10 mg/L no efluente da estação. Filtros biológicos percoladores podem remover cerca de 80 a 93% de DBO, conforme sua característica de alta e baixa carga, apresentando DBO no efluente com quantidades entre 15 e 60 mg/L (VON SPERLING, 2014). Outro exemplo são as lagoas facultativas que apresentam em seu efluente concentrações de DBO típicas na faixa de 50 a 80 mg/L (VON SPERLING, 2014). Sendo assim, podemos analisar que o conteúdo orgânico presente no efluente do sistema de tratamento de esgoto analisado neste projeto está com concentrações mais altas do que outros tipos de tratamento na literatura.

Ainda, a relação DQO/DBO pode fornecer informações importantes com base nas características da amostra, e, conseqüentemente, na proporção de material biodegradável na mesma. Entre uma pesquisa realizada com 163 ETEs do Estado de São Paulo, Von Sperling (2014) constatou que a relação DQO/DBO gera valores em uma faixa de 1,7 a 2,4, para efluentes domésticos sendo 2,1 o valor da mediana. Nestas condições, e de acordo com os resultados para DQO e DBO obtidos nos experimentos, a relação DQO/DBO foi de 1,8, 1,95, e 1,2 para as amostras B2, U2 e L2, respectivamente. Os valores analisados encontram-se na faixa de valores de relação de DQO/DBO proposta por Von Sperling (2014), sendo a relação presente no esgoto bruto e após o tratamento do reator *UASB* valores próximos à mediana e a relação DQO/DBO do efluente do sistema abaixo da mediana. Von Sperling (2014) também afirma que quanto maior a eficiência do sistema de tratamento na remoção da matéria orgânica biodegradável, maior é a relação DQO/DBO, com o efluente após o tratamento biológico possuindo 2,5 de relação DQO/DBO, aproximadamente. De

acordo com os dados calculados, a relação DQO/DBO aumentou entre as amostras B2 e U2, e diminuiu entre as amostras U2 e L2. Dentre todos os fatores, a relação DQO/DBO calculada pode apresentar uma baixa eficiência na remoção da matéria orgânica. Além disso, estes valores podem indicar uma concentração de compostos que se degradam sendo lançados no corpo receptor, o que pode inferir em um tempo de detenção do sistema de tratamento estudado menor do que o necessário para a remoção do material lábil no efluente doméstico.

A série de sólidos foi realizada para as amostras B2, U2 e L2. Os resultados para sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis encontram-se na Tabela 18 e na Figura 17. Nota-se pelos dados que a amostra U2, efluente após passar pelo tratamento do reator *UASB* apresentou concentrações de sólidos maiores que as amostras B2 e L2 para as amostras de sólidos totais e sólidos totais fixos. Os valores obtidos apresentam ser menores do que a faixa típica de concentrações de ST estimada por Metcalf & Eddy (2003). Essas variações podem ser decorrentes tanto da carga inicial do esgoto e das respectivas variações diárias e horárias, bem como nos processos empregados nas diferentes etapas do tratamento (gradeamento, sedimentação, entre outros).

Comparando os resultados obtidos com a literatura, percebe-se que a série de sólidos analisada é menor tanto no afluente quanto no efluente do sistema de tratamento. Para a amostra B2, a concentração média de ST foi de 462,67 mg/L; enquanto a concentração média de STF foi de 224,00 mg/L e a concentração média de STV foi de 238,67 mg/L. Já para a amostra U2 os resultados obtidos foram 588,00 mg/L de ST, 392,67 mg/L de STF e 195,33 mg/L de STV. Após o sistema de lagoas, efluente disposto no corpo receptor, as concentrações obtidas foram de 458,67 mg/L de ST, 298,67 mg/L de STF e 160 mg/L de STV. Em amostras de esgoto bruto, Samways (2010) quantificou 601,00 mg/L de ST, 286,00 mg/L de STF e 315 mg/L de STV, em média. Comparativamente com lodos ativados, Kramer (2016) obteve resultados de variando de 611 a 5.001 mg/L de ST no afluente. Já no efluente, uma faixa de 1.758 a 6.712 mg/L foi quantificada (KRAMER, 2016).

TABELA 18. CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2 (mg/L).

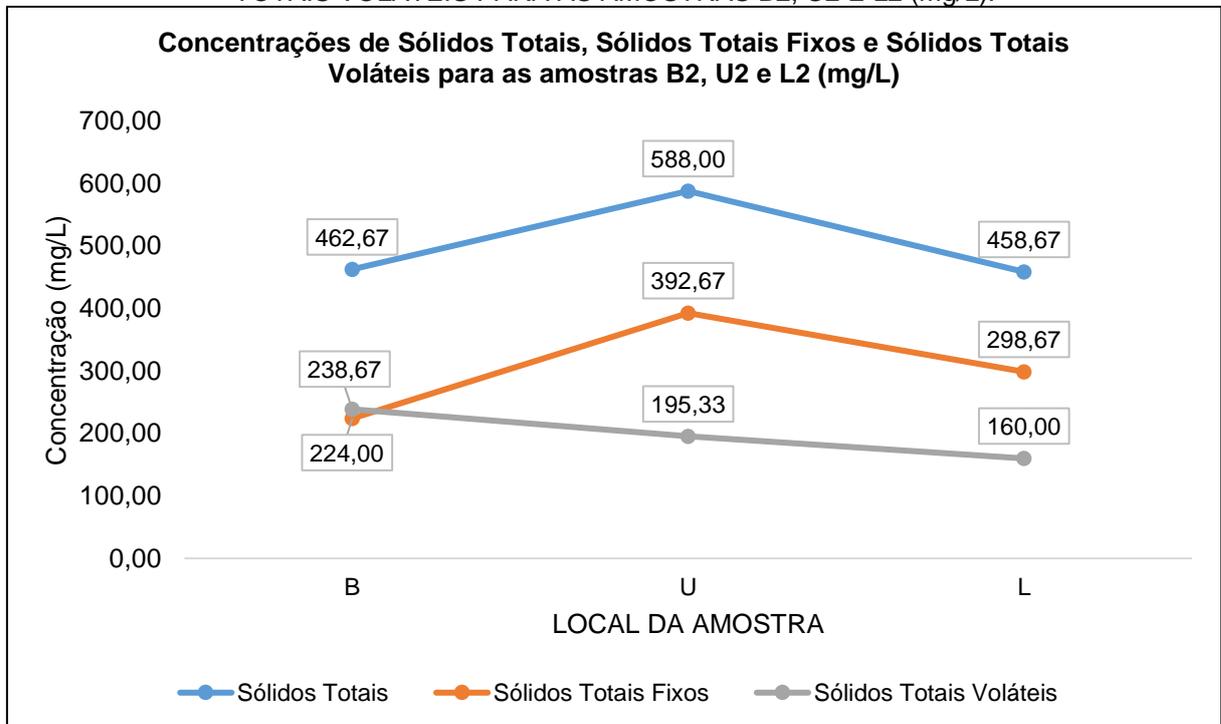
Amostra	Sólidos Totais (mg/L) Concentração Média
---------	---

B2	462,67 ± 57,87
U2	588,00 ± 26,15
L2	458,67 ± 8,33
<b>Sólidos Totais Fixos (mg/L)</b>	
<b>Concentração Média</b>	
B2	224,00 ± 33,05
U2	392,67 ± 32,39
L2	298,67 ± 1,15
<b>Sólidos Totais Voláteis (mg/L)</b>	
<b>Concentração Média</b>	
B2	238,67 ± 24,85
U2	195,33 ± 8,08
L2	160,00 ± 7,21

FONTE: O autor (2017).

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

FIGURA 17. CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS TOTAIS FIXOS E SÓLIDOS TOTAIS VOLÁTEIS PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2 (mg/L).



FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

A Tabela 19 e a Figura 18 trazem informações sobre as concentrações de SST calculadas para as amostras B2, U2 e L2. As concentrações de sólidos suspensos fixos e voláteis não foram identificadas devido a problemas na leitura dos ensaios causados pela interferência da umidade do ar e do tempo do ensaio (tempo

de calcinação inicial dos cadinhos e permanência no dessecador). Sendo assim, apenas as amostras de sólidos suspensos totais serão analisadas neste projeto.

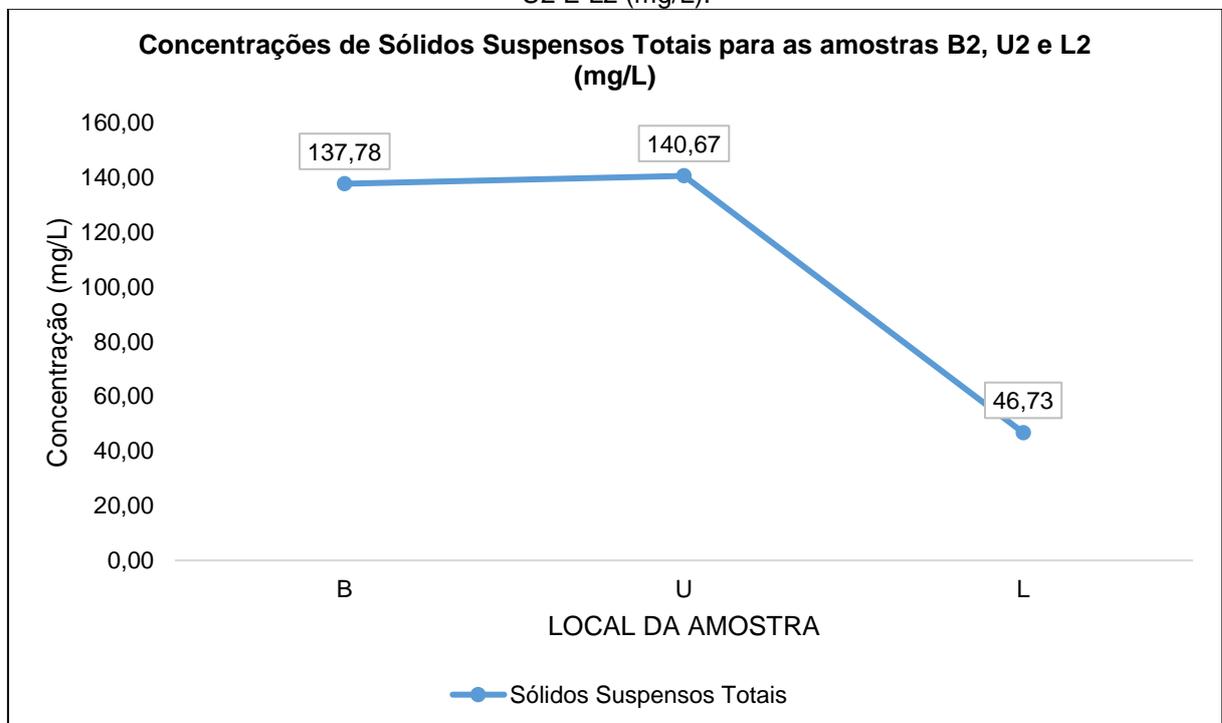
TABELA 19. CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS, SÓLIDOS SUSPENSOS FIXOS E SÓLIDOS SUSPENSOS VOLÁTEIS PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2 (mg/L).

Amostra	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)
	Concentração Média
B2	137,78 ± 3,85
U2	140,67 ± 16,77
L2	46,73 ± 7,47

FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

FIGURA 18. CONCENTRAÇÕES DE SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2 (mg/L).



FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

Com o mesmo comportamento analisado pelos ST e STF, a concentração de SST no efluente após o reator *UASB* encontra-se em maior quantidade do que no esgoto bruto. A concentração média de SST no esgoto bruto foi de 137,78 mg/L; enquanto a concentração no efluente após o reator *UASB* foi de 140,67 mg/L e a concentração no efluente do sistema de lagoas foi de 46,73 mg/L. Percebe-se que a concentração de U2 é maior tanto na análise de SST quanto nas análises de ST, STV

e STF. Uma possível explicação para esse comportamento é o tempo de retenção do esgoto nas diversas etapas do tratamento, uma vez que a carga inicial apresenta variação (diária e horária). Ainda, no sistema analisado, há eventuais entradas de lodo de fossa séptica, o que implica também em variações nas cargas de entrada quando realizado esse procedimento. Javaréz *et al.* (2007) avaliou que em um sistema de tratamento composto por reator do tipo *UASB* e filtros anaeróbios, as concentrações de SST foram, em média, de 557,30 mg/L no afluente, 61,7 mg/L no efluente após o reator do tipo *UASB* e 31,60 mg/L no efluente após os filtros anaeróbios. O mesmo autor avaliou as concentrações SST em um sistema composto por reatores anaeróbios compartimentados e filtros anaeróbios obtendo, em média, 594,4 mg/L no afluente, 56,1 mg/L após os reatores compartimentados e 39,60 mg/L após os filtros anaeróbios (JAVARÉZ *et al.*, 2007). Para reatores do tipo *UASB* em diferentes tempos de retenção de sólidos no reator, Giustina *et al.* (2010) quantificou valores médios de 591,60 mg/L até 943,70 mg/L de SST, enquanto após o tratamento em reator do tipo *UASB*, as concentrações médias foram de 93 mg/L até 214 mg/L. Para lodos ativados, Kramer (2016) quantificou concentrações entre 11 e 422 mg/L para o afluente da ETE e concentrações entre 5 e 30 mg/L para o efluente. Já para tanques aerados, com digestão aeróbia, a concentração de SST obtida no tanque foi em média de 200 mg/L enquanto no final do sistema de tratamento, após o decantador secundário, a concentração média de SST foi de 16 mg/L (ESPERANZA, 2007). A concentração de SST de entrada em B2 é menor do que a faixa de concentração de SST estimada por Metcalf & Eddy (2003), a qual possui valores entre 200 e 450 mg/L e um valor típico de 350 mg/L de SST em esgotos domésticos.

Para os resultados de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), o qual quantifica a parcela orgânica dissolvida no efluente, as análises foram preparadas e diluídas 100 vezes e enviadas ao laboratório para a quantificação. Contudo, a diluição inviabilizou a leitura da concentração do COD no aparelho disponível para leituras deixando as amostras abaixo do limite de detecção do equipamento. Situação similar ocorreu com as amostras de absorvância no ultravioleta visível. Quando dispostas nas cubetas de quartzo, as amostras na cubeta de quartzo apresentaram contaminação, o que podem ter afetado a leitura da absorvância já que os resultados obtidos se encontram no ruído do equipamento. Neste contexto, concentrações de COD e a absorvância no ultravioleta visível não serão utilizadas na discussão dos resultados.

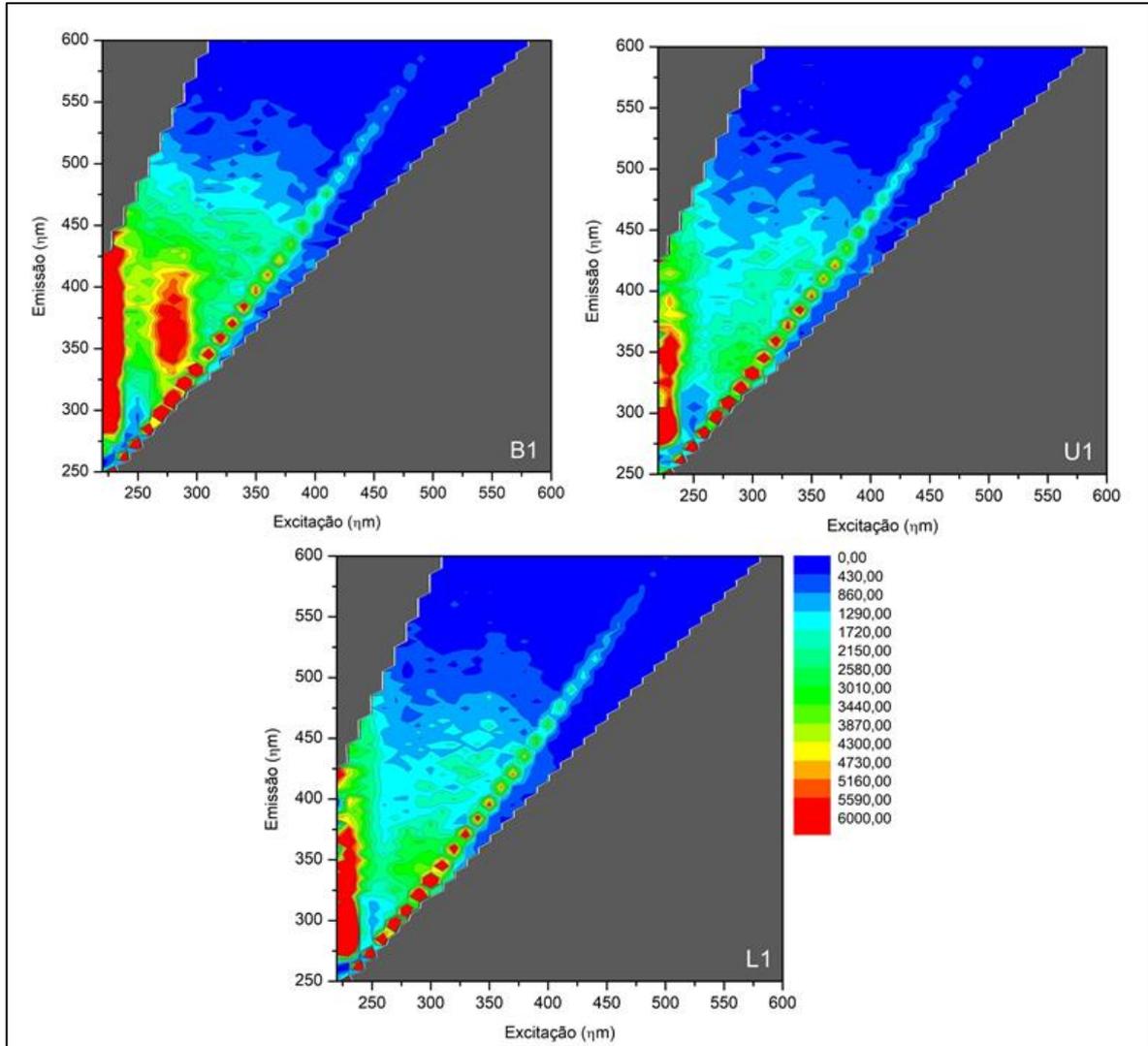
Em relação às análises de emissão-excitação de fluorescência, os dados foram tratados de acordo com Henderson (2009), considerando-se a correção do fator de diluição empregado e a interferência da água ultrapura utilizada no dia da leitura. Sendo assim, as análises de fluorescência foram feitas diretamente das matrizes de valores de intensidade da absorbância, as MEEs, sendo diminuídos os efeitos de intensidade da água ultrapura (utilizada para a diluição) com a subtração da matriz de valores de intensidade da água ultrapura pela matriz dos valores de intensidade das amostras diluídas. Os resultados das MEEs para as amostras de esgoto bruto, efluente após o tratamento no reator *UASB* e efluente após o sistema de lagoas das amostras 1, 2 e 3 estão apresentados nas Figuras 19, 20 e 21, respectivamente.

Relacionando as matrizes de emissão-excitação (MEEs) com as bandas de fluorescência da referência (Figura 7) as bandas B (presente nas regiões I e IV), T<sub>2</sub> (presente na região II) e T<sub>1</sub> (presente na região IV) são os predominantes na amostra B1. Estas bandas são características de substâncias semelhantes às proteínas triptofanos e tirosinas. Estas substâncias conferem o material lábil nas amostras, característico de esgoto domésticos. São substâncias de fácil biodegradação por microorganismos. Vários estudos indicam que as substâncias presentes nas bandas para os picos T podem ser correlacionadas à DBO da amostra (Hudson *et al.*, 2008; Hur *et al.*, 2008; Nataraja *et al.*, 2006). As amostras U1 e L1 demonstram que o material lábil foi decomposto no reator *UASB* devido à atividade microbiana do tratamento. Na amostra L1, a qual representa o efluente despejado no corpo receptor, apenas os picos B e T<sub>2</sub> estão presentes. Em relação à caracterização orgânica das amostras, é notável através dos resultados de MEEs que a matéria orgânica está sendo decomposta no sistema de tratamento de esgoto. Contudo, as amostras U1 e L1 ainda demonstram uma presença de material biodegradável nos picos B e T<sub>2</sub>. Nas bandas A e C estão presentes as substâncias de mais difícil degradação, como por exemplo, ácidos húmicos e fúlvicos. São substâncias de fácil aderência em sólidos suspensos e difícil degradação por processos microbiológicos. Para estes picos, a intensidade de fluorescência emitida é menor nas amostras U1 e L1 do que na amostra B1. Nas amostras U1 e L1, uma pequena intensidade é notável na banda A, indicando que mesmo após a realização do tratamento há ainda substâncias refratárias sendo eliminadas no corpo receptor. As substâncias características da banda C estavam presentes em quantidades menores nas três amostras. Além disso,

a diminuição na intensidade dos picos para as regiões de ácidos fúlvicos e húmicos não necessariamente indicam a degradação destes compostos, já que estas substâncias podem estar acumulando no lodo de esgoto e não sendo degradadas pelo sistema.

Apesar de a análise de MEE demonstrar que a concentração de substâncias aromáticas e material lábil é menor nas amostras de efluentes após o reator *UASB* e após o sistema de lagoas, não está inferida a capacidade de remoção pelos tratamentos já que a amostragem realizada neste projeto não avaliou o tempo de retenção dos tipos de tratamentos. Contudo, pode-se afirmar que substâncias aromáticas não são completamente degradadas no sistema de tratamento estudado bem como ainda há lançamento de compostos lábeis no efluente final. As mesmas situações podem ser observadas pelas amostras 2 e 3 representadas na Figura 20 e na Figura 21, respectivamente. Corroboram com estes resultados as concentrações de DBO e DQO do efluente final, indicando que ainda há matéria orgânica biodegradável no efluente final, o que, dependendo das vazões do corpo receptor, podem acarretar prejuízos quanto à capacidade de autodepuração do ecossistema aquático.

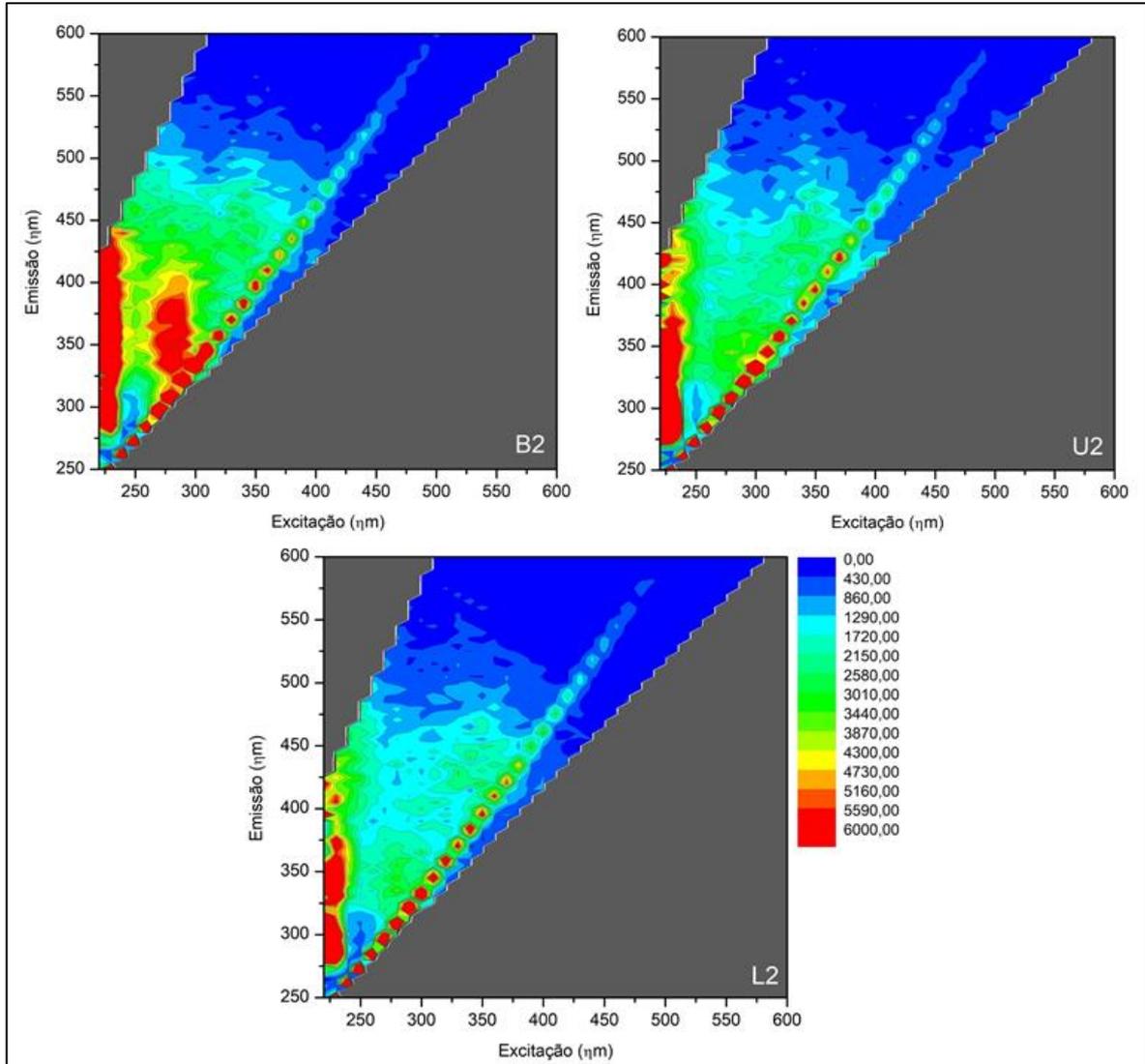
FIGURA 19. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A AMOSTRA 1.



FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

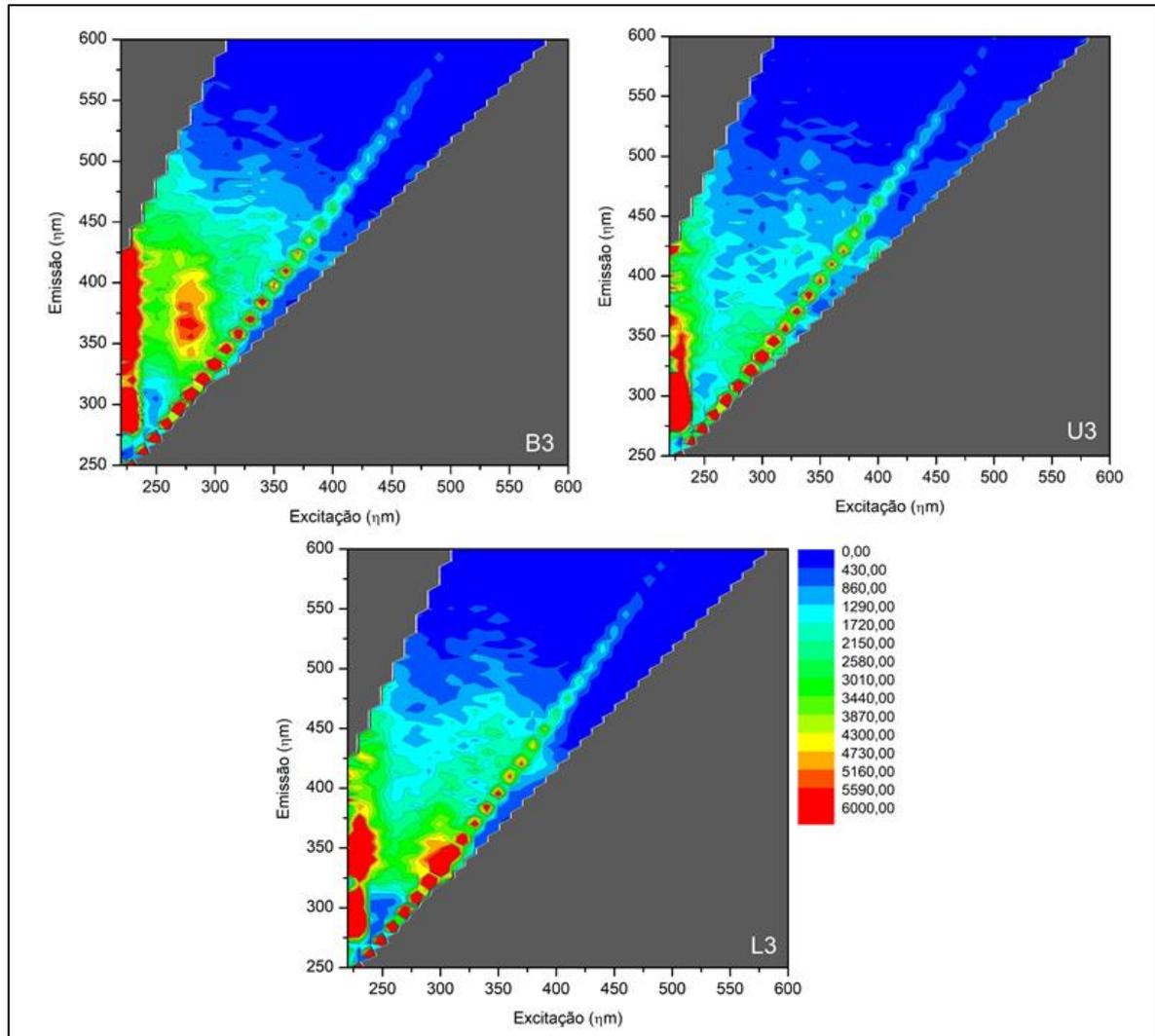
FIGURA 20. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A AMOSTRA 2.



FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

FIGURA 21. ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA PARA A AMOSTRA 3.



FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

No que se trata a respeito das concentrações dos compostos emergentes, principalmente do composto etinilestradiol, os resultados são apresentados na sequência. A Tabela 20 apresenta as concentrações de etinilestradiol obtidas para a amostra 2 no esgoto bruto (B2), efluente após o tratamento no reator do tipo *UASB* (U2) e efluente após o tratamento no sistema de lagoas (L2). As concentrações dos compostos emergentes não foram avaliadas nas amostras 1 e 3 devido a questões de logística e recursos financeiros. A amostra 2 apresentou resultados de 1,77, 0,60 e 0,68  $\mu\text{g/L}$  para as amostras B2, U2 e L2, respectivamente. Nota-se o decaimento na concentração do composto entre as etapas do sistema de tratamento de esgoto doméstico.

TABELA 20. CONCENTRAÇÕES DE ETINILESTRADIOL PARA AS AMOSTRAS B2, U2 E L2.

Amostra	Concentração de Etinilestradiol ( $\mu\text{g/L}$ )
B1	-
U1	-
L1	-
B2	1,77
U2	0,60
L2	0,68
B3	-
U3	-
L3	-

FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas).

De acordo com os valores da Tabela 20, a concentração no efluente lançado no corpo receptor é aproximadamente 62% menor do que a concentração de entrada do efluente. Contudo, como há diferenças de cargas de entrada na estação (variação horária e diária), bem como tempo de retenção nas estruturas de tratamento, essa porcentagem de redução não necessariamente indica a porcentagem de eficiência do tratamento na remoção de EE2. Ainda, de acordo com os resultados, é possível identificar um pequeno aumento no valor encontrado no efluente final (após o sistema de lagoas) do efluente coletado após o reator anaeróbio. Além disso, o decaimento do composto em reatores foi avaliado por Cardoso *et al.* (2016). O composto etinilestradiol demonstrou concentrações variáveis entre não detectável à 1,20  $\mu\text{g/L}$  sendo a concentração de saída do reator maior do que a concentração de entrada do reator. Cardoso *et al.* (2016) afirmou que um motivo para este comportamento é a liberação de hormônios adsorvidos no lodo presente no reator. Justificativa plausível devido ao alto coeficiente de partição octanol-água que o composto apresenta. Após o efluente passar pelo tratamento no reator, Cardoso *et al.* (2016) avaliou que a concentração da saída do reator diminuiu em 35% até a saída para o corpo receptor, o que pode ser justificado devido à adsorção dos compostos nos flocos presentes no flotador.

Comparando-se com outros tipos de sistemas de tratamentos, Kramer (2016) também encontrou variações nesse sentido, determinando uma concentração média de 1,44  $\mu\text{g/L}$  no afluente e 5,35  $\mu\text{g/L}$  no efluente em um sistema de tratamento de lodos ativados. Segundo autor, a justificativa para o aumento da concentração é possível devido à oxidação dos compostos ou a desconjugação de outros estrogênios (D'ASCENZO *et al.*, 2003; FERNANDES *et al.*, 2003). Além disso, Esperanza (2007)

estudou o decaimento de EE2 em sistema de tratamento de esgoto doméstico em escala piloto para digestão aeróbia e anaeróbia. Para o tratamento com digestão anaeróbia, as concentrações de EE2 no afluente e efluente foram respectivamente 55,9  $\eta\text{g/L}$  e 32,7  $\eta\text{g/L}$  para a fase líquida. Na fase sólida do tratamento, as concentrações foram 28,7  $\eta\text{g/L}$  para o afluente e de 232,8  $\eta\text{g/L}$  no lodo de esgoto (ESPERANZA, 2007). Já no tratamento aeróbio estudado por Esperanza (2007), as concentrações de EE2 para o afluente e efluente (fase líquida) foram 39,4  $\eta\text{g/L}$  e 28,1  $\eta\text{g/L}$ , respectivamente. No mesmo estudo, a concentração do afluente na fase sólida foi de 9,1  $\eta\text{g/L}$  e a concentração de EE2 no lodo de esgoto foi de 178,1  $\eta\text{g/L}$  (ESPERANZA, 2007). Neste contexto, é perceptível a tendência de alterações nas concentrações de EE2 devido à suas propriedades físicas e químicas, as quais permitem o composto aderir em matéria orgânica presente no afluente e efluente, além de substâncias próprias do sistema de tratamento de esgoto doméstico.

Apesar da concentração de etinilestradiol ter diminuído de 1,77  $\mu\text{g/L}$  para 0,68  $\mu\text{g/L}$  neste estudo de caso, o impacto ambiental no corpo receptor pode ser considerado. De acordo com a revisão bibliográfica concentrações de 4  $\eta\text{g/L}$  já são suficientes para o impacto no ecossistema aquático (LANGE *et al.*, 2003); inclusive é confirmado o impacto em populações aquáticas até quando as concentrações do composto não são detectadas em água (AL-ANSARI *et al.*, 2010).

O método de detecção e quantificação de etinilestradiol também foi validado para outros compostos emergentes: cafeína (CAF), ácido acetilsalicílico (AAS), ácido salicílico (AS), naproxeno (NAP), cetoprefano (CET), estrona (E1), e estradiol (E2). As concentrações detectadas nas amostras do projeto para estes compostos emergentes encontram-se na Tabela 21. A cafeína foi o composto emergente com maior concentração no esgoto doméstico bruto, totalizando 20,57  $\mu\text{g/L}$ . Kramer (2016) e Ghiselli (2006) já quantificaram concentrações maiores do que a encontrada em afluentes domésticos. Já Froehner *et al.* (2011) quantificou concentrações médias de cafeína de 9,31  $\mu\text{g/L}$ . No efluente final, a cafeína foi detectada em uma concentração de 2,26  $\mu\text{g/L}$ . Já os ácidos salicílicos – fármaco de fim estético – não apresentaram concentrações para as amostras no esgoto bruto, efluente após o reator *UASB* e efluente final. Kramer (2016) encontrou concentrações de AS tanto no afluente, quanto no efluente e lodo em um sistema de tratamento de esgoto doméstico baseado em

lodo ativado. Para o ácido acetilsalicílico, a substância não foi detectada no esgoto bruto do sistema e foi quantificada para as amostras de efluentes.

TABELA 21. CONCENTRAÇÕES DE OUTROS COMPOSTOS EMERGENTES DETECTADOS NA LEITURA DAS AMOSTRAS B2, U2 E L2 ( $\mu\text{g/L}$ ).

Amostra	Outros compostos emergentes detectados ( $\mu\text{g/L}$ )						
	CAF	AAS	AS	NAP	CET	E1	E2
B2	20,57	<LD	<LD	5,68	1,32	3,22	<LQ
U2	<LD	0,34	<LD	1,67	0,64	<LD	<LD
L2	2,26	0,47	<LD	1,68	0,37	0,71	0,16

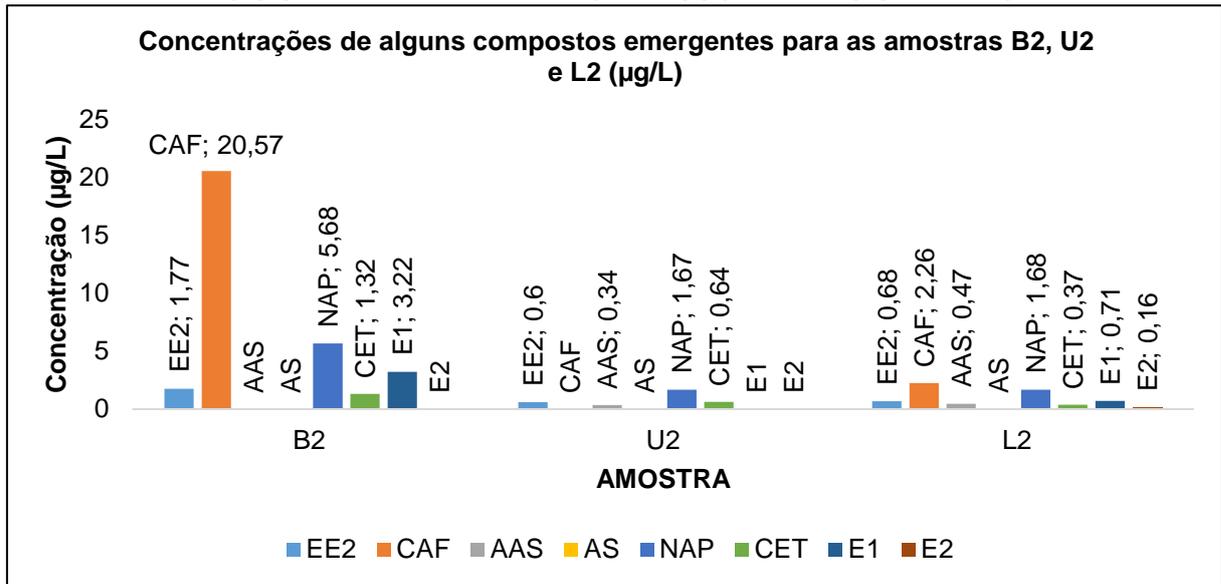
FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo *UASB*), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas), CAF (cafeína), AAS (ácido acetilsalicílico), AS (ácido salicílico), NAP (naproxeno), CET (cetoprefano), E2 (estradiol), E1 (estrona), LD (limite de detecção), LQ (limite de quantificação).

Situação similar aos hormônios sexuais femininos naturais estrona e estradiol. Para a estrona não foram detectadas e quantificadas concentrações no após o reator *UASB*, apesar do composto ser quantificado no efluente do sistema de tratamento. Situação semelhante acontece com o hormônio estradiol, o qual é quantificado no afluente e no efluente do sistema de tratamento, mas a concentração estava abaixo do limite de detecção após o reator *UASB*. De acordo com a literatura pesquisada, o E2, hormônio sexual feminino natural, possui coeficiente de partição octanol/água menor do que o EE2, fazendo com que sua aderência na matéria orgânica e bioacumulação é menor do que o composto EE2, enquanto sua degradabilidade é maior, o que pode justificar a concentração de  $0,16 \mu\text{g/L}$  para E2 e a concentração de  $0,68 \mu\text{g/L}$  para EE2. Além disso, os hormônios sexuais femininos naturais apresentam solubilidade em água maior do que o hormônio sexual feminino sintético, fator que pode interferir nas concentrações obtidas.

A Figura 22 apresenta as concentrações de etinilestradiol e demais compostos emergentes detectados nas amostras para o esgoto bruto, o efluente após o tratamento através do reator *UASB* e o efluente após o tratamento realizado pelo sistema de lagoas.

FIGURA 22. CONCENTRAÇÕES DE ETINILESTRADIOL E DEMAIS COMPOSTOS EMERGENTES NO SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO.



FONTE: O autor, 2017.

NOTA: B (amostra em esgoto bruto), U (amostra após tratamento em reator do tipo UASB), L (amostra após tratamento realizado pelo sistema de lagoas), CAF (cafeína), AAS (ácido acetilsalicílico), AS (ácido salicílico), NAP (naproxeno), CET (cetoprefano), E1 (estradiol), E2 (estrone).

Finalmente, sobre as variações entre a não detecção nas etapas iniciais do sistema estudado, e a detecção no efluente final ou o aumento da concentração durante as etapas sequenciais (TABELAS 20 e 21 e FIGURA 22), possíveis hipóteses podem ser sumarizadas em: (i) variação da carga de entrada e implicações sobre o tempo de retenção das estruturas, o que faz com que as amostras coletadas simultaneamente (realizado no presente estudo) não representem necessariamente a mesma carga inicial; (ii) alteração química dos compostos analisados, com formação de metabólitos ou outros compostos durante o processo nas fases do tratamento; e (iii) processos de liberação do próprio lodo e da matéria orgânica, que podem variar em função de alterações no pH, incidência de radiação solar, agitação e ressuspensão, aeração, entre outros aspectos. Assim, pode-se afirmar que tanto o estudo da ocorrência destes compostos, bem como a análise das respectivas eficiências de tratamento em sistemas já em operação apresentam desafios de coleta, determinação analítica, bem como da própria análise e interpretação para fins de monitoramento e controle, ainda mais considerando a fragilidade das legislações vigentes aplicadas a compostos emergentes em efluentes e no ecossistema aquático.

No Brasil, a questão dos compostos emergentes ainda é um grande desafio no que diz respeito aos impactos à biosfera, monitoramento, tratamento e legislação aplicada a estes compostos. De acordo com a revisão bibliográfica e as amostragens realizadas neste trabalho, é indiscutível a presença de etinilestradiol, além de outros compostos emergentes, em águas superficiais e águas residuais brasileiras. Contudo, existem poucas evidências de estudo sobre os impactos à biosfera brasileira devido a facilidade que o composto tem em aderir à matéria orgânica e bioacumular no ambiente e em organismos vivos. Além disso, apesar do composto ter sido criado para utilização em contraceptivos orais – de uso humano – seus efeitos de bioacumulação são pouco avaliados em seres humanos.

Além disso, apesar de concentrações em amplitudes maiores do que os impactos registrados serem encontrados em efluentes (lançados em águas superficiais brasileiras), o etinilestradiol, assim como os demais hormônios sexuais femininos e outros compostos emergentes, não são classificados como compostos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana perante à legislação ambiental brasileira. Apenas alguns compostos emergentes são classificados na legislação brasileira como substâncias tóxicas e de remoção obrigatória em corpos d'água para o enquadramento do efluente de acordo com a classificação dos corpos receptores. Em comparação com outros países, etinilestradiol é composto de estudo para a toxicidade e monitoramento nos Estados Unidos, por exemplo. Apesar de não ser classificado um parâmetro de qualidade de água, o etinilestradiol é um composto que faz parte da Lista de Contaminante, a qual visa o monitoramento das substâncias para possíveis regulamentações no futuro. Já a União Europeia indica em sua política pública de qualidade de água como um dos principais poluentes os hidrocarbonetos persistentes e substâncias orgânicas tóxicas persistentes e bioacumuláveis, do qual os compostos emergentes fazem parte. Sendo assim, a presença de etinilestradiol no meio ambiente, além de outros compostos emergentes, torna-se um problema ambiental e de saúde pública que deve ser superado através de pesquisas e políticas de governança. É visto que a discussão sobre impactos e ocorrências de compostos emergentes devem continuar sendo exploradas pela comunidade científica para garantir uma boa qualidade de recursos hídricos disponíveis para os seres vivos, principalmente a população humana.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a ocorrência e a degradação do conteúdo orgânico e do hormônio sexual feminino sintético etinilestradiol, além de outros compostos emergentes, em um sistema de tratamento de esgoto doméstico composto por reator do tipo *UASB*, para a remoção de matéria orgânica, associado a lagoa para o pós-tratamento do efluente.

O estudo da ocorrência e degradação foi realizado através de diversas técnicas para a caracterização e quantificação dos parâmetros de interesse. Para o entendimento da correlação entre a matéria orgânica e o composto etinilestradiol, foram feitas análises de DBO, DQO, COD, UV-Vis, MEEs, Série de Sólidos e quantificação de compostos emergentes por cromatografia líquida. A coleta foi realizada simultaneamente para os três pontos escolhidos: esgoto bruto, efluente após reator *UASB* e efluente após sistema de lagoas, não levando em consideração o tempo de retenção nas estruturas do sistema de tratamento; fator que pode interferir na análise de remoção específica para cada etapa do tratamento, mas não interfere na análise geral dos dados obtidos. Os resultados de COD e UV-Vis, assim como os sólidos suspensos fixos e voláteis, não foram utilizados na análise por conta de erros na leitura; fato que não interferiu na discussão dos demais resultados obtidos.

Analisando as características orgânicas das amostras coletadas, assim como as concentrações encontradas de EE2 e alguns outros compostos emergentes, é possível entender que a matéria orgânica está sendo decomposta pelo sistema de tratamento. Contudo, principalmente as análises das intensidades de fluorescência demonstram que o material lábil, o qual é decomposto pelos microorganismos decompositores do tratamento, continua presente nas amostras de efluente. Já as concentrações de materiais de difícil degradação estão menos presentes nas amostras de efluentes. Além disso, as análises dos compostos emergentes demonstram variações entre as concentrações, com EE2 presente tanto na entrada quanto na saída do sistema de tratamento. As concentrações de EE2 para o sistema foram de 1,67 µg/L para esgoto bruto, 0,60 µg/L para o efluente após o tratamento realizado pelo reator *UASB* e 0,68 µg/L para o efluente após o sistema de lagoas. As concentrações de etinilestradiol que estão sendo despejadas no corpo receptor são

altas, visto que concentrações em nanogramas já são capazes de criar impactos na biosfera.

Como considerações finais deste trabalho, é necessário desenvolver mais estudos a respeito dos impactos dos efeitos de diferentes compostos emergentes em seres humanos e à biosfera em geral. Estudos sobre tratamento destes compostos também devem continuar sendo desenvolvidos, tanto para a fase líquida quanto para a fase sólida do sistema de tratamento de esgoto doméstico, a fim de investigar sobre os mecanismos de remoção mais adequados em cada sistema de tratamento utilizado hoje pela sociedade. Apesar dos estudos sobre os impactos e tratamentos envolvendo compostos emergentes, os mesmos devem ser avaliados perante a legislação ambiental brasileira, que ainda é incipiente na questão dos padrões de monitoramento e controle destes compostos.

## REFERÊNCIAS

AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. **Water Research**, v. 29, n. 6 p. 1599 - 1602, 1995.

AISSE, M. M. **Tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios**. 284p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Técnica da USP, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

AL-ANSARI, A. M., SALEEM, A., KIMPE, L. E., SHERRY, J. P., MCMASTER, M. E., TRUDEAU, V. L., BLAIS, J. M. Bioaccumulation of the pharmaceutical 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in shorthead redhorse suckers (*Moxostoma macrolepidotum*) from the St. Clair River, Canada. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2566 – 2571, 2010.

ANA - AGENCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil Informe 2016**. Brasília, 2016.

ANDERSEN, H., SIEGRIST, H., HALLING-SORENSEN, B., TERNES, T. A. Fate of Estrogens in a Municipal Sewage Treatment Plant. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 18, p. 4021 – 4026, 2003.

ANDREW, M. N., O'CONNOR, W. A., DUNSTAN, R. H., MACFARLANE, G. R. Exposure to 17 $\alpha$ -ethynylestradiol causes dose and temporally dependent changes in intersex, females and vitellogenin production in the Sydney rock oyster. **Ecotoxicology**, v. 19, p. 1440 – 1451, 2010.

ANGUS, R. A., STANKO, J., JENKINS, R. L., WATSON, R. D. Effects of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol on sexual development of male western mosquito fish (*Gambusia affinis*). **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**, v. 140, p. 330 – 339, 2005.

ANVISA – AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA. **Regularização de Produtos – Medicamentos**. Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/medicamentos/produtos/medicamentos-de-referencia/lista>>. Acesso em: 09 junho 2017.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20. ed., Washington: APHA.

ARIS, A. Z., SHAMSUDDIN, A. S., PRAVEENA, S. M. Occurrence of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. **Environmental International**, v. 69, p. 104 – 119, 2014.

AYDIN, E., TALINLI, I. Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. **Chemosphere**, v. 90, p. 2004 – 2012, 2013.

BAETTCKER, E. C., REITOW, J. C., FREITAS, D. C., AISSE, M. M. Conservação de Recursos Hídricos por meio do tratamento anaeróbio combinado de lixiviados de aterros sanitários em estações de tratamento de esgoto. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 22., 2017, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Centro de Convenções, 2017.

BAKER, A. Spectrophotometric discrimination of river dissolved organic matter. **Hydrological Processes**. v. 16, p. 3203 – 3213.

BARCELO, D., ELJARRAT, E. Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, 2003.

BARONTI, C., CURINI, R., D'ASCENZO, G., DI CORCIA, A., GENTILI, A., SAMPERI, R. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 24, p. 5059 – 5066, 2000.

BELFROID, A. C., VAN DER HOST, A., VETHAAK, A. D., SCHAFER, A. J., RIJS, G. B. J., WEGENER, J., CONFINO, W. P. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and wastewater in The Netherlands. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 101 – 108, 1999.

BERG, C., HALLDIN, K., FRIDOLFSSON, A., BRANDT, I., BRUNSTROM, B. The avian egg as a test system for endocrine disrupters: effects of diethylstilbestrol and ethynylestradiol on sex organ development. **The Science of the Total Environment**, v. 233, p. 57 – 66, 1999.

BIANCHETTI, F. J. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada**. 107 f. Dissertação (Mestre em 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.

BILA, D. M., DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523 – 530, 2003.

BOGI, C., SCHWAIGER, J., FERLING, H., MALLOW, U., STEINECK, C., SINOWATZ, F., KALBFUS, W., NEGELE, R. D., LUTZ, I., KLOAS, W. Endocrine effects of environmental pollution on *Xenopus laevis* and *Rana temporaria*. **Environmental Research**, v. 93, p. 195 – 201, 2003.

BRASIL. Ministério de Estado da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigência da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Ministério de Estado da Saúde**. Brasília, DF, 14 dez. 11. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>. Acesso em: 27 abril 2017.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional dos Recursos Hídricos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 9 jan. 2017, p. 470. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/l9433.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm)>. Acesso em: 08 junho 2017.

BURKHARDT, M. R.; BRENTON, R. W.; KAMMER, J. A.; JHA, V. K.; O'MARALopez, P. G. Improved method for the determination of nonpurgeable suspended organic carbon in natural water by silver filter filtration, wet chemical oxidation, and infrared spectroscopy. **Water Resources Research**, v. 35, n. 1, p. 329 – 334, 1999.

CAMARA, A. G. da. **Avaliação da Degradação de Princípio Ativo de Anticoncepcional Feminino via persulfato de sódio ativado por UV**. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CARDOSO, F. D., IDE, A. H., SANTOS, M. M. dos, AZEVEDO, J. C. R. de. Tratamento Anaeróbico de Esgotos: Avaliação da Eficiência na Remoção de Estrogênios. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: investigación, desarrollo, y práctica**, vol. 9, n. 2, p. 183 – 199, 2016.

CARSTEAN, E. M. Fluorescence Spectroscopy as a Potencial Tool for *In-situ* Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems. In: BALKIS, N (Ed) **Water Pollution** [S.l.]: InTech 2012. p. 47-68, 2012.

CAS – CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE. Disponível em: <<https://www.cas.org/>>. Acesso em: 20 abril 2017.

CASTRO-CORREIA, C., FONTOURA, M. A influência da exposição ambiental a disruptores endócrinos no crescimento e desenvolvimento de crianças e adolescentes. **Revista Portuguesa de Endocrinologia, Diabetes e Metabolismo**, v. 10, n. 2, p. 186 – 192, 2015.

CHEN, J.; LÉBOUF, E. J.; DAI, S.; GU, B. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 50, n. 5, p. 639-647, 2003.

COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 51, p. 325 – 346, 1996.

COICAN, C. M., CUBERO-LEON, E., PUINEAN, A. M., HILL, E. M., MINIER, C., OSADA, M., FENLON, K., ROTCHELL, J. M. Effects of estrogen exposure in mussels, *Mytilus edulis*, at different stages of gametogenesis. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2977 – 2984, 2010.

COLIN, B., CANN, M. **Química Ambiental**. Bookman, 2011. 844 p.

COLMAN, J. R., BALDWIN, D., JONHSON, L. L., SCHOLZ, N. L. Effects of the synthetic estrogen, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol, on aggression and courtship behavior in male zebrafish (*Danio rerio*). **Aquatic Toxicology**, v. 91, p. 346 – 354, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 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. **Publicação**: Diário Oficial da União, n. 53, p. 58 – 63, mar. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Dispõe 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. **Publicação**: Diário Oficial da União, 30 março de 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa a resolução nº 357, de 17-03-2005, do conselho nacional do meio ambiente – CONAMA. **Publicação**: Diário Oficial da União, n. 92, p. 89, 16 maio 2011.

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, p. 199 - 209, 2003.

DOMBROSKI, L. F., BEM, C. C. Manual de procedimentos analíticos aplicado ao monitoramento de parâmetros associados à qualidade da água em corpos aquáticos. Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Netto, **Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná**, 2016.

DUARTE, P. A. F. **Novos Poluentes. Principais impactes de compostos desreguladores endócrinos na saúde pública**. 125 f. Dissertação (Mestre em Engenharia do Ambiente) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2008.

DUSSALT, E. B., BALAKRISHNAN, V. K., BORGMANN, U., SOLOMON, K. R., SIBLEY, P. K. Bioaccumulation of the synthetic hormone 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in the benthic invertebrates *Chironomus tentans* and *Hyaella azteca*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, p. 1635 – 1641, 2009.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Endocrine Disruption**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/endocrine-disruption>>. Acesso em: 28 abril 2017.

ESPERANZA, M., SUIDAN, M. T., MARFIL-VEGA, R., GONZALEZ, C., SORIAL, G. A., McCAULEY, P., BRENNER, R. Fate of sex hormones in two pilot-scale municipal

wastewater treatment plants: conventional treatment. **Chemosphere**, v. 66, p. 1535 – 1544, 2007.

FARIA, E. de, LIMA, D. R. de S., XAVIER, L. P. dos S., AQUINO, S. F. de, AFONSO, R. J. de C. F., CHERNICHARO, C. A. de L., GOMES, R. P. Uso de fotorreatores UV para a remoção de diclofenaco, bezafibrato e etinilestradiol de esgoto tratado em sistema UASB-FBP. **Eng Sanit Ambient**, v. 20, n. 3, p. 493 – 502, 2015.

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, p. 688 - 705, 2003.

FERNANDES, A. N., GIOVANELA, M., ALMEIDA, C. A. P., ESTEVES, V. I., SIERRA, M. M. D., GRASSI, M. T. Remoção dos hormônios  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1526 – 1533, 2011.

FILHO, A. F. S. **Síntese, Caracterização e atividade catalítica do material nanoestruturado do tipo WO<sub>3</sub>-SBA-15 na fotodegradação do  $17\alpha$ -etinilestradiol sob radiação UV e solar direta**. 74 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.

FILIPPE, T. C., BREHM, F. de A., A. J. C. R. de, FERNANDES, C. V. S. Validação da metodologia para a determinação de fármacos por HPLC. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS. 21. Brasília. **Anais...** Brasília, 2015.

FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 35, n. 1-3, p. 201-216, Dec. 1998.

FRYE, C. A., BO, E., CALAMANDREI, G., CALZA, L., DESSI-FULGHERI, F., FERNANDEZ, M., FUSANI, L., KAH, O., KAJTA, M., LE PAGE, Y., PATISAUL, H. B., VENEROSI, A., WOJTOWICZ, A. K., PANZICA, G. C. Endocrine Disrupters: A Review of Some Sources, Effects, and Mechanisms of Actions on Behavior and Neuroendocrine Systems. **Journal of Neuroendocrinology**, v. 24, p. 144 – 159, 2012.

GALAPATE, R. P.; BAES, A. U.; ITO, K.; MUKAI, T.; SHOTO, E.; OKADA, M. Detection of domestic wastes in Kurose River using synchronous fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2232 – 2239, 1998.

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 Pessoal (PFHP)**. 190 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GHISELLI, G., JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695 – 706, 2007.

GUERRITY, D., HOLADY, J. C., MAWHINNEY, D. B., QUINONES, O., TRENHOLM, R. A., SNYDER, S. A. The Effects of solids retention time in full-scale activated sludge basins on trace organic contaminant concentrations. **Water Environment Research**, v. 85, n. 8, p. 715 – 724, 2013.

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, p. 863 – 881, 2009.

HESPANHOL, I. Poluentes Emergentes, Saúde Pública e Reuso Potável Direto. In: CALIJURI, M. do C., CUNHA, D. G. F. (Ed). **Engenharia Ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda, 2013, p. 501 – 537.

HUDSON, N.; BAKER, A.; WARD, D.; REYNOLDS, D. M. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – a review. **River Research and Applications**, v. 23, p. 631-649, 2007.

HUDSON, N.; BAKER, A.; WARD, D.; REYNOLDS, D. M.; BRUNSDON, C.; CARLIELL-MARQUET, C.; BROWNING, S. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An Example from South West England. **Science of the Total Environment**, v. 391, p. 149-158, 2008.

HUR, J.; HWANG, S.; SHIN, J. Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an urban river. **Water Air and Soil Pollution**, v. 191, p. 231- 243., 2008.

IDE, A. H. **Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio Iguaçu e seus afluentes**. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

JOHNSON, A. C., BELFROID, A., DI CORCIA, A. Estimating steroid estrogen input into activated sludge treatment works and observation on their removal from the effluent. **Science Total Environment**, v. 38, p. 3649 – 3658, 2004.

KNAPIK, H. G. **Organic matter characterization and modelling in polluted rivers for water quality planning and management**. 318 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

KRAMER, R. D. **Avaliação do Desempenho Ambiental de uma ETE considerando a Presença dos Contaminantes Emergentes**. 204 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

KUCH, H. M., BALLSCHMITER, K. Determination of Endocrine-Disrupting Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC – (NCI) – MS in the Picogram per Liter Range. **Environ. Sci. Technol**, v. 35, p. 3201 – 3206, 2001.

LACERDA, M. F. A. R. **Degradação de hormônios sintético por meio de lacases fúngicas imobilizadas em fibras de *Luffa Cylindrica***. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente) – Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Engenharia do Meio Ambiente, Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

LANGE, A., PAULL, G. C., COE, T. S., KATSU, Y., URUSHITANI, H., IGUCHI, T., TYLER, C. R. Sexual Reprogramming and Estrogenic Sensitization in Wild Fish Exposed to Ethinylestradiol. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 4, p. 1219 – 1225, 2009.

LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J. P. Characterizing dissolved aquatic organic matter. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 18 – 26, 2003.

LIMA, D. R. S., AFONSO, R. J. C. F., LIBANIO, M., AQUINO, S. F. de. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 783 – 788, 2014.

MACHADO, K. S. **Determinação de Hormônios Sexuais Femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba – PR**. 116 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

MARCHI, M. R. R., SOUZA, J. B. G., MOURA, J. A. Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 4, p. 123-131, 2008.

MAZELLIER, P., MEITE, L., DE LAAT, J. Photodegradation of the steroid hormones 17 $\beta$ -estradiol (E2) and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. **Chemosphere**, v. 73, p. 1216 – 1223, 2008.

MCKNIGHT, D. M., BOYER, E. W., WESTERHOFF, P. K., DORAN, P. T., KULBE, T., ANDERSEN, D. T. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. **Limnol. Oceanogr**, v. 46, n. 1, p. 38 – 48, 2001.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse**. 4 ed. New Delhi: McGraw-Hill, 2003.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na bacia do alto Iguaçu**. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

NATARAJA, M.; QIN, Y.; SEAGREN, E. A. Ultraviolet spectrophotometry as a index parameter for estimating the biochemical oxygen demand of domestic wastewater. **Environmental Technology**, v. 27, p. 789 – 800, 2006.

OMS – ORGANIZACAO MUNDIAL DA SAÚDE, Departamento de Saúde Reprodutiva e Pesquisas. **Planejamento Familiar. Um Manual Global para Profissionais e Serviços de Saúde**. 2007. Disponível em: <[http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44028/6/9780978856304\\_por.pdf](http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44028/6/9780978856304_por.pdf)>. Acesso em: 08 junho 2017.

PADILHA, C. F., LEITZKE, F. L. dos S. **Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do Alto Rio Iguaçu na região de Curitiba-PR**. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com ênfase ambiental) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

PADOVAN, R. N. **Degradação de Hormônios em águas de abastecimento público por fotocatalise heterogênea solar**. 103 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

PESSOA, G. P., SOUZA, N. C. de, VIDAL, C. B., ALVES, J. A. C., FIRMINO, P. I. M., NASCIMENTO, R. F., SANTOS, A. B. dos. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 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, p. 4552-4562, 2002.

POJANA, G., GOMIERO, A., JONKERS, N., MARCONINI, A. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. **Environment International**, v. 33, p. 929 – 936, 2007.

PONTELLI, R. C. N., NUNES, A. A., OLIVEIRA, S. V. W. B. de. Impacto na saúde humana de disruptores endócrinos presentes em corpos hídricos: existe associação com a obesidade?. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 21, n. 3, p. 753 – 766, 2016.

PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS – AGENCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. **Enquadramento – Bases Conceituais**. Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/enquadramento-bases-conceituais.aspx>>. Acesso em: 05 junho 2017.

PORTAL DA QUALIDADE DAS ÁGUAS – AGENCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. **Indicadores de Qualidade – Índice de Qualidade das Águas (IQA)**. Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx>>. Acesso em: 29 maio 2017.

PROCÓPIO, A. M. da S. **Avaliação da eficiência de remoção do hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) em águas utilizando como biossorvente um resíduo agroindustrial**. 117 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.

PUG CHEM. **The Pug Chem Project**. Disponível em: <  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#>>. Acesso em: 16 junho 2017.

RAMOS, P. C. A. **Tratamento conjugado de lixiviado com esgotos domésticos em reator UASB**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba. 2009.

REYNOLDS, D. M. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable dissolved organic matter in wastewaters using fluorescence spectroscopy. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, p. 965 – 972, 2002.

ROSTAN, J. C., CELLOT, B. On the use of spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River. **Aquatic Sciences**, v. 57, n. 1, p. 1015-1621, 1995.

ROVANI, S. **Preparo e caracterização de carvão e carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais e aplicação na remoção de estrogênios**. 153 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, ago/2015.

RUDDER, J. de, VAN DE WIELE, T., DHOOGHE, W., COMHAIRE, F., VERSTRAETE, W. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2). **Water Research**, v. 38, p. 184 – 192, 2004.

SAMWAYS, G. **Estratégias de Co-Processamento de Lodo Séptico em ETEs Empregando Reatores UASB**. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2015.

SCHLEICHER, A. T. **Remoção de estrona, estradiol e etinilestradiol e bisfenol-A por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano**. 126 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, out/2013.

SCHNEIDER, E. E. **Remoção de desreguladores endócrinos por distintas comunidades microbianas em reator de leito móvel com biofilme**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

SCHVED, N., BERISHVILI, G., BAROILLER, J., SEGNER, H., REINECKE, M. Environmentally Relevant Concentrations of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2) Interfere With the Growth Hormone (GH)/Insulin-Like Growth Factor (IGF)-I System in Developing Bony Fish. **Toxicological Sciences**, v. 106, n. 1, p. 93 – 102, 2008.

SENESI, N.; MIANO T. M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. Spectroscopy and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origins. **The Science of the Total Environment**, v. 81/82, p. 143-156, June 1989.

SERVAIS, P.; GARNIER, J.; DEMARTEAU, N.; BRION, N.; BILLEN, G. Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents. **Water Research**, v. 33, n. 16, p. 3521 – 3531, 1999.

SHARMA, S. K.; MAENG, S. K.; NAM, S-N. Characterization tools for differentiating natural organic matter from effluent organic matter. **Treatise on Water Science**, v.3, c. 3.15, p. 417 – 427, 2011.

SILVA, C. G. A. da, COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665 – 676, 2011.

SILVA, S. S. O., SOUZA, A. R., SILVA-RACKOV, C. K. O., VIANNA, M. M. G., NASCIMENTO, C. A. O., CHIAVONE-FILHO, O. Remoção do poluente emergente EE2 utilizando persulfato de sódio ativado por diatomita modificada. **XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Fortaleza, 2016.

SILVA, W. T. P. da, DUARTE, A. da C. L., SOUZA, M. A. A. de. Implementação e otimização de projeto para certificação do MDL em estação do tratamento de águas residuárias. **Eng Sanit Ambient**, v. 17, n. 1, p. 13 – 24, jan/mar 2012.

SNIS – SISTEMA NACIONAL DE INFORMACOES SOBRE SANEAMENTO.

**Diagnóstico Anual de Água e Esgotos**. Disponível em:

<<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos>>. Acesso em: 04 junho 2017.

SNIRH – SISTEMA NACIONAL DE INFORMACOES DE RECURSOS HÍDRICOS.

**Acesso Temático**. Disponível em: <<http://www3.snirh.gov.br/portal/snirh/snirh-1/acesso-tematico>>. Acesso em: 28 maio 2017.

SOUSA, P. A. F. de. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e folhas da *Typha angustifolia* L.** 117 F. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

SPENCER, R. G. M.; BAKER, A.; AHAD, J. M. E; COWIE, G. L.; GANESHRAM, R.; UPSTILL-GODDARD, R. C. AND UHER, G. Discriminatory classification of natural and anthropogenic waters in two U. K. estuaries. **Science of the Total Environment**, v. 373, p. 305 - 323, 2007

TESSARO, S., BÉRIA, J. U., TOMASI, E., JD BARROS, A. Contraceptivos orais e câncer de mama: estudo de casos e controles. **Rev Saúde Pública**, v. 35, n. 1, p. 32 – 38, 2008.

THOMAS, O.; THERAULAZ, F. Aggregate Organic Constituents. In: THOMAS, O.; BURGESS, C. (Ed.). **UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater**. Amsterdam: Elsevier, cap. 4, p. 89 -113, 2007.

United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. **World Contraceptive Use 2016**, 2016. (POP/DB/CP/Rev2016).

UNRUH, C. **Adsorção do hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol com uso de carvão ativado granular**. 68 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná e Universidade de Stuttgart da Alemanha, Curitiba, 2011.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

WANG, D., LUO, Z., ZHANG, X., LIN, L., DU, M., LAING, G. D., YAN, G. Occurrence, distribution and risk assessment of estrogenic compounds for three source types in Ningbo City, China. **Environ. Earth. Sci.**, v. 74, p. 5961 – 5969, 2015.

WANGERSKY, P. J. Dissolved organic carbon methods: a critical review. **Marine Chemistry**, v. 41, p. 61-74, 1993.

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, p. 202-222, Sept. 2000

WIT, M. de, KEIL, D., VAN DER VEN, K., VANDEMME, S., WITTERS, E., COEN, W. de. An integrated transcriptomic and proteomic approach characterizing estrogenic and metabolic effects of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in zebra fish. **General and Comparative Endocrinology**, v. 167, p. 190 – 201, 2010.

YING, G., KOOKANA, R. S., RU, Y. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, p. 545 – 551, 2002.

ZUO, Y., ZHANG, K., DENG, Y. Occurrence and photochemical degradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol in Acushnet River Estuary. **Chemosphere**, v. 63, p. 1583 – 1590, 2006.

## ANEXO I – PARÂMETROS ORGÂNICOS - RESOLUÇÃO CONAMA 357/05

<b>PARÂMETROS ORGÂNICOS E LIMITES DE CONCENTRAÇÃO PARA ENQUADRAMENTOS DE ÁGUAS DOÇES PARA A CLASSE 1 e 2.</b>	
Parâmetros Orgânicos	Limites de Concentração
Acrilamida	0,5 µg/L
Alacloro	20 µg/L
Aldrin + Dieldrin	0,005 µg/L
Atrazina	2 µg/L
Benzeno	0,005 mg/L
Benzidina	0,001 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,05 µg/L
Benzo(a)pireno	0,05 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,05 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,05 µg/L
Carbaril	0,02 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,04 µg/L
2-Clorofenol	0,1 µg/L
Criseno	0,05 µg/L
2,4-D	4,0 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05 µg/L
1,2-Dicloroetano	0,01 mg/L
1,1-Dicloroetano	0,003 mg/L
2,4-Diclorofenol	0,3 µg/L
Diclorometano	0,02 mg/L
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,002 µg/L
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (□ + □ + sulfato)	0,056 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Estireno	0,02 mg/L
Etilbenzeno	90,0 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,003 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Glifosato	65 µg/L
Gution	0,005 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,0065 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05 µg/L
Lindano (□-HCH)	0,02 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metolacloro	10 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Paration	0,04 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,001 µg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
Simazina	2,0 µg/L
Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno	0,5 mg/L LAS

2,4,5-T	2,0 µg/L
Tetracloroeto de carbono	0,002 mg/L
Tetracloroeteno	0,01 mg/L
Tolueno	2,0 µg/L
Toxafeno	0,01 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,063 µg/L TBT
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	0,02 mg/L
Tricloroeteno	0,03 mg/L
2,4,6-Triclorofenol	0,01 mg/L
Trifluralina	0,2 µg/L
Xileno	300 µg/L

FORNTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005).

**PADRÕES ADICIONAIS PARA CORPOS DE ÁGUA DOCE DE CLASSE 1 e 2 ONDE HAJA PESCA OU CULTIVO DE ORGANISMOS PARA FINS DE CONSUMO INTENSIVO.**

Parâmetros Orgânicos	Limites de Concentração
Benzidina	0,0002 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,018 µg/L
Benzo(a)pireno	0,018 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,018 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,018 µg/L
Criseno	0,018 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,018 µg/L
3,3-Diclorobenzidina	0,028 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,000039 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,00029 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,018 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,000064 µg/L
Pentaclorofenol	3,0 µg/L
Tetracloroeto de carbono	1,6 µg/L
Tetracloroeteno	3,3 µg/L
Toxafeno	0,00028 µg/L
2,4,6-triclorofenol	2,4 µg/L

FORNTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005).

**PARÂMETROS ORGÂNICOS E LIMITES DE CONCENTRAÇÃO PARA ENQUADRAMENTOS DE ÁGUAS DOCES PARA A CLASSE 3.**

Parâmetros Orgânicos	Limites de Concentração
Aldrin + Dieldrin	0,03 µg/L
Atrazina	2 µg/L
Benzeno	0,005 mg/L
Benzo(a)pireno	0,7 µg/L
Carbaril	70,0 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,3 µg/L
2,4-D	30,0 µg/L
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	1,0 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	14,0 µg/L

1,2-Dicloroetano	0,01 mg/L
1,1-Dicloroetano	30 µg/L
Dodecacloro Pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (□ + □ + sulfato)	0,22 µg/L
Endrin	0,2 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4- aminoantipirina)	0,01 mg/L C6H5OH
Glifosato	280 µg/L
Gution	0,005 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,03 µg/L
Lindano (□-HCH)	2,0 µg/L
Malation	100,0 µg/L
Metoxicloro	20,0 µg/L
Paration	35,0 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,001 µg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
Substâncias tenso-ativas que reagem com o azul de metileno	0,5 mg/L LAS
2,4,5-T	2,0 µg/L
Tetracloro de carbono	0,003 mg/L
Tetracloroetano	0,01 mg/L
Toxafeno	0,21 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	2,0 µg/L TBT
Tricloroetano	0,03 mg/L
2,4,6-Triclorofenol	0,01 mg/L

FONTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005).

**PARÂMETROS ORGÂNICOS E LIMITES DE CONCENTRAÇÃO PARA ENQUADRAMENTOS DE ÁGUAS SALINAS PARA A CLASSE 1.**

<b>Parâmetros Orgânicos</b>	<b>Limites de Concentração</b>
Aldrin + Dieldrin	0,0019 µg/L
Benzeno	700 µg/L
Carbaril	0,32 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,004 µg/L
2,4-D	30,0 µg/L
DDT (p,p'-DDT+ p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,001 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (□ + □ + sulfato)	0,01 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Etilbenzeno	25 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4- aminoantipirina)	60 µg/L C6H5OH
Gution	0,01 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,001 µg/L
Lindano (□-HCH)	0,004 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L

Monoclorobenzeno	25 µg/L
Pentaclorofenol	7,9 µg/L
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,03 µg/L
Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno	0,2 mg/L LAS
2,4,5-T	10,0 µg/L
Tolueno	215 µg/L
Toxafeno	0,0002 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,01 µg/L TBT
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	80 µg/L
Tricloroeteno	30,0 µg/L

FONTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005).

**PADRÕES ADICIONAIS PARA CORPOS DE ÁGUA SALINA DE CLASSE 1 ONDE HAJA PESCA OU CULTIVO DE ORGANISMOS PARA FINS DE CONSUMO INTENSIVO.**

Parâmetros Orgânicos	Limites de Concentração
Benzeno	51 µg/L
Benzidina	0,0002 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,018 µg/L
Benzo(a)pireno	0,018 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,018 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,018 µg/L
2-Clorofenol	150 µg/L
2,4-Diclorofenol	290 µg/L
Criseno	0,018 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,018 µg/L
1,2-Dicloroetano	37 µg/L
1,1-Dicloroeteno	3 µg/L
3,3-Diclorobenzidina	0,028 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,000039 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,00029 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,018 µg/L
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,000064 µg/L
Pentaclorofenol	3,0 µg/L
Tetracloroeteno	3,3 µg/L
2,4,6-Triclorofenol	2,4 µg/L

FONTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005).

**PARÂMETROS ORGÂNICOS E LIMITES DE CONCENTRAÇÃO PARA ENQUADRAMENTOS DE ÁGUAS SALINAS PARA A CLASSE 2.**

Parâmetros Orgânicos	Limites de Concentração
Aldrin + Dieldrin	0,03 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,09 µg/L
DDT (p-p' DDT + p-p' DDE + p-p' DDD)	0,13 µg/L
Endrin	0,037 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,053 µg/L
Lindano (γ-HCH)	0,16 µg/L
Pentaclorofenol	13,0 µg/L

Toxafeno	0,210 µg/L
Tributilestanho	0,37 µg/L TBT

FONTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE I (2005).

**PARÂMETROS ORGÂNICOS E LIMITES DE CONCENTRAÇÃO PARA ENQUADRAMENTOS DE ÁGUAS SALOBRAS PARA A CLASSE 1.**

Parâmetros Orgânicos	Limites de Concentração
Aldrin + dieldrin	0,0019 µg/L
Benzeno	700 µg/L
Carbaril	0,32 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,004 µg/L
2,4-D	10,0 µg/L
DDT (p,p'DDT+ p,p'DDE + p,p'DDD)	0,001 µg/L
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Endossulfan (□ + □ + sulfato)	0,01 µg/L
Etilbenzeno	25,0 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4- aminoantipirina)	0,003 mg/L C6H5OH
Gution	0,01 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,001 µg/L
Lindano (□-HCH)	0,004 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Monoclorobenzeno	25 µg/L
Paration	0,04 µg/L
Pentaclorofenol	7,9 µg/L
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,03 µg/L
Substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno	0,2 LAS
2,4,5-T	10,0 µg/L
Tolueno	215 µg/L
Toxafeno	0,0002 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,010 µg/L TBT
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	80,0 µg/L

FONTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005).

**PADRÕES ADICIONAIS PARA CORPOS DE ÁGUA SALOBRA DE CLASSE 1 ONDE HAJA PESCA OU CULTIVO DE ORGANISMOS PARA FINS DE CONSUMO INTENSIVO.**

Parâmetros Orgânicos	Limites de Concentração
Benzeno	51 µg/L
Benzidina	0,0002 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,018 µg/L
Benzo(a)pireno	0,018 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,018 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,018 µg/L
2-Clorofenol	150 µg/L

Criseno	0,018 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,018 µg/L
2,4-Diclorofenol	290 µg/L
1,1-Dicloroetano	3,0 µg/L
1,2-Dicloroetano	37,0 µg/L
3,3-Diclorobenzidina	0,028 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,000039 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,00029 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,018 µg/L
Pentaclorofenol	3,0 µg/L
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,000064 µg/L
Tetracloroetano	3,3 µg/L
Tricloroetano	30 µg/L
2,4,6-Triclorofenol	2,4 µg/L

FORNTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005).

**PARÂMETROS ORGÂNICOS E LIMITES DE CONCENTRAÇÃO PARA ENQUADRAMENTOS DE ÁGUAS SALOBRAS PARA A CLASSE 2.**

<b>Parâmetros Orgânicos</b>	<b>Limites de Concentração</b>
Aldrin + Dieldrin	0,03 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,09 µg/L
DDT (p-p' DDT + p-p' DDE + p-p' DDD)	0,13 µg/L
Endrin	0,037 µg/L
Heptacloro epóxido+ Heptacloro	0,053 µg/L
Lindano (γ-HCH)	0,160 µg/L
Pentaclorofenol	13,0 µg/L
Toxafeno	0,210 µg/L
Tributilestanho	0,37 µg/L TBT

FORNTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005).

## ANEXO II - PARÂMETROS ORGÂNICOS - RESOLUÇÃO CONAMA 375/06

CONCENTRAÇÕES PERMITIDAS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS EM SOLOS AGRÍCOLAS.	
Parâmetros Orgânicos	Concentração permitida no solo (mg/kg)
1,2-Diclorobenzeno	0,73
1,3-Diclorobenzeno	0,39
1,4-Diclorobenzeno	0,39
1,2,3-Triclorobenzeno	0,01
1,2,4-Triclorobenzeno	0,011
1,3,5-Triclorobenzeno	0,5
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	0,16
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	0,01
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	0,0065
Di-n-butil ftalato	0,7
Di (2-etilhexil)ftalato (DEHP)	1
Dimetil ftalato	0,25
Cresóis	0,16
2,4-Diclorofenol	0,031
2,4,6-Triclorofenol	2,4
Pentaclorofenol	0,16
Benzo(a)antraceno	0,025
Benzo(a)pireno	0,052
Benzo(k)fluoranteno	0,38
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,031
Naftaleno	0,12
Fenantreno	3,3
Lindano	0,001

FONTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2006).

### ANEXO III - PARÂMETROS ORGÂNICOS - RESOLUÇÃO CONAMA 430/11

<b>CONCENTRAÇÕES PERMITIDAS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS EM EFLUENTES DE ESTACÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO.</b>	
<b>Parâmetros Orgânicos</b>	<b>Limites de Concentração</b>
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Bicloroeteno (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroeteno	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

FONTE: CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2011).

## ANEXO IV - PARÂMETROS ORGÂNICOS - PORTARIA MS 2914/11

<b>CONCENTRAÇÕES PERMITIDAS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS, QUE APRESENTAM RISCO À SAÚDE HUMANA, EM ÁGUAS PARA GARANTIR O PADRÃO DE POTABILIDADE .</b>	
<b>Parâmetros Orgânicos</b>	<b>Concentração máxima permitida</b>
Acrilamida	0,5 µg/L
Benzeno	5,0 µg/L
Benzo[a]pireno	0,7 µg/L
Cloreto de Vinila	2,0 µg/L
1,2 Dicloroetano	10,0 µg/L
1,1 Dicloroetano	30,0 µg/L
1,2 Dicloroetano (cis + trans)	50,0 µg/L
Diclorometano	20,0 µg/L
Di(2-etilhexil) ftalato	8,0 µg/L
Estireno	20,0 µg/L
Pentaclorofenol	9,0 µg/L
Tetracloroeto de Carbono	4,0 µg/L
Tetracloroetano	40,0 µg/L
Triclorobenzenos	20,0 µg/L
Tricloroetano	20,0 µg/L

FONTE: BRASIL (2011).

<b>CONCENTRAÇÕES PERMITIDAS DE AGROTÓXICOS, QUE APRESENTAM RISCO À SAÚDE HUMANA, EM ÁGUAS PARA GARANTIR O PADRÃO DE POTABILIDADE .</b>	
<b>Agrotóxicos</b>	<b>Concentração máxima permitida</b>
2,4 D + 2,4,5 T	30 µg/L
Alaclor	20 µg/L
Aldicarbe + Aldicarbesulfona +Aldicarbesulfóxido	10 µg/L
Aldrin + Dieldrin	0,03 µg/L
Atrazina	2 µg/L
Carbendazim + benomil	120 µg/L
Carbofurano	7 µg/L
Clordano	0,2 µg/L
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	30 µg/L
DDT+DDD+DDE	1 µg/L
Diuron	90 µg/L
Endossulfan (α β e sais) <sup>(3)</sup>	20 µg/L
Endrin	0,6
Glifosato + AMPA	500 µg/L
Lindano (gama HCH) <sup>(4)</sup>	2 µg/L
Mancozebe	180 µg/L
Metamidofós	12 µg/L
Metolacloro	10 µg/L
Molinato	6 µg/L
Parationa Metílica	9 µg/L
Pendimentalina	20 µg/L
Permetrina	20 µg/L
Profenofós	60 µg/L
Simazina	2 µg/L
Tebuconazol	180 µg/L

Terbufós	1,2 µg/L
Trifluralina	20 µg/L

FONTE: BRASIL (2011).

**CONCENTRAÇÕES PERMITIDAS DE DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECCÃO, QUE APRESENTAM RISCO À SAÚDE HUMANA, EM ÁGUAS PARA GARANTIR O PADRÃO DE POTABILIDADE .**

<b>Agrotóxicos</b>	<b>Concentração máxima permitida</b>
Ácidos haloacéticos total	0,08 mg/L
Bromato	0,01 mg/L
Clorito	1 mg/L
Cloro residual livre	5 mg/L
Cloraminas Total	4,0 mg/L
2,4,6 Triclorofenol	0,2 mg/L
Trihalometanos Total	0,1 mg/L