



DÉBORA ESTER SANTOS FIALHO

**CARACTERIZAÇÃO DO ESGOTO SANITÁRIO E AVALIAÇÃO
DA EFICIÊNCIA DA ETE/UFLA NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS
E DESREGULADORES ENDÓCRINOS**

**LAVRAS - MG
2019**

DÉBORA ESTER SANTOS FIALHO

**CARACTERIZAÇÃO DO ESGOTO SANITÁRIO E AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA
ETE/UFLA NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dr^a. Fátima Resende Luiz Fia
Orientadora

Dr. Isael Aparecido Rosa
Coorientador

Profa. Dr^a. Luciene Alves Batista Siniscalchi
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2019**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Fialho, Débora Ester Santos.

Caracterização do esgoto sanitário e avaliação da eficiência da ETE/UFLA na remoção de fármacos e desreguladores endócrinos / Débora Ester Santos Fialho. - 2019.

98 p.

Orientador(a): Fátima Resende Luiz Fia.

Coorientador(a): Isael Aparecido Rosa, Luciene Alves Batista Siniscalchi.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Microcontaminantes no esgoto sanitário. 2. Desinfecção por UV e cloro de águas residuárias. 3. Trihalometanos. I. Fia, Fátima Resende Luiz. II. Rosa, Isael Aparecido. III. Siniscalchi, Luciene Alves Batista. IV. Título.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento e a Diretoria de Meio Ambiente pela oportunidade, apoio e confiança.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro ao projeto.

Aos Laboratórios de Águas Residuárias do Núcleo de Engenharia Ambiental e de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA e ao Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas da Universidade Federal de Ouro Preto.

À minha orientadora Fátima pela oportunidade, pelos ensinamentos, por me encorajar e por estar sempre disposta e disponível. Aos meus coorientadores Luciene e Isael pelo suporte, paciência.

Ao professor Dr. Sérgio Francisco de Aquino pela atenção e disponibilidade nos e-mails trocados. Ao Professor Dr. Robson José de Cássia Franco pela disponibilidade do laboratório e a Dra. Ananda Lima Sanson por todo o suporte e atenção prestados em todos os momentos. A estes professores e pesquisadores da UFOP agradeço imensamente a oportunidade de parceria.

A professora Dra. Adelir pelo apoio e disponibilidade do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA.

Ao meu Deus e amado Senhor Jesus Cristo por toda a misericórdia e graça, pela força nos momentos de angústia e desespero, pelo consolo, paz e alegria e pela certeza de que jamais serei desamparada. Aos meus pais, Sander e Cida pelo amor e apoio incondicional, em todas as minhas decisões nas diferentes etapas da minha vida, ao meu amado esposo Marcio pelo companheirismo, amor, apoio em todos os momentos e singular torcida, a minha amada filha Giovanna que acompanhou desde o meu ventre, do primeiro ao último dia desta caminhada e a quem eu dedico o meu melhor amor e carinho, aos meus amigos e familiares pelo apoio e palavras de incentivo, em especial a minha sogra Dona Áurea, Tia Fia e minha Mãe por cuidarem da minha família nos momentos em que eu mais precisei.

Aos colegas de laboratório, em especial a Ana Flávia e Jacineumo, pela convivência, companheirismo e amizade.

A todos os estagiários do Laboratório de Águas Residuárias que de alguma forma me ajudaram, especialmente a Gabriela Mesquita pela disponibilidade e eficiência.

Ao meu chefe imediato, Dyego Maradona e a minha querida colega, Gisele Valério, bem como a todos os meus colegas de trabalho da Estação de Tratamento de Água e Estação

de Tratamento de Esgoto da UFLA pela compreensão e auxílio. Em especial a Maria Luíza, Reginaldo, João e Adilson pelas palavras de incentivo e pelo cuidado diário.

A todos os funcionários do Laboratórios de Águas Residuárias e de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA pelo apoio e suporte, especialmente a Schirley, Juliana, Isael e Éder.

MUITO OBRIGADA!

DÉBORA ESTER SANTOS FIALHO

CARACTERIZAÇÃO DO ESGOTO SANITÁRIO E AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA ETE/UFLA NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias e Inovações Ambientais, área de concentração em Gestão de Resíduos e Efluentes, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 18 de fevereiro de 2019
Dr^a. Fátima Resende Luiz Fia/ UFLA
Dr. Mateus Pimentel de Matos/ UFLA
Dr^a Ananda Lima Sanson/ UFOP

Profa. Dr^a. Fátima Resende Luiz Fia
Orientadora

Dr. Isael Aparecido Rosa
Coorientador

Profa. Dr^a. Luciene Alves Batista Siniscalchi
Coorientadora

LAVRAS - MG
2019

*“Suba o primeiro degrau com fé.
Não é necessário que você veja toda a escada.
“Apenas dê o primeiro passo”. (Martin Luther King)*

RESUMO

Microcontaminantes são compostos que ocorrem no meio ambiente em baixas concentrações, sendo da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) ou inferiores. Muitos deles são capazes de interagir com o sistema endócrino de humanos e animais provocando desequilíbrio orgânico e danos à saúde. Pesquisas recentes têm demonstrado que sistemas de tratamento biológico associado ao tratamento terciário de efluentes sanitários apresentam boa eficiência na remoção desses microcontaminantes. Neste trabalho foram estudadas as seguintes classes de microcontaminantes: perturbadores endócrinos (estradiol, etinilestradiol, estrona, estriol, 4-octilfenol, 4-nonilfenol, e bisfenol A), fármacos (diclofenaco, ibuprofeno, paracetamol, naproxeno e genfibrozila) e o estimulante cafeína. Foi avaliada a presença e a eficiência na remoção de cada um deles pela Estação de Tratamento de Efluentes da Universidade Federal de Lavras (ETE/UFLA), em Minas Gerais, composta por reatores combinados UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) e Filtro Biológico Aerado Submerso (FBAS), seguidos de filtro de areia e tratamento terciário com cloro e radiação ultravioleta. Construiu-se um reator UV de bancada para simular o funcionamento do reator da estação que não estava funcionando durante o período monitorado. Nele, foi avaliada a inativação de coliformes totais e termotolerantes em cinco tempos de contato com a radiação UV (10, 20, 30, 40 e 50 segundos), bem como sua eficiência na remoção de microcontaminantes em 10 e 40 segundos. Testes de cloração também foram realizados no sistema de cloração da ETE/UFLA a fim de conhecer a menor dose para obtenção de cloro residual mínimo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e a capacidade desta dose em remover microcontaminantes, inativar coliformes e formar trihalometanos. Testes de cloração em laboratório avaliaram os efeitos do tempo de contato e concentração de matéria orgânica na formação de trihalometanos no efluente clorado. Para os testes de cloração, utilizou-se metodologia EPA 551.1 com extração líquido-líquido e análise cromatográfica gasosa acoplada à espectrometria de massas - GC-MS. Para quantificação de microcontaminantes utilizou-se de etapa de pré-concentração em cartucho Strata SAX e determinação dos compostos por cromatografia (GC-MS), passando por etapa prévia de derivatização. Foram encontrados os fármacos diclofenaco, ibuprofeno, paracetamol e naproxeno; os desreguladores endócrinos estrona, estradiol, 4-octilfenol e bisfenol A; o regulador lipídico genfibrozila e o estimulante cafeína e as taxas de remoção variaram de 59 a 100%. A maior inativação de Coliformes totais por UV ocorreu em 40 segundos de exposição. Não foi observada formação de trihalometano em nenhuma das condições de cloração avaliadas.

Palavras-chave: Microcontaminantes, desreguladores endócrinos, fármacos, bisfenol A, cafeína, desinfecção UV, desinfecção por cloro, trihalometanos, clorofórmio, inativação de coliformes.

ABSTRACT

Microcontaminants are compounds that occur in the environment at low concentrations, being of the order of micrograms per liter ($\mu\text{g L}^{-1}$) or lower. Many of them are able to interact with the endocrine system of humans and animals causing organic imbalance and damage to health. Recent research has shown that biological treatment systems associated with the tertiary treatment of sanitary effluents present good efficiency in the removal of these microcontaminants. The following classes of microcontaminants were studied: endocrine disrupters (estradiol, ethinyl estradiol, estrone, estriol, 4-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A), pharmaceuticals (diclofenac, ibuprofen, paracetamol, naproxen and genfibrozil) and the stimulant caffeine. It was evaluated the presence and the efficiency in the removal of each of them by the Effluent Treatment Station of the Federal University of Lavras (ETE / UFLA), in Minas Gerais, composed of UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactors and Submerged Aerated Biological Filter (FBAS), followed by sand filter and tertiary treatment with chlorine and ultraviolet radiation. A benchtop UV reactor was built to simulate the operation of the station reactor that was not functioning during the monitored period. In the bench scale reactor, the inactivation of total and thermotolerant coliforms in five times of contact with the UV radiation (10, 20, 30, 40 and 50 seconds) was evaluated, as well as their efficiency in the removal of microcontaminants in 10 and 40 seconds. Chlorination tests were also carried out in the ETE / UFLA chlorination system in order to know the lowest dose to obtain residual chlorine minimum of 0.5 mg L^{-1} and the capacity of this dose to remove microcontaminants, inactivate coliforms and form trihalomethanes. Laboratory chlorination tests evaluated the effects of contact time and organic matter concentration on the formation of trihalomethanes in the chlorinated effluent. For the chlorination tests, EPA 551.1 methodology was used with liquid-liquid extraction and gas chromatographic analysis coupled to mass spectrometry - GC-MS. For the quantification of microcontaminants, a Strata SAX cartridge preconcentration step and determination of the compounds by chromatography (GC-MS), using a previous stage of derivatization were used. The pharmaceuticals diclofenac, ibuprofen, paracetamol and naproxen were found; endocrine disrupters estrone, estradiol, 4-octylphenol and bisphenol A, the lipid regulator genfibrozil and the caffeine stimulant and the rates of removal ranged from 59 to 100%. The highest inactivation of total coliforms by UV occurred in 40 seconds of exposure. No formation of trihalomethane was found in any of the chlorination conditions evaluated.

Keywords: Microcontaminants, endocrine disrupters, pharmaceuticals, bisphenol A, caffeine, UV disinfection, chlorine disinfection, trihalomethanes, chloroform, inactivation of coliforms.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
1.1	Saneamento no Brasil e em Minas Gerais.....	13
1.2	Microcontaminantes	14
1.2.1	Desreguladores Endócrinos.....	15
1.2.2	Fármacos	21
1.2.3	Estimulante Cafeína	25
1.3	Microcontaminantes em Efluente Sanitário Doméstico.....	25
1.4	Tratamento de Esgoto: Remoção de Microcontaminantes.....	27
1.5	Remoção de Microcontaminantes por Sistemas de Tratamento Terciários	30
1.6	Legislação e Regulamentação	32
1.7	Formação de Trihalometanos Como Subproduto de Cloração	37
3	CONCLUSÃO.....	38
4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
5	ANEXOS.....	47
6	ARTIGO 1.....	48
7	ARTIGO 2.....	77

1 INTRODUÇÃO

A degradação da qualidade da água, bem como o aumento do seu consumo tem causado a escassez de recursos hídricos, tornando-se um dos principais problemas dos grandes centros urbanos e industriais de vários países. Tais fatores estão associados ao conjunto de atividades humanas cada vez mais diversificadas e ao crescimento populacional, exigindo maior atenção ao uso deste valioso recurso.

Macronutrientes como fósforo e nitrogênio, se lançados nos corpos hídricos em demasia, provocam a eutrofização trazendo danos a diversos organismos aquáticos. Ao contrário destes, há um grupo de contaminantes que, mesmo em pequenas concentrações, da ordem de micro ou nanogramas, podem causar danos ecológicos. Este grupo é denominado pela literatura com algumas nomenclaturas diferentes, tais como microcontaminante emergente, microcontaminantes ou micropoluentes. Estes são substâncias químicas presentes em produtos de limpeza, fármacos, produtos de cuidado pessoal, medicamentos de uso humano e veterinário, pesticidas, resíduos de processos industriais, etc. Comumente, em ambientes urbanos, a origem destes contaminantes é antrópica, sendo o esgoto doméstico o principal meio de contaminação dos corpos hídricos.

Dentre estes compostos estão os interferentes endócrinos, também conhecidos como desreguladores endócrinos, perturbadores endócrinos e disruptores endócrinos, que são substâncias com capacidade de interagir com o sistema endócrino, levando a um desequilíbrio orgânico e podendo causar efeitos adversos à saúde humana e animal.

Ainda que não haja associação efetiva entre a presença desses contaminantes na água e seus malefícios, diversas consequências têm sido apontadas por pesquisadores. Efeitos como a diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido citados na literatura como problemas causados pela exposição de espécies de animais aos desreguladores endócrinos. Em seres humanos, esses efeitos incluem a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata, e a endometriose (BILA; DEZOTTI, 2007).

Apesar dos avanços observados nos últimos quinze anos na legislação de recursos hídricos, meio ambiente e saneamento, o Brasil ainda mostra-se atrasado no que se refere a padrões de lançamento de substâncias tóxicas e micropoluentes, já que não há norma que regule o tema. Interesses políticos e limitações financeiras no que diz respeito à fiscalização e

controle desses lançamentos podem estar inseridas no contexto histórico, justificando este atraso brasileiro. Apesar disso, é possível perceber uma discreta preocupação de órgãos reguladores como a ANVISA (2011) que recentemente proibiu a utilização de Bisfenol A – um desregulador endócrino – na fabricação de produtos destinados a crianças de 0 a 6 meses por meio da Resolução de Diretoria Colegiada - RDC N° 41, de 16 de setembro de 2011.

Ao mesmo tempo, tem crescido o número de estudos relacionados ao desenvolvimento e avaliação de tecnologias de tratamento de efluentes voltadas à remoção desses micropoluentes da água servida. Entretanto, a maioria dos trabalhos existentes se refere a tecnologias pouco utilizadas no Brasil.

Pesquisas recentes têm demonstrado que sistemas de tratamento biológico associado ao tratamento terciário de efluentes apresentam boa eficiência na remoção de hormônios estrógenos, tendo como fatores chave, variáveis como tempo de detenção hidráulica e tempo de contato (com cloro e radiação UV).

A cloração de águas é um processo de desinfecção que visa aumentar a segurança sanitária da água deixando-a livre de patógenos. Além disso, seu alto poder oxidante pode remover parcialmente ou totalmente muitos microcontaminantes da água. O cloro é um desinfetante eficiente, de baixo custo, de fácil aplicação, apresentando capacidade de formar residual além de uma série de outros benefícios. Entretanto, em contato com substâncias húmicas e fúlvicas presentes na matéria orgânica dissolvida da água, pode reagir, levando à formação de diversos subprodutos da cloração que são potencialmente carcinogênicos. Um desses subprodutos são os trihalometanos que podem ser tão nocivos quanto os microcontaminantes removidos pelo cloro. Por outro lado, o tratamento de efluentes por meio de radiação UV, apesar de apresentar maiores custos de instalação e manutenção e a eficiência ser dependente de uma série de variáveis como o tempo de contato e a turbidez, apresenta boa ou elevada eficiência na remoção de microcontaminantes, além de tornar o efluente livre da maioria dos patógenos.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA) se insere neste contexto por possuir uma estação de tratamento de efluentes moderna dotada de sistema combinado de tratamento biológico anaeróbio e aeróbio seguido por sistema terciário de cloração e desinfecção por radiação ultravioleta. Por suas características, este sistema possui potencial para ser eficiente não só na redução de carga orgânica dos efluentes sanitários da universidade, como também na remoção de microcontaminantes e patógenos.

Assim, o objetivo deste trabalho foi identificar a ocorrência e avaliar a eficiência de remoção de treze microcontaminantes pela ETE-UFLA, sendo seis deles desreguladores

endócrinos (estrona, estradiol, estriol, etinilestradiol, bisfenol A, 4-octilfenol e 4-nonilfenol), quatro anti-inflamatórios (ibuprofeno, paracetamol, naproxeno e diclofenaco), o estimulante cafeína e o fármaco regulador lipídico genfibrozila; avaliar a eficiência de remoção pelos reatores UASB e Filtro Biológico Aerado Submerso (FBAS) bem como os efeitos dos diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) decorrentes do período letivo e de férias escolares e a influência sobre a concentração efluente destes compostos. Também é escopo deste trabalho definir valores ótimos do tempo de contato com a radiação UV e da concentração de cloro que melhor contribuem para a remoção de Coliformes Totais e Termotolerantes verificando a contribuição deste sistema de tratamento terciário na remoção dos microcontaminantes nessas condições e considerando a formação de trihalometanos após a cloração.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Saneamento no Brasil e em Minas Gerais

Segundo dados do Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto - 2015 (BRASIL, 2017), elaborado pela Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, a população brasileira atendida por redes de água é de 157,2 milhões de pessoas e por rede de esgoto, apenas 98 milhões, o que representa 93% e 58% da população respectivamente. De todo o esgoto coletado, 74% é tratado, assim, considerando todo o esgoto gerado pela população, estima-se que apenas 42% são tratados, e apenas 39% da carga orgânica gerada diariamente é removida (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017). Apesar disso, cabe ressaltar, que o volume de esgoto tratado passou de 3,764 bilhões de m³ em 2014 para 3,805 bilhões de m³ em 2015, evidenciando uma maior preocupação do poder público com o tratamento do esgoto e não só com a coleta.

Em Minas Gerais, os dados levantados pelo programa Minas Trata Esgoto (MINAS GERAIS, 2016) revelam que 14.686.754 pessoas são atendidas pelo serviço de coleta de esgoto, o que corresponde a 87,86% da população. Há rede coletora de esgotos em 800 municípios mineiros, o que representa 93,79% do total, mas destes, apenas 264 municípios possuem sistemas de tratamento do esgoto em operação. Dos 53 municípios restantes, do universo de 853 municípios mineiros, 44 não apresentam rede coletora e em nove não há informações.

O programa identificou um total de 778 ETEs nas áreas urbanas de 535 municípios. Destas, 363 se encontravam em operação, 273 em fase de projeto de implantação e ativação, 65 em construção e 28 paralisadas. Estes números podem evidenciar a falta de planejamento na implantação, bem como as dificuldades de operação e manutenção desses empreendimentos, além do que, se todas estivessem em pleno funcionamento, poderiam representar um grande incremento no percentual de tratamento de esgoto do estado de Minas Gerais.

Tamanho déficit nos serviços de esgotamento sanitário no Brasil é o maior responsável pela grande quantidade de esgotos sem tratamento e sem destinação adequada, que são muitas vezes dispostos diretamente nos corpos d'água, comprometendo a qualidade das águas para diversos usos, causando danos à saúde pública e ao equilíbrio do meio ambiente (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2017).

1.2 Microcontaminantes

A contaminação das águas pode se dar por meio de diversas substâncias, mas há um grupo de contaminantes denominado “contaminantes emergentes”, “micropoluentes” ou “microcontaminantes”, que vêm chamando a atenção pela pequena quantidade em que são encontrados e a grande potencialidade em causar danos à saúde humana e animal.

Diariamente são lançados no mercado, produtos contendo substâncias químicas novas e muitas vezes não regulamentadas ou cujos efeitos à saúde ainda são desconhecidos. Essas substâncias anteriormente não eram detectadas ou consideradas como risco ambiental, no entanto, agora têm sido estudadas com o objetivo de relacionar sua presença com o despejos domésticos (IDE et al., 2013).

Os microcontaminantes são compostos orgânicos naturais ou sintéticos encontrados em águas de todo o mundo na ordem de nanogramas a microgramas por litro (IDE et al., 2013; BRANDT, 2013). Além das águas, estes compostos também são encontrados nos solos, sedimentos, emissões gasosas, amostras biológicas (urina, sangue, leite, saliva, tecidos), alimentos, etc. (SILVA; COLLINS, 2011).

Existem diversas definições para microcontaminantes, como apresentado por Geissen et al. (2015, p. 58) que os definem como “produtos químicos sintéticos ou de ocorrência natural que não são comumente monitorados no ambiente, mas que têm o potencial de entrar no ambiente e causar efeitos adversos ecológicos e humanos, conhecidos ou suspeitos”.

A fonte desses compostos está em produtos comumente utilizados, tais como medicamentos (analgésicos, antibióticos, lipídios reguladores, anti-inflamatórios, hormônios sintéticos) (HALLING-SØRENSEN et al., 1998, apud AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013), desinfetantes, produtos de higiene e cuidado pessoal, compostos químicos de uso doméstico, industrial e agrícola, esteroides, hormônios, fungicidas e etc., que acabam chegando aos ecossistemas aquáticos por meio de efluentes domésticos com ou sem tratamento (BITTENCOURT et al., 2016; YOON et al., 2010).

Não apenas no Brasil, mas em diversos outros países, o acompanhamento da poluição por microcontaminantes não está incluído em programas de monitoramento e o destino, comportamento e efeitos ecotoxicológicos dessas substâncias, muitas vezes não são bem compreendidos (GEISSEN et al., 2015) porém, nos últimos anos, tem havido uma crescente preocupação quanto à presença de microcontaminantes no meio ambiente, por parte de órgãos internacionais.

Na União Europeia, por exemplo, a Diretiva Quadro da Água exige o monitoramento de 33 substâncias prioritárias (GEISSEN et al., 2015; EBELE; ABDULLAH; HARRAD, 2017) e nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA desenvolveu uma lista de poluentes prioritários que devem ser monitorados (EBELE; ABDULLAH; HARRAD, 2017).

O motivo da grande preocupação que circunda a existência desses compostos no meio ambiente, principalmente nas águas é sua potencialidade de toxicidade aquática, genotoxicidade (alterações no material genético) e desregulação endócrina, juntamente com a seleção de bactérias patogênicas resistentes, entre outros (SOUZA et al., 2018).

1.2.1 Desreguladores Endócrinos

Alguns microcontaminantes apresentam a capacidade de interagir com o sistema endócrino uma vez que apresentam forma similar à de hormônios naturais (BILA; DEZOTTI, 2007) desestabilizando o sistema endócrino de vários organismos, causando anomalias nos sistemas reprodutivos, feminização, diminuição da qualidade do sêmen e outros efeitos adversos (BRANDT et al., 2013). A estes microcontaminantes é dada a classificação de desregulador endócrino, interferente endócrino ou disruptor endócrino, que segundo o Programa Internacional de Segurança Química (International Programme on Chemical Safety – IPCS) e a Organização Mundial da saúde (OMS) são “substâncias ou misturas presentes no

ambiente e que são capazes de interferir nas funções do sistema endócrino, causando efeitos adversos em um organismo intacto ou na sua prole” (OMS apud BILA; DEZOTTI, 2007).

A denominação desses compostos como interferentes endócrinos, do inglês “endocrine disruptor” é bastante recente. Fontenele et al. (2010, p. 9) mencionam que o termo começou a ser empregado, em 1991 pela zoóloga Theo Colburn, para denominar agentes ou substâncias químicas presentes no meio ambiente, “capazes de se acumular no solo e nos sedimentos dos rios, contaminarem a cadeia alimentar, se ligar a receptores endócrinos e promover alterações na síntese, secreção, metabolismo e ação hormonal”.

Existem atualmente mais de 87.000 produtos químicos conhecidos que podem ser considerados como os desreguladores endócrinos (KOMESLI et al., 2015). Dentre estes se encontram os retardantes de chama, aditivos industriais, alquilfenóis, surfactantes (não iônicos) aditivos de gasolina, inibidores de corrosão, pesticidas, hormônios naturais e sintéticos, hidrocarbonetos poliaromáticos, bifenilas policloradas, ftalatos, dioxinas e furanos, bisfenol A, agentes farmacêuticos, etc. (BILA; DEZOTTI, 2007; SILVA; COLLINS, 2011).

Os próprios hormônios sexuais naturais excretados e lançados ao ambiente, ao atingirem os corpos hídricos tornam-se micropoluentes desreguladores endócrinos por apresentarem a melhor conformação reconhecida pelos receptores endócrinos, provocando efeitos adversos nos seres vivos (CARDOSO et al., 2016)

A idade na qual o indivíduo se encontra ao sofrer a exposição a um desregulador endócrino é fator fundamental na determinação dos potenciais danos gerados. Do período fetal até o período inicial do desenvolvimento pós-natal, os órgãos encontram-se em desenvolvimento e são mais susceptíveis a alterações e a exposição à desreguladores endócrinos que pode determinar a propensão deste indivíduo a doenças futuras (DIAMANTI-KANDARAKIS et al., 2009).

Os sistemas reprodutor, nervoso e imunológico são os principais alvos dos desreguladores endócrinos que podem ser absorvidos por via cutânea, nasal ou oral passando a interferir no equilíbrio do sistema endócrino, rompendo a sequência natural dos mecanismos de autorregulação (FONTENELE et al., 2010).

A literatura relata uma série de patologias humanas e animais associadas à exposição à desreguladores endócrinos. Pontelli, Nunes e Oliveira (2016) investigaram a associação de desreguladores endócrinos com a obesidade e sugeriram que esta relação é positiva principalmente na fase intrauterina. Diamanti-Kandarakis et al. (2009) mencionam a relação de desreguladores endócrinos com diversos tipos de câncer associados a órgãos do sistema reprodutivo masculino e feminino de ratos bem como anomalias em órgãos como próstata,

pênis, útero, ovários, além de fertilidade reduzida, diminuição da espermatogênese e puberdade tardia em humanos. Em peixes, os desreguladores endócrinos podem se acumular causando mudanças de gênero e redução da fecundidade (KOMESLI et al., 2015).

Ainda existem muitas lacunas a serem esclarecidas e os estudos relacionados aos efeitos da exposição em longo prazo ainda são escassos, porém não existe dúvida da importância de se tomar medidas preventivas que diminuam o acesso, consumo e o descarte desses compostos além de se realizar o tratamento sanitário adequado dos efluentes contaminados com estes compostos.

1.2.1.1 Hormônios

Curi e Filho (2011, p. 664) definem hormônio como “uma substância química não nutriente capaz de conduzir informações entre duas ou mais células... sua principal característica é a capacidade de induzir uma resposta celular, isto é, alterar uma função da célula”.

De modo geral, os hormônios se ligam a receptores específicos exercendo um efeito regulador nos tecidos-alvos.

Os estrogênios são hormônios esteroides derivados do colesterol que são libertados pelo córtex suprarrenal, testículos, ovários e pela placenta em humanos e animais. Há também compostos estrogênicos em plantas. Os estrogênios são hormônios responsáveis pelo desenvolvimento das características femininas em um organismo (FERREIRA, 2013; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; KOMESLI et al., 2015) sendo classificados como naturais ou sintéticos e ambos podem atuar como desreguladores endócrinos (ADEEL et al., 2017).

O corpo humano produz naturalmente três estrogênios esteroides: estrona, 17β -estradiol e estriol. O estrógeno sintético 17α -etinilestradiol é o que possui estrutura mais semelhante à do 17β -estradiol (WISE; O'BRIEN; WOODRUFF, 2011). As mulheres secretam por meio da urina em média $1,6\mu\text{g}$ por dia de 17β -estradiol, chegando a $3,5\mu\text{g}$ por dia durante o período menstrual e $2,3\mu\text{g}$ por dia na menopausa. Além disso, vários estrogênios sintéticos, ingeridos através de fármacos, também podem ser excretados e entrar em águas residuárias. Os principais compostos que apresentam elevada atividade estrogênica são os hormônios naturais estrona, 17β -estradiol, e o hormônio sintético 17α -etinilestradiol, que é o principal ingrediente de contraceptivo oral feminino (PESSOA et al., 2012).

Aproximadamente 60% das mulheres em fase reprodutiva (15 – 49 anos) de todo o mundo ingerem contraceptivo oral para controle de natalidade ou reposição hormonal e este número tende a aumentar, principalmente em países em desenvolvimento como o Brasil. De 1990 a 2010, segundo estimativas, o número de mulheres no mundo que fazem o uso de contraceptivo aumentou mais de 8%. Tendo como base a América do Sul, verifica-se que mais de 50% das mulheres já faziam uso de contraceptivo oral na década de 90, tendo aumento de mais de 14% neste mesmo período, superando a média mundial (ALKEMA; KANTOROVA; MENOZZI, 2013).

Considerando a população humana mundial de cerca de 7 bilhões de pessoas, por ano, são excretadas cerca de 30.000 kg de estrógenos naturais e 700 kg ano⁻¹ de estrogênios sintéticos. Se considerarmos a excreção de hormônios por animais, a situação é ainda pior. Apenas nos Estados Unidos e União Europeia, a descarga de estrogênios anual pelo gado chega a 83.000 kg ano⁻¹, que é maior que o dobro da carga hormonal excretada por toda a população humana (ADEEL et al., 2017). Liu et al. (2015) apresentaram um estudo a cerca de um método simples para estimar as taxas de excreção humana de estrogênios com base nas concentrações de estrogênios naturais em esgoto bruto. As taxas foram estimadas em dez países e os brasileiros tiveram os maiores valores de excreção de estrona (236,9µg por pessoa por dia) e 17β-estradiol (60µg por pessoa por dia), enquanto o Irã apresentou o valor mais baixo de 2 µg por pessoa por dia para estrona e 0,5 µg por pessoa por dia para 17β-estradiol.

Os estrogênios naturais ou sintéticos, excretados por humanos ou por animais apresentam claramente um risco grave para o ambiente. Bittencourt et al. (2016) mencionam que os compostos estrogênicos têm sido relatados como de alta toxicidade (na ordem de µg L⁻¹), especificamente o estrogênio sintético 17α-etinilestradiol.

1.2.1.2 Bisfenol A

O Bisfenol A (4,4'-isopropilidenedifenol; 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano; BPA), é uma substância utilizada, principalmente, na produção de policarbonato e em vernizes epóxi, ou seja, é componente na fabricação do plástico. O policarbonato é um polímero que apresenta alta transparência e resistências térmica e mecânica e por isso, aparece comumente em diversos produtos de uso cotidiano, incluindo canos de água, mamadeiras e copos infantis, brinquedos, papel térmico, garrafas, equipamentos médicos, dispositivos eletrônicos e discos de CD / DVD além de embalagens, garrafões retornáveis de água mineral (20 litros) e diversos outros utensílios (MICHALOWICZ, 2014). Também está presente em selantes

dentários (SINGH; LI, 2014) e resinas para revestimentos de latas (BALAKRISHNAN et al., 2010).

O BPA foi originalmente descoberto como um estrogênio artificial, e seu efeito estrogênico foi usado para aumentar o rápido crescimento de bovinos e aves. Além disso, também foi usado por alguns anos como reposição de estrogênio para mulheres (SINGH; LI, 2014).

Os polímeros à base BPA são muito instáveis, entretanto, devido a grande diversidade de materiais contendo a substância, os seres humanos estão constantemente expostos a baixas doses, porém ativas, durante toda a vida, desde o desenvolvimento fetal, já que o BPA é capaz de atravessar a placenta e se concentrar no líquido amniótico. Pequenas concentrações de BPA permanecem após a fabricação dos utensílios e embalagens plásticas e são liberadas lentamente aos alimentos e na água que estiver sob contato direto com o plástico sendo esta uma das fontes mais significativas de exposição humana ao BPA (BALAKRISHNAN et al., 2010).

No Brasil, a ANVISA, (2011) proibiu a utilização de BPA na fabricação de mamadeiras e artigos similares destinados à alimentação de lactentes (crianças até um ano de idade) por meio da Resolução de Diretoria Colegiada - RDC Nº 41, de 16 de setembro de 2011. Entretanto, para os demais artigos plásticos de contato com alimentos, o BPA é permitido desde que o limite de migração específica de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ seja atendido.

A principal forma de exposição humana é por meio de alimentos e bebidas, entretanto, pode também ocorrer por contato dérmico com papel térmico comumente utilizado para recibos de caixa eletrônico e de compras via cartão de crédito (SINGH; LI, 2012).

O BPA pode acumular-se no tecido adiposo durante toda a vida, mas também é excretado por meio da urina. Calafat et al. (2005) quantificou a excreção de BPA em 394 adultos nos Estados Unidos e constatou a presença do composto em 95% das amostras sendo a média encontrada de $1,28 \mu\text{g L}^{-1}$ de urina.

Por apresentar características que imitam os hormônios naturais, o BPA possui a capacidade de provocar interferências no desenvolvimento neurológico fetal, disfunções reprodutivas e na regulação hormonal em animais selvagens e humanos, causar inflamação sistêmica de baixo grau, com diversas consequências ao metabolismo do indivíduo na idade adulta, como resistência à insulina, síndrome metabólica, diabetes e doenças cardiovasculares (CAMARCA et al., 2016).

Em seus estudos, Camarca et al. (2016) ressaltam que basta uma exposição a pequenas doses de BPA, como $0,23 \text{ ng ml}^{-1}$ de sangue para que o composto seja capaz de estimular várias respostas celulares tanto em humanos como em animais, resultando em defeitos reprodutivos e metabólicos.

Estudos em mulheres com níveis sanguíneos de BPA associaram o composto com a existência de hiperplasia endometrial e obesidade. Além disso, a exposição de mulheres grávidas e crianças a quantidades elevadas da substância é particularmente preocupante devido às janelas conhecidas como de vulnerabilidade ao BPA que colocam o feto em desenvolvimento e as crianças em maior risco, em comparação com adultos expostos aos mesmos níveis de BPA (SINGH; LI, 2012).

1.2.1.3 Alquilfenóis

Os alquilfenóis são metabólitos de etoxilatos de alquilfenol usados para produzir etoxilatos de alquilfenol, que são amplamente usados como emulsionantes para polimerização, produção de aditivos para óleos lubrificantes, como detergentes para roupas e louças. Também são encontrados em produtos de cuidados pessoais, especialmente produtos de cabelo, e é componente ativo de muitos espermicidas (nonoxinol-9), além de ser composto comum em vários detergentes de laboratório (YE; GUO; GE, 2014).

Ao contrário da maioria dos químicos exógenos, que geralmente se tornam menos tóxicos com a degradação, os alquilfenóis na verdade aumentam sua toxicidade com o tempo. Durante a biodegradação, os polietoxilatos de alquilfenol perdem os grupos etoxi para se tornarem alquilfenóis (tipicamente nonilfenol), que são mais estáveis, persistentes e hidrofóbicos, levando à sua acumulação em esgotos e rios e sua volatilização no ar ambiente. Muitos alquilfenóis são tóxicos para organismos aquáticos, e os mais tóxicos são aqueles com uma grande cadeia alquílica, ou seja, octilfenol, nonilfenol e dodecilfenol. Os alquilfenóis principais utilizados são octil e nonilfenol (TOOR; SIKKA, 2017).

Os alquilfenóis foram incluídos na lista de substâncias prioritárias da União Europeia devido a suas propriedades de desregulação endócrina já conhecidas (LIMA et al., 2017).

Calafat et al (2005) analisaram a urina de 394 adultos nos Estados Unidos de 20 a 59 anos e encontraram nonilfenol em 51% das amostras e os maiores valores médios encontrados foram em homens e nas pessoas residentes no meio urbano ($0,17$ e $0,11 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente).

1.2.2 Fármacos

Quando um indivíduo encontra-se acometido por um quadro de ausência de saúde, os fármacos são importantes aliados e aceleram o processo de melhora permitindo o reestabelecimento da saúde, entretanto, sabe-se que a maioria dos fármacos apresentam efeitos adversos e contra indicações que tornam sua ingestão involuntária algo impróprio à saúde. O paciente em uso de medicamentos acaba eliminando nas excretas, resíduos desses compostos e assim, os fármacos constituem uma importante fonte de contaminação ambiental e é motivo de grande preocupação devido à crescente utilização de medicamentos.

Segundo Lima et al. (2017, p. 1044) os fármacos são “substâncias químicas biologicamente ativas sintetizadas com o intuito de produzir respostas fisiológicas em humanos, animais e plantas”.

No Brasil existe uma farmácia (ou drogaria) para cada 3.300 habitantes e está entre os dez países que mais consomem medicamentos no mundo. Um dado preocupante é que 72% dos brasileiros se medicam por conta própria e 40% fazem autodiagnóstico pela internet (INTERFARMA, 2018).

Os medicamentos de maior uso pela população brasileira são: anticoncepcionais, analgésicos, descongestionantes nasais, anti-inflamatórios e antibióticos (CNS, 2005).

Dentre os principais produtos farmacêuticos classificados como micropoluentes estão alguns antibióticos de uso humano ou veterinário, analgésicos e anti-inflamatórios, drogas de uso psiquiátrico, reguladores lipídicos e seus metabólitos, β bloqueadores, meio de contraste de raios-X e contraceptivos (SILVA; COLLINS, 2011).

Além das potencialidades tóxicas atribuídas a certos fármacos, vale ressaltar que após sua degradação, os compostos gerados podem ser ainda mais prejudiciais. Depois de ingeridos e metabolizados, os fármacos podem ser excretados como metabólitos hidrolisados, ou na forma original. Podem ainda estar conjugados com moléculas polares disponibilizando substâncias farmacologicamente ativas nos esgotos domésticos (MELO et al, 2009). Os produtos de fotodegradação do naproxeno, por exemplo, foram relatados como tendo mais efeitos tóxicos do que o composto original em algas, rotíferos e microcrustáceos (EBELE, ABDULLAH, HARRAD, 2017).

Os fármacos são microcontaminantes que não possuem limites definidos em padrões de potabilidade ou de lançamento de efluentes no Brasil nem em padrões internacionais. Isso ocorre principalmente devido à ausência de dados toxicológicos conclusivos que permitam o

estabelecimento de concentrações máximas permissíveis para tais compostos na água de consumo.

Anti-inflamatórios

Os anti-inflamatórios são substâncias químicas utilizadas para o alívio da dor e inflamação (MONTEIRO et al., 2008).

Existem dois tipos de fármacos anti-inflamatórios. Os Anti-inflamatórios esteroides (AIEs) e os não-esteróides (AINES). Apesar de ambos atuarem na inibição da síntese de um grupo de mediadores químicos inflamatórios denominados eicosanóides e apresentarem efeitos colaterais bastante semelhantes, são drogas completamente diferentes. Os AIEs são drogas que mimetizam os efeitos do hormônio cortisol, ou seja, estes de certa forma, imitam os efeitos do cortisol, que é um hormônio com ação metabólica e de amplificação dos efeitos de outros hormônios (BALBINO, 2011). Os AIEs são os anti-inflamatórios popularmente conhecidos como corticoides. Já os AINES são drogas que atuam na inibição de prostaglandinas, prostaciclina e os tromboxanos, que são uma espécie de mensageiros químicos celulares. Dentre as diversas funções desses mensageiros, está a de desenvolver processos inflamatórios. Os AINES atuam nas enzimas que fabricam esses mensageiros, impedindo assim que haja o desencadeamento do processo inflamatório (MONTEIRO et al., 2008).

No Brasil, diversos AINE são facilmente encontrados em farmácias e podem ser adquiridos sem a necessidade de prescrição médica. Os mais comuns são naproxeno, ibuprofeno e cetoprofeno.

Desde a promulgação da Resolução da Diretoria Colegiada RDC 40/10 da ANVISA que aumentou o controle da venda de antibióticos, houve um aumento significativo da automedicação com anti-inflamatórios devido à expectativa equivocada de que eles fornecessem efeitos semelhantes aos dos antibióticos (BALBINO, 2011).

Assim como todo medicamento, o uso de AINES apresenta contraindicações e efeitos colaterais. Há relatos de que todos os AINES podem provocar sangramento, úlcera ou perfuração gastrointestinal, que podem ser fatais, a qualquer momento durante o tratamento, com ou sem sinais de alerta ou história pregressa de eventos gastrointestinais graves (NAPROXENO, 2018).

Essencialmente, todos os AINES são convertidos em metabólitos inativos pelo fígado e são, predominantemente, excretados pela urina, embora alguns AINES e seus metabólitos

apresentem excreção biliar e assim são excretados também por meio das fezes (MONTEIRO et al., 2008).

a) Ibuprofeno

É um medicamento indicado para aliviar sintomas de febre e dores leves a moderadas, associadas a gripes e resfriados comuns, dores na garganta, cabeça, dente, costas, cólicas menstruais e dores musculares (IBUPROFENO, 2018).

Aproximadamente 80% da dose ingerida é absorvida no trato gastrointestinal e é metabolizada pelo fígado sendo excretada completamente em 24 horas após a última dose, de modo que menos de 1% é excretado na forma inalterada (IBUPROFENO, 2018).

Há advertências quanto ao uso deste medicamento por gestantes e lactantes, idosos e crianças menores de 2 anos. Um estudo realizado com 84.192 crianças tratadas com paracetamol (12mg kg⁻¹ por dose a cada 4-6 horas) ou ibuprofeno (5-10mg kg⁻¹ por dose a cada 4-6 horas) mostrou que é possível a ocorrência de eventos adversos graves como sangramento gastrointestinal, insuficiência renal aguda ou anafilaxia. Considerando que apenas 4 crianças do total estudado tenham apresentado tais complicações, o estudo conclui que os dados não fornecem informações sobre os riscos de desfechos menos graves ou sobre os riscos do uso prolongado de ibuprofeno (LESKO; MITCHELL, 1995).

Quanto aos efeitos do fármaco na natureza, estudos mostram anomalias na fisiologia animal provocada pela exposição prolongada que incluem aumento do peso do fígado, da produção de ovos e diminuição de eventos de desova em peixes japoneses, diminuição da taxa de crescimento populacional de *Daphnia magna* (um microcrustáceo com importante papel na cadeia alimentar aquática) sob concentrações que variaram de 0 a 80µg L⁻¹ (SANTOS et al., 2010)

b) Naproxeno

Assim como o ibuprofeno, é indicado para alívio de estados dolorosos agudos como, por exemplo, dor de garganta, dor de dente, dor abdominal e pélvica, dor de cabeça, sintomas de gripe e resfriado, e também para dores causadas por torcicolo, bursite, tendinite, lombalgia, artralgia, dor nas pernas, cotovelo do tenista, dor reumática e para condições pós-traumáticas como entorses, distensões, contusões, lesões leves decorrentes de prática esportiva. É absorvido no trato gastrointestinal, metabolizado no fígado e excretado principalmente por via renal. Dentre as contraindicações, são citadas pessoas com histórico de asma, urticária ou reações alérgicas decorrentes de ingestão de ácido acetilsalicílico ou outros AINEs; com

histórico de sangramento ou perfuração gastrointestinal relacionado a tratamentos com AINE; antecedente ou história atual de úlcera péptica recorrente ou hemorragia; ou com insuficiência cardíaca grave (NAPROXENO, 2018).

Os AINEs mais lipossolúveis como, cetoprofeno, naproxeno e ibuprofeno, penetram no sistema nervoso central mais facilmente e estão associados com leves alterações no humor e na função cognitiva (MONTEIRO et al., 2008).

c) Paracetamol

O acetaminofeno, popularmente conhecido como paracetamol é um analgésico e antitérmico, que promove analgesia pela elevação do limiar da dor e abaixa a temperatura corpórea diminuindo a febre através de ação no centro hipotalâmico que regula a temperatura. É absorvido no trato gastrointestinal, principalmente no intestino delgado e metabolizado principalmente no fígado. Sua eliminação ocorre pela forma de conjugado glucoronídeo (45% a 60%) e conjugado sulfato (25% a 35%), tióis (5% a 10%), como metabólitos de cisteína e mercaptopurato e catecois (3% a 6%), que são excretados na urina. Cerca de 3,5% da dose ingerida é excretada na forma inalterada da substância (PARACETAMOL, 2015).

d) Diclofenaco

É um fármaco indicado para o tratamento de dores e inflamação no pós-operatório, pós-traumáticos como, por exemplo, os causados por rompimento dos ligamentos, dores gerais causadas por osteoartrite, gota, reumatismo não articular, dor na coluna, cólica menstrual, dor e inflamação em ouvido, nariz ou garganta (DICLOFENACO, 2018).

Aproximadamente 65% da dose administrada de diclofenaco são eliminadas na urina, sendo 50% na forma de metabólitos e 15% na forma inalterada (SOUZA et al., 2018).

O diclofenaco é um dos fármacos mais prevalentes nas águas superficiais (EBELE; ABDULLAH; HARRAD, 2017).

Estudos mostram que o diclofenaco à base de água em níveis de 5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ afeta a integridade do rim e das brânquias e seleciona parâmetros imunológicos em peixes (EBELE; ABDULLAH; HARRAD, 2017).

e) Fármaco Regulador Lipídico

Os reguladores lipídicos são utilizados para diminuir o nível de colesterol e regular o metabolismo dos lipídios (KLEYWEGT et al., 2016).

A genfibrozila é um fármaco regulador lipídico indicado para a prevenção de doença arterial coronária e infarto do miocárdio, além de ser utilizada no tratamento de pessoas com triglicérides alto. Cerca de 70% da dose administrada em humanos é excretada na urina, principalmente na forma de glucuronídeos conjugados, menos de 2% da dose é excretada na forma de genfibrozila inalterada e 6% da dose é eliminada nas fezes (GENFIBROZILA, 2018).

A genfibrozila apresenta capacidade de bioacumulação e provocou a redução de testosterona no plasma de uma espécie de peixe em mais de 50% (EBELE; ABDULLAH; HARRAD, 2017).

1.2.3 Estimulante Cafeína

A cafeína é uma das substâncias estimulantes mais consumidas no mundo e conseqüentemente é presença constante em efluentes sanitários (KLEYWEGT et al., 2016). É um composto de uso exclusivamente humano e está presente em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos (IDE, 2013). Por estes motivos, a presença de cafeína em águas residuárias funciona como traçador de atividade antrópica, e apesar de não representar risco iminente à saúde, a cafeína está associada à presença de outros compostos semelhantes a ela, mas que podem causar danos à saúde.

A cafeína apresenta algumas características que a tornam um bom indicador de atividade humana. Ela pode ser facilmente detectada na água, uma vez que possui alta solubilidade (13,5 g L⁻¹), baixo coeficiente de partição octanol-água (log Kow = 0,01) e volatilidade praticamente nula (IDE, 2013).

1.3 Microcontaminantes em Efluente Sanitário Doméstico

O interesse científico na análise de desreguladores endócrinos presentes em esgotos sanitários emergiu devido ao aumento na relação entre a detecção de anomalias na saúde humana e a presença desses micropoluentes em matrizes ambientais (PESSOA et al., 2012).

Além disso, esses microcontaminantes em cursos d'água constituem uma ameaça potencial também aos organismos aquáticos. Em alguns casos, seus efeitos podem provocar a mudança fisiológica dos organismos do ecossistema aquático receptor e conduzir ao declínio da população (BILA; DEZOTTI, 2007).

A incapacidade de efetuar a remoção completa de fármacos e desreguladores endócrinos por estação de tratamento de efluentes permite que estes compostos alcancem a natureza (EBELE; ABDULLAH; HARRAD, 2017). Ao atingir as águas superficiais e de subsolo, estas substâncias contaminam as fontes de água potável tornando-a significativa fonte de exposição à desreguladores endócrinos.

A literatura mostra que os esgotos domésticos representam a mais importante rota de contaminação dos ambientes aquáticos, e que apenas um pequeno grupo de tais compostos é removido satisfatoriamente nos sistemas de tratamento de esgoto convencionais que empregam processos biológicos. Os desreguladores endócrinos podem atingir as redes de coleta de esgoto por meio do lançamento de águas cinza (derivadas dos chuveiros, lavatórios e lavanderias), águas negras (excretas de indivíduos que podem conter medicamentos de uso oral e hormônios naturais) e descarte, nas instalações sanitárias, de medicamentos não usados ou com prazos de validade expirados (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Estudos realizados em ETEs e em corpos hídricos de diversas cidades brasileiras apontam a ocorrência de desreguladores endócrinos em concentrações consideráveis na água.

Machado et al. (2014) avaliaram a presença de 17β -estradiol, 17α -etinilestradiol, estrona e progesterona em águas superficiais da cidade de Curitiba e região metropolitana, no Estado do Paraná, Brasil. O estudo revelou uma faixa de concentração de 0,07 a 13,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ de hormônios sexuais femininos, provavelmente devido a grandes quantidades de esgoto lançadas na região. O hormônio 17β -estradiol foi o presente na maioria das amostras e nas concentrações mais elevadas, devido à excretas humanas e ao alto uso de contraceptivos.

Já Ferreira (2013) quantificou a concentração de desreguladores endócrinos no afluente e no efluente das estações de tratamento de esgoto (ETEs) da Penha e Ilha do Governador, Estado do Rio de Janeiro. Em algumas amostras, foram encontradas concentrações de compostos com potencial para desregular o sistema endócrino de organismos vivos evidenciando que o lançamento do efluente estudado, mesmo enquadrado nas normativas de despejo ou ainda quando há condições de depuração pelo curso hídrico, pode provocar a mudança fisiológica dos organismos do ecossistema aquático receptor.

A maior parte dos fármacos que chega às ETEs é proveniente de excreção metabólica após prescrição na medicina humana ou veterinária. Os compostos seguem com o esgoto bruto para as ETEs onde são, na maioria dos casos, submetidos a processos convencionais de tratamento ineficientes em sua remoção completa (MELO et al., 2009).

Bila e Dezotti (2007) ressaltam que essas substâncias vêm sendo identificadas e monitoradas em diversos países, no entanto, poucos estudos foram realizados nos corpos hídricos, nas estações de tratamento de efluentes e nas águas de abastecimento do nosso país.

Pode ser que certas substâncias, isoladas e em baixas concentrações, não causem danos inaceitáveis à saúde humana ou mesmo ao meio ambiente, entretanto pouco se sabe dos efeitos causados pela combinação com outros poluentes, o que reforça a importância da remoção de microcontaminantes dos efluentes sanitários (ESCHER et al., 2006).

Uma vez no ambiente, o destino dos fármacos depende de suas características estruturais e propriedades físico-químicas, como fotossensibilidade, biodegradabilidade, lipofilicidade (MELO et al., 2009). Isso mostra que os estudos realizados para analisar os efeitos de fármacos e desreguladores no ambiente ainda precisam avançar mais já que há tantas variáveis de interferência.

O aumento do uso de produtos farmacêuticos, a liberação contínua de novos compostos para o meio ambiente e a falta de tecnologias eficientes e economicamente viáveis de tratamento de águas residuárias tornam o problema da contaminação por microcontaminantes um desafio para os pesquisadores e gerentes de plantas de tratamento de esgoto. Além disso, a presença dessas substâncias poderia também pôr em risco a reutilização de águas residuárias tratadas, que é uma opção potencial para alcançar uma gestão sustentável da água (BEHERA et al., 2011).

1.4 Tratamento de Esgoto: Remoção de Microcontaminantes

No geral, a grande preocupação ao se projetar uma estação de tratamento de efluentes é que haja diminuição nas concentrações de carga orgânica e, eventualmente, nutrientes e microrganismos patogênicos do efluente após tratamento, e estas variáveis estão presentes na ordem de mg L^{-1} . Alguns microcontaminantes são ocasionalmente degradados durante os processos de tratamento ou são absorvidos pelo lodo enquanto outros podem ser resistentes à degradação biológica, passando por todo o sistema de tratamento e saindo intactos no efluente tratado, permanecendo no meio ambiente porque não se biodegradam ou se decompõem (HOLLENDER et al., 2009).

Os microcontaminantes podem ser removidos durante o tratamento de esgoto por degradação química, biodegradação e a sorção à fase sólida (BITENCOURT et al., 2016). Esses processos são influenciados pelas propriedades físicas e químicas do poluente e pelas

condições de tratamento do esgoto tais como tecnologias de tratamento e idade do lodo (BEHERA et al., 2011).

Alguns microcontaminantes, como o estimulante cafeína e o fármaco ácido acetilsalicílico, são biodegradáveis, sendo facilmente removidos por sistemas biológicos. Estrogênios sintéticos também costumam ser bem removidos, pois tendem a ser adsorvidos pelo lodo ou sedimentos devido à alta lipofilicidade e formação de precipitado com cálcio e íons similares, respectivamente. A polaridade também deve ser considerada. Compostos polares tendem a permanecer na fase aquosa, enquanto que, compostos pouco polares, são removidos por adsorção no lodo (MELO et al., 2009).

Estudos sobre remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em outros sistemas de tratamento que não os lodos ativados são muito menos frequentes, talvez pelo fato de serem menos utilizados nos países onde é realizada a maior parte das pesquisas no tema (EUA, Canadá, Coreia do Sul, China, Japão e países europeus). Também não são muitos os dados na literatura sobre remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em ETE compostas por filtros biológicos percoladores (FBP) e reatores anaeróbios (ex.: reatores UASB, reatores EGSB – Expanded Granular Sludge Bed) (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

O estudo de Pholchan et al. (2008) mencionam que um biorreator aeróbico acumulando nitrito deve sempre remover os estrogênios naturais (estrona e 17β -estradiol) de forma eficiente, desde que a idade do lodo seja suficientemente longa para a nitrificação ocorrer (superior a 10 dias). Isto porque, com a maior idade do lodo, aumenta-se também a possibilidade de haver maior diversidade de microrganismos de crescimento lento, inclusive bactérias oxidantes de amônia e as Nitrossomonas são eficientes na oxidação de estrogênios naturais.

Komesli et al. (2015) demonstraram que o hormônio estrona, que é natural e biodegradável, foi totalmente removido em um sistema de tratamento por lodo ativado.

O tratamento biológico anaeróbio do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors/RALF - Reator Anaeróbico de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente) mostrou-se ineficiente na remoção de alguns contaminantes emergentes, entretanto, mostrou-se eficiente na remoção dos hormônios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol com eficiências de 99 e 77,8% de remoção respectivamente. No entanto, segundo Cardoso et al. (2016) a remoção pode variar conforme o tempo de detenção hidráulica do efluente no reator.

Gunnarsson et al. (2009) avaliaram em paralelo seis processos diferentes de tratamento de efluentes municipais a fim de conhecer o potencial de cada um deles na remoção de

estrogênios com base nos efeitos estrogênicos em peixes machos. O efluente da linha convencional de tratamento de lodos ativados foi comparado com os efluentes de linhas com duas estratégias de tratamento após o tratamento secundário (Ozonização e reator biológico com leito móvel). A linha convencional apresentou eficiências de remoção das substâncias estrogênicas estrona, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol de 80, 98 e 82%, respectivamente.

Os dados químicos sugerem que a tecnologia do reator biológico com leito móvel foi tão eficiente quanto o tratamento com ozônio na remoção dos estrogênios esteroides medidos e fenóis industriais. No entanto, os genes de resposta a estrogênios induzidos mostraram que algumas substâncias estrogênicas ainda estavam presentes no efluente. A tecnologia biorreator de membrana removeu a maioria dos esteroides medidos, estrógenos e fenóis estrogênicos do efluente e reduziu a expressão de genes sensíveis a estrogênio quase aos níveis basais (GUNNARSSON et al., 2009).

Bittencourt et al. (2016) apresentaram as características físico-químicas de poluentes orgânicos emergentes e seu potencial de sorção em lodo de esgoto. Estudos apresentados pelos autores mostraram que devido às elevadas concentrações de sólidos suspensos totais (SST) de lodos digeridos (cerca de 35 g L⁻¹), 80 a 99% dos hormônios estrogênicos (estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol) ficaram sorvidos ao lodo e menos de 20% ficaram na forma dissolvida, no entanto, o mesmo não foi verificado para os fármacos ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco onde foi menor a sorção em lodo digerido. O termo sorção refere-se ao fenômeno de transferência de massa no qual moléculas passam de uma fase fluida (líquida ou gasosa) e tornam-se associados a uma fase sólida ou líquida (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Machado et al. (2014), em análise de hormônios sexuais femininos no esgoto afluente e no efluente da ETE Atuba Sul de Curitiba, Paraná, verificaram uma variação na redução da concentração do 17 α -etinilestradiol de 6 a 47% e da progesterona de 26 a 63%. Os autores também observaram, em uma avaliação pontual, baixa concentração de estrogênios no lodo gerado na ETE, sendo encontrada uma concentração de 126,66 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o 17 β -estradiol, de 133,10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para o 17 α -etinilestradiol e menor do que 2,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para a estrona, indicando que não ocorreu uma transferência significativa dos poluentes para o lodo.

Ryu et al. (2014) investigaram a ocorrência de 29 micropoluentes, tais como desreguladores endócrinos e produtos farmacêuticos de higiene pessoal em águas superficiais e águas residuárias em Seul (Coreia do Sul) durante o período seco e chuvoso. Dentre as substâncias encontradas nas maiores concentrações nas águas residuárias estavam a cafeína 927 ng L⁻¹; naproxeno (1950 ng L⁻¹) e ibuprofeno (1570 ng L⁻¹).

1.5 Remoção de Microcontaminantes por Sistemas de Tratamento Terciários

No Brasil, é pouco comum a utilização de técnicas complementares de tratamento de efluentes. No geral, os processos biológicos isolados são pouco eficientes na remoção da maioria dos microcontaminantes. Dessa forma, torna-se necessário a instalação de pós-tratamento.

Segundo IWA (2010) algumas tecnologias disponíveis para a efetiva remoção desses compostos em ETE incluem processos oxidativos avançados, ozonização, reatores com lâmpadas ultravioletas e processos de adsorção em carvão ativado. Essas tecnologias são conhecidas como tratamentos terciários de esgoto que apesar de eficientes, são processos muito onerosos, sejam para implantação como na operação, exigindo grandes investimentos além de serem mais sofisticados que os processos de tratamento usualmente utilizados.

Os processos químicos baseiam-se na oxidação dos contaminantes pela reação com oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e permanganato (MnO_4^-). Na maioria dos casos, no entanto, a utilização deste tipo de tratamento não promove a degradação completa dos contaminantes a CO_2 , havendo a formação de uma grande variedade de subprodutos de degradação, em geral, ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, fórmico, acético). No caso da utilização de Cl_2 , há a formação de compostos organoclorados, que podem ser mais tóxicos que o contaminante inicial, sendo este o principal inconveniente quanto ao uso deste oxidante (IWA, 2010).

Escher et al. (2006) consideraram quatro sistemas de tratamento terciário para remoção de hormônios estrógenos: biorreator de eletrodialise, nanofiltração, precipitado de estruvita e ozonização. Após os estudos constataram que a nanofiltração mostrou-se o menos eficiente de todos enquanto os demais apresentaram níveis de remoção superiores a 98%.

Devido aos elevados custos de investimento, manutenção e operação, comparado às tecnologias convencionais, a nanofiltração ainda é uma realidade distante, principalmente para o tratamento de efluente sanitário no Brasil.

Mailler et al. (2014) realizaram um estudo piloto em grande escala quanto à remoção de micropoluentes por meio de carvão ativado em pó fluidizado. Do grupo de 54 substâncias analisadas classificadas como fármacos ou hormônios, seis delas obtiveram taxas médias de remoção inferiores a 60%, dentre estas, o hormônio estrogênico estrona (32% mínima e 61% máxima de remoção), mostrando que a quantidade de carvão ativado em pó fluidizado não foi eficiente na remoção deste hormônio no efluente analisado.

Lloret et al. (2013) afirmam que os sistemas integrados, incluindo a filtração, são hoje considerados uma das tecnologias mais promissoras para o tratamento avançado de efluentes secundários, sendo amplamente utilizadas técnicas de membranas de micro e ultrafiltração utilizados como tratamentos terciários.

Existe um grande número de estudos que avaliaram a ozonização na remoção de hormônios e as implicações e efeitos do uso dessa ferramenta somado a outras variáveis dos efluentes. Altmann et al. (2012) testaram um efluente de tratamento terciário antes e após ozonização para avaliar a ecotoxicidade aquática e quantificar o estrogênio não conjugado 17β -hidroxianodrogênio. Com os resultados pôde concluir que a ozonização do efluente terciário provou ser uma tecnologia adequada para a redução de níveis de hormônios esteroides sem demonstrar efeitos adversos no exame ecotoxicológico.

Maniero, Bila e Dezotti (2008) investigaram a degradação dos estrogênios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol e a remoção da atividade estrogênica por ozonização em três diferentes pHs (3, 7 e 11). Na mistura a pH 11, as remoções foram superiores a 98% e 96% para 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol, respectivamente. Em pH 3, as remoções de 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol foram 100% e 99,7% respectivamente. Quando os estrogênios foram tratados separadamente, as remoções em pH 11 foram superiores a 99,7 e 98,8%, enquanto que em pH 3,0 foram 100% e 99,5% para 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol, respectivamente. Este resultado mostra que as variações de pH do efluente também devem ser consideradas para a remoção de estrógenos.

Na maioria das vezes a fotodegradação natural (realizada pela radiação solar) é um mecanismo desprezível para a remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em ETEs convencionais, que empregam somente processos biológicos. Isso se deve principalmente às configurações das unidades de tratamento, à elevada presença de sólidos suspensos no esgoto (bruto e também tratado) e à pequena fração de radiação UV do espectro solar (IWA, 2010). Nos sistemas compactos, a área superficial disponível para a incidência solar é pequena, sendo restrita apenas às primeiras camadas da coluna de água em unidades abertas, a exemplo de decantadores e tanques de aeração. Por esta razão, tem sido avaliada e empregada as lâmpadas de UV, mais eficientes conforme observado por Cedat et al. (2016), por exemplo, que implementaram em escala piloto tratamentos baseados em UV e UV combinado com H_2O_2 para avaliar a sua capacidade de remover hormônios de águas residuárias tratadas. Apenas estrona foi parcialmente degradado por fotólise UV enquanto os hormônios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol foram todos removidos com grande eficiência pelo processo UV/ H_2O_2 . A fotólise UV não conseguiu remover estrogênios nem reduzir a atividade

estrogênica eficientemente nas amostras. No entanto, 80% dos compostos estrogênicos iniciais e a atividade pode ser removida das águas residuárias tratadas através da combinação de fluência UV de 423 e 520 $\text{mJ (cm}^2\text{)}^{-1}$ com 50 e 30 mg L^{-1} de H_2O_2 , respectivamente. Combinando a concentração apropriada de H_2O_2 e fluência UV poderia ser possível conceber um tratamento eficaz em termos de custos para o tratamento de estrogênios em pequenas e médias empresas de tratamento de efluentes.

Dados da literatura sugerem que vários desreguladores endócrinos e produtos farmacêuticos de higiene pessoal que são resistentes à biodegradação em estação de tratamento de águas residuárias são removidos do efluente por sorção em lodo e cloração (IWA, 2010).

1.6 Legislação e Regulamentação

A década de 1960 representou um período importante para o saneamento no Brasil. Por meio da Lei Federal nº 4.089/1962 o Departamento Nacional de Obras de Saneamento foi transformado em autarquia, com autonomia financeira e o serviço de saneamento foi desvinculado do sistema de saúde. Desde então, os investimentos começaram a ter maior volume e regularidade e, daí em diante, houve uma evolução da cobertura de abastecimento de água e de esgotamento sanitário para a população urbana (BRASIL, 1962).

Na década seguinte, surgiu o Plano Nacional de Saneamento - PLANASA, instalado pelo Banco Nacional da Habitação - BNH em 1971 de maneira formal, após quase quatro anos de instalação experimental. Naquela ocasião, o censo de 1970 informava que apenas 26,7 milhões de brasileiros, ou 50,4% da população urbana, eram abastecidos com água potável e 10,1 milhões (20% da população) eram atendidos por rede de esgotos (FEAM, 2016).

O PLANASA durou por mais de 20 anos e apesar de ter contribuído para o aumento da população atendida por sistema de abastecimento de água, nada acrescentou no que se refere à coleta e tratamento de esgoto.

Na década de 80, houve o surgimento de novas leis ambientais que chamaram atenção para o tema. Antes mesmo que o governo federal tomasse a iniciativa de estabelecer uma política voltada para o meio ambiente, alguns estados começaram a legislar sobre as questões ambientais, como Minas Gerais com a Lei nº 7.772/1980 que “Dispõe sobre a proteção, conservação e melhoria do meio ambiente” (MINAS GERAIS, 1980).

Posteriormente, instituiu-se a Política Nacional do Meio Ambiente por meio da Lei 6.938/1981 que veio estabelecer fins e mecanismos de formulação e aplicação dessas políticas, objetivando a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental, além de constituir o Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA e o Cadastro de Defesa Ambiental.

Com a promulgação da nova constituição federal de 1988, o meio ambiente ganhou destaque em nível de direito constitucional:

Art. 225. Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações (BRASIL, 1988).

Em se tratando de recursos hídricos, a Lei nº 11.504, de 20 de junho de 1994 instituiu a Política Estadual de Recursos Hídricos que reconheceu os recursos hídricos como “bem natural de valor ecológico, social e econômico, cuja utilização deve ser orientada pelos princípios do desenvolvimento sustentável” e delegou ao Estado a função de promover o “planejamento de ações integradas nas bacias hidrográficas, com vistas ao tratamento de efluentes e de esgotos urbanos, industriais e outros, antes do lançamento nos corpos receptores” (MINAS GERAIS, 1994).

A Lei Federal nº 9.433 de 8 de abril de 1997 instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, criando o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos com a definição dos critérios de outorga de direitos de seu uso. Na lei ficou expresso que os Poderes Executivos do Distrito Federal e dos municípios devem promover a integração das políticas locais de saneamento básico, de uso, ocupação e conservação do solo e do meio ambiente com as políticas federal e estadual de recursos hídricos (BRASIL, 1997).

Em 29 de janeiro de 1999 a Lei mineira nº 13.199 surge para reformular a Lei 11.504/1994 com a finalidade de disciplinar a Política Estadual de Recursos Hídricos e o Sistema Estadual de Gerenciamento de Recursos Hídricos – SEGRH/MG de forma mais ajustada à lei federal (MINAS GERAIS, 1999).

Com a criação do Programa de Aceleração do Crescimento (PAC) em 2007 pelo governo federal, cujo objetivo foi promover o desenvolvimento acelerado e sustentável do Brasil, houve a retomada de esforços no sentido de priorizar a concessão de serviços de saneamento para a população (FEAM, 2016).

Dentro deste contexto, foi promulgada a Lei Federal nº 11.445/2007 que estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico. Ela também dispõe sobre a necessidade de planejamento, regulação e fiscalização na prestação de serviços públicos de saneamento. Um grande marco foi o estabelecimento da elaboração do Plano Nacional de Saneamento Básico – PNSB, que ficou a cargo da União, sob a coordenação do Ministério das Cidades (BRASIL, 2007).

No que se refere a esgotamento sanitário, esta lei define saneamento básico como:

Conjunto de serviços, infraestruturas e instalações operacionais de esgotamento sanitário: constituído pelas atividades, infraestruturas e instalações operacionais de coleta, transporte, tratamento e disposição final adequados dos esgotos sanitários, desde as ligações prediais até o seu lançamento final no meio ambiente (BRASIL, 2007).

Ficou explícito nesta lei que os recursos hídricos não integram os serviços públicos de saneamento básico, e ela faz menção a Lei nº 9433/97 que versa a este respeito. Além disso, no que tange a aspectos técnicos, o parágrafo segundo do artigo 44 menciona a necessidade de metas progressivas para que a qualidade dos efluentes de ETE seja suficiente para atender aos padrões de qualidade da classe do corpo hídrico a que serão lançados:

§ 2o A autoridade ambiental competente estabelecerá metas progressivas para que a qualidade dos efluentes de unidades de tratamento de esgotos sanitários atenda aos padrões das classes dos corpos hídricos em que forem lançados, a partir dos níveis presentes de tratamento e considerando a capacidade de pagamento das populações e usuários envolvidos (BRASIL, 2007).

A Resolução CONAMA 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”. Ela estabelece limites individuais de uma série de substâncias em cada classe de corpo hídrico (BRASIL, 2005).

Já a Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes”. Nela fica estipulado que todo efluente precisa passar por tratamento e atingir os padrões de qualidade por ela estipulados, antes de serem lançados nos corpos receptores (BRASIL, 2011).

A lei se baseia nas metas de qualidade dos corpos hídricos estabelecidas no enquadramento proposto pela Resolução CONAMA nº 357 e define parâmetros de lançamento para 32

elementos inorgânicos, dentre os quais se encontram metais com capacidade de desregulação endócrina. Além disso, estabelece que, caso não haja metas para determinado parâmetro, deve-se observar o que está disposto no enquadramento ao qual o corpo hídrico receptor estiver inserido (BRASIL, 2005).

Para efluente de ETE, a resolução ainda estabelece parâmetros para as seguintes variáveis para padrões de lançamento: pH, temperatura, materiais sedimentáveis, demanda bioquímica de oxigênio - DBO, óleos e graxas e materiais flutuantes. Outras variáveis podem ser indicadas pelo órgão ambiental em função de características locais. No que diz respeito à DBO, variável indicadora da presença de matéria orgânica, a legislação exige apenas que haja eficiência de no mínimo 60% de remoção da carga orgânica do efluente desde que não altere a qualidade do corpo receptor.

Outras substâncias tóxicas a organismos aquáticos não são contemplados pela legislação que deixou a cargo do órgão ambiental competente analisar cada caso e definir critérios de ecotoxicidade para lançamento dessas substâncias.

No ano de 2010, o Decreto nº 7.217/2010 surgiu da necessidade de regulamentar aspectos da Legislação Nacional de Saneamento que veio por meio da Lei Federal nº 11.445/2007. Este decreto estabeleceu diretrizes nacionais para o saneamento básico no Brasil especificando, principalmente, as regras para a prestação de serviços de saneamento permanecendo assim, a lacuna existente no que diz respeito a diretrizes para o lançamento de diversas substâncias tóxicas (BRASIL, 2010).

A portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde que dispõe sobre os “procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade” foi recentemente revogada e substituída pela Portaria de Consolidação nº 5, de setembro de 2017 (BRASIL, 2017) que define, dentre outras questões, limites para substâncias químicas que representam risco à saúde na água potável. Dentre as substâncias listadas estão metais-traço, substâncias orgânicas nocivas como o ftalato e agrotóxicos. Apesar disso, os fármacos e muitos outros desreguladores endócrinos não são contemplados na norma.

Para haver efetiva gestão dos recursos hídricos em relação à presença de microcontaminantes é necessária a combinação de regulamentos e medidas que acompanhem estas substâncias desde sua produção até o descarte. Nos países da Europa, por exemplo, existe um conjunto complexo de regulamentações que regem as substâncias micropoluentes desde sua inserção no comércio, regimentando seus usos e emissões para o meio ambiente até

a padronização de valores permitidos para a presença em poluentes no meio ambiente e especificamente na água (GEISSEN et al., 2015).

Nos Estados Unidos, desde 1970, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) é a responsável por proteger a saúde humana e o meio ambiente do país com o desenvolvimento de pesquisas, normas e regulamentos que servem de subsídio para o desenvolvimento de leis. No que diz respeito à água, a EPA versa sobre água potável, água de rios e mananciais e água residuária permeando aspectos sobre monitoramento e prevenção da poluição, financiamentos, pesquisa e etc. No que diz respeito a substâncias tóxicas, a agência estabelece limites regulatórios para as quantidades de certos contaminantes na água e esses padrões são exigidos por lei (USEPA, 2018).

Já os países da União Europeia implementaram a Directiva Quadro da Água no ano de 2000, que estabelece um quadro de ações comunitárias no domínio da política da água preconizando uma abordagem abrangente e integrada de proteção e gestão da água, abrangendo as águas de superfície interiores, águas de transição, águas costeiras e águas subterrâneas. Quanto à poluição por microcontaminantes, a Directiva apresenta estratégias específicas para a eliminação da poluição causada por substâncias perigosas que eles denominam como substâncias prioritárias, que incluem metais pesados, hidrocarbonetos persistentes e alguns pesticidas (MINISTÉRIO DO AMBIENTE..., 2006). A lista de substâncias prioritárias contem 553 substâncias sintéticas e 9 hormônios naturais e sintéticos além de agentes terapêuticos e farmacêuticos (BILA; DEZOTTI, 2007).

Cunha et al. (2016) realizaram um estudo para analisar o estado da arte na legislação e diretrizes para o controle de estrogênio sintético 17α -etinilestradiol em água na Europa e Estados Unidos e traçar um paralelo com a realidade brasileira. A Europa está mais avançada em termos de qualidade da água, enquanto que nos Estados Unidos este estrogênio é apenas regulado em água para consumo humano. No Brasil ainda faltam disposições legais ou padrões de lançamento para este estrogênio, o que pode ser explicado pela dificuldade do país em controlar o despejo de poluentes na água.

Para Verlicchi et al. (2013), a contaminação por compostos farmacêuticos continua a ser uma área pouco regulamentada, e deve haver um debate permanente entre a comunidade científica sobre quais os microcontaminantes a incluir entre as substâncias prioritárias para esta regulamentação.

1.7 Formação de Trihalometanos Como Subproduto de Cloração

A cloração é um processo de desinfecção amplamente conhecido e utilizado no Brasil para tratamento de águas. Isto porque o cloro na forma de hipoclorito apresenta ampla atividade antimicrobiana, ação bactericida rápida, facilidade de uso, solubilidade em água, estabilidade relativa, nenhuma toxicidade relativa em baixas concentrações de uso, nenhum resíduo tóxico, capacidade de formar residual, sem coloração e baixo custo (RUTALLA; WEBER, 1997).

A cloração, seja por meio de hipoclorito de sódio ou de cálcio, torna a água mais segura e livre de patógenos, já que causa a inativação de microrganismos como vírus e bactérias, impedindo a disseminação de diversas doenças de veiculação hídrica.

O aumento do consumo da água e a crescente demanda por este recurso têm levado ao desenvolvimento de alternativas que disponibilizem água de qualidade para suprir estas necessidades. O reúso de água é uma das alternativas que tem chamado à atenção neste sentido, pois disponibiliza água principalmente para usos menos nobres aumentando assim a disponibilidade das águas de melhor qualidade para os fins que a exigem.

Neste contexto, para garantir a inativação de microrganismos, ampliando as possibilidades de uso da água, a cloração com hipoclorito tem se mostrado uma alternativa economicamente viável e eficiente.

Apesar dos benefícios, o uso de hipoclorito de sódio como desinfetante traz alguns inconvenientes. Se combinado com compostos halogênicos, constituintes dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes na matéria orgânica dissolvida de origem vegetal, pode levar a formação subprodutos da cloração. Dentre estes subprodutos, encontram-se os trihalometanos (THM) (BRASIL, 2007; HUA; YEATS, 2009).

Os THM são compostos derivados do metano associado com os halogênios bromo, iodo e cloro, de forma independente ou associados, cuja fórmula geral é CHX_3 .

A reação de formação dos THM ocorre por meio da substituição dos hidrogênios do metano por um, dois ou pela combinação dos três halogênios supracitados formando triclorometanos ou clorofórmio ($CHCl_3$), triiodometano (CHI_3), tribromometano ($CHBr_3$) ou ainda a combinação de dois ou três halogênios formando o bromodiclorometano ($CHBrCl_2$), dibromoclorometano ($CHBr_2Cl$), dicloriodometano ($CHCl_2I$), clorodiodometano ($CHClI_2$), dibromiodometano ($CHBr_2I$), bromodiodometano ($CHBrI_2$) bromocloriodometano ($CHClBrI$) (TOMINAGA e MIDIO, 1999).

Há algumas variáveis extremamente importantes que definem a formação de THM, tais como pH, concentração de cloro, temperatura, tempo de contato e a presença de outras substâncias oxidantes que podem competir com o cloro ou funcionarem como dechlorantes.

Os trihalometanos são potencialmente carcinogênicos e por esta razão, diversos órgãos pelo mundo limitam as quantidades desses compostos em água potável. A Organização Mundial da Saúde recomenda que não se ultrapasse o limite de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de trihalometanos presentes em água potável. Órgãos internacionais, como a USEPA são ainda mais restritivos e recomendam concentrações ainda menores ($0,08 \text{ mg L}^{-1}$). No Brasil, não há legislação específica para padrão de qualidade da água de reuso, entretanto, em Minas Gerais, a Deliberação Normativa COPAM/CERH nº 01/2008 apresenta, dentre outros, os padrões de lançamento de efluentes e determina que a concentração de clorofórmio seja de, no máximo $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (MINAS GERAIS, 2008).

O clorofórmio é geralmente o THM mais encontrado em pesquisas que avaliam a formação de subprodutos da cloração. Por serem altamente volátil e lipossolúvel, as formas de exposição ao clorofórmio podem ser das mais diversas, desde que haja algum contato com a água que o contenha. Ele pode ser absorvido por meio de inalação, pela pele ou por ingestão. Após ser absorvido, o clorofórmio acumula-se em tecidos com maior teor de gordura podendo também atravessar a barreira placentária e de ser absorvido pelo feto ou passar para a criança por meio do leite materno (TOMINAGA; MIDIO, 1999).

3 CONCLUSÃO

Microcontaminantes são compostos que ocorrem no meio ambiente em concentrações diminutas, da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) ou inferiores, mas ainda assim, são capazes de interagir com o sistema endócrino de humanos e animais provocando desequilíbrio orgânico e danos à saúde.

Há milhares de produtos químicos que são lançados diariamente nos corpos d'água, muitos deles ainda desconhecidos, mas que podem atuar como microcontaminantes desreguladores endócrinos e causar danos à saúde humana, animal e ao meio ambiente como um todo. Dentre esses compostos, fármacos como os anti-inflamatórios e hormônios esteroides, que também pode ser de origem natural, substâncias presentes em plásticos que embalam alimentos e substâncias existentes em produtos de higiene pessoal são fontes desses microcontaminantes no ambiente quando chegam ao esgoto sanitário que é lançado ao ambiente.

Pesquisas recentes têm demonstrado que sistemas de tratamento biológico associado ao tratamento terciário de efluentes sanitários apresentam boa eficiência na remoção desses microcontaminantes. Apesar disso, deve-se atentar à formação de subprodutos e substâncias conjugadas que podem ser formadas com o potencial de trazerem ainda mais danos à saúde.

O clorofórmio é um subproduto da cloração que apresenta potencial para provocar câncer em humanos. Ainda que a cloração tenha seus benefícios, já que produz uma água livre de muitos patógenos, o cloro deve ter o uso controlado em águas que contenham matéria orgânica a fim de verificar a formação de clorofórmio, bem como de outros subprodutos tóxicos da cloração.

A legislação brasileira define o limite de lançamento de clorofórmio em corpos hídricos, entretanto, não há parâmetros nacionais que regulem o lançamentos da maioria dos microcontaminantes. Apesar disso, é possível notar discreta preocupação de órgãos de regulamentação como a ANVISA que já proíbe o uso de BPA em plásticos destinados ao uso de lactantes.

Ainda há muito para avançar no que diz respeito ao estudo dos microcontaminantes, principalmente quanto ao real dano que podem provocar à saúde humana e ao meio ambiente como um todo. Entretanto, o aumento das pesquisas nessa área tem contribuído para o esclarecimento dessas questões e principalmente na identificação das principais fontes desses compostos.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (BRASIL). Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas / Agência Nacional de Águas, **Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental**. -- Brasília: ANA, 2017.

ADEEL, M.; SONGA, X.; WANGA, Y.; FRANCISA, D.; YANGAB, Y. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. **Environment International**, v. 99, p. 107-119, 2017.

ALTMANN, D. et al. Impact of ozonation on ecotoxicity and endocrine activity of tertiary treated wastewater effluent. **Water Research**, v.45, n.11, p. 3693-3702, 2012.

ALKEMA L. et al.. National, regional, and global rates and trends in contraceptive prevalence and unmet need for family planning between 1990 and 2015: a systematic and comprehensive analysis. **Lancet**, v. 381, n. 9878, p. 1642-52, 2013.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução - RDC nº 41**, de 16 de setembro de 2011. Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a

alimentação de lactentes e dá outras providências. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html. Acesso em: 20 de dezembro de 2018.

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

BALBINO, C. A. Anti-inflamatórios: uma compreensão total. *Pharmacia Brasileira*. n. 81, abril/maio, 2011. **Entrevista concedida a Aloísio Brandão**. Disponível em: http://www.cff.org.br/sistemas/geral/revista/pdf/131/030a045_entrevista_dr_balbino.pdf. Acesso em 13 de dezembro de 2018.

BALAKRISHNAN, B.; HENARE, K.; THORSTENSEN, EB.; PONNAMPALAM, A.P.; MITCHELL, M.D. Transfer of bisphenol A across the human placenta. **Am J Obstet Gynecol.**, v.202, n.393, p.391–397, 2010.

BEHERA, S. K. et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of The Total Environment**, v.49, n.20, p. 4351-4360, 2011.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v.30, n.3, p.651-666, 2007.

BITTENCOURT, S. et al. Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.21, n.1, p.43-53, 2016.

BRANDT, E. M. F. et al. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplifield sewage treatment systems. **Journal of Environmental Management**, v.128, n.8, p. 718-726, 2013.

BRASIL. (Constituição 1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**. Brasília, 1988. Disponível em: <http://www2.planalto.gov.br/>. Acesso em: 21 setembro 2017.

BRASIL. Decreto nº 7.217, de 21 de junho de 2010. Regulamenta a Lei no 11.445, de 5 de janeiro de 2007, que estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico, e dá outras providências. **Diário Oficial**, 22 jun. 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Decreto/D7217.htm. Acesso em 21 set. 2017.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano. - Brasília: **Funasa**, 2007. 126 p.: il.

BRASIL. Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007. Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico, cria o Comitê Interministerial de Saneamento Básico, altera a Lei nº 6.766, de 19 de dezembro de 1979, a Lei nº 8.036, de 11 de maio de 1990, a Lei nº 8.666, de 21 de junho de 1993, e a Lei nº 8.987, de 13 de fevereiro de 1995, e revoga a Lei nº 6.528, de 11 de maio de 1978. **Diário Oficial**, 08 jan. 2007. Disponível

em:<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2007/Lei/L11445.htm>. Acesso em 21 set. 2017.

BRASIL. Lei nº 4.089, de 13 de julho de 1962. Transforma o Departamento Nacional de Obras de Saneamento em Autarquia, e dá outras providências. **Diário Oficial**, 17 nov. 1962. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/1950-1969/L4089.htm>. Acesso em 21 set. 2017.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial**, 09 jan. 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9433.htm>. Acesso em 21 set. 2017.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2015. Brasília: **SNSA/MCIDADES**, p. 212, 2017.

BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017. Anexo XX. **Diário Oficial**, 03 out. 2017. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html>. Acesso em 21 set. 2017.

BRASIL. 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. **Diário Oficial**, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 21 set. 2017.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial**, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 21 set. 2017.

CALAFAT A. M., KUKLENYIK Z., REIDY J. A., CAUDILL S. P., EKONG J., NEEDHAM L.L. Urinary concentrations of bisphenol A and 4-nonylphenol in a human reference population. **Environ Health Perspect**, v.113, n.4, p.391-395, 2005.

CAMARCA, A.; GIANFRANI, C.; ARIEMMA, F.; CIMMINO, I.; BRUZZESE, D.; SCERBO, R.; PICASCIA, S.; D'ESPOSITO, V.; BEGUINOT, F.; FORMISANO, P.; VALENTINO, R. Human Peripheral Blood Mononuclear Cell Function and Dendritic Cell Differentiation Are Affected by Bisphenol-A Exposure. **Plos One**, v.11, n. 8, 18p. 2016.

CARDOSO, F. D. et al. Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Avaliação da Eficiência de Remoção de Estrogênios. **Revistas AIDIS**, v. 9, n. 2, p. 183–199, 2016.

CEDAT, B. et al. Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. **Water Research**, v.100, p. 357-366, 2016.

CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n.3, p.187-204, 2013.

CNS. **Conselho Nacional de Saúde**. Consumo de medicamentos: um autocuidado perigoso. Brasil, 2005. Disponível em: <http://www.conselho.saude.gov.br/ultimas_noticias/2005/medicamentos.htm>. Acesso em 12 de dezembro de 2018.

CUNHA, D. L. et al. Regulamentação do Estrogênio Sintético 17 α -etinilestradiol em Matrizes Aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.32, n.3, p.0102-311X, 2016.

CURI, Rui; ARAUJO FILHO, Joaquim Procópio de. **Fisiologia Básica**. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan, 2009. xxi, 857 p.

DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J.-P.; GIUDICE, L. C.; HAUSER, R.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLER, T. R.; GORE, A. C. Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. **Endocrine reviews**, v. 30, n. 4, p. 293–342, 2009.

DICLOFENACO. Andreia Cavalcante Silva. Anápolis: Laboratório Teuto Brasileiro S.A. 2018. Bula de Remédio.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A-E.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2017.

ESCHER, B. I. et al. Monitoring the Removal Efficiency of Pharmaceuticals and Hormones in Different Treatment Processes of Source-Separated Urine with Bioassays Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, CH-8600 Dübendorf, Switzerland. **Environmental Science & Technology**, v.40, n.16, p.5095–5101, 2006.

FERREIRA, A. P. Endocrine disruptors in sludge wastewater treatment plants: Environmental complications. **Acta Scientiarum – Technology**, v.35, n.2, p.307-316, 2013.

FONTENELE, E. G. P. et al. Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos. **Arq Bras Endocrinol Metab**, v.54, n.1, p.6-16, 2010.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Minas trata esgoto: **Plano de ações estratégicas para redução do lançamento de carga poluidora nas bacias hidrográficas do estado de Minas Gerais / Fundação Estadual do Meio Ambiente**. Belo Horizonte: FEAM, p. 245, 2016.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M. V. D.; ZEE, S. E. A. T. M. V.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A

challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57-651, 2015.

GENFIBROZILA. Alberto Jorge Garcia Guimarães. São Paulo: Biosintética Farmacêutica Ltda, 2018. Bula de remédio.

GUNNARSSON, L. et al. Comparison of six different sewage treatment processes - Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. **Science of The Total Environment**, v.407, n.19, p. 5235-5242, 2009.

HOLLENDER, J. et al. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. **Environmental Science & Technology**, v.43, n.20, p.7862-7869, 2009.

HUA, G; YEATS, S. Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment. **Florida Water Resources Conference**. April, 2009.

IBUPROFENO. Alberto Jorge Garcia Guimarães. São Paulo: Biosintética Farmacêutica Ltda, 2018. Bula de remédio.

IDE, A. H.; CARDOSO, F. D.; SANTOS, M. M.; KRAMER, R. D.; AZEVEDO, J. C.; MIZUKAWA, A. Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.18, n.2, p.201-211, 2013.

INTERFARMA. Associação da Indústria Farmacêutica de Pesquisa. **Relatório de Sustentabilidade 2018 Ano Base 2017**. São Paulo, 84 p., 2018.

IWA. International Water Association. Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. **IWA**, London, 483p., 2010

KLEYWEGT, S.; PILEGGI, V.; LAM, Y.M.; ELISES, A.; PUDDICOMB, A.; PURBA, G.; Di CARO, J.; FLETCHER, T. The contribution of pharmaceutically active compounds from healthcare facilities to a receiving sewage treatment plant in Canada. **Environmental Toxicological and Chemistry**, v.35, n.4, p.850-862, 2016.

KOMESLI O, T. et al. Occurrence, fate and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in Turkish wastewater treatment plants. **Chemical Engineering Journal**, v.277, p.202-208, 2015.

LESKO, S.M.; MITCHELL, A. A. An assessment of the safety of pediatric ibuprofen: a practitioner-based randomized clinical trial. **Journal of the American Medical Association**, v. 273, p. 929-33, 1995.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M. AQUINO, S. F. DE. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n.6, p. 1043-1054, 2017.

LIU, Z. et al. Removal of Natural Estrogens and Their Conjugates in Municipal Wastewater Treatment Plants: A Critical Review. **Environmental Science & Technology**, v.49, n.9, p.5288–5300, 2015.

LIZ, M. V.; NAGATA, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Considerações sobre o preparo de amostras contendo micropoluentes estrogênicos. **Quím. Nova**, v.35, n.6, p.1213-1215, 2012.

LLORET, L. et al. Removal of Estrogenic Compounds from Filtered Secondary Wastewater Effluent in a Continuous Enzymatic Membrane Reactor. Identification of Biotransformation Products. **Environmental Science & Technology**, n.47, v.9, p. 4536-4543, 2013.

MACHADO, K. S. et al. Occurrence of female sexual hormones in the Iguazu river basin, Curitiba, Paraná State, Brazil. **Acta Scientiarum – Technology**, v.36, n.3, p. 421-427, 2014.

MAILLER, R. et al. Biofiltration vs conventional activated sludge plants: What about priority and emerging pollutants removal? **Environmental Science and Pollution Research**, v.21, n.8, p.5379-5390, 2014.

MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. **Science of The Total Environment**, v.407, n.1, p.105-115, 2008.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.32, n.1, p.188-197, 2009.

MICHALOWICZ, J. Bisphenol A - sources, toxicity and biotransformation. **Environmental Toxicology Pharmacology**, v. 37, n. 2, p. 738-758, 2014.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008. 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. **Diário Executivo**, Belo Horizonte, 2008.

MINAS GERAIS. Lei n.º 7.772, de 8 de setembro de 1980. Dispõe sobre a proteção, conservação e melhoria do meio ambiente. **Diário do Executivo**, 09 set. 1980. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=5407>>. Acesso em 21 set. 2017.

MINAS GERAIS. Lei n.º 11.504, de 20 de junho de 1994. Dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos e dá outras providências. **Diário do Executivo**, 22 jun. 1994. Acesso em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2285>>. Acesso em 21 set. 2017.

MINAS GERAIS. Lei n.º 13.199, de 29 de janeiro de 1999. Dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos e dá outras providências. **Diário do Executivo**, 30 jan. 1999. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=5309>>. Acesso em 21 set. 2017.

MINISTÉRIO DAS CIDADES. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto de 2015. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento**, Brasília, 2017.

MINISTÉRIO DO AMBIENTE, DO ORDENAMENTO DO TERRITÓRIO E DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL. Implementação da Directiva Quadro da Água. **Instituto da Água**, Lisboa, p. 16, 2006.

MONTEIRO, E. C. A.; TRINDADE, J. M. F.; DUARTE, Â. L. B. P.; CHAHADE, W. H. Os antiinflamatórios não esteroidais (AINEs). **Temas de Reumatologia Clínica**, v. 9, n. 2, p. 53-63, 2008.

NAPROXENO. Rodrigo Moliinari Elias. Anápolis: Brainfra Indústria Química e Farmacêutica S.A, 2018. Bula de Remédio.

PARACETAMOL. Marco Aurélio Limirio G. Filho. Anápolis: Neo Química, 2015. Bula de remédio.

PESSOA, G. P. et al. Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. **Química Nova**, v.35, n.5, p.968-973, 2012.

PHOLCHAN, P. et al. Fate of Estrogens during the Biological Treatment of Synthetic Wastewater in a Nitrite-Accumulating Sequencing Batch Reactor. **Environmental Science & Technology**, v.42, n.16, p.6141-6147, 2008.

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

QUEIROZ, F. B. et al. Determination of endocrine disrupters and pharmaceuticals in sewage samples by tandem solid phase clean up/extraction and high performance liquid chromatography-negative and positive electrospray high-resolution mass spectrometry. **Water Science and Technology**, v.25, n.2, p.298-312, 2014.

RUTALA, W. A.; WEBER, D. J. Uses of Inorganic Hypochlorite (Bleach) in Health-Care Facilities. **Clinical Microbiology Reviews**, Oct. 1997, p. 597–610.

RYU, J.; OH J.; SNYDER, S. A.; YOO, Y. Determination of micropollutants in combined sewer overflows and their removal in a wastewater treatment plant (Seoul, South Korea). **Environmental Monitoring and Assessment**, v.186, n.5, p.3239-3251, 2014.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 45-95, 2010.

SANTOS, T. D. **Avaliação da Inativação de Ovos de Ancylostoma Caninum em Efluente de Canil Tratado com Radiação UV**. Lavras, MG. Trabalho de conclusão de curso (graduação), Universidade Federal de Lavras, 2016.

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

SINGH, S., LI, S. S-L. Epigenetic Effects of Environmental Chemicals Bisphenol A and Phthalates. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 8, p. 10143-10153, 2012.

SOUZA, B. P.; LIMA, D. R. S. AQUINO, S. F.; QUARESMA, A. V.; BAÊTA, B. E. L.; LIBÂNIO, M. Oxidação de fármacos por cloro e formação de subprodutos em amostras aquosas em escala de bancada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, n.2, p. 207-216, 2018.

TOMINAGA, M. Y; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, 33 (4), p. 413-21, 1999.

TOOR, J. S.; SIKKA, S. C. Chapter 59 - Developmental and Reproductive Disorders—Role of Endocrine Disruptors in Testicular Toxicity. **Reproductive and Developmental Toxicology (Second Edition)**, p.1111-1121, 2017.

USEPA. United States Environmental Protection Agency . **Fy 2018-2022 U.S. EPA Strategic Plan**. United States, Washington, p. 56, 2018.

VERLICCHI, P. et al. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed - Analysis of their respective contributions. **Science of the Total Environment**, v.454-455, p. 411-425, 2013.

WISE, A.; O'BRIEN, K.; WOODRUFF, T. Are Oral Contraceptives a Significant Contributor to the Estrogenicity of Drinking Water? **Environmental Science e Technology**, v.45, n.1, p.51–60, 2011.

YE, L.; GUO, J.; GE, R-S. Chapter Thirteen – Environmental Pollutants and Hydroxysteroid Dehydrogenases. **Vitamins & Hormones**, v. 94, p. 349-390, 2014.

YOON, Y.; RYU, J.; OH, J.; CHOI, B.-G.; SNYDER, S. A. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). **The Science of the total environment**, v. 408, n. 3, p. 636-43, 2010.

5 ANEXOS

Artigo 1 – IDENTIFICAÇÃO E REMOÇÃO DE PERTURBADORES ENDÓCRINOS, FÁRMACOS E CAFEÍNA EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS.

Artigo 2 - EMPREGO DE TRATAMENTOS TERCIÁRIOS PARA DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO: INATIVAÇÃO DE COLIFORMES POR UV E CLORAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS.

IDENTIFICAÇÃO E REMOÇÃO DE PERTURBADORES ENDÓCRINOS,
FÁRMACOS E CAFEÍNA EM ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS.

Débora Ester Santos Fialho

RESUMO

Microcontaminantes são compostos que, mesmo em baixas concentrações, são capazes de interagir com o sistema endócrino de humanos e animais provocando desequilíbrio orgânico e danos à saúde. Pesquisas recentes têm demonstrado que sistemas de tratamento biológico associado ao tratamento terciário de efluentes sanitários apresentam boa eficiência na remoção desses microcontaminantes. Neste trabalho foram analisadas as concentrações e as eficiências de remoção das seguintes classes de microcontaminantes: perturbadores endócrinos (estradiol, etinilestradiol, estrona, estriol, 4-octilfenol, 4-nonilfenol, e bisfenol A), fármacos (diclofenaco, ibuprofeno, paracetamol, naproxeno e genfibrozila) e o estimulante cafeína, na Estação de Tratamento de Efluentes da Universidade Federal de Lavras (ETE/UFLA), MG, composta por reatores combinados UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) e Filtro Biológico Aerado Submerso (FBAS), seguidos de filtro de areia e tratamento terciário com cloro e radiação ultravioleta. Construiu-se um reator UV de bancada simulando o funcionamento do reator da estação que não estava funcionando durante o período avaliado. Para quantificação de microcontaminantes utilizou-se de etapa de pré-concentração em cartucho Strata SAX e determinação dos compostos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), passando por etapa prévia de derivatização. Foram encontrados os microcontaminantes, ibuprofeno, paracetamol, naproxeno, diclofenaco, estrona, estradiol, 4-octilfenol, bisfenol A, genfibrozila e o estimulante cafeína e as taxas de remoção variaram de 59 a 100%. O cloro foi eficiente na remoção de ibuprofeno e naproxeno, mas não foi eficiente para reduzir as concentrações de BPA e diclofenaco. Não foi possível estabelecer conclusões definitivas quanto à eficiência do tratamento por radiação UV na remoção de microcontaminantes.

Palavra-chave: Microcontaminantes, desreguladores endócrinos, fármacos, bisfenol A, cafeína.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação das águas pode se dar por meio de diversas substâncias, mas há um grupo de contaminantes denominado “contaminantes emergentes”, “micropoluentes” ou “microcontaminantes”, que vêm chamando a atenção pela pequena quantidade em que são encontrados e a grande potencialidade em causar danos à saúde humana e animal.

Os microcontaminantes são compostos orgânicos naturais ou sintéticos encontrados no meio ambiente na ordem de nanogramas a microgramas por litro (IDE et al., 2013) com potencial para causar efeitos adversos ecológicos e humanos, conhecidos ou suspeitos (GEISSEN et al., 2015).

Dentre estes compostos estão os interferentes endócrinos, também conhecidos como desreguladores endócrinos, perturbadores endócrinos ou disruptores endócrinos, que são substâncias com capacidade de interagir com o sistema endócrino, levando a um desequilíbrio orgânico e podendo causar efeitos adversos à saúde humana e animal (BILA; DEZOTTI, 2007).

Existem mais de 87.000 produtos químicos conhecidos que podem ser considerados entre os desreguladores endócrinos (KOMESLI et al., 2015). Dentre esses, encontram-se os retardantes de chama, aditivos industriais, alquilfenóis, surfactantes (não iônicos) aditivos de gasolina, inibidores de corrosão, pesticidas, hormônios naturais e sintéticos, hidrocarbonetos poliaromáticos, bifenilas policloradas, ftalatos, dioxinas e furanos, bisfenol A, etc. (SILVA; COLLINS, 2011). Estes compostos acabam chegando aos ecossistemas aquáticos por meio de efluentes sanitários com ou sem tratamento (YOON et al., 2010, BITTENCOURT et al., 2016).

A literatura relata uma série de patologias em humanos e animais, associadas à exposição aos desreguladores endócrinos. Pontelli, Nunes e Oliveira (2016) investigaram a associação de desreguladores endócrinos com a obesidade e sugeriram que esta relação é positiva principalmente na fase intrauterina. Diamanti-Kandarakis et al. (2009) mencionam a relação de desreguladores endócrinos com diversos tipos de câncer associados a órgãos do sistema reprodutivo masculino e feminino de ratos bem como anomalias em órgãos como próstata, pênis, útero, ovários, além de fertilidade reduzida, diminuição da espermatogênese e puberdade tardia em humanos. Em peixes, os desreguladores endócrinos podem se acumular causando mudanças de gênero e redução da fecundidade (KOMESLI et al., 2015).

Os fármacos são substâncias químicas biologicamente ativas sintetizadas com o intuito de produzir respostas fisiológicas em humanos, animais e plantas (LIMA et al., 2017). Eles também constituem uma importante fonte de contaminação ambiental e é motivo de grande preocupação devido à crescente utilização de medicamentos. Depois de ingeridos e excretados, os fármacos e os produtos gerados após sua degradação possuem efeitos tóxicos para diversos organismos aquáticos e mesmo para humanos (MELO et al, 2009).

Nos últimos anos, tem havido uma crescente preocupação quanto à presença de microcontaminantes no meio ambiente por parte de órgãos internacionais como a Diretiva Quadro da Água da União Europeia e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – USEPA nos Estados Unidos (GEISSEN et al., 2015; EBELE; ABDULLAH; HARRAD, 2017).

No Brasil, é possível perceber uma discreta preocupação de órgãos reguladores como a ANVISA que recentemente proibiu a utilização de Bisfenol A – um desregulador endócrino – na fabricação de produtos destinados a crianças de 0 a 6 meses, por meio da Resolução de Diretoria Colegiada - RDC Nº 41, de 16 de setembro de 2011. Apesar disso, não há normas específicas regulamentando lançamentos de desreguladores endócrinos ou limites para sua presença no ambiente.

Em função dessa preocupação em relação aos efeitos dos contaminantes em águas, estudos passaram a ser realizados e demonstraram que sistemas de tratamento biológico associado ao tratamento terciário de efluentes sanitários apresentam boa eficiência na remoção de microcontaminantes.

Cardoso et al. (2016) obtiveram eficiência de 99 e 77,8% na remoção dos hormônios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol respectivamente com reatores UASB. Gunnarsson et al. (2009) avaliaram processos de lodos ativados e constataram eficiências de remoção das substâncias estrogênicas estrona, 17β -estradiol, 17α -etinilestradiol de 80, 98 e 82%, respectivamente.

Behera et al (2011) obtiveram eficiências superiores a 90% na remoção de ibuprofeno, naproxeno, genfibrozila, cafeína, estriol e estradiol e superiores a 80% para diclofenaco e estrona em um sistema de lodos ativados e tratamento complementar de desinfecção por sistema UV na Coreia.

Outros tratamentos também apresentam potencial para remoção destes poluentes, tais como a cloração e a radiação UV. O cloro é um oxidante forte e além da matéria orgânica, pode também oxidar alguns microcontaminantes da água (PEREIRA et al, 2011). A radiação

UV por sua vez, possui a capacidade de fotodegradar substâncias e dentre elas, alguns microcontaminantes.

A Universidade Federal de Lavras (UFLA) se insere neste contexto por possuir uma estação de tratamento de efluentes moderna dotada de sistema combinado de tratamento biológico anaeróbio e aeróbio seguido por sistema terciário de cloração e desinfecção por radiação ultravioleta. Por suas características, este sistema possui potencial para ser eficiente não só na redução de carga orgânica dos efluentes sanitários da Universidade, como também na remoção de microcontaminantes e patógenos.

Assim, o objetivo deste trabalho foi identificar a ocorrência de treze microcontaminantes pelo sistema de tratamento de Esgoto da Universidade Federal de Lavras (ETE-UFLA), sendo seis deles desreguladores endócrinos (estrona, estradiol, estriol, etinilestradiol, bisfenol A, 4-octilfenol e 4-nonilfenol), quatro anti-inflamatórios (ibuprofeno, paracetamol, naproxeno e diclofenaco), o estimulante cafeína e o fármaco regulador lipídico genfibrozila; avaliar a eficiência de remoção pelo sistema de tratamento biológico da ETE/UFLA composto por reatores UASB e Filtro Biológico Aerado Submerso (FBAS) e dos sistemas de tratamento terciário composto por cloração e radiação UV, e ainda avaliar os efeitos dos diferentes tempos de detenção hidráulica (TDH) consequentes do período de férias escolares e aulas sobre a concentração afluente e efluente destes compostos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização da área de estudos

A Universidade Federal de Lavras – UFLA é uma instituição que atua no ensino de graduação e de pós-graduação, na pesquisa e na extensão, sob a forma de atividades presenciais e a distância, em praticamente todas as áreas do conhecimento, das ciências exatas às ciências humanas, passando pelas engenharias e ciências da saúde (UFLA, 2016).

Dentre as grandes instalações existentes no campus universitário, estão um Restaurante Universitário, o Hospital Veterinário, a Estação de Tratamento de Água - ETA, a Estação de Tratamento de Esgoto - ETE e diversos laboratórios. A UFLA possui 17 laboratórios multiusuários e mais uma centena de outros laboratórios acadêmicos, com as mais diversas finalidades e um grande percentual desses utiliza reagentes químicos. Devido à existência de um Plano Ambiental, a UFLA possui um setor que segrega, coleta e trata os resíduos gerados por estes laboratórios. Os resíduos orgânicos são destilados e podem retornar

aos laboratórios. Os metais pesados são tratados e os solventes orgânicos que não tem tratamento são degradados de forma a diminuir sua toxicidade e posteriormente são lançados no esgoto que vai para a ETE/UFLA.

O estudo foi realizado na ETE/UFLA, situada no Campus Universitário, em Lavras – Minas Gerais (coordenadas 21°13'49.1"S 44°59'22.9"W).

A estação foi construída nos anos de 2011 a 2013 com capacidade para receber 800 m³ dia⁻¹ de esgoto. A estação conta com sistema combinado de reatores anaeróbios do tipo UASB seguidos de sistema aeróbio tipo Filtro Biológico Aerado Submerso (FBAS), tendo o filtro de areia como polimento e a cloração seguida de sistema de radiação ultravioleta para desinfecção. Atualmente, os filtros de areia e os sistemas de tratamento terciário, compostos por cloração e desinfecção por UV, encontram-se em manutenção. O Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de projeto para os reatores UASB, clorador e caixa de desinfecção por UV são de 8 horas, 30 minutos e 10 segundos respectivamente.

Há duas estações elevatórias de esgoto que coletam o efluente gerado pela universidade e o direciona para a ETE/UFLA. A primeira é conhecida como Estação Elevatória da Goiaba (EEG), que recebe o esgoto gerado pela porção norte do Campus e do Restaurante Universitário após ser tratado por uma unidade de tratamento de gordura. A segunda é a Estação Elevatória da Veterinária (EEV) que coleta o efluente gerado pela porção sul do Campus, incluindo o Hospital Veterinário.

Atualmente, o efluente tratado é lançado no córrego que corta a UFLA, porém há um projeto de reúso da água para fertirrigação de todo o gramado da instituição que se encontra em fase de instalação.

2. 2 Amostragem e análises

O período de monitoramento foi de março a novembro de 2018 com coletas quinzenais e um total de 19 amostragens, que foram realizadas nos pontos de coleta: calha parshall, localizada logo após o sistema de gradeamento (ponto 1); após os reatores UASB (ponto 2) e após os reatores FBAS (ponto 3) e coleta após tanque de contato com cloro (4) (Figura1). Foram considerados 259 dias compondo o período de nove meses de monitoramento. As informações relativas a início e término de período letivo foram extraídas do calendário letivo disponível no site da universidade (UFLA, 2018). Os dados de vazão do

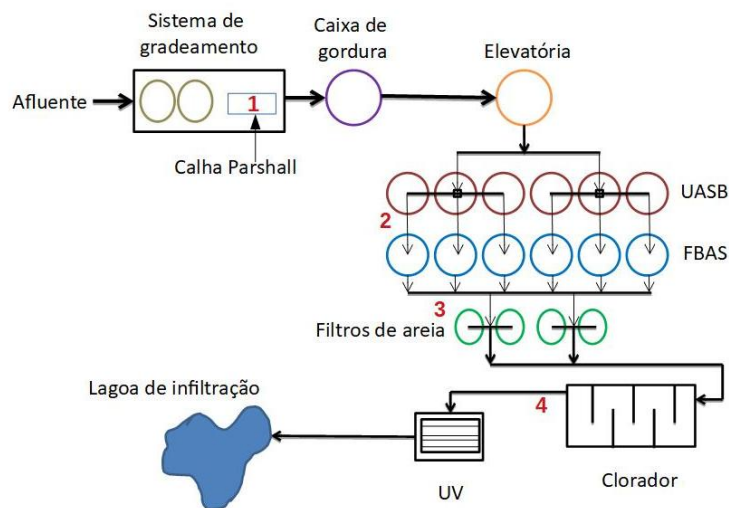
efluente tratado foram obtidos a partir da leitura dos operadores da ETE/UFLA no medidor de vazão ultrassônico instalado na calha parshall de saída da estação de tratamento.

Assim, foram realizadas as análises de pH, temperatura, turbidez, sólidos (totais, suspensos e dissolvidos), DBO, DQO e Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK) conforme metodologia Standard Methods (APHA, 2005). Em quatro amostragens, nos períodos de manhã e tarde, separou-se o efluente proveniente da EEG e o da EEV para se conhecer a composição de ambas as contribuições e os dados foram submetidos à análise de variância e ao teste de média de Tukey a 5% de probabilidade. Para fins de monitoramento, as amostras foram coletadas em garrafas do tipo PET de 500 mL e levadas ao Laboratório de Águas Residuárias (LAR) do Núcleo de Engenharia Ambiental, em caixas de isopor.

Apesar da ETE/UFLA apresentar seis linhas de reatores UASB seguidos de FBAS trabalhando em paralelo, apenas uma linha de tratamento foi monitorada, na qual as amostras dos pontos 2 e 3 foram coletadas durante todo o período experimental. Cada reator UASB possui volume de $62,37 \text{ m}^3$, e os reatores FBAS possuem volume útil de $31,75 \text{ m}^3$.

Para determinação da vazão, foram utilizados os dados dos medidores ultrassônicos de vazão, coletados pelos operadores da ETE/UFLA.

Figura 1 – Configuração da ETE-UFLA e identificação dos pontos de amostragem. Ponto de coleta do afluente (1); após tratamento UASB (2); após FBAS (3) e após tanque de contato com cloro (4).



Fonte: Do autor (2018)

2.2.1 Ensaio de Cloração e UV

O ensaio de cloração foi realizado utilizando o próprio sistema de cloração da ETE/UFLA composto por bomba dosadora eletromagnética digital da marca Digital Tekna TPG 600 e tanque de contato com TDH de projeto de 30 minutos. A solução cloradora foi preparada com hipoclorito de cálcio 65% a uma concentração de $2,6 \text{ g L}^{-1}$ e a bomba dosadora ajustada para a vazão de $10,8 \text{ L h}^{-1}$.

Como o sistema de desinfecção por UV da ETE/UFLA não estava funcionando, os ensaios de desinfecção por UV foram realizados em um reator de desinfecção ultravioleta construído com cano de PVC em escala de bancada, nas dimensões de $100 \times 10 \text{ cm}$ (altura e diâmetros) e capacidade máxima para $7,8 \text{ L}$. O reator foi revestido internamente com papel-alumínio para simular as condições de reflexão presentes no reator da estação que é de aço inox. Uma lâmpada da marca PHILIPS TUV36T5 HO 4P SE 75 W, idêntica às do reator ETE/UFLA, foi acoplada à tampa do reator de bancada, no interior de um tubo de quartzo que foi submerso ao efluente amostrado. Os ensaios foram realizados em batelada com o reator na posição vertical em virtude da necessidade de troca do efluente, e pela dificuldade em encontrar uma forma de vedar o plug elétrico na posição horizontal. Apesar disso, uma vez que a lâmpada utilizada foi do mesmo comprimento da lâmina d'água inserida no reator, a radiação emitida pela lâmpada atingiu todo o efluente amostrado. O reator UV foi preenchido com o efluente do FBAS até uma altura de 80 cm e as amostras foram coletadas após os tempos de exposição à radiação de 10 e 40 segundos respectivamente, sendo o primeiro, o TDH de projeto do reator UV ETE/UFLA e o segundo foi o tempo que propiciou melhor remoção de Coliformes totais em teste prévio. As amostras foram coletadas na torneira do meio do reator, de forma a coletar um efluente que tivesse recebido radiação de forma mais uniforme possível.

2.2.2 Análise de microcontaminantes

Foram realizadas cinco amostragens abrangendo o período de aulas e de férias escolares totalizando 18 amostras para identificação e quantificação de microcontaminantes. A amostragem 1 foi realizada para conhecer os prováveis compostos presentes na ETE/UFLA, sendo realizada apenas no esgoto proveniente da EEG e da saída do tratamento. As amostragens 2, 3 e 5 foram realizadas nos afluentes provenientes das estações elevatórias

EEG e EEV, bem como nos pontos 2 e 3, sendo que, a amostragem 3 foi realizada no período de férias escolares. A amostragem 4 ocorreu com coleta antes e após cloração e a amostragem 5 abrangeu também os testes após desinfecção UV por 10 e 40 segundos.

As amostras foram coletadas em garrafas de vidro âmbar de um litro e levadas ao LAR onde foram preservadas com 10 mL metanol e refrigeradas a 4 °C até o momento da extração que ocorreu em um tempo máximo de 7 dias após a coleta.

Foram avaliados treze microcontaminantes: seis desreguladores endócrinos (estrona, estradiol, estriol, etinilestradiol, bisfenol A, 4-octilfenos e 4-nonilfenol), quatro anti-inflamatórios (ibuprofeno, paracetamol, naproxeno e diclofenaco), o estimulante cafeína e o fármaco regulador lipídico genfibrozila.

As amostras foram filtradas em filtros de celulose de 8 µm e em filtros de fibra de vidro de 0,47 µm. A extração em fase sólida (SPE) foi usada para concentrar os compostos de interesse antes da análise cromatográfica. Para tal, foram usados cartuchos Strata SAX® - 500 mg que foram condicionados com 10 mL de metanol e 10 mL de água ultrapura (QUEIROZ, 2014). Utilizou-se um sistema de SPE de baixo custo para passar 100 mL de amostra pelo cartucho a um fluxo médio de 5 mL minuto⁻¹ (SANSON et al., 2014). Os cartuchos foram então eluídos com 10 mL de acetato de etila e os extratos obtidos foram completamente secos em fluxo suave de nitrogênio e encaminhados para derivatização e análise cromatográfica no Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas da Universidade Federal de Ouro Preto (LCM/UFOP). O método de derivatização, análise por GCMS e cálculos de efeito matriz foram realizados segundo metodologia proposta e validada por Sanson (2012).

As amostras foram então analisadas por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas no equipamento GCMS-QP2010 plus, Shimadzu®.

Para o cálculo da concentração final dos compostos foram considerados os seguintes termos: fator de concentração (FC=200) e o fator de recuperação segundo metodologia de Queiroz (2011), sendo: bisfenol A 24,9%, diclofenaco 26,7%, estradiol 35,4% e etinilestradiol 23,2%. Para os demais compostos foi considerado o fator de recuperação de 20%.

Os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Limites de detecção e quantificação dos compostos segundo o método utilizado.

Compostos	Limites do método (ng L ⁻¹)	
	LD	LQ
Ibuprofeno	0,28	0,94
Paracetamol	0,2	0,66
4-octilfenol	0,21	0,7
cafeína	0,32	1,05
4-nonilfenol	0,1	0,34
Genfibroliza	0,32	1,06
Naproxeno	0,19	0,63
Bisfenol-A	0,03	0,11
Diclofenaco	0,28	0,94
Estrona	0,07	0,23
Estradiol	0,25	0,83
Etinilestradiol	0,39	1,32
Estriol	0,08	0,26

As vidrarias e materiais utilizados na coleta e extração das amostras foram lavados com Extran® e água, mergulhados em Ácido Nítrico 20% por 24 h, enxaguados com água destilada e secos em estufa a 105 °C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Monitoramento da ETE-UFLA

Os dados de caracterização da ETE durante todo o período de monitoramento encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização dos afluentes e efluentes nos diferentes pontos de amostragem.

Parâmetros	Unid.	Valor médio ± DP por pontos de amostragem			
		Afluentes		Efluentes	
		EEG	EEV	UASB	Saída
pH	-	7,5±0,4 ⁽¹⁸⁾	7,7±0,4 ⁽¹¹⁾	6,8±0,1 ⁽²⁶⁾	6,4±0,7 ⁽²⁹⁾
Temperatura	°C	23,3±2,6 ⁽¹⁸⁾	23,1±2,5 ⁽¹¹⁾	23,4±2,7 ⁽²⁶⁾	23,1±2,4 ⁽²⁹⁾
Turbidez	UNT	143,1±90,7 ⁽¹⁸⁾	176,7±98,2 ⁽¹¹⁾	48,1±18,6 ⁽²³⁾	5,7±2,3 ⁽²⁹⁾
DBO	mg L ⁻¹	265,1±70,8 ⁽⁵⁾	184,1±97,7 ⁽⁴⁾	-	6,7±2,8 ⁽⁴⁾
DQO	mg L ⁻¹	580,1±236,1 ⁽¹⁸⁾	715,5±390,8 ⁽¹¹⁾	314,7±158,9 ⁽²⁶⁾	67,3±70,5 ⁽²⁹⁾
Sol. Totais	mg L ⁻¹	659,5±286,2 ⁽¹⁵⁾	676,3±214,0 ⁽¹⁰⁾	613,7±271,1 ⁽²⁵⁾	415,8±100,6 ⁽²⁵⁾
Sol. Suspensos	mg L ⁻¹	126,7±69,8 ⁽¹¹⁾	231,8±260,5 ⁽⁹⁾	238,2±231,9 ⁽²⁰⁾	19,7±19,0 ⁽²⁰⁾
Sol. Dissolvidos	mg L ⁻¹	495,3±265,8 ⁽¹¹⁾	468,5±171,6 ⁽⁹⁾	382,1±163,3 ⁽²⁰⁾	389,5±115,9 ⁽²⁰⁾
NTK	mg L ⁻¹	91,3±29,9 ⁽⁸⁾	87,2±12,4 ⁽⁴⁾	79,5±35,8 ⁽⁹⁾	27,3±13,3 ⁽¹²⁾

DP= desvio padrão

OBS: Os números entre parênteses se referem ao número de amostras utilizadas para o cálculo da média.

Nos quatro dias em que foram coletadas as amostras da EEG e EEV nos períodos da manhã e tarde, avaliaram-se as características do efluente proveniente de cada estação elevatória de esgoto e a contribuição individual de cada elevatória na composição final do efluente da ETE/UFLA e fez-se a avaliação por meio do teste estatístico de análise de variância (Tukey 5%) (Tabela 3).

Tabela 3 – Comparação entre as características químicas, físicas e bioquímicas do efluente EEG e EEV.

Contribuição média dos efluentes das EEG e EEV.				
Parâmetro	Unidade	EEG * ^{n.s}	EEV * ^{n.s}	CV%
PH ⁽⁸⁾	-	7,7	7,7	4,8
Temperatura ⁽⁸⁾	°C	23,6	23,6	12,3
Turbidez ⁽⁸⁾	UNT	118,1	178,3	61,2
DBO ⁽⁴⁾	mg L ⁻¹	248,3	184,1	40,4
DQO ⁽⁸⁾	mg L ⁻¹	499,6	682,7	62,3
Sol. Totais ⁽⁸⁾	mg L ⁻¹	561,5	643,3	39,6
Sol. Suspensos ⁽⁸⁾	mg L ⁻¹	114,3	204,7	102,4
Sol. Dissolvidos ⁽⁸⁾	mg L ⁻¹	455,4	459,8	50,1
NTK ⁽⁴⁾	mg L ⁻¹	87,2	27,2	28,7

* Não significativo na análise de variância

Comparando-se os efluentes que chegam à ETE/UFLA (EEG e EEV) notam-se algumas diferenças, principalmente em relação à DBO, DQO e sólidos suspensos. É que o efluente proveniente da EEG apresenta características de maior biodegradabilidade por apresentar uma menor relação DQO/DBO (2,19) quando comparado a EEV (3,89). Essa diferença pode estar vinculada a reagentes químicos residuais provenientes da lavagem de vidrarias que provavelmente contribuem para aumentar a DQO do efluente da EEV.

Já o menor valor de DQO e maior de DBO encontrado no da EEG deve-se ao Restaurante Universitário que apresenta maior concentração de matéria orgânica (DBO) em sua composição e ao menor número de laboratórios que contribuem para a EEG. Observam-se valores elevados no desvio padrão dos resultados de DQO e sólidos totais do afluente de ambas as elevatórias (EEG e EEV), evidenciando a grande variabilidade nas características desse efluente, que se justifica pelos períodos de aula e férias escolares, influenciando na vazão de esgoto gerado e conseqüentemente nas características do efluente, como pode ser visualizado nas Tabelas 4 e 6. Quanto aos sólidos suspensos, nota-se maior contribuição do afluente EEV e este também apresenta maior variação que o EEG evidenciado pelo desvio padrão.

Tabela 4 – Média dos parâmetros monitorados durante o período de férias escolares e durante o período de aulas.

Parâmetros	Unid.	Valor médio ± DP			
		Férias		Aulas	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
pH	-	7,63±0,36 ⁽⁸⁾	6,02±0,18 ⁽⁸⁾	7,6±0,43 ⁽²¹⁾	6,47±0,76 ⁽²¹⁾
Temperatura	°C	23,46±3,52 ⁽⁸⁾	23,19±3,5 ⁽⁸⁾	23,26±2,06 ⁽²¹⁾	23,14±2,01 ⁽²¹⁾
Turbidez	UNT	111,54±78,4 ⁽⁸⁾	4,9±1,19 ⁽⁸⁾	175,9±94,62 ⁽²¹⁾	5,85±2,45 ⁽²¹⁾
DQO	mg L ⁻¹	384,33±195,9 ⁽⁸⁾	48,92±28,68 ⁽⁸⁾	674,51±332,61 ⁽²¹⁾	69,44±82,48 ⁽²¹⁾
Sol. Totais	mg L ⁻¹	481,04±233,10 ⁽⁸⁾	311,66±94,52 ⁽⁸⁾	748,14±226,17 ⁽¹⁷⁾	464,80±57,32 ⁽¹⁷⁾
Sol. Suspensos	mg L ⁻¹	188,22±244,7 ⁽⁸⁾	29,71±21,25 ⁽⁸⁾	137,7±77,71 ⁽¹²⁾	13,36±14,59 ⁽¹²⁾
Sol. Dissolvidos	mg L ⁻¹	307,29±157,88 ⁽⁸⁾	287,48±100,98 ⁽⁸⁾	600,97±197,15 ⁽¹²⁾	457,47±64,07 ⁽¹²⁾
NTK	mg L ⁻¹	73,66±21,25 ⁽⁴⁾	16,19±2,29 ⁽⁴⁾	98,05±23,34 ⁽⁸⁾	34,8±12,23 ⁽⁸⁾

Apesar dos elevados valores apresentados pelo coeficiente de variação em todas as variáveis, exceto pH e temperatura (que ficaram abaixo de 20%), mostrando a grande variabilidade dos dados em relação à média, observa-se que não houve diferença entre o efluente proveniente da EEG e EEV em análise de variância (TABELA 3), indicando que, embora aparentemente diferentes, ambos os afluentes contribuem de igual forma na composição geral do afluente tratado pela ETE/UFLA.

Observa-se que os valores encontrados na caracterização do afluente da ETE/UFLA apresentam-se de acordo com o encontrado em outros estudos realizados em efluentes universitários. A título de exemplo, Albornoz et al. (2016) avaliaram o efluente da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e encontrou valores médios muito semelhantes aos encontrados na ETE/UFLA. Os valores encontrados foram de 255±103 mg L⁻¹ (DBO), 611,8±295,2 mg L⁻¹ (DQO), 165±95 UNT (turbidez), 720±221 mg L⁻¹ (ST), 229±118 mg L⁻¹ (SST) e 120,8±48 mg L⁻¹ (NTK).

Fonseca et al. (2015) monitoraram uma estação de tratamento de esgoto piloto composta por tanque séptico, tanque de microalgas, filtro anaeróbio de fluxo ascendente e *wetlands*, para tratar esgoto bruto proveniente do refeitório e banheiros do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal de São Carlos (SP). Durante a caracterização do efluente bruto encontraram valores médios de 174,8 mg L⁻¹ (DBO), 479,5 mg L⁻¹ (DQO), 173,2 UNT (turbidez) e 61,9 mg L⁻¹ (NTK).

Bertolino, Carvalho e Aquino (2008) caracterizaram o esgoto da Universidade Federal de Ouro Preto (MG). Um dos pontos de coleta recebia contribuições do prédio do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, onde se encontra o maior número de laboratórios de ensino e pesquisa, sendo encontrados valores médios de $171 \pm 85 \text{ mg L}^{-1}$ (DBO), $403 \pm 302 \text{ mg L}^{-1}$ (DQO), $140 \pm 101 \text{ mg L}^{-1}$ (SST) e $41,4 \pm 22,4 \text{ mg L}^{-1}$ (NTK).

Nota-se também uma drástica redução dos valores de turbidez, DBO e DQO ao se comparar o afluente com o efluente final evidenciando a boa eficiência geral do sistema. De maneira geral, observa-se boa eficiência de remoção de matéria orgânica pelo sistema de tratamento avaliado (TABELA 5) com 97% para DBO e 89% para DQO.

Observa-se maior eficiência de remoção de NTK após tratamento por FBAS, conforme esperado, e eficiência total de 70%. Considerando o interesse no reúso deste efluente para irrigação, esse remanescente de nitrogênio do efluente tratado pode ser interessante no fornecimento deste nutriente para as plantas. Observa-se uma eficiência negativa após tratamento pelo UASB em relação à SST, que pode ser explicado pelo provável arraste de biomassa bacteriana no momento da retirada da amostra, que foi realizada por meio de uma tubulação localizada abaixo da saída do efluente tratado pelo reator amostrado, durante a chegada de efluente no mesmo, o que provocou o aumento dessa variável na amostra. Também foi observado um discreto aumento de SDT após o tratamento por FBAS.

Tabela 5 – Percentual de eficiência de cada tratamento avaliado

Parâmetro	Eficiência de cada unidade (% de remoção)		
	UASB	FBAS	Eficiência global
Turbidez	69	27	96
DQO	50	79	89
ST	8	32	38
SST	-33*	91	89
SDT	21	-2*	19
NTK	12	66	70
DBO	-	-	97

* Valores de eficiência negativa significam aumento na concentração do composto em relação ao valor existente anteriormente.

OBS: Para o tratamento por UASB, consta o acumulado de remoção pela caixa de gordura e eventuais remoções ocorridas no percurso até o efluente entrar nos reatores, que não foram avaliados neste estudo.

Para fins de comparação, Albornoz et al. (2016) obtiveram eficiências na remoção da DBO, DQO, SST e NTK de 72, 91,5, 53 e 95,6% respectivamente em efluente universitário tratado por lodos ativados.

As condições de lançamento de efluentes exigidas pela resolução COPAM/CERH n° 01/2008 foram atendidas para todas as variáveis analisada.

Tabela 6 – Comparação entre condições médias do efluente ETE-UFLA e dos padrões exigidos pela resolução COPAM/CERH n° 01/2008.

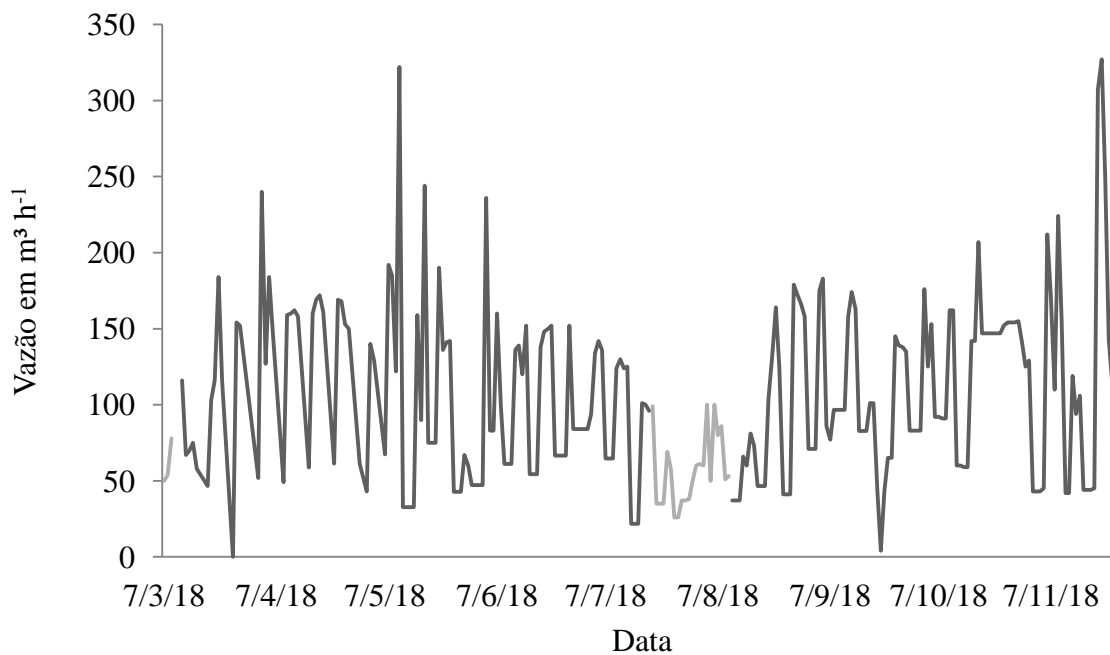
Parâmetro	ETE-UFLA	CONAMA n°430/2011
pH	6,4	entre 6 a 9
Temperatura	23,1°C	inferior a 40°C
DBO	6,7 mg L ⁻¹	máximo de 60 mg L ⁻¹
DQO	67,3 mg L ⁻¹	máximo de 180 mg L ⁻¹
SST	19,7 mg L ⁻¹	máximo de 100 mg L ⁻¹

Tabela 7 – Vazão média durante o período de monitoramento (março a novembro de 2018), distinguindo período de férias e de aulas.

Vazão (m ³ dia ⁻¹) por período		
	Aula ^{*(234)}	Férias ⁽²⁵⁾
Mínimo	21,7	26,0
Máximo	327,0	100,0
Média	105,5	57,1

*Para os cálculos no período de aulas não foram descontados finais de semana e feriados.

Figura 2 – Vazão diária durante o período de monitoramento da ETE/UFLA (de 07/03/18 a 26/11/18)



Legenda: Vazão diária da ETE UFLA. Tons de cinza escuros referem-se aos períodos de aula. Tons de cinza claro, aos períodos de férias escolares. Os espaços de falha referem-se a dias sem registro de vazão.

Com base na vazão medida obteve-se o TDH médio dos reatores UASB e FBAS, no período de aulas que foram de 84,4 h e 43,0 h, respectivamente, enquanto que, durante o período de férias este tempo aumentou para 136,6 h e 70,5 h, respectivamente.

Nota-se que o TDH de projeto é de 8h e vazão de entrada de $800\text{m}^3 \text{ dia}^{-1}$. O TDH real é 10,7 vezes maior que o projetado se considerado o período de aulas e 17 vezes durante o período de férias.

Esta variação da vazão durante período de férias e de aulas pode ser prejudicial a sistemas biológicos já que pode quebrar a homeostase do sistema forçando os microrganismos a se adaptarem à nova condição de disponibilidade de matéria orgânica (EJHED et al., 2018).

3.2 Identificação e quantificação de microcontaminantes

Dos 13 microcontaminantes avaliados, apenas 4-nonilfenol, etinilestradiol e estriol não foram detectados em nenhuma das amostras (Tabela 8). O 4-nonilfenol é um alquilfenol amplamente usado como emulsionantes para polimerização e para produção de detergentes para roupas e louças. Eles também são encontrados em produtos de cuidados pessoais,

especialmente produtos de cabelo e é composto comum em vários detergentes de laboratório (YE; GUO; GE, 2014). As fontes deste composto no efluente da UFLA não foram suficientemente representativas para que o composto fosse detectado nas amostras analisadas.

Tanto o estriol quanto o etinilestradiol são hormônios estrógenos, entretanto, o estriol é um hormônio geralmente utilizado por mulheres em terapias hormonais antes e após a menopausa, e o etinilestradiol, apesar de ser um hormônio sintético muito encontrado em anticoncepcionais, geralmente são encontrados em afluentes de ETE em concentrações muito inferiores que a dos hormônios naturais (WISE; O'BRIEN; WOODRUFF, 2011). Estas especificidades podem justificar a ausência destes compostos nas amostras analisadas.

Estrona e estradiol foram encontrados em concentrações muito baixas no afluente (Tabela 8). Por se tratarem de hormônios naturais femininos, era esperado que tais compostos fossem encontrados em maiores concentrações nas amostras, entretanto, é provável que tenham sido prioritariamente degradados nas estações elevatórias de esgoto ou que tenham ficado adsorvidos no material particulado como lodo ou sedimentos, antes de chegar às instalações da ETE-UFLA. O mesmo pode ter ocorrido para estriol e etinilestradiol. Aquino, Brandt e Chernicharo (2013) mencionam que, muitas vezes, ação dos microrganismos na hidrólise de conjugados se inicia antes mesmo da entrada do esgoto na ETE, na rede coletora.

Na Tabela 8 estão apresentadas as concentrações dos 10 compostos identificados nos pontos 1, 2, 3, 4 e após o teste com radiação UV, nas cinco amostragens. Em 88% das amostras foram detectados microcontaminantes ou cafeína. Apenas as amostras submetidas à radiação UV apresentaram-se isentas de todos os microcontaminantes avaliados. Ibuprofeno, naproxeno e bisfenol A foram encontrados em todos os pontos amostrados, pelo menos em uma amostra, exceto nos testes de radiação UV. O composto genfibrozila foi detectado em apenas um ponto de uma amostragem, no ponto 1, proveniente da EEG na quinta amostragem.

Tabela 8 – Microcontaminantes identificados nas amostragens por ponto de coleta.

Amostragem	Ponto	Composto (ng L ⁻¹)									
		Ibupr.	Parac.	4-octil.	Caféi.	Genfi.	Napro.	BPA	Diclof.	Estron.	Estrad.
1	1 EEG	4,62	<LQ	<LD	4,52	<LD	6,01	1,12	<LD	0,03	<LD
	3	<LD	<LD	1,03	<LQ	<LD	1,96	0,23	<LQ	<LD	<LD
Rem. (%)		100	100	-1,03	~100	-	67,4	79,5	-	100	-
2	1 EEG	44,23	145,9	<LD	<LD	<LD	58,86	16,02	87,69	<LD	8,47
	1 EEV	520,45	42,64	<LD	<LD	<LD	216,74	31,31	<LD	<LD	31,64
	2	271,99	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	83,79	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	26,1	19,72	<LD	<LD
Rem. (%)		100	100	-	-	-	100	-11	77,5	-	100
3*	1 EEG	<LQ	5,86	7,71	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	1 EEV	51,75	74,67	<LD	<LD	<LD	42,39	81,83	20,93	<LD	<LD
	2	118,31	17,82	<LD	<LD	<LD	60,79	39,75	<LD	<LD	<LD
	3	7,41	<LD	<LD	<LD	<LD	10,86	<LD	<LD	<LD	<LD
Rem. (%)		85,7	100	100	-	-	75,4	100	100	-	-
4	3	392,81	<LD	<LD	<LD	<LD	495,32	27,21	35,52	<LD	<LD
	4	69,9	200,51	<LD	<LD	<LD	35,53	90,99	79,86	<LD	<LD
Rem. (%)		82,2	-200,5	-	-	-	92,82	-334	-225	-	-
5	1 EEG	7,8	40,1	2,1	<LD	77,8	127,1	<LQ	229,5	<LD	<LD
	1 EEV	8,9	23	1,2	<LD	<LD	184,9	<LQ	343,9	<LQ	<LD
	2	7,5	1,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9	<LD	<LD	<LD	<LD
	UV 10"	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	UV 40"	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Rem. (%)		100	100	100	-	100	100	100	100	100	-

*Amostragem realizada no período de férias escolares.

Legenda: Pontos: 1 EEG – entrada estação elevatória goiaba, 1 EEV – entrada estação elevatória veterinária, 2 – saída do UASB, 3 – saída do FBAS, 4 – efluente tratado e após cloração, UV 10" e UV 40" – efluente da saída após os testes com radiação UV por 10 e 40 segundos respectivamente.

Compostos analisados: Ibuprofeno (Ibupr.), paracetamol (Parac.), 4-octilfenol (4-octil.), cafeína (Caféi.), genfibrozila (Genfi.), naproxeno (Napro.), bisfenol A (BPA), diclofenaco (Diclof.), estrona (Estron.), estradiol (Estrad.). Amostragem 1 realizada para conhecer os prováveis compostos presentes na ETE/UFLA, sendo realizada apenas no efluente EEG e da saída do FBAS. Amostragem 3 realizada

no período de férias escolares. Amostragem 4 com coleta antes e após cloração. Amostragem 5 com testes após desinfecção UV por 10 e 40 segundos. Rem (%): percentual de remoção calculado com base na média dos valores afluentes EEG e EEV e a saída do tratamento.

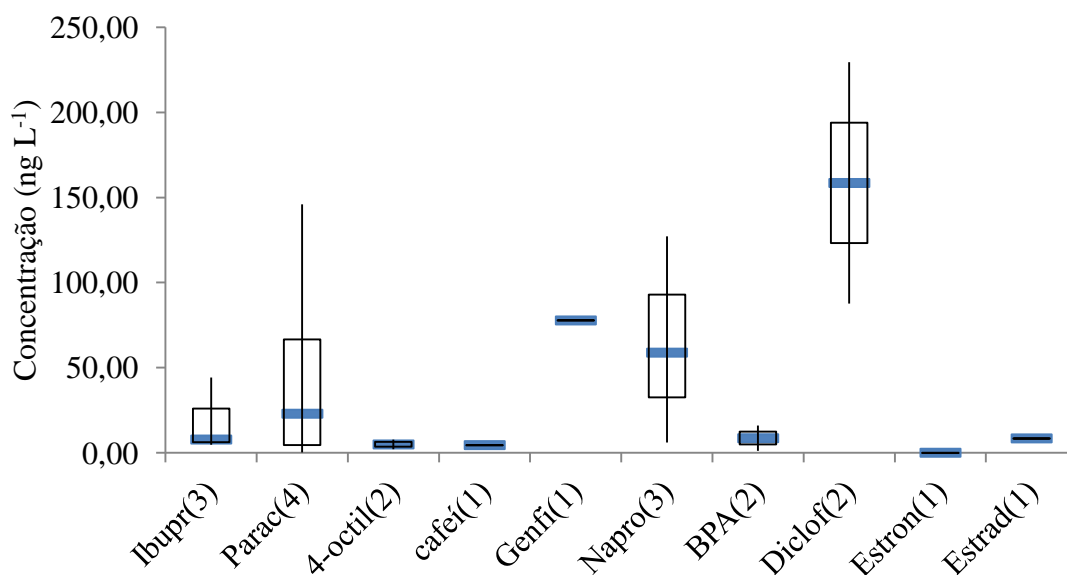
Os compostos encontrados em maiores concentrações foram ibuprofeno (520,45 ng L⁻¹), naproxeno (216,74 ng L⁻¹), diclofenaco (343,9 ng L⁻¹) e paracetamol (145,90 ng L⁻¹) nos afluentes de EEV, EEV, EEV e EEG respectivamente. Ibuprofeno, paracetamol, cafeína, BPA, diclofenaco e estrona foram detectados abaixo do limite de quantificação do método em oito amostras diferentes.

Behera et al. (2011) encontraram concentrações médias de paracetamol (7460 ng L⁻¹), diclofenaco (131 ng L⁻¹), ibuprofeno (2265 ng L⁻¹), naproxeno (2584 ng L⁻¹), genfibrozila (222 ng L⁻¹), cafeína (2349 ng L⁻¹), estrona (47 ng L⁻¹) e estradiol (4 ng L⁻¹) em uma ETE na Coreia. Ryu et al. (2014) encontraram 6897 e 5113 ng L⁻¹ para concentrações de diclofenaco e naproxeno respectivamente em afluente de ETE.

Nota-se que os valores encontrados pelos autores, avaliando afluentes domésticos, foram maiores que os encontrados no presente trabalho. Essa diferença pode ser explicada pelo efluente da ETE-UFLA ser um efluente universitário e diferenciado por conter contribuições de laboratórios, refeitórios e do Hospital Veterinário.

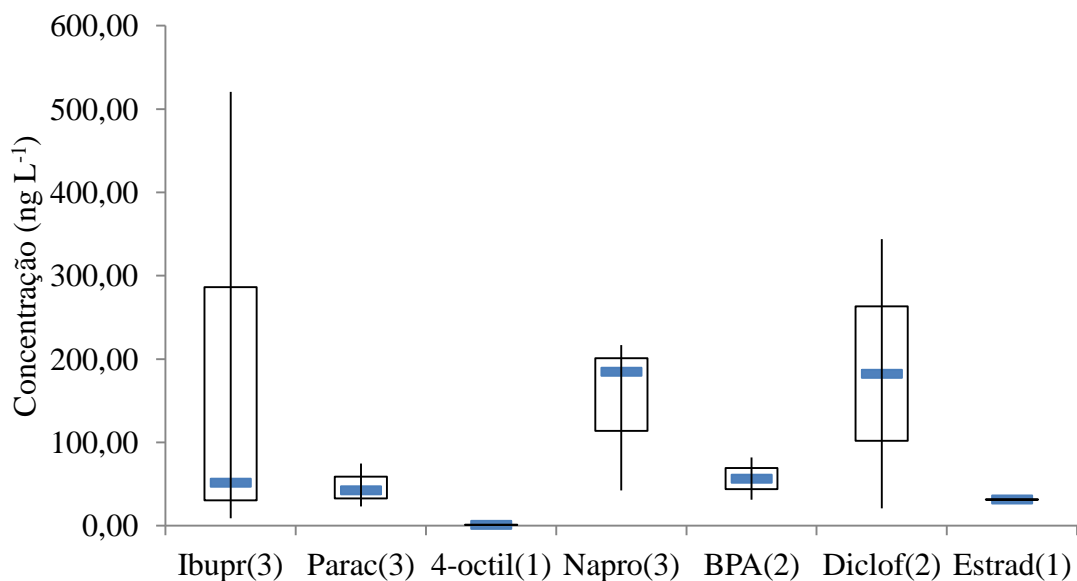
As concentrações dos compostos provenientes de EEG e EEV são mostrados separadamente nas Figuras 3 e 4, em gráficos do tipo box-whiskers .

Figura 3 – Concentração de microcontaminantes provenientes da EEG.



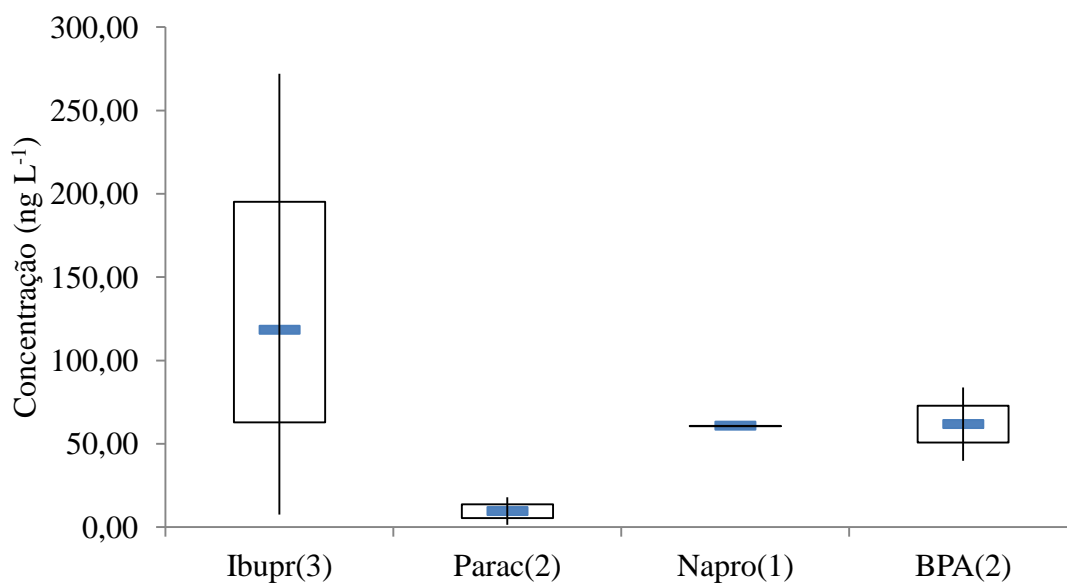
() Número de amostras utilizadas para cálculos.

Figura 4 – Concentração de microcontaminantes provenientes da EEV.



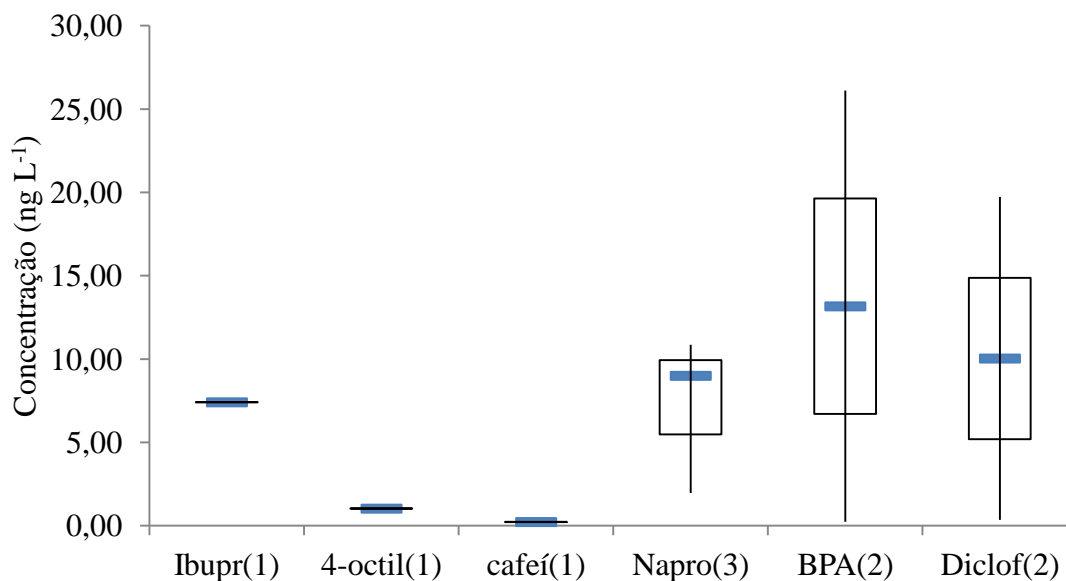
() Número de amostras utilizadas para cálculos.

Figura 5 – Concentração de microcontaminantes no UASB.



() Número de amostras utilizadas para cálculos.

Figura 6 – Concentração de microcontaminantes na saída do efluente tratado.



() Número de amostras utilizadas para cálculos.

Nota-se que a maior contribuição de anti-inflamatórios é proveniente da EEV. Na amostra coletada em mês de férias não houve detecção de nenhum anti-inflamatório no afluente da EEG, enquanto que no afluente EEV, todos estavam presentes (ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco), ainda que em concentrações reduzidas, indicando grande contribuição do efluente da EEV, que possui o esgoto proveniente do Hospital Veterinário da UFLA, sendo provavelmente o principal responsável pelo aparecimento desses compostos no efluente.

A cafeína foi encontrada apenas durante a primeira amostragem de microcontaminantes, que aconteceu no mês de junho, em concentrações de 4,52 ng L⁻¹ e abaixo do limite de quantificação do método (<LQ) no afluente EEG e na saída do sistema. Os meses de colheita de café no sul de Minas são, normalmente, maio e junho e a UFLA possui cursos e laboratórios que estudam o café e suas formas de beneficiamento. É provável que a cafeína apresentada das amostras apenas do mês de junho, tenham refletido a substância presente no efluente em virtude de estudos realizados com o grão.

Segundo Calafat et al. (2005), a concentração média de BPA encontrada na urina de adultos nos Estados Unidos é de 1,28 µg L⁻¹. Neste estudo, a concentração encontrada variou de 1,12 a 81,83 ng L⁻¹ sendo este último, proveniente da EEV. O BPA é uma substância utilizada, principalmente, na produção de policarbonato e em vernizes epóxi, ou seja, é componente na fabricação do plástico. Os polímeros à base BPA são muito instáveis, entretanto, devido a grande diversidade de materiais contendo a substância, os seres humanos

estão constantemente expostos a baixas doses, porém ativas, durante toda a vida. Pequenas concentrações de BPA permanecem após a fabricação dos utensílios e embalagens plásticas e são liberadas lentamente aos alimentos e na água que estiver sob contato direto com o plástico sendo esta uma das fontes mais significativas de exposição humana ao BPA (BALAKRISHNAN et al., 2010). A principal forma de exposição humana é por meio de alimentos e bebidas (SINGH; LI, 2014).

Na Tabela 9 está demonstrada a eficiência de remoção dos microcontaminantes ao passarem pelo reator UASB e após sua saída do FBAS, bem como a eficiência global de remoção do sistema.

Tabela 9 – Percentual médio de remoção dos compostos após passar pelo tratamento no UASB e FBAS e o percentual de remoção final dos compostos no efluente da ETE-UFLA.

Composto	UASB %	FBAS (saída) %	Eficiência global %
Ibuprofeno	-25	94	93
Paracetamol	82	100	100
4-octilfenol	100	0	72
Cafeína	100	-	100
Genfibrozila	100	-	100
Naproxeno	43	88	93
BPA	-90	79	59
Diclofenaco	100	0	94
Estradiol	100	-	100

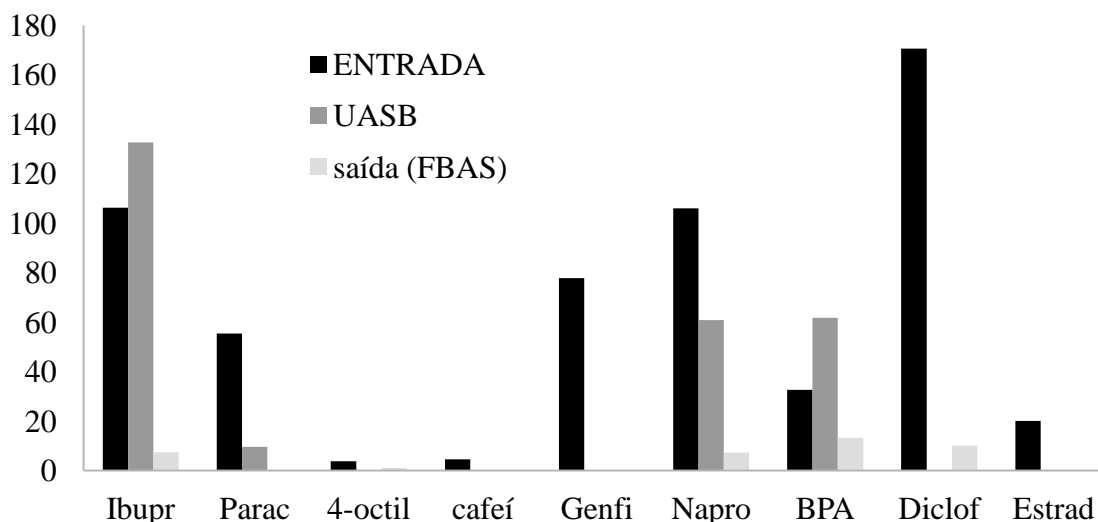
Obs: Para 4-octilfenil, após tratamento por UASB onde 100% foram removidos, reapareceu uma concentração de 1,03 ng L⁻¹ que levou a uma redução na eficiência global. O mesmo aconteceu com diclofenaco, onde o valor após FBAS foi de 10,03 ng L⁻¹.

Salienta-se que, os cálculos de todas as eficiências de remoção são baseados em amostras simples que não foram amostradas com um atraso hidráulico entre entrada e saída, ou seja, o efluente não foi coletado após completar seu tempo de detenção no interior das unidades. Assim, o efluente coletado não correspondia ao que entrou no sistema no momento da coleta levando à variação na concentração de microcontaminantes e que podem estar refletidos nos valores negativos do percentual de remoção e no reaparecimento de compostos após a completa remoção pelo tratamento anterior.

Na Figura 7 está apresentada a variação nas concentrações dos compostos após passar por cada tratamento (aeróbio e anaeróbio). É possível observar maiores valores de

concentração de ibuprofeno e BPA na saída do UASB que levaram à sua eficiência de remoção negativa no tratamento anaeróbico (TABELA 9).

Figura 7 – Variação na concentração média dos compostos detectados em cada tratamento na ETE-UFLA.



Eficiências de remoção negativa de microcontaminantes são frequentemente encontradas na literatura científica. Ejhed et al. (2018) explicam que fármacos metabolizados podem estar presentes no afluente. A desconjugação desses metabólitos no processo de tratamento leva a maiores concentrações mensuráveis do fármaco no efluente do que no afluente. Também recomendam que os afluentes e efluentes de unidades de tratamento sejam amostrados respeitando o TDH do sistema avaliado.

Behera et al. (2011) obtiveram eficiências de 100, 81, 98, 96, 92, 99, 87 e 100% na remoção de paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, genfibrozila, cafeína, estrona e estradiol respectivamente em uma ETE com sistema de lodos ativados.

Ejhed et al. (2018) obtiveram boas eficiências na remoção de cafeína (97%), naproxeno (81%), Ibuprofeno (97%) e BPA (75%) utilizando sistemas de lodos ativados.

Alvarino et al. (2016) associaram a baixa atividade da biomassa heterotrófica no estágio aeróbio com o baixo conteúdo orgânico no efluente do UASB que limitou a biotransformação sob condições aeróbicas de alguns microcontaminantes avaliados em seu estudo. Ao contrário dos resultados obtidos por eles, os valores médios de DQO no efluente do UASB da ETE/UFLA foram de 315 mg L^{-1} , como representado na Tabela 5, e 79% da

eficiência na redução de DQO ocorreu por meio dos FBAS, indicando boa atividade microbiana dos reatores aeróbios e contribuindo também, com os bons resultados de remoção da maioria dos microcontaminantes analisados.

O diclofenaco foi 100% removido após tratamento no UASB, reaparecendo em pequena concentração após tratamento aeróbio. Behera et al. (2011) relatam que a biodegradação do diclofenaco mostrou-se fraca em sistema de lodo ativado mas que o composto é melhor degradado em condições anóxicas, corroborando com os resultados obtidos.

Alvarino et al. (2016) relataram que a redução na eficiência de remoção de microcontaminantes em processos convencionais de lodos ativados pode ocorrer devido à limitações em termos de degradação da matéria orgânica e nitrificação. Com o aumento da oxigenação, eles conseguiram aumentar a eficiência de remoção de ibuprofeno aumentando a nitrificação do sistema.

Outra forma com que um microcontaminante pode ser removido durante o tratamento de esgoto é a sorção à fase sólida (BITENCOURT et al., 2016). Esta é dependente da lipofilicidade ou hidrofobicidade do microcontaminante já que a absorção refere-se às interações dos poluentes na fase líquida com a membrana celular lipofílica dos microrganismos presentes na biomassa (lodo) ou com as frações lipídicas constituintes nos sólidos suspensos (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

A capacidade de absorção de um composto é dada pelo coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) (BEHERA et al., 2011). Quanto menor o valor de $\log K_{ow}$ mais hidrofílico é o composto e quando $\log K_{ow}$ for maior que 4,0 significa que o composto é altamente hidrofóbico e mais ele tende a interagir com porções lipídicas e assim, ficar sorvido nos sólidos.

Aquino, Brandt e Chernicharo (2013) relatam que compostos que apresentam $\log K_{ow} < 2,5$ são caracterizados por alta hidrofilicidade e baixa tendência de absorção na biomassa e nas frações lipídicas dos sólidos suspensos. Quando $\log K_{ow}$ encontra-se entre 2,5 e 4,0, espera-se uma tendência moderada de absorção e para os compostos com $\log K_{ow} > 4,0$ espera-se grande potencial de serem sorvidos nos sólidos presentes nos sistemas de tratamento de esgoto, pois são altamente hidrofóbicos.

A Tabela 10 apresenta os valores de K_{ow} dos microcontaminantes detectados na ETE-UFLA.

Tabela 10 – Valores de Log K_{ow} dos microcontaminantes encontrados no afluente da ETE-UFLA.

Microcontaminante	Log K_{ow}
Ibuprofeno	4,0
Paracetamol	0,5
4-octilfenol	-
Cafeína	-0,1
Genfibrozila	-
Naproxeno	3,2
BPA	3,3
Diclofenaco	4,5
Estrona	3,1
Estradiol	4,0

Fonte: Adaptado de Ejhed et al. (2018)

Entre os 10 microcontaminantes detectados, paracetamol e cafeína têm valores log K_{ow} menores que 3,0 e não se espera que sejam adsorvidos significativamente às partículas. Os valores de K_{ow} para 4-octilfenol e genfibrozila não foram encontrados na literatura. Para os demais compostos, principalmente ibuprofeno, diclofenaco e estradiol, acredita-se que a principal forma com que foram removidos do efluente tenha sido por sorção à fase sólida. Ressalta-se que ibuprofeno não foi removido pelo UASB, ao contrário do diclofenaco e estradiol, conforme demonstrado na Tabela 9.

Apesar dessas considerações, não é possível afirmar a real forma de remoção dos compostos do afluente com base apenas nos valores de K_{ow} , já que os processos de remoção também dependem de outras características químicas dos compostos bem como da acidez e solubilidade em água.

O paracetamol, além de baixo valor de Log K_{ow} , é um composto solúvel em água (BITENCOURT et al., 2016) e portanto, a sorção ao lodo não é importante para considerarmos sua remoção do efluente. A biodegradação do paracetamol é conhecida por ser rápida nos processos de tratamento biológico e de modo semelhante, a cafeína é facilmente biodegradada (BEHERA et al, 2011)

A eficiência de remoção de micropoluentes sob condições anaeróbicas têm se mostrado muito baixa quando comparada aos sistemas aeróbicos como, por exemplo, de lodo ativado. Nesse sentido, a combinação de tratamento anaeróbico-aeróbico pode ser uma alternativa adequada para aumentar a remoção desses compostos (ALVARINO, et al. 2016).

Diante do exposto, o sistema de tratamento adotado na ETE-UFLA composto por tratamento biológico anaeróbio-aeróbio, justifica os bons resultados na remoção desses microcontaminantes.

Para o ensaio de cloração, utilizou-se hipoclorito de cálcio 65% obtendo-se um efluente clorado a uma concentração de $3,66 \text{ mg L}^{-1}$ e cloro residual $0,59 \text{ mg L}^{-1}$. E o ensaio de cloração mostrou que o cloro foi eficiente na remoção de ibuprofeno e naproxeno, alcançando percentuais de remoção de 82 e 92% respectivamente. Por outro lado, BPA e diclofenaco apresentaram valores de eficiências negativas. Ao contrário do encontrado neste estudo, Souza et al. (2018) avaliaram a remoção de diclofenaco por hipoclorito de sódio e obtiveram eficiência de 93,6%.

Ejhed et al. (2018) associaram a eficiência na remoção de microcontaminantes com o TDH e relatam que a eficiência de remoção aumentou com o tempo, provavelmente devido à adaptação da comunidade microbiana. A forte dependência da TDH indica a importância do processo de remoção da biodegradação. O tempo de reação é crucial para a atividade microbiana, enquanto o rápido processo de adsorção ao lodo não seria prioritariamente dependente do tempo (EJHED et al, 2018).

Neste sentido, o elevado TDH real da ETE-UFLA em relação ao de projeto, pode ter sido um fator fundamental nos resultados de eficiência na remoção da maioria dos microcontaminantes estudados durante o período de aulas, entretanto, as variações na vazão existente em função da redução de afluente no período de férias pode ter sido um dos fatores responsáveis por reduzir esta eficiência, em virtude da necessidade de readaptação da comunidade microbiana nesses períodos.

Ibuprofeno e naproxeno apresentaram menores percentuais de remoção (85,7 e 75,4 % respectivamente) na amostragem do período de férias escolares em relação às amostragens 2 e 5 que ocorreram durante o período de aulas (TABELA 8). O recesso de férias no ano de monitoramento deste estudo foi de apenas 25 dias e neste período houve uma redução média de 46% na vazão de efluente diária e de 43% na DQO média do afluente (TABELA 4). É provável que este período com vazão e carga orgânica reduzidos não tenha sido suficiente para que a microbiota dos reatores UASB se adaptassem a nova condição de disponibilidade de matéria orgânica levando a redução da eficiência na remoção de microcontaminantes. Vale ressaltar que ibuprofeno, naproxeno e BPA apresentam valores de K_{ow} maiores que 3,0 (TABELA 10) e, portanto, apresentando maior tendência à remoção por sorção a fase sólida. Estes compostos também foram mais bem removidos por FBAS, com percentuais de remoção de 94, 88 e 79% (TABELA 9). Neste sentido, a redução da eficiência de remoção destes

compostos também pode estar associada a deficiências de operação dos reatores FBAS, quanto ao insuficiente descarte de lodo excedente durante o período de férias, já que sólidos suspensos apresentaram valores superiores no efluente de férias em relação ao efluente do período de aulas (TABELA 4).

Behera et al. (2011) detectaram eficiência negativa para diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno e genfibrozila após desinfecção por UV.

No presente trabalho, a amostra submetida a tratamento por UV apresentou apenas 9 ng L⁻¹ de naproxeno, que foi removido após 10 segundos de radiação UV. Como não havia mais microcontaminantes para serem removidos pela radiação UV, não é possível estabelecer conclusões quanto à eficiência do tratamento com UV na remoção de microcontaminantes na ETE-UFLA.

Sugere-se um estudo futuro que avalie melhor a eficiência na remoção de microcontaminantes do efluente da ETE-UFLA por radiação UV, além de estudos complementares que avaliem a eficiência do sistema biológico com amostras coletadas com o atraso hidráulico baseado no TDH real dos reatores UASB e FBAS.

4 CONCLUSÕES

Dos treze microcontaminantes investigados no afluente da ETE-UFLA, dez foram detectados e nove foram quantificados, sendo eles ibuprofeno, paracetamol, 4-octilfenol. Cafeína, genfibrozila, naproxeno, BPA, diclofenaco e estradiol.

As concentrações dos microcontaminantes encontrados na ETE-UFLA foram mais baixas que as encontradas na literatura em estações de tratamento de esgoto doméstico comum, exceto para estradiol.

A combinação de tratamento biológico anaeróbio seguido por tratamento aeróbio demonstrou ser uma tecnologia eficiente para alcançar altas eficiências de remoção de DQO e obter um efluente de alta qualidade em termos de sólidos e turbidez.

Os resultados do ensaio de cloração mostraram que o cloro foi eficiente na remoção de ibuprofeno e naproxeno, alcançando percentuais de remoção de 82 e 92% respectivamente mas não foi eficiente para reduzir as concentrações de BPA e diclofenaco no efluente tratado. Quanto ao ensaio com radiação UV, não é possível estabelecer conclusões definitivas quanto à eficiência do tratamento na remoção de microcontaminantes na ETE-UFLA devido a presença de apenas um microcontaminante na amostra avaliada.

Mesmo que a ETE-UFLA tenha sido originalmente concebida para a remoção de compostos orgânicos e nutrientes e não foi destinada à remoção de microcontaminantes, paracetamol, cafeína, genfibrozila, estrona e estradiol foram completamente removidos do efluente e ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco apresentaram taxas de remoção superiores a 93%.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBORNOZ, L. L.; BERNARDES, A. M.; TESSARO, I. C.; CENTURIÃO, T. C. MENDES, C. A. B. Monitoramento, caracterização e avaliação da eficiência de remoção de poluentes em uma estação compacta de tratamento de efluentes. **10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**: Porto Alegre, 16 p., 2016.

ALVARINO, T.; SUAREZ, S.; GARRIDO, M.; LEMA, J. M.; OMIL, F. A UASB reactor coupled to a hybrid aerobic MBR as innovative plant configuration to enhance the removal of organic micropollutants. **Chemosphere**, v. 144, p. 452-458, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION/AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th, Washington DC, USA, 2005.

BALAKRISHNAN, B.; HENARE, K.; THORSTENSEN, EB.; PONNAMPALAM, A.P.; MITCHELL, M.D. Transfer of bisphenol A across the human placenta. **Am J Obstet Gynecol.**, v.202, n.393, p.391–397, 2010.

BEHERA, S. K. et al. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of The Total Environment**, v. 49, n. 20, p. 4351-4360, 2011.

BERTOLINO, S. M.; CARVALHO, C. F. AQUINO, S. F. Caracterização e biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia dos esgotos produzidos em campus universitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 271-277, 2008.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v.30, n.3, p.651-666, 2007.

BITTENCOURT, S. et al. Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.21, n.1, p.43-53, 2016.

CALAFAT A. M., KUKLENYIK Z., REIDY J. A., CAUDILL S. P., EKONG J., NEEDHAM L.L. Urinary concentrations of bisphenol A and 4-nonylphenol in a human reference population. **Environ Health Perspect**, v.113, n.4, p.391-395, 2005.

CARDOSO, F. D. et al. Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Avaliação da Eficiência de Remoção de Estrogênios. **Revistas AIDIS**, v. 9, n. 2, p. 183–199, 2016.

DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J.-P.; GIUDICE, L. C.; HAUSER, R.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLER, T. R.; GORE, A. C. Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. **Endocrine Reviews**, v. 30, n. 4, p. 293–342, 2009.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A-E.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2017.

EJHED, H.; FANG, J.; HANSEN, K.; GRAAE, L.; RAHMBERG, M.; DORGELOH, E.; OLAZA, G. The effect of hydraulic retention time in onsite wastewater treatment and removal of pharmaceuticals, hormones and phenolic utility substances. **Science of the Total Environment**, n. 618, p. 250-261, 2018.

FIALHO, D. E. S. Emprego de tratamentos terciários para desinfecção de efluente sanitário: inativação de coliformes por UV e cloração e verificação de formação de trihalometanos. **UFLA**, 2019.

FONSECA, C. S.; BASTOS, R. G.; GOMES, M. P. M.; PULSCHEN, A. A. Eficiência de estação de tratamento de esgoto doméstico visando reuso agrícola. **Ambiente & Água**, v. 10, n. 3, p. 587-597, 2015.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M. V. D.; ZEE, S. E. A. T. M. V.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57-651, 2015.

GUNNARSSON, L. et al. Comparison of six different sewage treatment processes - Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. **Science of The Total Environment**, v.407, n.19, p. 5235-5242, 2009.

IDE, A. H.; CARDOSO, F. D.; SANTOS, M. M.; KRAMER, R. D.; AZEVEDO, J. C.; MIZUKAWA, A. Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. **RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.18, n.2, p.201-211, 2013.

KOMESLI O, T. et al. Occurrence, fate and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in Turkish wastewater treatment plants. **Chemical Engineering Journal**, v.277, p.202-208, 2015.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.32, n.1, p.188-197, 2009.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008. **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**. Diário Executivo, Belo Horizonte, 2008.

PEREIRA, R. O, ALDA, M., L., DANIEL, L. A., BARCELÓ, D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. **Chemosphere**, v. 82, n. 6, p. 789–99, fev. 2011.

QUEIROZ, F. B. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas**. 2011. Dissertação – Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais.

QUEIROZ, F. B.; BRANDT, E. M. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; AFONSO, R. J. C. F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. **Water Science & Technology**, v. 66, n. 12, p. 2562-2569, 2012.

SANSON, A. L. **Estudo da Extração e Desenvolvimento de Metodologia para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Orgânicos em Água Superficial por GC-MS e Métodos Quimiométricos**. 2012. Dissertação. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais.

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

SINGH, S., LI, S. S-L. Epigenetic Effects of Environmental Chemicals Bisphenol A and Phthalates. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 8, p. 10143-10153, 2012.

SOUZA, B. P.; LIMA, D. R. S. AQUINO, S. F.; QUARESMA, A. V.; BAÊTA, B. E. L.; LIBÂNIO, M. Oxidação de fármacos por cloro e formação de subprodutos em amostras aquosas em escala de bancada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 23, n.2, p. 207-216, 2018.

UFLA. **Cronograma Acadêmico**: Graduação Presencial Universidade Federal de Lavras. Universidade Federal de Lavras, 2018.

UFLA. **Plano de desenvolvimento institucional pdi 2016-2020**. Ministério Da Educação: Universidade Federal de Lavras, p. 283, 2016.

WISE, A.; O'BRIEN, K.; WOODRUFF, T. Are Oral Contraceptives a Significant Contributor to the Estrogenicity of Drinking Water? **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 51–60, 2011.

YE, L.; GUO, J.; GE, R-S. Chapter Thirteen – Environmental Pollutants and Hydroxysteroid Dehydrogenases. **Vitamins & Hormones**, v. 94, p. 349-390, 2014.

YOON, Y.; RYU, J.; OH, J.; CHOI, B.-G.; SNYDER, S. A. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). **The Science of the total Environment**, v. 408, n. 3, p. 636-43, 2010.

EMPREGO DE TRATAMENTOS TERCIÁRIOS PARA DESINFECÇÃO DE EFLUENTE SANITÁRIO: INATIVAÇÃO DE COLIFORMES POR UV E CLORAÇÃO E VERIFICAÇÃO DE FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS.

Débora Ester Santos Fialho

RESUMO

A cloração de águas é um processo de desinfecção que visa aumentar a segurança sanitária da água deixando-a livre de patógenos. Entretanto, em contato com substâncias húmicas e fúlvicas presentes na matéria orgânica dissolvida, o cloro pode reagir, levando à formação subprodutos da cloração que são potencialmente carcinogênicos. A radiação UV é uma alternativa ao uso de cloro que não produz subprodutos tóxicos à saúde, entretanto sua eficiência é dependente de variáveis como concentração de sólidos e turbidez, além do tempo de exposição do efluente à radiação. O presente trabalho utilizou o afluente e o efluente de uma estação de tratamento de efluentes e avaliou a inativação de coliformes totais e termotolerantes em 5 tempos de contato com a radiação UV (10, 20, 30, 40 e 50 segundos), testou 3 doses de cloro (10,83; 3,66 e 7,11 mg L⁻¹) a fim de conseguir a melhor concentração para um residual mínimo de 0,5 mg L⁻¹ e avaliou a formação do trihalometano clorofórmio em diferentes concentrações de matéria orgânica (DQO variando entre 50,3 a 310,9 mg L⁻¹) e tempos de contato (de 30 minutos a 24 horas) considerando também a inativação de coliformes. A maior inativação de Coliformes totais por UV ocorreu em 40 segundos de exposição. Não foi observada formação de trihalometano em nenhuma das condições de cloração avaliadas. Notou-se que as consideráveis concentrações de nitrogênio amoniacal das amostras avaliadas e a complexidade da matriz do efluente podem estar relacionadas com as prováveis causas da não formação de trihalometano nas condições avaliadas.

Palavra-chave: Trihalometano, triclorometano, clorofórmio, inativação de coliformes.

1 INTRODUÇÃO

A cloração é um processo de desinfecção amplamente conhecido e utilizado no Brasil para tratamento de águas. Os motivos são a ampla atividade antimicrobiana, ação bactericida rápida, facilidade de uso, solubilidade em água, estabilidade relativa, nenhuma toxicidade relativa em baixas concentrações de uso, nenhum resíduo tóxico, capacidade de formar residual, sem coloração e baixo custo (RUTALLA e WEBER, 1997).

Assim, cloração, seja por meio de hipoclorito de sódio ou de cálcio, torna a água mais segura e livre de patógenos já que inativa microrganismos como vírus e bactérias impedindo a disseminação de diversas doenças de veiculação hídrica.

O aumento do consumo de água e a crescente demanda por este recurso têm levado ao desenvolvimento de alternativas que disponibilizem água de qualidade para suprir estas necessidades. O reúso de água é uma das alternativas que tem chamado à atenção neste sentido, pois disponibiliza água principalmente para usos menos nobres aumentando assim a disponibilidade das águas de melhor qualidade para as finalidades mais exigentes.

Neste contexto, para garantir a inativação de microrganismos, ampliando as possibilidades de uso da água servida, a cloração com hipoclorito tem se mostrado uma alternativa economicamente viável e eficiente.

Apesar dos benefícios, o uso de hipoclorito de sódio ou de cálcio como desinfetante traz alguns inconvenientes. Se combinado com compostos halogênicos, constituintes dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes na matéria orgânica dissolvida no efluente, pode levar a formação de subprodutos da cloração. Ao contrário da desinfecção com cloro, a utilização de radiação UV não apresenta formação de subprodutos tóxicos.

A eficiência da desinfecção UV, por sua vez, é afetada por matéria sólida suspensa e pela formação de incrustação orgânica nas lâmpadas. Além disso, variáveis como turbidez e tempo de contato com a radiação devem ser observadas (NADDEU et al., 2009).

A exposição à radiação UV resulta em danos a nível genético nos microrganismos. Apesar disso, nota-se que muitos microrganismos têm a capacidade de reparar estes danos induzidos por UV sendo denominado como reativação. Quando as lesões induzidas por UV no DNA podem ser reparadas pela utilização da energia da luz ultravioleta, ocorre o fenômeno da fotorreativação (GUO et al., 2009). A fotorreativação é um inconveniente do uso de desinfecção por UV. Por outro lado, o uso de cloro pode levar a formação de subprodutos da cloração que são tóxicos para a saúde. Dentre estes subprodutos, encontram-se os trihalometanos (THM) (BRASIL, 2007; HUA e YEATS, 2009).

Os THM são compostos derivados do metano associado com os halogênios bromo, iodo e cloro, de forma independente ou associados, cuja fórmula geral é CHX_3 . A reação de formação dos THM ocorre por meio da substituição dos hidrogênios do metano por um, dois ou pela combinação dos três halogênios supracitados formando triclorometanos ou clorofórmio ($CHCl_3$), triiodometano (CHI_3), tribromometano ($CHBr_3$) ou ainda a combinação de dois ou três halogênios formando o bromodiodometano ($CHBrCl_2$), dibromoclorometano ($CHBr_2Cl$), dicloroiodometano ($CHCl_2I$), clorodiiodometano ($CHClI_2$), dibromoiodometano ($CHBr_2I$), bromodiiodometano ($CHBrI_2$) bromocloroiodometano ($CHClBrI$) (TOMINAGA e MIDIO, 1999; SILVA; MELO, 2015).

Há algumas variáveis extremamente importantes que definem a formação de THM, tais como pH, concentração de cloro, temperatura, tempo de contato e a presença de outras substâncias oxidantes que podem competir com o cloro ou funcionarem como dechlorantes (SUN et al., 2009).

A adição de cloro em águas que contenham nitrogênio amoniacal pode também produzir uma série de reações, que dependerão da relação entre o cloro dosado e o nitrogênio amoniacal presente, do pH, da temperatura e do tempo de reação (NETO, 1977). Nesses casos, são formados compostos clorados ativos, denominados cloraminas. O cloro sob a forma de ácido hipocloroso combina-se com a amônia presente na água, formando monocloramina (NH_2Cl), dicloramina ($NHCl_2$) e tricloramina ou tricloreto de nitrogênio (NCl_3). Sob a forma de cloraminas, o cloro é denominado cloro residual combinado (MEYER, 1994). As reações entre a matéria orgânica e as cloraminas são mais lentas que com o cloro livre, retardando a formação de THM.

Os THM são potencialmente carcinogênicos e por esta razão, diversos órgãos pelo mundo limitam as quantidades desses compostos em água potável. A Organização Mundial da Saúde recomenda que não se ultrapasse o limite de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de THMs presentes em água potável. Órgãos internacionais, como a USEPA são ainda mais restritivos e recomendam concentrações ainda menores ($0,08 \text{ mg L}^{-1}$). No Brasil, não há legislação específica para padrão de qualidade da água de reúso, entretanto, em Minas Gerais, a Deliberação Normativa COPAM/CERH nº 01/2008 apresenta, dentre outros, os padrões de lançamento de efluentes e permite que o lançamento de clorofórmio ocorra na proporção de 1 mg L^{-1} (MINAS GERAIS, 2008).

O THM mais facilmente detectável é o clorofórmio (MEYER, 1994), além de ser o THM mais encontrado em pesquisas que avaliam a formação de subprodutos da cloração (SILVA; MELO, 2015; BOŻYM; BAZAN; WZOREK, 2018). Na década de 90 o

triclorometano foi à substância mais estudada dos THM mostrando ser carcinogênico em estudos realizados com ratos, estudos revelam que existe uma considerável suspeita de que essa substância também possa causar câncer nos seres humanos (SILVA; MELO 2015).

Por ser altamente volátil e lipossolúvel, as formas de exposição ao clorofórmio podem ser das mais diversas, desde que haja algum contato com a água que o contenha, sua contaminação pode ser por meio de inalação, pela pele ou por ingestão (VALCKE; KRISHNAN, 2011).

Após ser absorvido, o clorofórmio acumula-se em tecidos com maior teor de gordura podendo também atravessar a barreira placentária e ser absorvido pelo feto ou passar para a criança por meio do leite materno (TOMINAGA e MIDIO, 1999).

Assim, este trabalho avaliou a inativação de coliformes totais e termotolerantes em cinco tempos de contato com a radiação UV (10, 20, 30, 40 e 50 segundos) por meio de um reator UV construído em escala de bancada, e, além disso, testou-se também 3 doses de cloro (10,83; 3,66 e 7,11 mg L⁻¹) no efluente tratado pela Estação de Tratamento de Efluentes da Universidade Federal de Lavras (ETE/UFLA) a fim de conseguir a melhor dose para um residual mínimo de 0,5 mg L⁻¹. Também foram avaliados os efeitos da cloração em diferentes valores de DQO e em tempos de contato diferentes (de 30 minutos às 24h) considerando a inativação de coliformes em cada situação. As amostras cloradas foram também submetidas a análises de detecção de clorofórmio por Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em três etapas, utilizando amostras de esgoto sanitário após o tratamento preliminar (gradeamento) e efluente após o tratamento biológico por reatores UASB seguidos de Filtro Biológico Aerado Submerso (FBAS) da Estação de Tratamento de Esgoto da Universidade Federal de Lavras MG (ETE/UFLA).

Na primeira etapa foram realizados testes de desinfecção por UV, na segunda, ensaios de cloração na ETE/UFLA e a terceira etapa avaliou a formação de THMs por meio de ensaios de cloração realizados em laboratório.

Na segunda e terceira etapas, as amostras cloradas foram submetidas à análise de cloro residual pelo método DPD Colorimétrico (APHA, 2005). Uma porção foi acondicionada em frascos com cloreto de amônio (decolorante) mais mistura tampão fosfato sendo refrigerada até o momento da extração.

Para análise de THMs foi realizada a extração líquido-líquido utilizando o solvente orgânico Methyl-t-butyl ether (MTBE) seguida de análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (GC-MS) segundo metodologia EPA 551.1 (USEPA, 1995) no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da UFLA (LGRQ). Para as análises cromatográficas, utilizou-se equipamento de cromatografia gasosa Agilent 7890A, acoplado a um analisador de massas do tipo quadrupolo Agilent 5975C. A coluna utilizada foi a Agilent HP-5MS e o volume de injeção de amostra foi de 1 µL. As configurações do equipamento utilizadas foram as seguintes: Temperatura do injetor a 210°C, razão de split: 4:1, com hélio como gás de arraste, vazão de hélio na coluna de 1,2 mL min⁻¹ (fluxo constante), temperatura do forno de 35°C por 4 min, rampa de 35 até 115°C a uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ mantendo 115°C durante 1 min, rampa de 115 até 245°C a uma taxa de aquecimento de 40°C min⁻¹ mantendo 245°C durante 3 min. O tempo total de cada análise foi de 15 minutos e 15 segundos. A temperatura do capilar de transferência foi de 280°C, temperatura da fonte de ionização de 230°C e temperatura do quadrupolo de 150°C. Utilizou-se modo de aquisição Scan (varredura de massa/carga de 35 até 550). O corte de solvente foi em 2 minutos. O tipo de injeção do equipamento é automático e a voltagem de ionização foi de 70 eV.

Nestas etapas, as amostras foram coletadas em garrafas de vidro âmbar de 5 litros. Todas as soluções de cloração foram preparadas a partir de Hipoclorito de Cálcio 65%.

As análises de pH, temperatura, turbidez, coliformes (totais e termotolerantes), DQO, Nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e Nitrogênio amoniacal (NAm) foram realizadas conforme metodologia Standard Methods (APHA, 2005) para fins de caracterização do efluente.

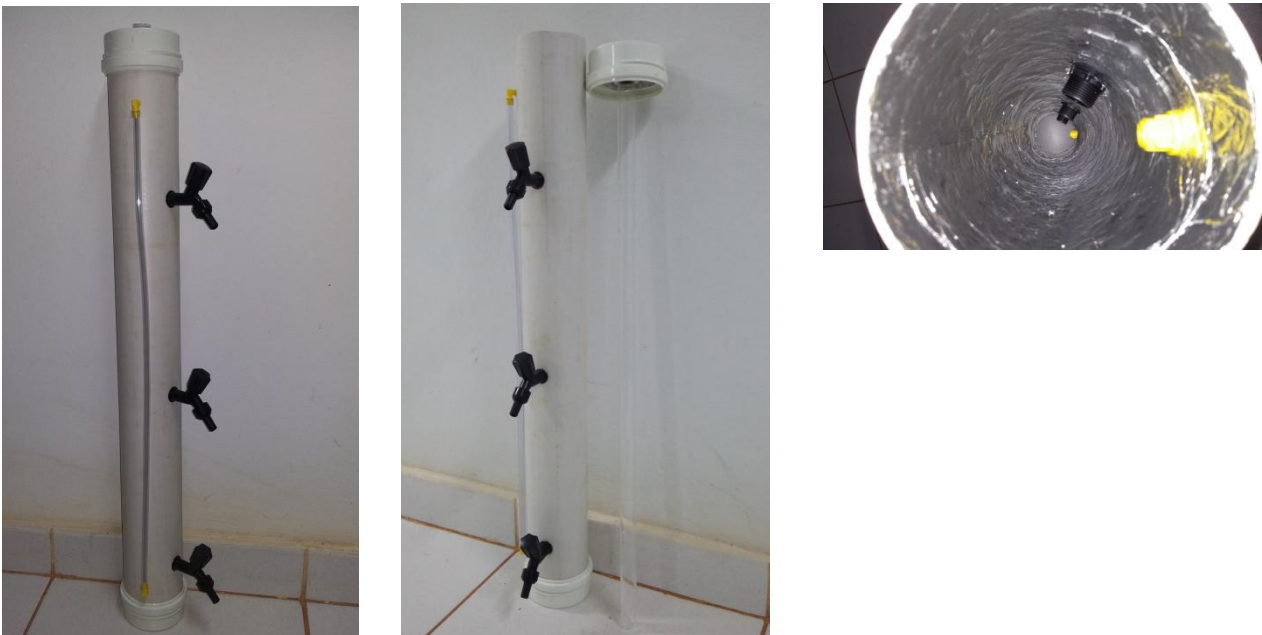
1º Etapa - Testes de desinfecção UV em escala de bancada

Pelo fato do sistema UV da ETE/UFLA não estar funcionando no período avaliado, os ensaios de desinfecção por UV foram realizados em um reator de desinfecção ultravioleta construído com cano de PVC em escala de bancada, nas dimensões de 100 x 10 cm (altura e diâmetros) e capacidade máxima de 7,8 L. O reator foi revestido internamente com papel alumínio para simular as condições de reflexão presentes no reator da estação que é de aço inox e em sua lateral externa foi instalada uma mangueira de nível transparente que permitisse conhecer o volume de efluente adicionado ao reator. Uma lâmpada da marca PHILIPS TUV36T5 HO 4P SE 75 W, idêntica às do reator ETE/UFLA, foi acoplada à tampa do reator de bancada, no interior de um tubo de quartzo que foi submerso ao efluente amostrado. Os ensaios foram realizados com o reator na posição vertical em virtude da necessidade da troca

constante do efluente, que foi testado em regime de batelada e pela dificuldade em se encontrar uma forma de vedação na horizontal que não molhasse a extremidade da lâmpada onde se encontram os plugs elétricos. Apesar disso, uma vez que a lâmpada utilizada foi do mesmo comprimento da lâmina d'água inserida no reator, a radiação emitida pela lâmpada atingiu todo o efluente amostrado. Foram testados os tempos de exposição à radiação de 10, 20, 30, 40 e 50 segundos. As amostras foram coletadas na torneira do meio do reator em busca de uma amostra que recebesse maior uniformidade de radiação.

Para avaliação, encheu-se o reator UV com o efluente do FBAS até uma altura de 80 cm, e as amostras foram coletadas após o tempo de exposição de 10, 20, 30, 40 e 50 segundos. Esses tempos de exposição foram estabelecidos após testes iniciais que mostraram valores pouco representativos na redução do NMP de Coliformes totais após 10 segundos de exposição. As amostras obtidas após os ensaios de desinfecção foram coletadas e armazenadas em frascos esterilizados de 50 mL e encaminhadas ao Laboratório de Microbiologia do Núcleo de Engenharia Ambiental da UFLA (LMB) para inoculação imediata nos meios de cultura. Foram realizadas 4 amostragens para os ensaios de desinfecção por UV com análises de Coliformes totais e Termotolerantes pelo método de fermentação por tubos múltiplos (NMP) (APHA, 2005).

Figura 1 – Reator UV de bancada.



Fonte: Do autor (2018)

2º Etapa - Testes de cloração *in situ*

Para os testes de cloração, utilizou-se o próprio clorador da ETE/UFLA, não sendo necessário construir um sistema de bancada. Foram realizados três testes de cloração do efluente proveniente do FBAS, por meio do sistema de cloração da ETE/UFLA que é composto por bomba dosadora eletromagnética digital da marca Digital Tekna TPG 600 e tanque de contato com tempo de detenção hidráulica (TDH) de projeto de 30 minutos. Para cada teste, foi utilizada uma condição de cloração buscando um residual mínimo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ no efluente tratado conforme recomendações da NBR 12209/11 (ABNT, 2011).

O efluente tratado foi clorado nas seguintes concentrações: 10,83, 3,66 e 7,11 mg L^{-1} . Estas variações nas concentrações de cloro no efluente ocorreram em função da variação na vazão de efluente que chegava na ETE/UFLA. A bomba dosadora de cloro permaneceu ajustada na mesma vazão durante todos os ensaios de cloração, entretanto, a vazão de saída do cloro pela mangueira da bomba dosadora foi aferida por meio de cronômetro e proveta e variou de forma que a vazão de cloro em cada teste de cloração foi de 15,2; 10,8 e 11,5 L h^{-1} respectivamente. Para determinação da concentração de cloro no efluente tratado em cada teste, utilizou-se a média da vazão diária efluente da estação no dia do ensaio de cloração, a concentração de cloro da solução e a vazão da bomba dosadora de cloro (TABELA 1).

Todas as soluções estoque de cloração foram preparadas a base de hipoclorito de cálcio 65%. A primeira solução estoque foi preparada com 4 kg de hipoclorito de cálcio 65% em um tanque de solução com 500 L de água resultando em uma solução de cloro na concentração de $5,2 \text{ g L}^{-1}$. A segunda e terceira soluções foram preparadas nas mesmas condições, porém utilizando-se 2 kg de hipoclorito de cálcio que resultou em uma solução de cloro na concentração de $2,6 \text{ g L}^{-1}$. Para o preparo da primeira solução de cloro, observou-se que a solução apresentou-se muito saturada, podendo provocar entupimento na tubulação de dosagem de cloro, portanto, para as demais, decidiu-se reduzir a quantidade de cloro utilizada para o preparo da solução.

Para o primeiro e segundo testes de cloração na ETE/UFLA, o tempo de contato avaliado para formação de THM foi de 30 minutos.

No terceiro teste de cloração, repetiu-se o procedimento de cloração com as mesmas condições utilizadas no segundo teste, a fim de avaliar os efeitos do tempo de contato mais longo na formação de THM. Para tal, uma amostra de efluente clorado a $7,11 \text{ mg L}^{-1}$ foi levada ao Laboratório de Águas Residuárias do Núcleo de Engenharia Ambiental da UFLA (LAR) e dividida em 6 porções de 200 mL que foram acondicionadas em frasco de winkler,

tampadas com rolha de vidro e mantidas no escuro por 1, 5, 9, 13, 17 e 21 horas respectivamente a 20 ± 1 °C. Estas condições foram estabelecidas com a finalidade de garantir a ação ótima do cloro e padronizar a temperatura, já que a exposição à luz favorece o decaimento do cloro (USEPA, 1999).

Tabela 1 - Condições utilizadas em cada um dos três testes de cloração realizados na ETE/UFLA.

Teste de cloração	Vazão média do efluente ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	Bomba dosadora de cloro (L h^{-1})	Concentração de cloro da solução estoque (g L^{-1})	Concentração de cloro no efluente tratado (mg L^{-1})
1	7,3	15,2	5,2	10,83
2	7,2	10,8	2,6	3,66
3	4,2	11,52	2,6	7,11

3º Etapa – Testes de cloração em laboratório

Três ensaios de cloração foram realizados no LAR a fim de avaliar a formação de THMs variando a concentração de matéria orgânica e empregando os tempos de contato de 6 e 24 horas.

Para o primeiro ensaio, utilizou-se uma amostra de esgoto bruto após tratamento preliminar na ETE/UFLA. Para esta amostra foi realizado teste de demanda de cloro segundo a metodologia de Determinação da Demanda de Cloro (MACEDO, 2003) com a finalidade de conhecer a concentração de cloro no efluente bruto cujo residual obtido fosse o mais próximo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e avaliar os efeitos do aumento de matéria orgânica na formação dos THMs. O teste de demanda de cloro mostrou que, a amostra de esgoto bruto clorada a uma concentração de $5,2 \text{ mg L}^{-1}$ resultava em cloro residual total bem próximo a $0,5 \text{ mg}$ após 30 minutos de tempo de contato, sendo esta eleita a concentração para o teste de THM. Em frascos Winkler, a amostra foi então diluída a 75, 50 e 25% a fim de variar a carga orgânica testada e cloradas a uma concentração de $5,2 \text{ mg L}^{-1}$. Os frascos foram tampados com rolha de vidro e mantidos no escuro por 4 horas a 20 ± 1 °C em uma incubadora.

Para o segundo ensaio, aumentou-se a concentração de cloro no efluente avaliado baseando-se em estudos apresentados por Pianowski e Janissek (2003) que detectaram clorofórmio em efluente semelhante ao proveniente da ETE/UFLA. Sendo assim, as amostras do efluente tratado foram cloradas a uma concentração de $7,8 \text{ mg L}^{-1}$ para avaliar o efeito do

aumento da dose de cloro na formação de THM. As amostras foram separadas em duas porções, sendo a primeira mantida por 6 h e a segunda por 24h a 20 ± 1 °C.

No terceiro ensaio, repetiram-se as mesmas condições do segundo ensaio a fim de confirmar os resultados obtidos. Apenas o tempo de contato de 24h foi avaliado neste ensaio.

Após o período de tempo de contato com o cloro, todas as amostras foram transferidas para os frascos com mistura tampão e decolorante para posterior análise de THMs (USEPA, 1995).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Testes de desinfecção UV

A densidade média de Coliformes totais (CT) e termotolerantes (CTerm.) no afluente da estação foi de 9×10^6 e $1,14 \times 10^6$ NMP 100 mL⁻¹, respectivamente. Após passar pelos tratamentos biológicos, observou-se uma eficiência de redução de 92 e 98%, respectivamente. Apesar disso, o número de bactérias restantes permaneceu elevado com valores de $6,5 \times 10^5$ NMP 100 mL⁻¹ para CT e $3,1 \times 10^4$ NMP 100 mL⁻¹ para CTerm.

Os resultados da remoção de coliformes totais e termotolerantes por meio dos ensaios UV encontram-se na Tabela 2:

Tabela 2 – Turbidez da amostra sem a exposição (antes da UV) e valores de NMP (média geométrica) por mL de bactérias em cada tempo de exposição à radiação UV.

Grupo de bactérias	Turbidez (UNT)	Tempo de exposição à radiação UV (segundos)					
		0	10	20	30	40	50
CT ⁽⁴⁾	$5,34 \pm 1,42$ ^{*b}	$6,5 \times 10^5$	$4,1 \times 10^5$	$2,8 \times 10^4$	$7,6 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	$5,9 \times 10^4$
CTerm. ⁽⁴⁾		$3,1 \times 10^4$	$2,6 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$	$8,5 \times 10^2$	1×10^3	$2,0 \times 10^3$

⁽⁴⁾Total de amostras utilizadas para cálculo da média.

^{*b} Média e desvio padrão.

A eficiência de redução de CT variou de 38 a 98% e para CTerm. de 87 a 96% em relação ao tempo 0 de exposição. Para remoção de coliformes termotolerantes, 30 e 40 segundos apresentaram resultados semelhantes de remoção com 96 e 95%, respectivamente, entretanto, para inativação de Coliformes totais, a eficiência de 40 segundos foi superior à de 30 segundos sendo 98 e 88% de remoção, respectivamente.

Observa-se uma reativação de bactérias no tempo de 50 segundos com o aumento de 7% para coliformes totais e 5% de Coliformes termotolerantes em relação ao removido em 40 segundos.

Vale ressaltar a importância do teor de sólidos suspensos totais na água a ser tratada por radiação UV. As partículas podem difundir a luz e reduzir a transmitância UV da água, ou seja, elas protegem as bactérias da radiação UV impedindo sua inativação. A concentração típica de sólidos suspensos em esgotos domésticos comumente encontra-se na faixa de 120 a 360 mg L⁻¹, mas o ideal é que seja menor que 30 mg L⁻¹ (JORDÃO; PESSOA, 2014). Estudos anteriores mostram valores médios de sólidos suspensos encontrados no afluente e efluente da estação ETE/UFLA de 126,742 mg L⁻¹ e 19,73 mg L⁻¹ respectivamente (FIALHO, 2019), evidenciando um afluente com baixa concentração de sólidos suspensos e boa eficiência de remoção após os tratamentos. Além disso, a NBR 12209/2011 recomenda a utilização de desinfecção UV em efluentes de esgoto tratado com concentração de sólidos suspensos totais inferior a 40 mg L⁻¹ (ABNT, 2011).

Em relação à turbidez, a literatura aponta que valores de turbidez até 5 UNT não diminuam a eficiência da inativação de patógenos por radiação UV (OLIVER; COSGROVE, 1975). Os valores médios encontrados no efluente da ETE/UFLA encontravam-se ligeiramente superiores a 5 UNT podendo ser um dos fatores que interferiram na eficiência do sistema em estudo. Vale ressaltar que o filtro de areia da ETE/UFLA encontra-se apenas com seis meses, e que com a adequação dos filtros com os materiais filtrantes, haja uma melhora na remoção de sólidos e consequente aumento da qualidade do efluente gerado, influenciando na remoção de bactérias pelo sistema UV da estação. Além disso, a NBR 13969/97 (ABNT, 1997) menciona que filtros de areia geralmente removem de 99% ou mais de coliformes de efluente tratados biologicamente. Tonetti et al. (2005) avaliou a remoção de Coliformes totais por filtros com diversos comprimentos de leito de areia no tratamento de efluentes e observou uma redução de $9,6 \times 10^4$ NMP100 mL⁻¹ para 5,4 NMP100 mL⁻¹ na aplicação de 20 L (m²)⁻¹ no filtro com 1 m de areia.

3.2 Testes de cloração *in situ*

As características das amostras obtidas antes e após a cloração no primeiro e segundo testes de cloração realizados na ETE/UFLA estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados do primeiro teste realizado em efluente clorado a uma concentração de 10,83 mg L⁻¹ e do segundo teste com efluente contendo 3,66 mg L⁻¹ de Cl₂.

Variáveis analisadas	1º Teste (10,83 mg L ⁻¹)		2º Teste (3,66 mg L ⁻¹)	
	Antes	Após	Antes	Após
pH	4,6	5,7	6,7	7,0
Temperatura	23,4	23,2	20,10	20,30
Turbidez (UNT)	1,95	2,41	4,19	7,6
DQO (mg L ⁻¹)	29,09	8,73	54,19	38,71
NTK (mg L ⁻¹)	21,8	18,6	39,66	31,57
Nam. (mg L ⁻¹)	15,31	13,7	33,99	29,14
Cloro residual total	-	0,8	-	0,59
Clorofórmio	-	n.d	-	n.d
¹ Coliformes totais	4,9x10 ⁴	0	4,9x10 ⁵	0

¹Para esta variável foi feita média geométrica
n.d = Não detectado pelo método utilizado

Após a cloração das amostras foi possível notar a redução dos valores de NTK, Nam e de DQO no 1º e 2º teste de cloração. A maior redução de DQO no primeiro teste, provavelmente se deve a maior concentração de cloro dosada no efluente tratado. Ambas as doses de cloro utilizadas (10,83 mg L⁻¹ e 3,66 mg L⁻¹) se mostraram eficientes na inativação de 100% dos Coliformes Totais.

Os testes mostraram que concentração de cloro de 3,66 mg L⁻¹ é suficiente para formação de cloro residual mínima de 0,5 mg L⁻¹ após 30 minutos de tempo de contato. Esta condição foi obtida por meio de uma solução de cloro preparada a uma concentração de 2,6 g L⁻¹ e bomba dosadora de cloro ajustada para clorar o efluente a uma vazão de 10,8 L h⁻¹ em um dia com vazão média efluente na ETE de 7,2 m³ h⁻¹.

A bomba dosadora não sofreu ajuste algum entre os testes de dosagem, entretanto, notou-se uma variação na vazão de aplicação da solução de cloro no efluente tratado. O motivo desta variação é a provável perda ou ganho de carga hidráulica em função do

posicionamento e da pulsação da mangueira da bomba dosadora que oscila a cada pulso da bomba.

A amostra clorada no 3º ensaio de cloração na ETE/UFLA apresentava as seguintes características: pH 7,11; temperatura 21,9°C; turbidez 9,9 UNT; NTK 82,57 mg L⁻¹; e Nam 75,28 mg L⁻¹. As variações de cloro residual obtidas após cada tempo de contato bem como o decaimento da DQO encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados do terceiro ensaio de cloração na ETE/UFLA: Variações de cloro residual e DQO em função do tempo de contato em amostra clorada a uma concentração de 7,11 mg L⁻¹.

Tempo de contato com Cl ₂ (horas)	DQO (mg L ⁻¹)	Cloro residual (mg L ⁻¹)	THM
1	78	2,09	n.d
5	69	1,60	n.d
9	66	1,29	n.d
13	55	1,04	n.d
17	50	0,68	n.d
21	48	0,37	n.d

Por meio da regressão linear realizada com os resultados do 3º ensaio foram obtidas as seguintes equações quanto a DQO e o Cloro residual total, apresentadas na figura 2.

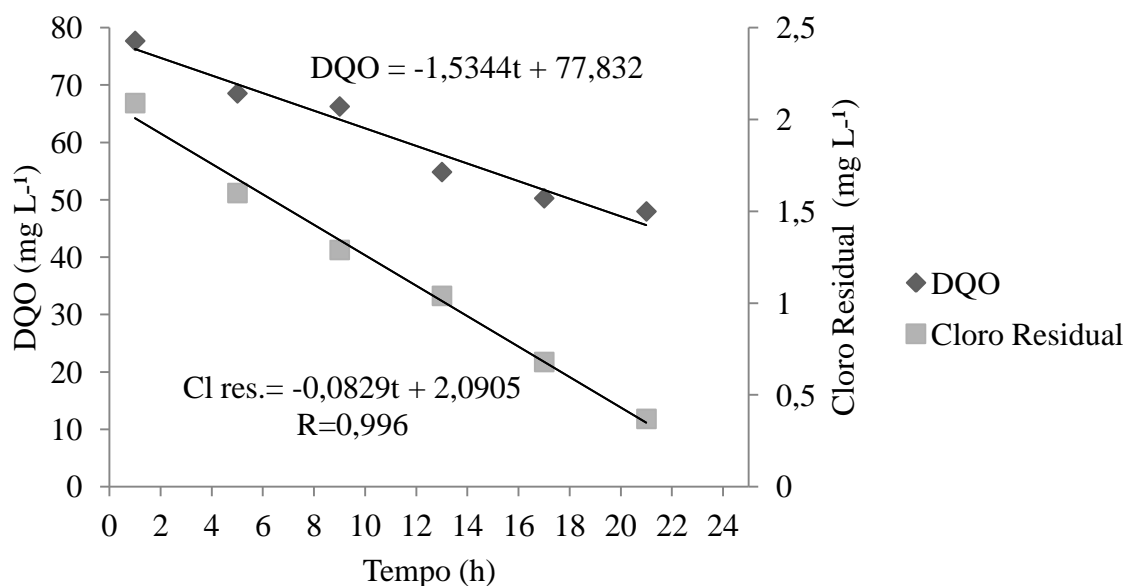
$$DQO = -1,5344t + 77,832$$

$$\text{Cloro residual total} = -0,0829t + 2,0905$$

Onde t = Tempo de contato com Cl₂ (horas)

A análise estatística de regressão apresentou valores superiores a de 0,99 para coeficiente de correlação de Pearson e R-Quadrado, mostrando que há boa correlação positiva entre DQO e o cloro residual em função do tempo e bom ajuste ao modelo estatístico.

Figura 2 – Valores de DQO e Cloro residual total em função do tempo de contato



Após 21 horas de tempo de contato, observou-se redução de 45% no valor de cloro residual. Apesar disso, a dose aplicada manteve um residual superior a 0,5 mg L⁻¹ até 17 horas de contato. Observou-se também um percentual de 38,2% na redução da DQO após 21 horas de contato.

Ao se comparar os três testes de cloração, observa-se grande variação no cloro residual total, que foi de 0,80, 0,59 e 2,09 no 1º, 2º e 3º testes respectivamente. A diferença ocorreu em virtude da variação da vazão diária de efluente tratado na estação e da carga orgânica do afluente no dia de cada teste.

Foi avaliada a formação de clorofórmio nas amostras dos três testes de cloração, inclusive a cada tempo de contato com o cloro e em nenhuma das amostras foi observada formação de THM.

3.3 Testes de cloração em laboratório

Os resultados obtidos no primeiro ensaio de cloração em laboratório do afluente da ETE/UFLA para avaliação da formação de THM em diferentes concentrações de DQO encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados do ensaio para avaliação da formação de THM em diferentes valores de DQO, com tempo de contato de 4 horas e concentração de cloro na amostra de 5,2 mg L⁻¹.

Variáveis analisadas (mg L ⁻¹)	Percentual de efluente na diluição do esgoto			
	100%	75%	50%	25%
Cloro residual	0,47	0,55	0,89	1,28
DQO	310,86	146,29	100,57	50,29
NTK	22,66	-	-	-
Nitrogênio amoniacal	16,99	12,14	7,28	2,42
THM	0	-	-	-

O cloro residual apresentou comportamento condizente com a diluição do efluente, sendo encontradas concentrações maiores onde o efluente estava mais diluído. Os valores de nitrogênio amoniacal encontrados nesta amostra foram menores que os apresentados no esgoto tratado utilizado no ensaio de cloração *in situ* (TABELA 3) evidenciando a grande variabilidade nas características do efluente da ETE/UFLA, entretanto, as amostras não foram coletadas no mesmo dia fato que impede a inferência de alguma relação com a amônia presente no efluente de entrada da ETE com o efluente tratado. Novamente não foi detectada a formação de THM nas condições avaliadas.

Tabela 6 - Resultados das análises realizadas após 24h de tempo de contato em amostras coletadas em dias diferentes e cloradas a uma concentração de 7,8 mg L⁻¹.

Variáveis analisadas (mg L ⁻¹)	Amostra 1		Amostra 2	
	Antes da	Após	Antes da	Após
pH	6,9	-	6,5	-
Temperatura	23	-	23	-
Turbidez (UNT)	8,29	-	5,5	-
DQO	52,57	45,71	32	24
NTK	38,85	33,99	29,95	20,37
Nitrogênio amoniacal	37,23	33,99	19,42	18,61
Cloro residual	-	1,7	-	2,44
Clorofórmio	-	n.d.	-	n.d.

Apesar das amostras terem sido cloradas com a mesma concentração de cloro e mesmo tempo de contato, foram observados valores diferentes de cloro residual. Nota-se que a amostra cujo cloro residual total foi menor apresentava maior valor de DQO e Nitrogênio. Novamente não foi detectado THM nas amostras avaliadas.

Medeiros e Daniel (2016) realizaram ensaios utilizando concentrações de 5, 10 e 15 mg Cl₂ L⁻¹ e tempos de contato de 1, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos para analisar a variação de cloro residual e indicação de cloração a breakpoint. Em situação média de DQO de 130 mg L⁻¹ e dose de 5 mg L⁻¹ de cloro, obteve-se um residual de 1,1 mg Cl₂ L⁻¹.

Kassouf et al. (2018) detectou a formação de clorofórmio em efluente tratado e com concentração de cloro residual total de 6 mg L⁻¹ a partir de 15 minutos de tempo de contato, entretanto o efluente analisado continha 0,13 mg L⁻¹ de Nitrogênio amoniacal.

Pianowski e Janissek (2003) avaliaram o efluente tratado e clorado de uma ETE em Curitiba com DQO de 138,5 mg L⁻¹ e 59,92 mg L⁻¹ de Nitrogênio amoniacal, clorado com doses de 4 e 8 mg L⁻¹ e detectaram a formação de clorofórmio após 30 minutos na concentração de 16,8 mg L⁻¹ (cloro residual total de 1,0 mg L⁻¹), e 48,8 mg L⁻¹ de clorofórmio (cloro residual total de 6,0 mg L⁻¹) respectivamente. Após 21h de tempo de contato e cloro adicionado nas concentrações de 6 e 10 mg L⁻¹, os valores encontrados de clorofórmio foram de 347,6 e 474,9 mg L⁻¹ com cloro residual total de 4 e 6 mg L⁻¹ respectivamente.

Sum et al. (2009) usou doses de cloro de 15 e 12 mg L⁻¹ e observou drástica redução na formação de THM com a adição de 5 mg L⁻¹ de amônia.

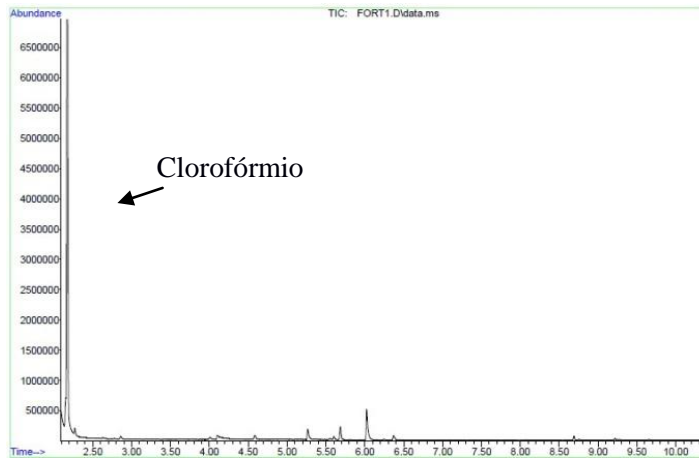
A maioria dos estudos encontrados na literatura avaliou a formação de THM com concentrações de cloro muito mais altas que as avaliadas neste estudo. Considerando que a intenção inicial da cloração é a inativação de patógenos, e as doses testadas foram eficientes no cumprimento deste requisito, é provável que as baixas concentrações de cloro utilizadas não foram suficientes para formar os THM em até 24h.

Para garantir a eficácia do método de extração e a capacidade de detecção do cromatógrafo sob as condições de ajuste citadas no item Material e Métodos, uma amostra de efluente clorado foi fortificada com 75µL de clorofórmio, conforme metodologia EPA 551.1 (USEPA, 1995).

A análise cromatográfica mostrou no tempo de retenção de 2,175 minutos, um sinal referente ao clorofórmio nesta amostra fortificada conforme observado na Figura 3.

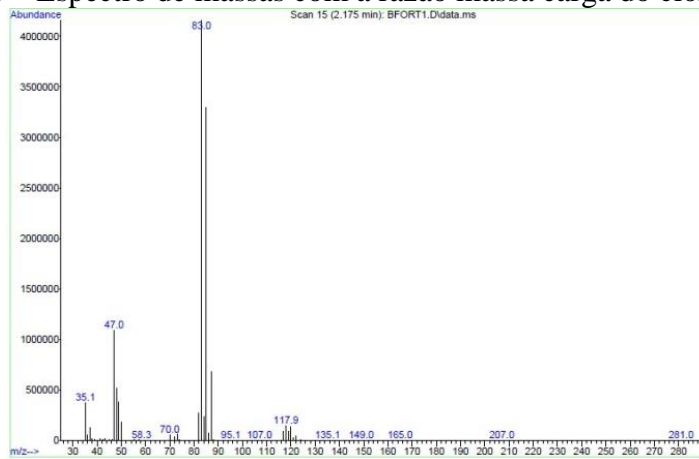
Em todas as amostras analisadas, o espectrograma de massas não apresentou um pico com a razão massa carga do clorofórmio (Figura 4) em nenhum tempo de retenção.

Figura 3 – Cromatograma da amostra fortificada contendo pico no tempo de retenção do clorofórmio.



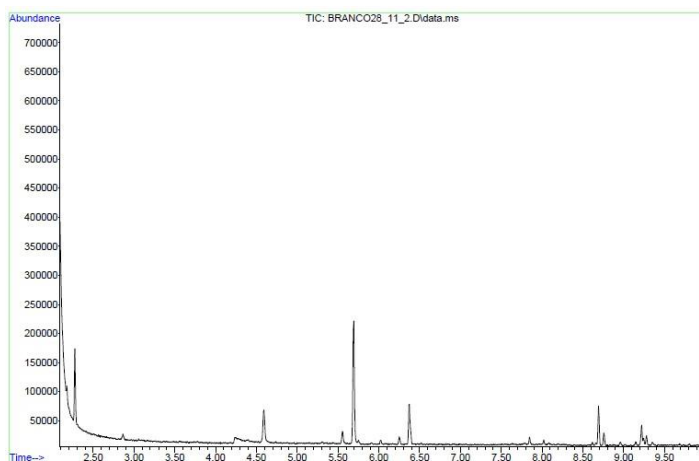
Fonte: Do autor (2018)

Figura 4 – Espectro de massas com a razão massa carga do clorofórmio.



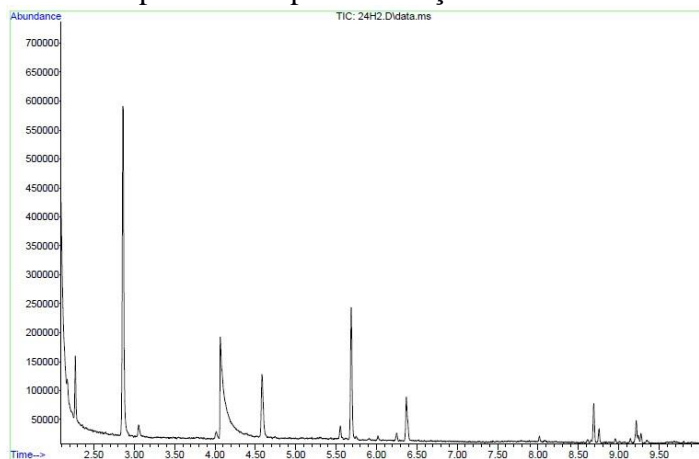
Fonte: Do autor (2018)

Figura 5 – Cromatograma do branco com a ausência de pico no tempo de retenção do clorofórmio.



Fonte: Do autor (2018)

Figura 6 – Cromatograma de uma das amostras após tempo de contato com o cloro de 24h com a ausência de pico no tempo de retenção do clorofórmio.



Fonte: Do autor (2018)

Os testes de cloração na ETE/UFLA mostram um efluente tratado com valores de DQO reduzidos indicando baixas concentrações de matéria orgânica. Apesar disso, os valores de nitrogênio amoniacal são considerados altos segundo Gonçalves e Souza (1997), principalmente no terceiro teste de cloração onde foram encontrados valores de Nam de 75,28 mg L⁻¹.

Para Von Sperling (1997) as causas de excesso de amônia no efluente de uma ETE podem estar associadas à inibição do crescimento das bactérias nitrificantes pela presença de substâncias tóxicas inibidoras. Considerando que a ETE em estudo recebe efluente proveniente de laboratórios, é possível que alguns resíduos químicos tóxicos às bactérias estejam presentes nesse efluente, interferindo no tratamento. Além disso, a adição de cloro em águas que contenham nitrogênio amoniacal poderá produzir uma série de reações, que dependerão da relação entre o cloro dosado e o nitrogênio amoniacal presente, do pH, da temperatura e do tempo de reação (Neto, 1977).

Meyer (1994) explica que “quando existem, na água, amônia e compostos amoniacais, com a adição de cloro são formados compostos clorados ativos, denominados cloraminas. O cloro sob a forma de ácido hipocloroso combina-se com a amônia presente na água, formando as cloraminas”. Sun et al. (2009) afirmam que a formação de espécies de THM podem inclusive ser suprimida com o aumento na concentração de amônia na cloração de efluentes tratados e o grau de supressão depende da relação Cl₂/N. Para que as cloraminas sejam formadas, o cloro é consumido pelo nitrogênio amoniacal até que não haja mais amônia disponível. Dessa forma, os valores encontrados de nitrogênio amoniacal após a cloração, provavelmente encontrava-se na forma de cloraminas, não levando a formação de THM, como constatado no presente trabalho.

De acordo com Hua e Yeats (2009), a formação de cloraminas ocorre predominantemente quando há menos de 5 mg de cloro por mg de nitrogênio. Em todas as situações testadas, esta condição foi atendida, fortalecendo a teoria da formação das cloraminas no efluente da ETE/UFLA assim o cloro presente provavelmente foi completamente consumido e o residual estava sob a forma de cloro residual combinado (cloramina), justificando assim a ausência na formação de triclorometano nos tempos avaliados.

Durante os eventos de cloração na ETE/UFLA, observou-se que o efluente é ligeiramente ácido (TABELA 2) sendo encontrado um valor de pH mais ácido no primeiro ensaio de cloração (pH 4,6). Segundo Neto (1977), em condições de pH 6,0, temperatura aproximada de 20 °C e na presença de amônia no efluente, forma-se predominantemente o HOCl e a forma conjugada de cloro será a dicloramina.

Dentre as cloraminas, apenas a monocloramina e a dicloramina possuem poder de desinfecção, mas ainda assim as dicloraminas têm maior efeito bactericida do que as monocloraminas (MEYER, 1994). Este fato explica a inativação de 100% dos coliformes totais após todos os eventos de cloração.

Além disso, a reatividade de cloro combinado é muito mais fraca e mais lenta que a do cloro livre precisando de mais tempo de reação com a matéria orgânica dissolvida para a formação de THMs (SUN et al., 2009).

Um método de cloração utilizado que possibilita reduzir a formação dos THMs é a amoniocloração, que corresponde à adição de amônia e do derivado clorado ao efluente, formando as cloraminas ou cloro residual combinado que levam a menor formação desses compostos (BRASIL, 2007). Por conter amônia, o efluente da ETE/UFLA reagiu como se a amoniocloração tivesse sido aplicada.

Diante do exposto, vale ressaltar que a UFLA possui um efluente sanitário diferenciado em relação aos efluentes domésticos comuns. Devido ao ambiente universitário e de pesquisa, ela possui dezenas de laboratórios, e ainda que haja um plano eficiente de coleta e tratamento de resíduos químicos de laboratório, não é possível garantir que nenhum resíduo tóxico chegue a ETE, fazendo com que a matriz do efluente seja ainda mais complexa.

Ressalta-se que a formação de THMs depende da interação química com compostos orgânicos presentes no efluente e que a presença de substâncias químicas complexas pode interferir nessas interações podendo inclusive inibir a formação de THMs em até 24h.

Além disso, o efluente da UFLA apresenta valores consideráveis de nitrogênio orgânico e amoniacal, evidenciando deficiências na nitrificação do sistema de tratamento. A

amônia atua competindo com a matéria orgânica impedindo ou retardando a formação de THM em baixas concentrações de cloro. O fato do pH do efluente da ETE/UFLA ter se apresentado mais ácido, provavelmente pode ter favorecido a formação de cloraminas com poder desinfetante.

Todos esses fatores reunidos levaram a inativação de coliformes totais mesmo com concentrações de cloro abaixo do usualmente relatado na literatura para desinfecção de efluentes sanitários.

A ETE/UFLA conta com sistema duplo de desinfecção por cloro e UV e ainda que o TDH do sistema UV não possibilite uma remoção de coliformes eficiente, por encontrar-se disposta logo após o sistema de cloração, pode exercer papel fundamental na redução da formação de THM já que a radiação UV é capaz de oxidar THMs (BLATCHLEY et al., 1996). Esta pode ser uma estratégia para reduzir as concentrações de THM possivelmente formados em situações em que o efluente não apresentar valores altos para nitrogênio amoniacal.

4 CONCLUSÕES

Os testes de inativação de coliformes por radiação UV mostraram que 10 segundos não forneceu resultado expressivo na inativação de Coliformes totais e termotolerantes. Em 40 segundos observou-se melhor resultado na inativação de Coliformes totais, entretanto, em 30 segundo houve a melhor inativação de coliformes termotolerantes produzindo um efluente que não interfere na qualidade de corpos hídricos de classe 2. Apesar deste resultado, não é possível afirmar que o tempo de 10 segundos no reator da ETE/UFLA é insuficiente para a inativação de coliformes, já que o reator desativado da estação possui configuração para 20 lâmpadas UV e neste estudo não houve aprofundamento das variáveis relacionadas à irradiação da luz no reator de bancada.

Os testes de cloração mostraram que a partir de uma solução de cloro preparada a uma concentração de $2,6 \text{ g L}^{-1}$ e bomba dosadora de cloro ajustada para clorar o efluente a uma vazão de $10,8 \text{ L h}^{-1}$, que resultou em uma concentração de cloro no efluente de $3,66 \text{ mg L}^{-1}$ foi possível obter um efluente com cloro residual próximo a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ após 30 minutos de tempo, com 100% de inativação de coliformes e sem formação de THM em 24h de tempo de contato. Ressalta-se que esses valores dependem da vazão de entrada do afluente na estação e das concentrações de cloro no afluente, entretanto, podem servir de base para o start do

sistema de cloração da ETE/UFLA com pequenos ajustes baseados no monitoramento de rotina.

Os ensaios de cloração em laboratório serviram para indicar que, mesmo com algumas variações na concentração de cloro e matéria orgânica, foi possível obter bons resultados de cloração com pequenas concentrações de cloro no efluente tratado.

Neste trabalho, não foi detectada a formação de THM em até 24h de tempo de contato com o cloro, apesar disso pode-se concluir que são necessários estudos mais aprofundados de monitoramento das substâncias presentes no afluente da ETE/UFLA e a interação destes com o sistema de cloração da estação não só quanto a formação de THM quanto de demais subprodutos da cloração que podem ser nocivos à saúde humana e a biodiversidade aquática.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13969/97: Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação**: Rio de Janeiro, p. 60, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12209/11: Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários**: Rio de Janeiro, p. 53, 2011.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION/AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION/WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th, Washington DC, USA, 2005.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th, Washington: APHA, 1998.

BLATCHLEY, E. R.; BASTIAN K. C.; DUGGIRALA, R. K.; ALLEMAN, J. E. Ultraviolet irradiation and chlorination/dechlorination for municipal wastewater disinfection: assessment of performance limitations. **Water Environment Research**, v. 68, n. 2, p. 194-204, 1996.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano. - Brasília: **Funasa**, 2007. 126 p.: il.

BOŻYM, M.; BAZAN, I. K.; WZOREK, M. Analyzing THM Concentrations in Selected Indoor Swimming Pool Waters in the Opole Region. *Pol. J. Environmental Study*, v. 27, n. 3, p.1001-1008, 2018.

FIALHO, D. E. S. Identificação e remoção de perturbadores endócrinos, fármacos e cafeína em estação de tratamento de efluentes da Universidade Federal de Lavras. **UFLA**, 2019.

GONÇALVES, F. B., SOUZA, A. P. Disposição oceânica de esgotos sanitários: história e prática. Rio de Janeiro: **ABES**, 1 ed. 1997.

GUO, M.; HU, G.; BOLTON, J. R.; EL-DIN, M. G. Comparison of low- and medium-pressure ultraviolet lamps: Photoreactivation of *Escherichia coli* and total coliforms in secondary effluents of municipal wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 815-821, 2009.

HUA, G; YEATS, S. Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment. **Florida Water Resources Conference**. April, 2009.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: ABES, 2014. vixx 1087 p.

KASSOUF, H.; CUNNINGHAM, J.; MULFORD, L.; IRANIPOUR, G. Chlorine Demand and Trihalomethane Formation during Chlorination of Wastewater in Hillsborough County, Florida: Effects of Temperature and Chlorine Dose. **J. Environ. Eng.**, 2018, v.144, n.8, 8 p., 2018.

MACEDO, J. A. B. **Métodos Laboratoriais de Análises Físico-Químicas e Microbiológicas**: 2ª ed. Belo Horizonte - MG: CRQ, 2003, 450p.

MEDEIROS, R. C.; DANIEL, L. A. Cloração de esgoto sanitário: variação de cloro residual e o uso de parâmetros facilmente mensuráveis na indicação de breakpoint. **DAE**, n. 206, p. 87-98, 2017.

MEYER, S.T. O Uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Caderno de Saúde Pública**, v. 10, n.1, p. 99-110, 1994.

MINAS GERAIS. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1, de 05 de maio de 2008. **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**. Diário Executivo, Belo Horizonte, 2008.

NADDEO, V.; LANDI, M.; BELGIORNO, V.; NAPOLI, R. M. A. Wastewater disinfection by combination of ultrasound and ultraviolet irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 925-929, 2009.

NETTO, J. M. A. Critérios de Desinfecção de Água Utilizando o Cloro. Tecnologia de Tratamento de Água para Países em Desarrollo. **CEPIS**, Lima, 14 p., 1977.

OLIVER, B. G.; COSGROVE, E. G. The disinfection of sewage treatment plant effluents using ultraviolet light. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 53, p. 170-174, 1975.

PIANOWSKI, E. H.; JANISSEK P. R. Desinfecção de efluentes sanitários com uso de cloro: avaliação da formação de trihalometanos. **Sanare**, v.20, n.20, p.6-17, 2003.

RUTALA, W. A.; WEBER, D. J. Uses of Inorganic Hypochlorite (Bleach) in Health-Care Facilities. **Clinical Microbiology Reviews**, Oct. 1997, p. 597-610.

SILVA, B. H. L.; MELO, M. A. B. Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformações de bäcklund. **Química Nova**, v.38, n. 3, p.309-315, 2015.

SUN, Ying-Xue; WU, Qian-Yuan; HU, Hong-Ying; TIAN, Jie. Effect of ammonia on the formation of THMs and HAAs in secondary effluent chlorination. **Chemosphere**, V. 76 (5), 631-637, 2009.

TOMINAGA, M. Y; MIDIO, A. F. Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. **Revista de Saúde Pública**, 33 (4), p. 413-21, 1999.

TONETTI, A. L.; FILHO, B. C.; STEFANUTTI, R.; FIGUEIREDO, R. F.; SÃO PEDRO, C. C. O.

Remoção de matéria orgânica, coliformes totais e nitrificação no tratamento de esgotos domésticos por filtros de areia. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.10, n.3, p.209-218, 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. Combined Sewer Overflow. Tecnology Fact Sheet. Chlorine Disinfection. **EPA 832-F-99-034**. Cincinnati,OH. 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. Method 551.1. **Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extracion and gas chromatografhy with electron-capture detection**. Ohio, USA, Set, 1995.

VALCKE, M.; KRISHNAN, K. Evaluation of the impact of the exposure route on the human kinetic adjustment factor. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.59, p.258–269, 2011.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados- Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte, UFMG. 416 p. 1997.