

DÉBORAH NEIDE DE MAGALHÃES

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS BIOLÓGICAMENTE ATIVOS EM  
SISTEMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS  
DOMÉSTICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M188r  
2016  
Magalhães, Déborah Neide de, 1983-  
Remoção de compostos biologicamente ativos em sistemas  
convencionais de tratamento de esgotos domésticos / Déborah  
Neide de Magalhães. – Viçosa, MG, 2016.  
xix, 124f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Inclui apêndices.

Orientador: Ann Honor Mounteer.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Águas residuais - Purificação - Processo de lodo ativado.
2. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico.
3. Estrógenos. 4. Toxicidade. 5. Efluentes. I. Universidade  
Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Civil. Programa  
de Pós-graduação em Engenharia Civil. II. Título.

CDD 22. ed. 628.35

DÉBORAH NEIDE DE MAGALHÃES

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS BIOLÓGICAMENTE ATIVOS EM  
SISTEMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS  
DOMÉSTICOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 26 de fevereiro de 2016.

---

Cláudio Mudadu Silva

---

Sérgio Francisco de Aquino

---

Daniele Maia Bila  
(Coorientadora)

---

Renata de Oliveira Pereira

---

Ann Honor Munteer  
(Orientadora)

*À minha querida mãe Gessy e ao meu noivo  
Frederico, pelo amor e apoio incondicionais,  
dedico.*

*“Ainda que eu falasse a língua dos homens e dos anjos (...), mesmo que eu tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência; mesmo que tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas, se não tiver amor, não sou nada.”*

*I Cor 13:1,2*

## **AGRADECIMENTOS**

---

Primeiramente a Deus, pelos dons a mim concedidos;

À UFV, ao DEC e à DAG pela oportunidade e estruturas cedidas para a execução do projeto de pesquisa;

À Profa. Ann pela excelente orientação, parceria e amizade nestes seis anos de trabalho;

À Profa. Daniele Bila pela disponibilidade, solicitude e pelas contribuições como coorientadora;

Aos estagiários Rafael Stefenoni, Jamille Carvalho, Rodrigo Sathler e Rodrigo Holanda, Carolina Scott e Michelle Rocha, e outros, pelos serviços prestados direta ou indiretamente em algum momento da execução das análises;

Aos técnicos Janderson, Priscila, Vitor e demais servidores do LESA e LCQA, pelo apoio técnico, contribuições e amizade durante as rotinas de análises;

Ao Sidney, técnico do Laboratório de Engenharia Sanitária do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente da UERJ, pelo treinamento do teste YES;

Ao Prof. Robson Afonso e às técnicas Amanda Quaresma e Ananda Sanson pelo treinamento e análises de cromatografia no Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto, e também à instituição pela cessão da estrutura;

Ao NuBioMol, UFV, na pessoa da técnica Nívea pela disponibilização pessoal e de equipamentos para a concretização de algumas análises;

Aos membros da banca pela disponibilidade em contribuir para a conclusão deste trabalho e sobretudo para a minha formação acadêmica;

Às minhas 'irmãs' da pós, Natália, Gemima, e especialmente à Elisa pelo companheirismo e contribuições nesta caminhada;

Às agências CAPES e CNPq pelo apoio financeiro que viabilizaram a execução do projeto;

À minha família e amigos pelo apoio incondicional em todos os momentos, e

Ao Frederico pelo apoio, companheirismo, amizade, compreensão e amor dedicados nestes sete anos vivenciados a distância,

Muito obrigada!

## **BIOGRAFIA**

---

DÉBORAH NEIDE DE MAGALHÃES, filha de Gessy Maria Neide de Magalhães e Albino Teixeira Magalhães (*in memoriam*), nasceu e cresceu em Dores de Campos, Minas Gerais, aos 12 de maio de 1983.

Estudou toda a educação básica na sua cidade, frequentando a educação infantil no Jardim de Infância Branca de Neve, e, do pré-escolar até à 4ª série, a Escola Municipal Randolfo Teixeira. O ensino fundamental foi integralmente realizado na Escola Estadual Duque de Caxias e o ensino médio na Escola Municipal João Cupertino da Silva.

De 2002 a 2006 cursou Licenciatura em Ciências Biológicas na Universidade Federal de São João del-Rei. No ano de sua formatura, matriculou-se no curso de pós-graduação *lato sensu* em Análise Ambiental, na Universidade Federal de Juiz de Fora, o qual concluiu em 2008 com a defesa do TCC que dissertava sobre a gestão dos resíduos sólidos urbanos no município de Dores de Campos. Concomitante a estes estudos (2005 a 2009), retornou à Escola Estadual Duque de Caxias, porém como professora de ciências/biologia nos ensinamentos fundamental, médio e educação de jovens e adultos, lecionando também na educação básica no Centro Educacional Wanderley Arruda.

Dando continuidade aos estudos voltados à área ambiental, ingressou no ano de 2010 no mestrado do programa de pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa, na área de concentração Sanitária e Ambiental, onde trabalhou com a toxicidade de lixiviados de aterro sanitário no cotratamento com esgoto doméstico, vindo a concluir em fevereiro de 2012.

O doutorado foi realizado no mesmo programa, no qual estudou a toxicidade e estrogenicidade de esgotos em sistemas convencionais de tratamento de esgoto doméstico, concluindo com a defesa da presente tese em fevereiro de 2016.

## SUMÁRIO

---

LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE QUADROS E TABELAS .....	xii
LISTA DE ABREVEATURAS E SÍMBOLOS .....	xiv
RESUMO .....	xvi
ABSTRACT .....	xviii
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2 HIPÓTESES .....	2
3 OBJETIVO .....	3
CAPÍTULO 1. PANORAMA DA TOXICIDADE DE ESGOTOS SANITÁRIOS NO BRASIL .....	5
RESUMO .....	5
1 INTRODUÇÃO .....	5
BIOENSAIOS DE TOXICIDADE EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO .....	8
1.1 A toxicidade em sistemas de tratamento por lagoas de estabilização e variantes.....	8
1.2 A toxicidade sistemas empregando reatores UASB.....	10
1.3 Toxicidade em sistemas aeróbios por lodos ativados.....	13
DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM ESGOTOS SANITÁRIOS NO BRASIL .....	21
1.4 DE em sistemas de tratamento de esgotos por lagoas de estabilização.....	22
1.5 DE em sistemas de tratamento constituídos por reatores UASB .....	22
1.6 Lodos ativados e estudos comparativos .....	26
1.7 Estudos comparativos envolvendo diferentes sistemas.....	27

CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
CAPÍTULO 2. AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DA TOXICIDADE EM SISTEMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS .....	47
RESUMO .....	47
2 INTRODUÇÃO.....	47
3 MATERIAL E MÉTODOS .....	50
3.1 Caracterização dos sistemas amostrados.....	50
Sistema 1.....	50
Sistema 2.....	51
Sistema 3.....	52
3.2 Amostragens .....	53
3.3 Análises físico-químicas.....	54
3.4 Bioensaios .....	55
Ensaio ecotoxicológicos.....	55
Fase 1 .....	57
Fase 2 .....	57
Avaliação e identificação da toxicidade .....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
4.1 Análises físico-químicas.....	61
4.2 Ensaio ecotoxicológicos .....	67
4.3 Avaliação e Identificação da Toxicidade – AIT.....	73
5 CONCLUSÕES .....	78
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	80
CAPÍTULO 3: ATIVIDADE ESTROGÊNICA E DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM SISTEMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS .....	84

RESUMO .....	84
7 INTRODUÇÃO .....	85
MATERIAL E MÉTODOS .....	88
7.3 Amostragens .....	88
7.4 Atividade estrogênica .....	88
7.5 Cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas – CG-EM .....	92
7.5.1 Preparo das amostras .....	93
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	95
7.6 Atividade estrogênica .....	95
7.7 Cromatografia em fase gasosa / espectrometria de massas .....	102
CONCLUSÕES .....	105
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	107
CONCLUSÕES GERAIS .....	110
APÊNDICE .....	112
APÊNDICE A: Resultados das análises dos parâmetros físicos e químicos dos Sistemas 1, 2 e 3.....	113
APÊNDICE B: Curvas-padrão 17 $\beta$ -estradiol e das amostras para o teste YES. ....	116
APÊNDICE C: Curvas analíticas dos padrões para os microcontaminantes.....	121
APÊNDICE D: Índice de recuperação para EFS dos microcontaminantes estudados .....	122
ANEXO .....	123
ANEXO A: Carta-controle de <i>D. similis</i> .....	124

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 2. 1: Desenho esquemático simplificado do Sistema 1, indicando pontos de coleta de amostras. ....	51
Figura 2. 2: Desenho esquemático simplificado do Sistema 2, indicando pontos de coleta de amostras. ....	52
Figura 2. 3: Desenho esquemático simplificado do Sistema 3, indicando pontos de coleta de amostras. ....	53
Figura 2. 4: Organismos-teste <i>D. similis</i> (a) e <i>C. dubia</i> (b). ....	56
Figura 2. 5: Fluxograma do protocolo simplificado da fase I do método AIT (USEPA, 1991). ....	59
Figura 2. 6: Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos das amostras do Sistema 1. ....	62
Figura 2. 7: Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos das amostras do Sistema 2. ....	64
Figura 2. 8: Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos das amostras do Sistema 3. ....	66
Figura 2. 9: Eficiência de remoção (%) de DQO dos sistemas 1, 2 e 3. ....	67
Figura 3. 1: Esquema do processo de expressão da enzima $\beta$ -galactosidase em <i>S. cerevisiae</i> . ....	89
Figura 3. 2: Esquema da distribuição da curva de 17 $\beta$ -estradiol e amostras na microplaca de 96 poços. ....	91
Figura 3. 3: a) Curva dose-resposta da média de absorbância corrigida em função da log concentração de 17 $\beta$ -estradiol (ng/L). ....	96
Figura 3. 4: Atividade estrogênica em Equivalentes de 17 $\beta$ -estradiol (EQ-E2), em ng/L, das amostras dos Sistema 1: a) <i>Entrada</i> e <i>Saída</i> ; b) <i>Montante</i> e <i>Jusante</i> . ....	97

Figura 3. 5: Atividade estrogênica em Equivalentes de 17 $\beta$ -estradiol (EQ-E2), em ng/L, das amostras dos Sistema 2: a) <i>Entrada, UASB e Saída</i> ; b) <i>Montante e Jusante</i> .....	98
Figura 3. 6: Atividade estrogênica em Equivalentes de 17 $\beta$ -estradiol (EQ-E2), em ng/L, das amostras dos Sistema 3: a) <i>Entrada e Saída</i> ; b) <i>Montante e Jusante</i> . .....	99
Figura 3. 7: Indução da mudança de cor no ensaio YES apresentada por amostras de <i>Entrada</i> , com efeito de inibição nos poços de menor diluição. ....	101

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

---

Quadro 1. 1: Remoção de toxicidade de esgoto sanitário por tipo de tratamento.....	16
Quadro 1. 2: Resumo dos estudos de microcontaminantes em sistemas de tratamento de esgotos convencionais realizados no Brasil. ....	31
Quadro 2. 1 Pontos de amostragem e períodos de coleta para os três sistemas avaliados .....	54
Tabela 2. 4: Resultados dos ensaios ecotoxicológicos do Sistema 1 .....	68
Tabela 2. 5: Resultados dos ensaios ecotoxicológicos do Sistema 2 .....	70
Tabela 2. 6: Eficiência de remoção de toxicidade do Sistema 2, entre amostras de <i>Entrada</i> e reatores <i>UASB</i> , reatores <i>UASB</i> e <i>Saída</i> e eficiência global.....	71
Tabela 2. 7: Potencial tóxico para o corpo receptor das amostras de <i>Saída</i> do Sistema 2.....	72
Tabela 2. 8: Resultados dos ensaios ecotoxicológicos do Sistema 3 .....	73
Tabela 2. 9: Porcentagem de sobrevivência de <i>D. similis</i> significativamente diferente dos testes-base nos ensaios de toxicidade após as manipulações, segundo o protocolo AIT (USEPA 1991) nos Sistema 1, 2 e 3.....	74
Tabela 2. 10: Médias de neonatos de <i>C. dubia</i> produzidos no período de 4 dias de exposição no controle e em amostras brutas (teste-base) e manipuladas, segundo o protocolo de AIT, fase I (USEPA, 1992).....	76
Tabela 3. 1: Condições de monitoramento das relações m/z dos analitos (4-OP, 4-NP, BPA, E1, E2, EE2 e E3) e do PI (4-nonilfenol deuterado) .....	95
Tabela 3. 2: Cargas de estrogenicidade afluentes e efluentes dos Sistemas 1, 2 e 3, em mg EQ-E2/dia.....	100

Tabela 3. 3: Analitos detectados nas amostras dos Sistemas 1, 2 e 3, nas primeira e segunda campanhas de amostragem.....	102
--	-----

## LISTA DE ABREVEATURAS E SÍMBOLOS

---

4-NP: 4-nonilfenol	CL-EM/EM: cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em série
4-OP: 4-octilfenol	COD: carbono orgânico dissolvido
AAS: ácido acetilsalicílico	Cond.: condutividade elétrica
APE: alquilfenóis	CPRG: clorofenol vermelho- $\beta$ -D- galactopiranosídeo
BPA: bisfenol A	DAG: Divisão de Água e Esgoto
BSTFA: bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida	DAID: daidzeína
BZF: bezafibrato	DBP: di-n-butilftalato
CE50: concentração efetiva 50%	DCF: diclofenaco
CECR: Concentração do efluente no corpo receptor	DE: Desreguladores endócrinos
CENO: concentração de efeito não observado	DEHP: di(2-etil-hexil)ftalato
CEO: concentração de efeito observado	DQO: demanda química de oxigênio
CG/EM/EM:	E1: estrona
CG/EM: cromatografia gasosa / espectrometria de massas	E2: 17 $\beta$ -estradiol
CG-DIC: Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama	EA2: 17 $\beta$ -estradiol-17-acetato
CI <sub>25</sub> : concentração inibitória 25%	EDTA: ácido etilenodiaminotetracético
CI <sub>50</sub> : concentração inibitória 50%	EE2: 17 $\alpha$ -etinilestradiol
Cl <sub>2</sub> : cloro	EFS: Extração em Fase Sólida
CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Resolução	EQ-E2: equivalentes de 17 $\beta$ -estradiol
CLAE-UV: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta	ETE: Estação de tratamento de esgoto
	FBP: filtro biológico percolador
	GEN: Genisteína
	GENF: Genfibrozila
	IBU: Ibuprofeno
	LC-MS/MS: Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas

LC-MS-IT-TOF: Espectrômetro de massas de alta resolução híbrido <i>ion trap – time of flight</i>	POAs: Processos oxidativos avançados
LCQA: Laboratório de Controle e Qualidade da Água	ppb: partes por bilhão
LD: limite de detecção	PVC: cloreto de polivinila
LF: Lagoa facultativa	Q: vazão
LM: Lagoa de maturação	SMX: sulfametoxazol
m/z: relação massa/carga	SST: Sólidos em suspensão totais
MCZ: miconazol	ST: Sólidos totais
mg/L: miligramas por litro	STF: Sólidos totais fixos
N org: nitrogênio orgânico	STV: Sólidos totais voláteis
ng/L: nanogramas por litro	TA: Tanque de Aeração
NKT: nitrogênio Kjeldahl total	TCMS: trimetilclorosilano
N-NH <sub>3</sub> : nitrogênio amoniacal	TDH: tempo de detenção hidráulica
NP: nonilfenol	TRI: trimetoprima
O <sub>3</sub> : ozônio	UASB: <i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
PCT: Paracetamol	YES: <i>Yeast Strogen Screen</i>
pH: potencial hidrogeniônico	µg/L: microgramas por litro
PI: Padrão Interno	µM: micromolar
	µS/cm: microsiemens por centímetro

## RESUMO

---

MAGALHÃES, Déborah Neide de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2016. **Remoção de compostos biologicamente ativos em sistemas convencionais de tratamento de esgotos domésticos.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Coorientadora: Daniele Maia Bila.

Os esgotos domésticos são misturas complexas que, mesmo após passar pelo tratamento biológico, ainda podem apresentar toxicidade e microcontaminantes em concentrações capazes de trazer prejuízos ao ambiente, sobretudo em locais onde não há legislação específica para esse caráter. A presente pesquisa teve por objetivos traçar um panorama dos estudos sobre toxicidade e microcontaminantes em esgotos sanitários realizados no Brasil e fazer um estudo em escala real, da remoção de compostos biologicamente ativos em três sistemas convencionais de tratamento de esgotos sanitários comumente empregados no país. O levantamento bibliográfico demonstrou que a remoção de toxicidade e microcontaminantes nas diversas tecnologias avaliadas é dependente de parâmetros estruturais e operacionais, sendo possível alcançar índices satisfatórios de remoção com a adequação desses parâmetros, com os lodos ativados apresentando os melhores resultados. Foi possível observar que a produção de dados no país ainda é bastante incipiente em muitas regiões, com as pesquisas estando mais concentradas nas regiões sudeste e sul. A avaliação de parâmetros físicos e químicos de três sistemas com diferentes tecnologias de tratamento: lodos ativados, UASB/filtro biológico percolador (FBP), tanque séptico/filtro anaeróbio) demonstrou que o tratamento aeróbio foi mais eficiente na remoção de matéria orgânica e nutrientes em relação aos outros dois sistemas, com eficiências de remoção de DQO acima de 90%, e até 70% nos outros dois. Quanto às toxicidades aguda e crônica aos organismos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, os três sistemas foram capazes de reduzir ou remover os efeitos tóxicos, com o sistema de lodos ativados removendo de 87 a 100%. Nos sistemas anaeróbios, a toxicidade não foi completamente removida e efluente do sistema constituído de UASB/FBP foi o que apresentou potencial para causar toxicidade no corpo receptor. As amostras ainda foram submetidas a um protocolo de avaliação e identificação da toxicidade que revelou que os agentes tóxicos presentes são eliminados em pH ácido, com tratamentos adicionais que envolvam a volatilização ou oxidação. Com relação aos

microcontaminantes, as amostras dos três sistemas foram submetidas ao ensaio YES (*Yeast Estrogen Screen*) para avaliação de atividade estrogênica e à análise cromatográfica por CG/EM para a identificação de compostos estrogênicos. Os resultados do ensaio YES revelaram que o sistema de lodos ativados foi o que apresentou melhor eficiência na remoção da estrogenicidade, com carga média afluyente de 9,2 mg equivalentes de 17- $\beta$  estradiol (EQ-E2)/dia, e efluente de 0,3 mg EQ-E2/dia. O sistema composto por UASB / FBP apresentou remoção mínima (1,8 e 1,5 ng EQ-E2/L, para entrada e saída, respectivamente) e o de tanque séptico/filtro anaeróbio registrou acréscimo da atividade estrogênica de 1,6 ng EQ-E2/L na entrada para 2,3 ng EQ-E2/L na saída, no período amostrado. Os resultados qualitativos das análises cromatográficas revelaram a detecção esporádica dos hormônios naturais estrona, 17- $\beta$  estradiol e estradiol e o sintético 17- $\beta$ -etinilestradiol nos três sistemas. Os alquilfenóis 4-octil e 4-nonilfenol foram raramente detectados, enquanto o bisfenol A foi o analito mais frequentemente detectado nas amostras. Foram detectados hormônios em amostras de sedimento do ponto de lançamento dos efluentes dos sistemas anaeróbios, os quais não estavam presentes nas amostras de sedimento a montante do lançamento, sugerindo a contribuição dos efluentes tratados nesses sistemas para a contaminação do sedimento.

## ABSTRACT

---

MAGALHÃES, Déborah Neide de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2016. **Removal of biologically active compounds in conventional domestic wastewater treatment plants.** Adviser: Ann Honor Munteer. Co-adviser: Daniele Maia Bila.

Domestic wastewaters are complex mixtures that can still present toxicity and microcontaminants at concentrations capable of causing environmental harm even after biological treatment, especially where no specific discharge limits for such characteristics exist. The objectives of this research were to present a panorama of Brazilian studies on domestic wastewater toxicity and microcontaminant removal and to monitor removal of toxicity in three full-scale wastewater treatment plants that operate different, commonly used biological processes, over the course of a year. The literature review on Brazilian research demonstrated that toxicity and microcontaminant removal by the various technologies evaluated depends on system design and operational parameters and that satisfactory removal efficiencies can be achieved by properly adjusting these parameters, with the activated sludge process presenting the best results. It was also observed that research in this field is still quite incipient in many regions of Brazil, with most studies concentrated in the southern and southeastern states. Evaluation of physical and chemical parameters in the three full-scale systems - activated sludge (AS), UASB reactor-trickling filter (UASB/TF) and septic tank-anaerobic filter (ST/AF) – showed that the fully aerobic AS process was more efficient than the others in removing organic matter and nutrients, with COD removal over 90% for the AS system and up to 70% in the other two. All three systems were able to reduce or remove acute toxicity to *Daphnia similis* and chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia*, with 87-100% removal in the AS plant. Toxicity was not completely removed in the ST/AF and UASB/TF systems and the treated wastewater at the outlet of the latter presented potential to cause toxicity in the receiving water. Phase I toxicity identification evaluations were carried out on all toxic system inlet and outlet samples and it was found that toxicity was most consistently reduced or eliminated after aeration at acid pH, suggesting oxidation and, or volatilization of acidic substances as probable toxicity removal mechanisms, supporting the higher removal efficiency observed in the AS system. Samples from the three systems were

analyzed using the yeast estrogen screen (YES) assay to evaluate estrogenic activity and by gas chromatography-mass spectrometry for detection of eight estrogenic compounds. YES test results revealed that the AS system presented the highest estrogenicity removal efficiencies, with average inlet and loads of 9.2 and 0.3 mg 17- $\beta$  estradiol equivalents (E2 eq.)/d. The UASB/TF system presented minimal estrogenicity removal (average concentrations of 1.8 and 1.5 ng E2 eq./L for inlet and outlet samples, respectively), while the ST/AF system increased estrogenic activity, with average concentrations of 1.6 and 2,3 ng E2 eq./L for inlet and outlet samples, respectively, during the monitoring period. The natural hormones estrone, 17- $\beta$ -estradiol, estriol and the synthetic 17- $\beta$ -ethinylestradiol were sporadically detected in the three systems, while 4-octylphenol and 4-nonylphenol were rarely detected. Bisphenol A was the most frequently detected of the compounds evaluated. Hormones were detected in sediment samples downstream, but not upstream of the UASB/TF and ST/AF discharge pipes, suggesting that the treated wastewaters contributed to sediment contamination.

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

---

Um dos grandes problemas ambientais mundiais é a poluição dos recursos hídricos devido ao lançamento de efluentes industriais e esgotos domésticos que, quando lançados sem tratamento, além de causar impactos negativos à qualidade da água, podem acarretar em efeitos deletérios à comunidade aquática e expor a riscos a população abastecida por esses mananciais. Esses efluentes são misturas complexas de compostos orgânicos e inorgânicos e, mesmo após o tratamento biológico, ainda podem conter substâncias nocivas à vida aquática nos corpos receptores.

O lançamento e acúmulo de substâncias biologicamente ativas nos corpos hídricos podem resultar em alterações na fisiologia, no declínio da reprodução ou até mesmo na mortalidade de populações aquáticas. As concentrações extremamente baixas de alguns contaminantes, na ordem de  $\mu\text{g/L}$ , ou até  $\text{ng/L}$ , podem ser suficientes para resultar em efeito nocivo aos organismos expostos, mas dificultam sua identificação, o que requer métodos analíticos muitas vezes sofisticados e onerosos. Dessa forma, tem sido recomendado realizar o monitoramento dos possíveis efeitos nocivos (toxicidade, estrogenicidade, etc.) por meio de bioensaios e só após detectar tal efeito, investir na identificação e eliminação das substâncias responsáveis (USEPA, 1999). Os resultados dos ensaios fornecem subsídios para estabelecer limites permissíveis de várias substâncias químicas, bem como avaliar o impacto que poluentes podem causar à biota dos corpos receptores.

No Brasil, a escolha da tecnologia de novas estações de tratamento de esgotos (ETE) tem sido pautada, principalmente, nos custos de instalação e operação, aliados à eficiência de remoção de matéria orgânica, nutrientes e patógenos. A decisão do processo não leva em consideração a capacidade de se eliminar compostos biologicamente ativos dos esgotos, que muitas vezes são de difícil degradação e que, apesar de suas reduzidas concentrações, podem causar efeitos deletérios sobre a biota do corpo receptor e se estender pela cadeia trófica. Existem evidências de que as substâncias que causam estrogenicidade, por exemplo, são degradadas em maior grau em condições aeróbias do que anaeróbias, e de que há diferenças de capacidade de remoção entre os próprios sistemas aeróbios, com os lodos ativados se demonstrando mais eficientes do que os filtros percoladores (TERNES *et al.*, 1999; RIBEIRO *et al.*,

2010, JOSS *et al.*, 2004). Apesar destas constatações, o Brasil carece de dados no tratamento de esgotos domésticos relativos à toxicidade e atividade estrogênica, grau de remoção e impacto sobre o corpo receptor nas diferentes concepções de tratamento empregadas.

Portanto, esta pesquisa objetivou fazer uma análise comparativa entre diferentes processos convencionais de tratamento de esgotos domésticos nas condições brasileiras, quanto à remoção de compostos biologicamente ativos, com foco na toxicidade e atividade estrogênica, para a obtenção de dados a respeito da flutuação sazonal destes nos esgotos domésticos e no ambiente.

O presente documento está estruturado em três capítulos. O Capítulo 1, aborda o panorama da toxicidade de esgotos domésticos no Brasil, no qual se buscou levantar o estado-da-arte com a compilação de dados dos estudos realizados no país a respeito de toxicidade e detecção de desreguladores endócrinos em sistemas de tratamento de esgotos domésticos. A toxicidade a organismos aquáticos é abordada no Capítulo 2, no qual são apresentados os resultados de bioensaios de toxicidade realizados em amostras de afluentes, efluentes e águas superficiais de três diferentes sistemas de tratamento de esgotos domésticos. A atividade estrogênica e identificação de desreguladores endócrinos nas amostras das três ETs são abordadas no Capítulo 3.

## **2 HIPÓTESES**

---

Hipótese 1: os processos convencionais de tratamento de esgotos não removem completamente a toxicidade e atividade estrogênica de esgotos sanitários, o que acarreta em efluentes com potencial para causar efeito tóxico no corpo receptor.

Hipótese 2: a toxicidade e atividade estrogênica de esgotos domésticos variam temporalmente, e esta variação pode ser explicada pela variação de parâmetros físicos e químicos dos esgotos.

Hipótese 3: a identificação da natureza dos compostos responsáveis pelo efeito no esgoto tratado permite identificar a ineficiência dos mecanismos atuantes na remoção da toxicidade em sistemas convencionais de tratamento de esgotos domésticos.

### 3 OBJETIVO

---

A presente pesquisa teve por objetivo avaliar a variação temporal da toxicidade e da atividade estrogênica de esgotos domésticos brutos e tratados por processos biológicos convencionais, aeróbio e anaeróbio, e os impactos do lançamento dos efluentes tratados nos corpos receptores.

Os objetivos específicos foram:

- Fazer um levantamento do estado da arte sobre a remoção de compostos biologicamente ativos nos diferentes sistemas de tratamento de esgotos domésticos no Brasil;
- Avaliar parâmetros físicos e químicos de amostras de esgoto bruto e tratado e dos corpos receptores em três sistemas convencionais de tratamento de esgoto doméstico com diferentes tecnologias de tratamento, um constituído por lodos ativados, outro por reator UASB seguido de filtro biológico percolador, e um terceiro por tanque séptico/filtro anaeróbio;
- Avaliar a variabilidade temporal dos esgotos brutos quanto às toxicidades aguda e crônica aos organismos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, respectivamente;
- Avaliar a eficiência de remoção da toxicidade nos três sistemas investigados;
- Avaliar a toxicidade nos corpos receptores a montante e a jusante dos pontos de lançamento dos efluentes tratados nos três sistemas avaliados;
- Identificar a natureza dos compostos responsáveis pela toxicidade detectada nos efluentes tratados nos três sistemas por meio da aplicação de um protocolo simplificado de Avaliação e Identificação de Toxicidade – AIT.
- Avaliar a variabilidade temporal da estrogenicidade de esgotos brutos, pelo ensaio *Yeast Estrogen Screen* – YES;
- Avaliar a eficiência de remoção da estrogenicidade em três sistemas convencionais de tratamento de esgoto doméstico;

- Avaliar a estrogenicidade nos corpos receptores a montante e a jusante dos pontos de lançamento dos efluentes tratados nos três sistemas avaliados;
- Identificar alguns compostos desreguladores endócrinos possivelmente presentes nas amostras de esgoto bruto, efluente tratado, lodo, sedimento e água dos corpos receptores dos três sistemas, por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG-EM).

## **CAPÍTULO 1. PANORAMA DA TOXICIDADE DE ESGOTOS SANITÁRIOS NO BRASIL**

---

### **RESUMO**

---

Os esgotos domésticos são misturas complexas que, mesmo após passar pelo tratamento biológico, ainda podem apresentar toxicidade e microcontaminantes em concentrações capazes de trazer prejuízos ao ambiente. Apenas cerca de 30% dos municípios brasileiros tratava adequadamente seus esgotos num último levantamento em 2008. Foi feito um panorama do estudo da toxicidade e de microcontaminantes em esgotos domésticos no Brasil, no qual se buscou reunir os resultados das pesquisas realizadas em sistemas empregando diversas tecnologias de tratamento. Tem sido demonstrado que a remoção de toxicidade e microcontaminantes nas diversas tecnologias é dependente de parâmetros estruturais e operacionais, como o tipo de leito dos reatores e tempo de detenção hidráulica (TDH), sendo passível alcançar índices satisfatórios de remoção. Percebeu-se que a produção de dados pertinentes ao tema no país ainda é bastante incipiente em muitas regiões, com as pesquisas estando mais concentradas nas regiões sudeste e sul. Grande parte das pesquisas relacionadas aos microcontaminantes do tipo desreguladores endócrinos (DE), focam na otimização de metodologias e não no estudo da melhoria das condições de tratamento propriamente dita, e que faltam dados acerca de tecnologias mais simplificadas de tratamento.

### **1 INTRODUÇÃO**

---

A toxicidade de esgotos domésticos é causada por muitos fatores, uma vez que estes efluentes são misturas complexas de compostos orgânicos e inorgânicos que, mesmo lançado em condições que atendam à legislação pertinente, ainda podem conter substâncias nocivas à vida aquática nos corpos receptores (WHO e UNEP, 2013). A origem desses constituintes de efluentes domésticos é decorrente de fontes pontuais ou difusas. Grandes fontes pontuais são facilmente detectáveis e resultam de atividades

específicas que lançam seus efluentes no sistema coletor. A contribuição de pequenas fontes pontuais, como as de origem doméstica e da atividade comercial, ou até mesmo de pequenas indústrias, é mais difícil de identificar e quantificar. Os sistemas coletores de esgoto também são vulneráveis a descargas ilegais de poluentes, que contribuem para a toxicidade final do efluente (USEPA, 1999; EUROPEAN COMMISSION, 2001).

A crescente preocupação com o lançamento de substâncias tóxicas nos cursos d'água superficiais brasileiros nos últimos anos tem levado à adoção de critérios de lançamento para toxicidade, já tratada na Resolução CONAMA 357 de 2005, que versa sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, e ampliada na sua última reformulação, a Resolução CONAMA 430 de 2011. Consta no artigo 18 desta resolução que “o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente” (CONAMA, 2011). A resolução não explicita a necessidade de monitoramento ecotoxicológico de esgotos domésticos, e, devido à falta de avaliação mais sistemática de esgotos domésticos, não há como garantir a ausência de efeitos tóxicos. Os órgãos ambientais carecem de informações para embasar tomadas de decisão sobre a necessidade ou não de se exigir a realização de ensaios ecotoxicológicos, bem como sobre quais efeitos biológicos devem ser avaliados em esgotos domésticos.

Em se tratando da toxicidade de efluentes sanitários oriundos de estações de tratamento de esgotos (ETE), embora seja um tema relevante para a preservação dos mananciais, poucos trabalhos têm sido desenvolvidos no Brasil. Basta mencionar que em pesquisa bibliográfica com os termos de busca “toxicidade+esgoto doméstico/sanitário” em bases como o Periódicos CAPES, *Web of Knowledge* (termos em inglês vinculado à palavra Brazil) e mesmo Google Acadêmico, foram encontrados apenas cerca de vinte trabalhos acadêmicos que versam sobre o tema, sendo que a maioria deles não tenha sido publicada em periódicos científicos indexados. Este fato pode refletir, em parte, a situação do saneamento no país. Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento Básico (SNIS, 2013), apenas 39,7% da população brasileira possui esgotamento sanitário adequado, com 50,7% com atendimento precário (com coleta, mas sem tratamento) e 9,6% não sendo atendida por este serviço. A Pesquisa nacional

de Saneamento Básico – PNSB (IBGE, 2010) revelou que, dos pouco mais de 5560 municípios brasileiros, apenas 1587 informaram ter algum sistema de tratamento de esgoto, o que equivale a apenas 28,5% dos municípios.

Os objetivos gerais do tratamento biológico de esgotos domésticos são transformar constituintes biodegradáveis dissolvidos e particulados em produtos finais inorgânicos ou mais simples, capturar e incorporar partículas coloidais suspensas e não sedimentáveis no floco biológico ou biofilme, transformar ou remover nutrientes, como nitrogênio e fósforo e, em alguns casos específicos, remover alguns compostos orgânicos-traço (METCALF & EDDY, 2003).

A decisão quanto ao tipo de tratamento a ser empregado em uma ETE em nível secundário depende de diversos fatores, que podem ser de ordem econômica ou técnica. Nas diversas tecnologias disponíveis, uma das alternativas pode ser quanto ao mecanismo bioquímico predominante de remoção de matéria orgânica, se aeróbio, anaeróbio ou a combinação destes.

Os processos aeróbios, embora apresentem maiores eficiências de remoção de matéria orgânica e nutrientes (nitrogênio e fósforo), em geral apresentam custos mais elevados de instalação e operação e maiores requisitos de área em relação aos processos anaeróbios. Estes últimos têm tido grande aceitação recentemente no Brasil, principalmente os reatores UASB, notadamente advinda das vantagens econômicas e de requisitos operacionais considerados mais simples (VON SPERLING, 2014).

Será apresentado aqui uma revisão da literatura pertinente na tentativa de reunir as características ecotoxicológicas de esgotos sanitários nas diversas regiões do Brasil, e sua remoção nas diferentes tecnologias de tratamento empregadas, por meio da compilação de dados existentes na literatura.

## BIOENSAIOS DE TOXICIDADE EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO

---

### 1.1 A toxicidade em sistemas de tratamento por lagoas de estabilização e variantes

O tratamento de efluentes sanitários empregando a tecnologia de lagoas de estabilização compõem um dos três sistemas mais empregados no Brasil, juntamente com os reatores UASB e lodos ativados, incluindo uma diversidade de configurações desses. Diversos estudos têm empregado bioensaios na avaliação da toxicidade de efluentes tratados por lagoas na tentativa de avaliar a capacidade de remoção de toxicidade desta tecnologia de tratamento, seja visando a preservação do corpo receptor ou para reuso.

Nogueira Neto (2009) utilizou ensaios de toxicidade com organismos aquáticos para avaliar a carga tóxica afluente e a eficiência do tratamento biológico da ETE Novo Horizonte, situada em Jundiaí, SP, bem como e a influência da estação no seu entorno, no período de junho de 2007 a agosto de 2008. Esta ETE é constituída de lagoas aeradas/lagoa de decantação, tratando uma vazão média de 79.000 m<sup>3</sup>/dia. Nos bioensaios foram empregados os organismos-teste *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia* e *Vibrio fischeri* em amostras de afluente e efluente da ETE, sendo observada toxicidade aguda a *D. similis* e *V. fischeri* remanescente no efluente tratado (CE(I)<sub>50</sub> média aproximada de 80% e 95%, respectivamente), com eficiências de remoção de 56% e 95%, respectivamente. O autor atribuiu ao efluente da ETE a toxicidade encontrada na água do corpo receptor (NOGUEIRA NETO, 2009).

Alguns autores investigaram a toxicidade do efluente de lagoas após desinfecção. Ribeiro (2001) estudou a aplicação de dióxido de cloro como alternativa para a desinfecção do efluente da ETE em Balneário Camboriú, SC, que opera dois módulos de lagoas anaeróbias seguidas de lagoas facultativas, com vazão média de 29.845 m<sup>3</sup>/dia. Os bioensaios foram realizados com os organismos *Daphnia magna* e *V. fischeri*, e foi encontrado que, das 18 amostras testadas, apenas oito não foram tóxicas a *D. magna*, e 3 a *V. fischeri*, sendo este último, portanto, mais sensível à toxicidade dos efluentes (RIBEIRO, 2001). Porém, não foram testadas amostras antes da desinfecção, o que compromete a interpretação dos resultados, pois a toxicidade não pode ser atribuída como remanescente do processo de tratamento. Costa (2007) avaliou

o potencial da desinfecção com cloro, ácido peracético, radiação ultravioleta e ozônio em causar toxicidade no efluente da ETE-Araraquara (Araraquara, SP), composta por lagoa de aeração/lagoa de sedimentação/lagoa de lodo, em dois módulos paralelos, com vazão de 400 L/s cada módulo. Os ensaios ecotoxicológicos empregaram os organismos *D. similis*, *C. silvestrii*, *Chironomus xanthus*, *Danio rerio* e *Allium cepa*. Foi demonstrado neste estudo que o tratamento da ETE-Araraquara não remove eficientemente a toxidade do esgoto (dados resumidos no Quadro 1. 1). Todos os desinfetantes, nas condições experimentais testadas, produziram efeitos tóxicos aos organismos-teste utilizados, sendo o cloro o desinfetante com o maior efeito, seguido do ozônio, ácido peracético e radiação UV. Verificou-se ainda que quando o efluente não desinfetado foi tóxico ao organismo-teste, sua toxicidade foi potencializada com a adição dos diferentes agentes desinfetantes. Os resultados obtidos neste estudo sugerem que a utilização do cloro para desinfecção de esgotos sanitários deve ser revista, em face da eficiência satisfatória de inativação de bactérias proporcionada por outros agentes de desinfecção potencialmente menos tóxicos à biota aquática, tais como o ácido peracético e a radiação UV (COSTA, 2007).

Na avaliação os efluentes da ETE de Lins, São Paulo, composta por lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa em três módulos iguais, com vazão de 12.000 m<sup>3</sup>/dia, Léo (2008) observou que o efluente da lagoa facultativa apresentou toxicidade aguda a *D. similis* (CE<sub>50</sub> = 30%<sup>1</sup>), a qual foi elevada com a cloração (CE<sub>50</sub> = 7%) e diminuída com a descloração (CE<sub>50</sub> = 45%). O pós-tratamento desse efluente (coagulação/floculação sedimentação ou flotação) produziu efluente sem toxicidade, a qual passou a existir após a cloração (CE<sub>50</sub> = 10%) e removida após a descloração. Cardoso e De Luca (2004) testaram qualitativamente a toxicidade ao peixe *Pimephales promelas* de afluentes e efluentes passados por desinfecção de uma lagoa de estabilização (ETE Serraria), no Rio Grande do Sul. Todas as amostras de afluente foram agudamente tóxicas e continuaram assim no efluente tratado após a desinfecção com hipoclorito ou com o íon ferrato. Também estes autores não testaram o efluente tratado antes do processo de desinfecção, o que limita as conclusões a respeito do processo de tratamento empregado. Obviamente, os agentes desinfetantes devem causar ou elevar a toxicidade de efluentes, além de elevar os custos do tratamento.

---

<sup>1</sup> CE<sub>50</sub> – concentração mediana efetiva a 50% dos organismos-teste, cujo efeito observado pode ser mortalidade ou imobilidade. Quanto maior a CE<sub>50</sub>, menor a toxicidade da solução-teste.

Portanto, esse procedimento deve ser criteriosamente adotado para fins de reúso ou manutenção/melhoria da qualidade do corpo receptor.

O reúso de efluente de lagoa para fins de irrigação também tem sido investigado. Ramirez (2009) e Brota (2012) avaliaram a toxicidade de efluentes de um sistema de tratamento composto por uma lagoa facultativa no município de Franca, São Paulo, para fins de irrigação de cultura de eucalipto. Os valores de  $CE_{50}$  para *D. similis* variaram em torno de  $56,98 \pm 20,30\%$  no afluente, e em torno de  $68,91 \pm 20,54\%$  no efluente. Apesar do coeficiente de variação médio ter sido elevado, os autores concluíram que houve redução da toxicidade do efluente durante o tratamento.

Na região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Pessoa (2012) estudou cinco diferentes sistemas, dos quais três eram compostos por lagoas facultativas, sendo dois seguidos de lagoas de maturação. Além de desreguladores endócrinos, que serão tratados mais adiante, na pesquisa foi avaliada a toxicidade a *D. magna* nos afluentes e efluentes dos referidos sistemas, e constatou que o efluente de duas das ETE estudadas apresentaram toxicidade aguda em apenas uma das 25 campanhas amostrais, com valores de  $CE_{50}$  iguais a 61 e 57%. Neste aspecto, o estudo também concluiu que o tratamento por lagoas de estabilização removeu com eficiência a toxicidade.

## **1.2 A toxicidade sistemas empregando reatores UASB**

A tecnologia de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo, UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), tem sido largamente empregado no Brasil, devido principalmente ao baixo custo de operação e menor requisitos de área em relação às outras tecnologias (VON SPERLING, 2014). Porém, a adoção de sistemas anaeróbios, como os UASB ou filtros anaeróbios, requerem uma etapa de pós-tratamento visando à remoção adicional de nutrientes e de matéria orgânica que, se não cumprida, pode trazer consequências como a eutrofização, ou mesmo causar toxicidade no corpo receptor. Dessa forma, há uma série de tecnologias que podem ser empregadas para o polimento de efluentes oriundos de tratamentos anaeróbios, e estes sistemas de tratamento têm sido estudados quanto à sua eficácia na remoção da toxicidade dos esgotos tratados.

Colletta (2008) investigou o afluente e efluente final da ETE da Universidade de Santa Cruz do Sul, na cidade de Santa Cruz do Sul, RS, nos meses de agosto e outubro de

2006 e de junho a dezembro de 2007. A ETE era composta por reator UASB seguido de biofiltro aerado e decantador secundário, com vazão média de 360 m<sup>3</sup>/dia. *Scenedesmus subspicatus* e *D. magna* foram os organismos-teste utilizados nos bioensaios. Foi constatado que a toxicidade do afluente variou durante o estudo e que houve uma redução da toxicidade aguda no efluente tratado em relação ao bruto, passando de altamente tóxico (CE<sub>50</sub> entre 25 e 50%) a medianamente tóxico (CE<sub>50</sub> entre 50 e 75%), segundo uma escala de toxicidade relativa adotada pelo autor. A eficiência média de remoção da toxicidade a *D. magna* neste tratamento foi da ordem de 13% (Quadro 1. 1). O emprego de processos oxidativos avançados – POAs, na tentativa de redução da toxicidade não foi bem-sucedido, com a toxicidade variando de moderadamente tóxica à altamente tóxicas a *D. magna*. Os testes com amostras da ETE realizados no mês de novembro de 2007 com a alga *S. subspicatus* indicaram toxicidade significativa para estes organismos, nos efluentes bruto e tratado, com a concentração de efeito não observado (CENO) permanecendo abaixo de 25%.

Düpont e Lobo (2012) também investigaram o afluente e efluente da ETE da Universidade de Santa Cruz do Sul, porém no período compreendido entre os meses de novembro e dezembro de 2008 e de março a agosto de 2009. Os organismos empregados nos bioensaios foram *D. magna*, para toxicidade aguda, e *C. dubia*, para toxicidade crônica. Os autores constataram que o sistema apresentou baixa eficiência de remoção da toxicidade aguda, com os efluentes classificados como moderadamente tóxicos, cujos valores de CE<sub>50</sub> variaram entre 50 e 75%. Já os testes de toxicidade crônica a *C. dubia* revelaram efluentes extremamente tóxicos, cujas concentrações inibitórias, CI<sub>25</sub><sup>2</sup>, variaram entre 5 e 15%. Estudos da diluição do efluente tratado por este sistema revelaram seu potencial para causar toxicidade aguda e crônica no corpo receptor.

Silva (2008) investigou o efluente da ETE do Campus I da Universidade de São Paulo – USP São Carlos, composta por um reator UASB modificado, contendo anéis de PCV corrugados como material suporte. *D. similis* e *D. rerio* foram os organismos adotados no estudo. Foram testados o efluente da ETE, amostras deste efluente submetidas à desinfecção com O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub>. O efluente sem desinfecção não apresentou

---

<sup>2</sup> CI<sub>25</sub> – concentração inibitória que reduz a reprodução em 25%. Quanto maior a concentração, menor a toxicidade da solução-teste (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008)

toxicidade aos organismos-teste, sendo observada toxicidade aguda a *D. similis* nos ensaios com 8 mg O<sub>3</sub>/L, em todos os ensaios com cloração e nos ensaios de ozonização/cloração na concentração de 5 mg O<sub>3</sub>/10 mg Cl<sub>2</sub>. Para *D. rerio*, foi observada toxicidade aguda no ensaio de 5 mg O<sub>3</sub>/L com tempo de contato de 5 minutos, e no ensaio de 8 mg O<sub>2</sub>/L e 15 min. A investigação da remoção da toxicidade do efluente durante o tratamento não foi objeto desta pesquisa, mas sim a toxicidade de subprodutos da desinfecção por diferentes agentes. Cabe salientar que neste sistema, o efluente do UASB não apresentou toxicidade aguda aos organismos testados.

O sistema composto por reator UASB seguido de cloração, com vazão média afluente de 132 m<sup>3</sup>/dia, investigado por Pessoa (2012) na região metropolitana de Fortaleza – CE, apresentou toxicidade aguda, com média aproximada de CE<sub>50</sub> = 10%, e crônica sobre a sobrevivência, com CEO<sup>3</sup> igual a 5%, a *D. magna*. Não foi observado efeito sobre a reprodução dos organismos neste sistema. O autor também atribuiu os efeitos tóxicos remanescentes ao residual de cloro resultante da desinfecção do efluente. A eficiência média de remoção da toxicidade desse sistema foi de 39%.

O reúso de efluentes de ETE para fins de irrigação foi investigado por Torres (2012), que avaliou a toxicidade aguda aos organismos *D. similis*, *V. fischeri*, e o potencial citotóxico, genotóxico e mutagênico em células de *A. cepa*. O efluente bruto de uma região do complexo hospitalar de Campinas, SP, com características semelhantes à de esgoto sanitário, era tratado em uma ETE piloto composta de cinco filtros anaeróbios, quatro filtros de areia e vazão média afluente de 11,5 ml/s. O efluente tratado era acondicionado em duas caixas de armazenamento e distribuição para a irrigação de uma cultura experimental de rosas. Foram avaliados o afluente, o efluente dos filtros anaeróbios e efluente dos filtros de areia (denominado nitrificado) no período de julho de 2010 a dezembro de 2011. O efluente bruto apresentou uma maior variação da toxicidade para ambos os organismos ( $0,006\% \leq CE_{50} \leq 73,3\%$  para *V. fischeri*, e  $20,5\% \leq CE_{50} \leq 76,8\%$  para *D. similis*). O tratamento reduziu a toxicidade de forma diferente nos dois tipos de efluentes, com eficiências médias (Quadro 1. 1) de 41% para *V. fischeri*, e de 82 % para *D. similis*, em relação ao efluente anaeróbio. As

---

<sup>3</sup> CEO – menor concentração que não causa efeito deletério estatisticamente significativo no organismo-teste. (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008)

eficiências de remoção de toxicidade no efluente nitrificado foi de 95% para *V. fischeri* e de 76% para *D. similis*. O autor concluiu que o filtro de areia constituiu uma alternativa de pós-tratamento efetiva na remoção da toxicidade. Na avaliação das aberrações cromossômicas em *A. cepa*, os efluentes tratados apresentaram uma redução do potencial citotóxico em relação ao efluente bruto.

Aquino (2013) avaliou a toxicidade aguda e crônica a *D. similis* e *C. dubia*, respectivamente, em amostras de esgoto bruto da Universidade Federal de Viçosa (UFV), da região central do município de Viçosa, MG, além de amostras de afluente e efluente de uma ETE piloto, que trata por reator UASB, com vazão média aproximada de 168 L/dia. Neste estudo, todas as amostras de esgoto apresentaram toxicidade aguda, com  $CE_{50}$  de  $67 \pm 18\%$ , para os efluentes da UFV. O esgoto bruto afluente à ETE foi mais tóxico ( $CE_{50}$  média a *D. similis* de 64%) que o efluente tratado, com este apresentando toxicidade apenas a *C. dubia*. Não se pôde inferir sobre a eficiência do tratamento no reator UASB em questão, uma vez que o tempo de detenção hidráulica do sistema não foi respeitado durante as campanhas amostrais.

### **1.3 Toxicidade em sistemas aeróbios por lodos ativados**

Além das lagoas aeradas, os lodos ativados são também amplamente adotados como tecnologia de tratamento aeróbio de esgotos sanitários, porém em menor escala, devido aos elevados custos operacionais e relativamente grandes requisitos de área. A seguir são apresentados estudos da toxicidade de efluentes em ETEs brasileiras que empregam a tecnologia de lodos ativados.

Em uma das publicações que talvez seja a pioneira na investigação da toxicidade de efluentes de ETEs no Brasil utilizando bioensaios, Zagatto *et al.* (1992) avaliaram o afluente e efluente da ETE Suzano, na região metropolitana de São Paulo, que tratava por lodos ativados uma mistura de 55% de esgoto sanitário e 45% de efluentes industriais, com vazão média afluente aproximada de 280 L/s. No total foram feitas quatro campanhas amostrais nos meses de junho, julho, setembro e novembro de 1987, e nos bioensaios foi empregado *D. similis* como organismo-teste. Os resultados mostraram que o efluente final nas quatro campanhas permaneceu tóxico a nível agudo com valores de  $CE_{50}$  entre 22,6 a 48,4%. Apesar da alta variação nos níveis de toxicidade do afluente ( $CE_{50}$  de 3,2% a não tóxico), foi considerado que o sistema assimilava de forma eficaz a toxicidade do afluente, que produziu efluente com menor

variação na toxicidade. A eficiência de remoção da toxicidade foi de 39,7%. O estudo de diluição revelou que nas três últimas campanhas o efluente teve potencial para causar efeitos crônicos no corpo receptor.

Hamada *et al.* (2011) também investigaram a ETE Suzano, agora tratando entre 10 e 20% de efluentes industriais, no período compreendido entre setembro de 2005 e março de 2008, num total de cinco campanhas amostrais. As amostras constaram de afluente e efluente, e os organismos utilizados nos bioensaios foram *D. similis* e *V. fischeri*. Foi identificado pelo estudo que a toxicidade a *D. similis* na amostragem feita em 2005 foi bastante elevada ( $CE_{50}$  de 0,6%), enquanto que a média obtida para as três coletas seguintes foi de  $CE_{50; 24h} = 17,4\%$  ( $\pm 2,9$ ) e  $CE_{50; 48h} = 15,0\%$  ( $\pm 3,5$ ). Com relação ao efluente final, foi detectada toxicidade somente em duas amostras e com valores de  $CE_{50}$  acima de 75%, com eficiência média de remoção de 80% (Quadro 1. 1). Com relação a *V. fischeri*, foi confirmado que o afluente da campanha de 2005 teve valor mais tóxico,  $CI_{50} = 1,02\%$ , em relação às outras campanhas, com o valor menos tóxico em 2008 ( $CI_{50} > 81,9\%$ ). A eficiência média de remoção da toxicidade a *V. fischeri* foi de 49,4%, não levando em consideração os valores discrepantes.

Nos efluentes da ETE Sapucaia do Sul, RS, houve a redução da toxicidade aguda ao peixe *P. promelas* nas amostras de efluente tratado mesmo após desinfecção com íon ferrato (VI), o que não aconteceu quando o agente desinfetante foi o hipoclorito (CARDOSO e LUCA, 2004). Os resultados foram expressos de forma qualitativa, não sendo possível calcular a eficiência do tratamento. No sistema investigado por Pessoa (2012) na região metropolitana de Fortaleza, de abril de 2010 a abril de 2012, foi avaliada a toxicidade aguda e crônica de amostras de afluente e efluente a *D. magna*. A ETE é composta por lodos ativados seguidos da etapa de cloração, com vazão de 230 m<sup>3</sup>/dia. O efluente deste sistema apresentou alto nível de toxicidade a *D. magna*, com  $CE_{50} = 25\%$  e CEO igual a 5%, chegando a apresentar aumento da toxicidade no efluente tratado. Tais resultados expressivos de toxicidade no efluente foram atribuídos, também nesta pesquisa, ao cloro residual resultante do processo de desinfecção.

Magalhães (2012) avaliou a toxicidade em amostras de afluente, efluente e mistura afluente de esgoto sanitário e lixiviado de aterro sanitário provenientes da ETE Barbosa Lage e do Aterro Sanitário Salva Terra, no município de Juiz de Fora, MG,

que tratava uma vazão aproximada de 7000 m<sup>3</sup>/dia e recebia diariamente cerca de 45m<sup>3</sup> de lixiviado para cotratamento, de forma intermitente. As amostras de esgoto bruto não apresentaram toxicidade a *D. similis*, porém a adição de lixiviado fazia com que a mistura esgoto-lixiviado passasse a apresentar efeito agudo. Neste sistema, em apenas uma das seis campanhas amostrais o efluente tratado apresentou ligeira toxicidade aguda a *D. similis* (CE<sub>50</sub> = 92%), possibilitando inferir que o tratamento por lodos ativados foi capaz de remover eficientemente a toxicidade provocada pela adição de lixiviado. Também neste sistema não foi possível calcular a eficiência de remoção pelo não-cumprimento do TDH no processo de amostragem.

Goldoni *et al.* (2014) estudaram a citotoxicidade e genotoxicidade em células de *A. cepa* e *Astyanax jacuhiensis* (Lambari), em dois sistemas de lodos ativados, um com vazão média de 520 m<sup>3</sup>/dia, e no outro um dos tanques de aeração foi transformado em filtro de macrófitas flutuantes (*Typha domingensis* Pers.), com vazão de 90 m<sup>3</sup>/dia. O estudo foi realizado no município de Novo Hamburgo – RS, em outubro de 2012, onde foram avaliadas amostras de afluente e efluente dos dois sistemas. Não foram observados efeitos de citotoxicidade e genotoxicidade a *A. cepa* e mutagênicos a *A. jacuhiensis*. Porém, o ensaio do cometa (teste que detecta alterações genômicas passíveis de resultar em mutação) revelou efeitos de genotoxicidade no peixe *A. jacuhiensis*.

O Quadro 1. 1 apresenta um resumo dos estudos abordados, com as eficiências de remoção da toxicidade nos tratamentos avaliados, calculadas de acordo com os dados disponíveis nas referências.

Quadro 1. 1: Remoção de toxicidade de esgoto sanitário por tipo de tratamento.

Tecnologia primária	Especificação	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO %	Organismos-teste	Toxicidade	Referência
Lagoas de estabilização	ETE: dois módulos de lagoas anaeróbias seguidas de lagoas facultativas	29.845 m <sup>3</sup> /dia TDH ~22 dias	Efluente após a desinfecção, em um ponto intermediário e outro antes do corpo receptor	42%	<i>D. similis</i> e <i>V. fischeri</i>	<i>D. magna</i> – 8 das 18 amostras submetidas ao teste não foram tóxicas; <i>V. fischeri</i> – apenas 3 não foram tóxicas.	RIBEIRO, 2001
	Lagoas de Estabilização	Não informado.	Efluente bruto e efluente pós-desinfecção com hipoclorito e ferrato	Não avaliada.	<i>P. promelas</i>	Toxicidade aguda no efluente bruto e tratamentos.	CARDOSO e DE LUCA, 2004
	Lagoa de aeração/Lagoa de sedimentação/Lagoa de lodo, em dois módulos paralelos.	400L/s por módulo TDH = 4,7 dias	Afluente, efluente, amostras de esgoto desinfetado e com agentes desinfetantes	59%	<i>D. similis</i> , <i>C. xanthus</i> , <i>C. silvestrii</i> , <i>D. rerio</i>	<u>CE<sub>50</sub> – Afluente</u> <i>D. similis</i> – não tóxico; <i>D. rerio</i> – 61,2%; <i>C. xanthus</i> – 51,6%; <i>C. silvestrii</i> – 62,3. <u>CE<sub>50</sub> – Efluente:</u> <i>D. similis</i> , <i>C. xanthus</i> e <i>D. rerio</i> – não tóxico; <i>C. silvestrii</i> – 38,7%. Eficiência de -61,1% para <i>C. silvestrii</i> , e de 100% para os demais.	COSTA, 2007
	Lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa em três módulos	12.000 m <sup>3</sup> /dia TDH = 19,7	Efluentes das lagoas facultativas; efluentes clorados com 12,0 mgCl/L; flotados com ar dissolvido e 50mgFe/L como coagulante; flotados e clorados com 4,0 mgCl/L; efluentes desclorados.	72,6%	<i>D. similis</i>	CE <sub>50</sub> = 30% no efluente; 7% no efluente clorado (12,0 mgCl/L); 45% no efluente desclorado; 10% no efluente flotado e clorado (4,0 mgCl/L); apenas indícios no efluente flotado e nos flotados desclorados	LÉO, 2008

Tecnologia primária	Especificação	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO %	Organismos-teste	Toxicidade	Referência
	Lagoas aeradas/lagoa de decantação.	79.000 m <sup>3</sup> /dia TDH = 5 dias	Entrada e saída	81%	<i>D. similis</i>	Variou no efluente entre 17,7% e 60,8%, com 56% de eficiência	NOGUEIRA NETO, 2009
					<i>V. fischeri</i>	4,6% e 8,3% para <i>V. fischeri</i> , com 95% de eficiência.	
	Lagoa Facultativa precedida de gradeamento e caixa de areia.	3 L/s 268 m <sup>3</sup> /dia TDH = 19 dias	Afluente e efluente	63% (BROTA, 2012)	<i>D. similis</i>	57± 20,3% no afluente e 68,9± 20,5% no efluente, 17,3% de eficiência	RAMIREZ, 2009; BROTA, 2012
					<i>V. fischeri</i> .	25,1% para o efluente (RAMIREZ, 2009);	
	1 lagoa facultativa seguida por 2 lagoas de maturação.	59,5 L/s TDH = 11 + 10 dias	Afluente e efluente dos sistemas	Não avaliada.	<i>D. magna</i>	Aguda 48h: de 45 a 100% de eficiência; Crônico sobrevivência e reprodução: CENO = 30%, CEO = 10%	PESSOA, 2012
	1 lagoa facultativa seguida por 2 lagoas de maturação.	7,6 L/s TDH = 10 + 8,4 dias				Aguda 48h: 100% Crônica sobrevivência: CENO = 30% e CEO não significativo; Reprodução: CENO = 20% e CEO = 30%	
1 lagoa facultativa	29 L/s TDH = 26,4 dias	Aguda 48h: de 34% a 100% de eficiência. Crônico sobrevivência e reprodução: CENO = 30%, CEO = não significativo.					
UASB	Reator UASB	Não informado.	Efluente bruto e efluente pós desinfecção com hipoclorito e ferrato	Não avaliada.	<i>P. promelas</i>	Toxicidade aguda 96h no efluente bruto e tratamentos.	CARDOSO e DE LUCA, 2004
	UASB modificado, contendo material suporte	Não informado.	Efluente bruto e desinfetado com ozônio, cloro e ozônio/cloro.	67,7%	<i>D. similis</i>	Efluentes bruto e ozonizado 5,0 mg O <sub>3</sub> /L = não tóxicos; efluente ozonizado 8,0 mg O <sub>3</sub> /L = tóxico;	SILVA, 2008

Tecnologia primária	Especificação	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO %	Organismos-teste	Toxicidade	Referência
					<i>D. rerio</i>	Efluente bruto = tóxico; Efluente ozonizado 5,0 mg O <sub>3</sub> /L = tóxico na concentração de 100%, e tempo de contato de 5 min., e não tóxico no tempo de 10 min; Efluente ozonizado 8,0 mg O <sub>3</sub> /L = não tóxico nos tempos de contato de 5 e 10 min;	
	UASB e Biofiltro Aerado.	670m <sup>3</sup> /dia TDH = 16 h	Afluente e efluente do biofiltro	Variou de 91 a 688 mg O <sub>2</sub> /L no efluente tratado.	<i>D. magna</i>  <i>S. subspicatus</i>	A eficiência de remoção variou de -30 a 37%, com mediana de 19%  CENO = 25% e 12,5% no afluente e 12,5% no efluente.	COLLETTA, 2008
	UASB seguido de cloração	5,5 m <sup>3</sup> /h TDH = 7 h	Afluente e efluente	Não avaliada.	<i>D. magna</i>	Eficiência de remoção = 39%	PESSOA, 2012
	UASB seguido de biofiltro aerado e decantador secundário.	360 m <sup>3</sup> /dia	Afluente e efluente.	Não avaliada.	<i>D. magna</i> e <i>C. dubia</i>	Amostras moderadamente tóxicas (CE <sub>50</sub> entre 50 e 75%), sem redução significativa no efluente.	DÜPONT e LOBO, 2012
	UASB em escala piloto.	168 L/dia TDH = 7 h	Afluente e efluente.	Não avaliada.	<i>D. similis</i> e <i>C. dubia</i>	Aguda a <i>D. similis</i> – eficiência de 100%; Efluente com efeito agudo ou toxicidade crônica a <i>C. dubia</i> .	AQUINO, 2013
Lodos Ativados	Lodos ativados; um dos tanques de aeração foi transformado em filtro de macrófitas flutuantes	LA: 520 m <sup>3</sup> /dia e TDH = 1 dia; Filtro: 90 m <sup>3</sup> /dia e TDH = 7 dias.	Afluente e efluente dos dois sistemas	LA: 89% Filtro: 58%	<i>A. cepa</i> e <i>A. jacuhiensis</i>	Nenhum efeito significativo a <i>A. cepa</i> . Ensaio do cometa significativo nas concentrações de 30% para o efluente do filtro e 75% para o efluente dos lodos ativados.	GOLDONI <i>et al.</i> 2014

Tecnologia primária	Especificação	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO %	Organismos-teste	Toxicidade	Referência
	10% de efluentes industriais, com 7% desta com elevado teor de amina.	Não informados.	Entrada (grade fina) e saída	Não avaliada.	<i>D. similis</i> e <i>V. fischeri</i> .	<i>D. similis</i> – eficiência de 100%; <i>V. fischeri</i> , eficiência de 34,9 a 97,2% (média de 57,90 ± 28,25)	HAMADA, <i>et al.</i> , 2011
	Lodos ativados, 45% de efluentes industriais	280L/s	Afluente e efluente	82%	<i>D. similis</i>	Redução da toxicidade de 47 a 78%: 39,7% de eficiência.	ZAGATTO, <i>et al.</i> , 1992
	Lodos Ativados.	Não informado.	Efluente bruto e efluente pós desinfecção com hipoclorito e ferrato	Não avaliada.	<i>P. promelas</i>	Toxicidade aguda 96h no efluente bruto e desinfetado com hipoclorito; efeito agudo 7 dias ou sem efeito para desinfecção com ferrato.	CARDOSO e DE LUCA, 2004
	Aeração prolongada seguida por uma unidade de desinfecção	230,4 m <sup>3</sup> /dia	Afluente e efluente após cloração	Não avaliada.	<i>D. magna</i>	Toxicidade remanescente no efluente, com baixa eficiência de remoção. CEO = 5% para sobrevivência.	PESSOA, 2012
	Aeração prolongada	7000 m <sup>3</sup> /dia TDH = 15 h.	Afluente, mistura esgoto/lixiviado afluente e efluente	77%	<i>D. similis</i>	Afluente não tóxico; mistura lixiviado/esgoto afluente com toxicidade variando de 38% a não tóxica. Efluente predominantemente sem toxicidade aguda, com apenas uma amostra ligeiramente tóxica (CE <sub>50</sub> = 92%)	MAGALHÃES, 2012

<b>Tecnologia primária</b>	<b>Especificação</b>	<b>Vazão e TDH</b>	<b>Amostras analisadas</b>	<b>Remoção de DQO %</b>	<b>Organismos-teste</b>	<b>Toxicidade</b>	<b>Referência</b>
Filtro anaeróbio/ filtro de areia	Cinco filtros anaeróbios, quatro filtros de areia, e duas caixas de armazenamento e distribuição de efluente tratado para a irrigação, em escala piloto	11,5 mL/s TDH = 9h	Efluente bruto e efluentes tratados	Filtro anaeróbio = 60,3%; Filtro de areia: 91,8%	<i>D. similis</i> , <i>V. fischeri</i> e <i>A. cepa</i>	<i>D. similis</i> – CE <sub>50</sub> entre 82,5% e não tóxico no efluente anaeróbio e entre 61,4% e não tóxico no efluente do filtro de areia. <i>V. fischeri</i> – efluentes ainda apresentaram toxicidade; Somente o efluente do filtro de areia apresentou aumento significativo no Índice de Germinação, em <i>A. cepa</i> .	TORRES, 2012

## DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM ESGOTOS SANITÁRIOS NO BRASIL

---

As ETEs podem vir a ser uma importante fonte de DE para o ambiente, descarregando-os diretamente nos corpos d'água superficiais, caso o processo não seja eficiente para sua remoção. Os processos de tratamentos convencionais não foram desenvolvidos para remover alguns elementos-traço, mas para a estabilização dos esgotos e remoção de nutrientes em geral (AURIOL *et al.*, 2006; PESSOA *et al.*, 2012).

Os esgotos têm sido identificados como uma fonte de diversas misturas de DE para o ambiente aquático. Os esgotos domésticos e industriais incluem hormônios naturais e sintéticos (estrogênios e androgênios), fármacos ativos, metais, pesticidas, aditivos de produtos de cuidado pessoal e produtos químicos industriais. Mais de 100 fármacos (não incluindo seus metabólitos) utilizados nas diversas atividades humanas têm sido detectados em efluentes e águas superficiais em concentrações variando de poucas partes por trilhão (ng/L) a partes por bilhão (µg/L) e incluem analgésicos, anti-inflamatórios, antidepressivos, antiepiléticos, reguladores lipídicos, várias classes de antibióticos, β-bloqueadores, antineoplásicos e hormônios. No entanto, em geral, hormônios naturais e sintéticos são os maiores contribuintes para a atividade estrogênica observada em efluentes de ETEs e corpos hídricos receptores (WHO, UNEP, 2013). Embora haja alguns aspectos estruturais indicativos de atividade estrogênica, em geral, não é possível determinar se uma substância química é um DE com base apenas na sua estrutura química, pois há uma série de mecanismos e vias pelas quais ele pode atuar. Além disso, em muitos casos a atividade endócrina não é causada pelo composto de origem, mas sim a um ou vários de seus metabólitos (WHO, UNEP, 2012).

Vários autores têm investigado a presença de DE em águas residuárias no mundo, e seus processos de remoção pelas diversas tecnologias disponíveis, bem como no desenvolvimento ou aplicação de novas tecnologias. No Brasil, esta tendência vem se confirmando, apesar da precariedade em se tratando da qualidade e abrangência dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários existentes. A seguir é feita uma compilação dos trabalhos disponíveis, também na tentativa de se traçar um panorama a respeito das pesquisas sobre DE em esgotos sanitários no Brasil, começando por

sistemas cuja tecnologia principal de tratamento seja por lagoas de estabilização, seguindo para os tratamentos anaeróbios, aeróbios e por último, alguns trabalhos em que são feitas comparações de diferentes tecnologias.

#### **1.4 DE em sistemas de tratamento de esgotos por lagoas de estabilização**

Cavassani (2010) investigou a presença dos fitoestrógenos genisteína (GEN) e daidzeína (DAID) no efluente de um sistema composto por lagoa aerada/lagoa de sedimentação, com vazão de 800 L/s, no município de Araraquara, SP, entre junho e dezembro de 2009. A determinação das substâncias foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta (CLAE-UV). Os fitoestrógenos foram detectados em todas as amostragens realizadas em concentrações na faixa de 60 a 306 ng/L para GEN e 76 ng/L a 288 ng/L para DAID nos efluentes da ETE, concentrações consideradas preocupantes pelo autor. Como o principal objetivo do trabalho era a validação do método, neste sistema o afluente não foi avaliado, o que não permite inferir sobre a porcentagem de remoção destas substâncias.

Vieceli *et al.* (2013) estudaram o afluente e efluentes da ETE da Universidade de Caxias do Sul – UCS, composta por uma lagoa de aeração (TDH: 4 dias), uma lagoa de sedimentação (TDH: 2 dias) e duas lagoas de maturação (TDH total: 27 dias), com vazão média afluente de 100 m<sup>3</sup>/dia, no município de Caxias do Sul, RS. A pesquisa foi realizada no período de dezembro de 2010 a abril de 2011, sendo investigadas as substâncias bisfenol A (BPA), di-n-butilftalato (DBP) e di(2-etil-hexil)ftalato (DEHP), por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (CG-DIC). As concentrações médias nos pontos efluentes foram de 3,17, 5,83 e 2,10 µg/mL (ou mg/L) de BPA, DBP e DEHP, com taxas de remoção de aproximadamente 39, 28 e 20%, respectivamente. Os autores correlacionaram os elevados teores dos compostos-alvo no efluente da ETE com a baixa remoção de sólidos em suspensão das amostras brutas.

#### **1.5 DE em sistemas de tratamento constituídos por reatores UASB**

Em estudo do efluente do reator UASB da ETE Atuba Sul, Curitiba – PR, com vazão de 1200 L/s, Cardoso (2011) investigou a remoção dos hormônios 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), 17 $\beta$ -estradiol (E2) e estrona (E1), por Cromatografia Líquida de Alta Resolução (CLAE) em três amostragens realizadas nos meses de janeiro, abril e agosto de 2011. Dos hormônios investigados, o E2 foi encontrado em concentrações mais elevadas,

seguido do EE2 e E1. Na primeira coleta, houve um aumento dos estrogênios ao longo do processo, o que, segundo o autor, foi devido à provável liberação dos mesmos do lodo para a fase líquida, ou à diminuição do TDH do sistema em decorrência do aumento de vazão observado, à ativação dos mesmos por desconjugação por bactérias e à entrada de efluente do adensador no clarificado no último ponto de coleta. Na segunda coleta houve remoção de 99% de E2 e de 77,8% de EE2 da fase aquosa, e os níveis de E1 se mantiveram estáveis. O autor concluiu que a remoção ocorreu majoritariamente por adsorção no lodo, seguida de biodegradação. Na terceira campanha não foram detectados E2 e E1, e somente uma pequena quantidade de EE2, que não apresentou redução ao longo do processo.

Castro (2010) estudou efluentes da ETE experimental IPH/UFRGS, na ETE São João. O sistema era composto de reator UASB seguido de lagoa de polimento, com vazão de 1,5 m<sup>3</sup>/h. Foram analisadas amostras de afluente bruto e efluentes durante o período de janeiro a julho de 2008, quanto aos hormônios E1, E2, EE2 e estriol (E3), por meio de CLAE, investigando-se também a presença desses hormônios em grãos de milho irrigados com o efluente da ETE. Os resultados mostraram que em apenas uma campanha dentre as doze realizadas, foi observada nas amostras de esgoto bruto a presença de E1 e E2 nas concentrações de 8,85 ng/L e 6,57 ng/L, respectivamente. Nas demais campanhas, esses hormônios foram detectados em concentrações inferiores aos respectivos limites de detecção. Não foi observada ocorrência dos hormônios investigados nos grãos de milho colhidos na parcela-testemunha irrigada com água tratada e na parcela cultivada com efluentes da lagoa de polimento, indicando que não houve transferência de hormônios para os grãos de milho. O mesmo foi observado para os grãos de milho irrigados com efluentes do UASB, com exceção de uma única célula da referida parcela, que apresentou concentração de 0,03 µg do E1 por quilograma de massa seca produzida, valor próximo ao atribuído como ocorrência natural em grãos de milho produzidos de forma tradicional.

De fevereiro de 2007 a janeiro de 2008, Leite *et al.* (2010) estudaram um sistema composto por UASB e pós-tratamento aeróbio em filtro biológico percolador (FBP), do Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) DESA – UFMG, contígua à ETE da bacia do ribeirão Arrudas em Belo Horizonte, MG. Amostras de esgoto bruto, efluente do reator UASB e efluentes dos compartimentos do FBP

preenchidos com aparas de conduíte e com pedra britada foram analisadas quanto às substâncias bezafibrato (BZF), BPA, dibutilftalato (DBP) e nonilfenol (NP) por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem de alta resolução e ionização por *electrospray*. O reator UASB removeu apenas 7% do DBP do esgoto bruto e a remoção no pós-tratamento foi menor que 50%. Cerca de 21% da concentração do poluente que entrou no sistema FBP foram removidas pelo leito de aparas de conduíte, enquanto que cerca de 45% foram removidas no leito de pedra britada. O UASB foi pouco eficaz na remoção de BPA (~16%), ao passo que o tratamento aeróbio reduziu em cerca de 92%, independente do material suporte utilizado no filtro. Neste sistema, também foi observada formação de NP (em 127%) ao longo do tratamento, como subproduto da degradação de alquilfenóis polietoxilados presentes no esgoto doméstico. Foi observada remoção de cerca de 64% da concentração de BZF no esgoto bruto, sendo 18% atribuída ao tratamento anaeróbio e o restante ao pós-tratamento aeróbio.

Brandt *et al.* (2012) estudaram três reatores UASB, em escala de piloto, operados em paralelo, seguidos das seguintes unidades de pós-tratamento: *wetland* construída não plantada ( $Q \sim 32\text{m}^3/\text{dia}$ ), dois FBP em paralelo com diferentes materiais de preenchimento (*Rotopack* = placas corrugadas de polietileno, e *Rotosponge* = esponjas de poliuretano fixadas em placas de polietileno) ( $Q \sim 50\text{m}^3/\text{dia}$ ), três lagoas de polimento em série seguidas de filtro de pedra ( $Q \sim 31\text{ m}^3/\text{dia}$ ). As amostragens foram realizadas entre junho e agosto de 2010 e as amostras constaram de esgoto bruto, efluente dos três UASB e efluente final dos quatro sistemas de polimento. Os compostos-alvo desta pesquisa foram E2, EE2, NP, BPA; sulfametoxazol (SMX), trimetoprima (TRI), BZF, diclofenaco (DCF) e miconazol (MCZ), identificados por CLAE acoplado a espectrômetro de massas de alta resolução híbrido *ion trap – time of flight*. Os resultados obtidos mostraram que o sistema UASB/lagoas de polimento foi o que apresentou as melhores eficiências de remoção para o maior número de microcontaminantes. O sistema UASB/filtro percolador com meio suporte *Rotopack* mostrou-se pouco efetivo, sendo que nenhum dos seis microcontaminantes foi efetivamente removido nesse sistema. Os autores observaram a produção de três compostos (NP, BZF e DCF) durante o tratamento e atribuíram este fato à degradação parcial de precursores, com os demais parcialmente removidos no sistema UASB/FBP-RP. O sistema UASB/FBP com meio suporte *Rotosponge* apresentou

elevadas eficiências de remoção para dois (SMX e BZF) dos seis microcontaminantes, sendo os demais parcialmente removidos e, para o DCF, nenhum efeito observado. Os reatores UASB não foram efetivos na remoção, apresentando eficiências intermediárias para apenas quatro compostos (SMX, TRI, BZF e DCF), porém, a capacidade de remoção dos DE pôde ser equiparada a de sistemas de lodos ativados, como ponderado pelos autores. Outra contribuição desta pesquisa foi com relação à importância do TDH dos sistemas na remoção de compostos hidrofílicos e menos biodegradáveis.

Ainda com relação ao mesmo sistema experimental em Belo Horizonte, Queiroz *et al.* (2012) avaliaram amostras de afluente e efluente dos três UASB no período de junho a agosto de 2010, quanto a NP, BPA, SMX, TRI, BZF, DCF, MCZ, E2 e EE2. Os resultados mostraram que os estrogênios E2 e EE2 quando detectados, apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método. As concentrações de BPA (mediana de 165 ng/L) e MCZ (13,9 ng/L para a maior concentração) no afluente foram similares àquelas reportadas na literatura, com cerca de 200 ng/L para o BPA e o MCZ sendo raramente detectado. Os autores relataram que os antibióticos SMX, TRI, com concentrações médias de 13,0 ng/L e 61,5 ng/L, respectivamente, além do DCF, 99,0 ng/L, e BZF, 94,4 ng/L, foram encontrados em concentrações menores às reportadas em outras pesquisas, e atribuíram este fato ao provável baixo consumo destes fármacos no Brasil. Os reatores UASB mostraram-se ineficientes na remoção de BPA e DCF e apresentou um aumento na concentração de NP no efluente, coerente com os resultados desse mesmo sistema, apresentados anteriormente. BZF, SMX e TRI foram parcialmente removidos pelo tratamento, sendo que para os dois últimos, o TDH e o tempo de retenção celular, respectivamente, também pareceram estar diretamente relacionados às eficiências de remoção.

Lima (2013) também investigou amostras de esgoto do Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) da UFMG, em Belo Horizonte. Foi feita apenas uma coleta de amostras de esgoto bruto e de efluentes do UASB seguido de FBP com *rotosponge* como material suporte. As substâncias investigadas foram ácido acetilsalicílico (AAS), ibuprofeno (IBU), paracetamol (PCT), genfibrozila (GENF) e DCF, hormônios naturais e sintéticos (E1, E2, EE2 e E3) e fenois (BPA, 4-NP e 4-OP). Foi possível detectar nas amostras de esgoto bruto os fármacos AAS e PCT que

são medicamentos largamente utilizados sem prescrição, o BPA que está presente em embalagens plásticas em geral e os hormônios naturais (E1) e E3 que é metabólito do E1 e do E2. No UASB houve redução significativa do AAS e do E1, além de não ter sido encontrado o PCT. No entanto, se mostrou pouco eficiente para o BPA e E3. O FBP também foi pouco eficiente para a remoção destes compostos uma vez que foram encontrados em concentrações próximas às do efluente do UASB.

Silva (2014) estudou um sistema em escala piloto composto por UASB, com vazão de 125 L/h e TDH de 12h, seguido de lodos ativados (TDH = 20 h) e filtro de areia, no município de São Carlos, SP. O estudo abrangeu sete ensaios de estrogenicidade no período de dezembro de 2013 e março de 2014, no qual foram avaliadas amostras de esgoto bruto, efluente do reator UASB, efluente do sistema de lodos ativados e efluente do filtro de areia, pelo ensaio YES (*Yeast Strogen Screen*), no qual se utiliza uma levedura geneticamente modificada para aferir a atividade da amostra semelhante à do E2. Embora não tenha sido possível calcular a  $CE_{50}$  da estrogenicidade das amostras, a atividade estrogênica foi maior no efluente do lodo ativado e do filtro de areia devido, segundo o autor, à desconjugação dos compostos estrogênicos no tratamento. Detectou-se toxicidade à levedura, principalmente nas menores diluições, a qual interferiu na expressão da estrogenicidade impossibilitando o cálculo em termos de concentração equivalente de  $17\beta$ -estradiol.

### **1.6 Lodos ativados e estudos comparativos**

Ferreira (2013) investigou a presença de alquilfenóis, E2 e BPA, na ETE da Penha, composta por biofiltros e lodos ativados, com vazão em torno de 1600 L/s, e na ETE da Ilha do Governador, composta por lodos ativados com vazão em torno de 525 L/s, ambas no município do Rio de Janeiro, em março de 2011. As amostras constaram de afluente, efluentes após o tratamento preliminar (gradeamento), após o tratamento primário (coagulação/floculação) e final e as análises empregadas no estudo foram CL-EM/EM e ELISA. Em todas as análises, o método ELISA apresentou maior sensibilidade na detecção de DE em relação ao CL-EM/EM. Por exemplo, para o E2, as concentrações encontradas na ETE pelo método CL-EM/EM foram em média na faixa de 0,18 ng/L a 0,77 ng/L na ETE Penha, e na ETE Ilha do Governador na faixa de 0,26 ng/L a 0,96 ng/L, enquanto que para o método ELISA as faixas detectadas foram de 0,66 ng/L a 2,91 ng/L na ETE Penha, e de 0,41 ng/L a 3,23 ng/L na ETE Ilha

do Governador. Ficou demonstrado nesta pesquisa que os DE selecionados foram detectados por ambos os métodos nos efluentes das duas ETEs, variando as suas concentrações de composto para composto, sendo estes despejados na Baía de Guanabara, em concentrações que, segundo o autor, poderão causar efeitos fisiológicos na vida animal. Os parâmetros físicos e químicos foram atendidos quanto aos limites legais.

### **1.7 Estudos comparativos envolvendo diferentes sistemas**

Stumpf *et al.* (1999) avaliaram amostras compostas coletadas durante seis dias de afluente e efluente de um filtro biológico ( $Q = 400$  L/s) e o efluente de um sistema de lodos ativados ( $Q = 1000$  L/s) que operam em paralelo, na cidade do Rio de Janeiro, em junho de 1997. Foram investigados 13 compostos, por CG/EM, dos quais nove estiveram presentes no esgoto bruto na faixa de  $\mu\text{g/L}$ . As concentrações máximas foram do regulador lipídico BZF,  $1,2 \mu\text{g/L}$ , do ácido clofibrico,  $1,0 \mu\text{g/L}$ , e do anti-inflamatório indometacina,  $0,95 \mu\text{g/L}$ . As concentrações das nove drogas detectadas no efluente dos lodos ativados foi significativamente menor do que as do filtro biológico e as taxas de remoção variaram entre 34 e 83%.

Ternes *et al.* (1999) avaliaram os afluentes e efluentes de um sistema composto de tanque de aeração em paralelo a um filtro biológico percolador, localizado no bairro da Penha, Rio de Janeiro, com vazão de  $120.096 \text{ m}^3/\text{dia}$ . Foram tomadas amostras compostas do afluente e dos efluentes dos dois tratamentos em junho de 1997, as quais foram quantificadas, por CG/EM/EM, com relação às substâncias mirex, E1, E2, mestranol,  $17 \beta$ -estradiol-17-acetato,  $17 \alpha$ -etinilestradiol,  $16 \alpha$ -hidroxiestrona e  $17 \beta$ -estradiol-17-valerato. Os autores encontraram que os hormônios naturais, E1 e E2, foram detectados com concentrações médias de  $0,021 \mu\text{g/L}$  e  $0,040 \mu\text{g/L}$ , respectivamente, podendo-se inferir que a carga afluente seria de  $5 \text{ g/dia}$ . As taxas de remoção observadas variaram de 64% para  $17 \alpha$ -etinilestradiol no efluente do filtro biológico a cerca de 99,9% para o  $17 \beta$ -estradiol no efluente do tanque de aeração. As eficiências de remoção de estrona e  $17 \alpha$ -etinilestradiol foram de 83 e 78%, respectivamente. Nesta pesquisa, portanto, os lodos ativados foram mais eficientes em relação ao filtro biológico na remoção de estrogênios.

Froehner *et al.* (2011) estudaram três sistemas na cidade de Curitiba, PR: um trata esgoto por lodos ativados a uma vazão de  $1000 \text{ L/s}$ ; o segundo sistema por UASB

seguido de flotação com ar dissolvido e vazão de 1400 L/s; e o terceiro por lagoas de estabilização. As campanhas amostrais foram realizadas entre maio e dezembro de 2009, sendo avaliadas amostras de afluente e efluente dos sistemas quanto aos teores de cafeína, hormônios E2, E1 e EE2 e BPA, pelo emprego de CLAE. Os resultados dessa pesquisa mostraram que compostos solúveis em água, como cafeína, e BPA, foram removidos quase completamente, dependendo do tipo de tratamento escolhido. No entanto, compostos como os hormônios não foram completamente removidos e a degradação ocorreu tanto aeróbia quanto anaerobiamente. Nas três ETEs avaliadas, a eficiência de remoção foi de cerca de 55%, no entanto a menor taxa de remoção foi no terceiro sistema, por lagoa de estabilização. Os autores concluíram que além do processo de degradação biológica, o TDH é também extremamente importante na remoção de compostos hidrofóbicos, como os hormônios.

Silva (2011) comparou os afluentes e efluentes de quatro ETEs: ETE Cabanga, com vazão de 925 L/s, composta por decantador e biodigestor primários; ETE Caçote, com lodos ativados por aeração prolongada, com vazão de 31,3 L/s; ETE Mangueira, com UASB seguido de lagoa de polimento e vazão de 32 L/s, e a ETE Jardim Paulista com lagoa aerada, todas localizadas em Recife, PE. As amostras foram tratadas por extração líquido-líquido e submetidas à CLAE. Foi detectada com maior frequência a presença dos seguintes microcontaminantes nas amostras de entrada e saída das ETEs: dietiltalato, NP, cocaína, tetraciclina, ampicilina e amoxicilina, embora outros compostos também tenham sido encontrados com menor frequência, como oxitetraciclina, progesterona e cloranfenicol. Os tratamentos das ETEs estudadas não foram eficientes na remoção dos contaminantes emergentes objetos da pesquisa.

Souza (2011) comparou afluentes e efluentes tratados por sete ETEs, sendo 4 por lagoas de estabilização, uma por lodos ativados, uma por reator anaeróbio/aeróbio seguido de cloração (efluente hospitalar) e uma contendo somente tratamento preliminar, no município de Fortaleza, CE, entre 2009 e 2011. Foram quantificadas as substâncias 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol, cafeína, dipirona, DCF, DEHP, E1, E2, 17- $\beta$ -estradiol-17-acetato (EA2), EE2 e colesterol, por CG/EM. Foram identificados fármacos e DE em todas as amostras de esgotos (Quadro 1. 2). A eficiência de remoção dos tratamentos para a maioria dos compostos foi acima de 50%. Em se tratando da avaliação em sistemas de lagoas de estabilização, o estudo revelou

boas eficiências de remoção em sistemas constituídos de lagoa anaeróbia seguida de facultativa e de maturação, sendo os menores valores de remoção alcançados quando uma única lagoa facultativa estava presente.

Pessoa *et al.* (2014) compararam amostras de afluentes e efluentes de cinco sistemas, na região metropolitana de Fortaleza, CE, os quais empregam quatro diferentes tecnologias: dois compostos por lagoa facultativa seguida de lagoa de maturação (LF+LM1 e 2); um somente por lagoa facultativa (LF); um por lodos ativados (LA+Cl) e um por UASB (UASB+Cl), os dois últimos seguidos de cloração. Foram avaliadas as substâncias E1, E2, EE2, 17  $\beta$ -estradiol-acetato e colesterol por CC/EM, no período de abril de 2010 a abril de 2012. As menores eficiências de remoção dos estrogênios foram encontradas para os sistemas de baixa taxa (lagoas de estabilização) com 68,1% (LF+LM1); 79,9% (LF+LM2) e 54,0% (LF). Os sistemas de alta taxa obtiveram eficiências de remoção satisfatórias: 93,4% (LA+Cl); 95,4% (UASB+Cl). Para o colesterol, o melhor índice de remoção foi obtido na ETE LF+LM2 com 94%, seguida das ETES LA+Cl (88%) e UASB+Cl (82%). Baseado nos resultados observados, os autores sugerem que a eficiência de remoção de alguns microcontaminantes siga o princípio da cinética de primeira ordem, sendo dependente da sua concentração no meio.

Pimentel (2014) investigou dois sistemas: um composto por UASB seguido de três lagoas facultativas, com TDH = 21 dias e vazão aproximada de 250 L/s e ou outro composto por CASS – *Cyclic Activated Sludge System* (sistema cíclico de lodos ativados por batelada) com vazão variando de 355 a 400 L/s e TDH = 6h, ambos na cidade de São Paulo. Foram avaliadas amostras de afluente e efluente dos sistemas no período de setembro de 2012 a agosto de 2013, por CLAE com detector de fluorescência. Segundo o autor, nesse estudo as concentrações encontradas foram mais elevadas do que em outros trabalhos, com o esgoto bruto apresentando concentrações na faixa de 312-2966 ng/L, 116-1309 ng/L e 16-168  $\mu$ g/L, para E2, EE2 e E1 respectivamente. No esgoto tratado, as concentrações ficaram entre 95-1591 ng/L para E2; 155-4540 ng/L para EE2; e 5-80  $\mu$ g/L para E1. A eficiência média observada nas ETES amostradas foi da ordem de 46-90% para E2, 47-73% para EE2 e 21-84% para E1, não sendo significativamente diferente entre os sistemas estudados.

No Quadro 1.2 é apresentada uma compilação dos dados dos estudos de microcontaminantes em sistemas de tratamento de esgotos convencionais realizados no Brasil.

Quadro 1. 2: Resumo dos estudos de microcontaminantes em sistemas de tratamento de esgotos convencionais realizados no Brasil.

Sistema estudado	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO	Substâncias analisadas	Método analítico	Resultados	Referência																								
ETE Atuba Sul, Curitiba, PR; UASB,	Q = 1200 L/s TDH = 7h	Afluente bruto; afluente antes do reator UASB; saída do reator; efluente final; lodo após filtro-prensa	40%	E1, E2 e EE2	CLAE	<p>Concentrações médias dos analitos, µg/L:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>E2</th> <th>EE2</th> <th>E1</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Afluente</td> <td>3,8</td> <td>2,9</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>Entrada UASB</td> <td>2,5</td> <td>1,2</td> <td>0,3</td> </tr> <tr> <td>Saída UASB</td> <td>0,2</td> <td>1,2</td> <td>0,6</td> </tr> <tr> <td>Efluente final</td> <td>1,4</td> <td>1,1</td> <td>1,0</td> </tr> <tr> <td>Lodo, µg/kg</td> <td>1655</td> <td>ND</td> <td>11,5</td> </tr> </tbody> </table>		E2	EE2	E1	Afluente	3,8	2,9	0,7	Entrada UASB	2,5	1,2	0,3	Saída UASB	0,2	1,2	0,6	Efluente final	1,4	1,1	1,0	Lodo, µg/kg	1655	ND	11,5	CARDOSO, 2011.
	E2	EE2	E1																												
Afluente	3,8	2,9	0,7																												
Entrada UASB	2,5	1,2	0,3																												
Saída UASB	0,2	1,2	0,6																												
Efluente final	1,4	1,1	1,0																												
Lodo, µg/kg	1655	ND	11,5																												
ETE experimental IPH/UFRGS: UASB seguido de lagoa de polimento.	Q = 1,5 m <sup>3</sup> /h; TDH = não informado	Afluente e efluentes do reator UASB e da lagoa de polimento	Não informada	E1, E2 e EE2	CLAE	Esgoto bruto: E1 < 1,17 ng/L a 8,85 ng/L; E2 < 1,70 ng/L a 6,57 ng/L; EE2 não detectado. Efluentes UASB e lagoa: E1, E2 e EE2 não detectados.	CASTRO, 2010.																								
Araraquara, SP: Lagoa aerada/lagoa de sedimentação,	Q = 800L/s TDH não informado	Efluente da ETE	DBO = 80%	GEN e DAID	CLAE-UV	GEN: 60 a 306 ng/L; DAID: 76 a 288 ng/L.	CAVASSANI, 2010.																								

Três sistemas paralelos em Belo Horizonte, MG: UASB seguido de <i>wetland</i> construída não plantada; UASB seguido de 2 FBP paralelos; UASB seguido de 3 lagoas de polimento em série / filtro de pedra.	Q <sub>1</sub> = 32 m <sup>3</sup> /d; Q <sub>2</sub> = 50 m <sup>3</sup> /d; Q <sub>3</sub> = 31 m <sup>3</sup> /dia.  TDH <sub>1</sub> = 34,6 h TDH <sub>2</sub> = 9h e 10,7h TDH <sub>3</sub> = 141,4 h	Afluente, Efluente dos três UASB Efluente dos quatro sistemas de polimento	Sistema 2: FBP 1 = 70% FBP2 = 80%.	E2, EE2, NP, BPA, SMX, TRI, BZF, DCF, MCZ.	CL/EM-IT-TOF	Concentrações mínimas / máximas, ng/L			BRANDT, 2012; BRANDT <i>et al.</i> , 2013.	
							<b>Afluente</b>	<b>UASB 1 UASB 2 UASB 3</b>		<b>Wetland FBP 1 FBP 2 Lagoas</b>
						<b>E2</b>	<LD / <LQ	<LD / <LD <LD / <LD <LD / <LD		<LD / <LD <LD / <LD <LD / <LD <LD / <LD
						<b>EE2</b>	<LD / <LQ	<LD / <LD <LD / <LD <LD / <LD		<LD / <LD <LD / <LD <LD / <LD <LD / <LD
						<b>BPA</b>	55,7 / 308,8	71,5 / 520,6 <LQ / 612,4 20,1 / 751,4		<LD / 399,3 <LQ / 189,9 24,3 / 366,4 39,7 / 445,2
						<b>SMX</b>	<LD / 150,8	<LD / 160,9 <LD / 123,3 <LD / 49,4		<LD / <LD <LD / 124,0 <LD / 56,8 <LD / 24,2
						<b>TRI</b>	23,2 / 113,7	4,3 / 87,6 <LQ / 60,4 5,4 / 46,2		<LD / 37,8 5,8 / 75,0 9,6 / 57,7 <LD / 15,9
						<b>BZF</b>	<LD / 249,2	<LD / 207,8 <LD / 221,8 <LD / 278,4		<LD / 146,0 <LD / 256,2 <LD / 73,2 <LD / 309,2
						<b>DCF</b>	<LD / 240,2	<LD / 486,4 <LD / 469,2 <LD / 139,6		<LD / 450,6 <LD / 754,5 <LD / 334,2 <LD / 179,0
						<b>MCZ</b>	<LD / 13,9	<LD / 280,1 <LD / 17,6 <LQ / 14,7		<LD / <LQ <LD / 15,4 <LD / <LQ <LD / <LQ
FBP: Filtro Biológico Pecolador										

Sistema estudado	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO	Substâncias analisadas	Método analítico	Resultados	Referência																											
Belo Horizonte, MG: UASB seguido de dois FBP.	Não informados	Afluente, Efluente UASB, Efluente FBP com aparas de conduíte FBP com pedra britada.	Não informado	BZF, BPA, DBP, NP	CL-EM/EM	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="4">Remoção %</th> </tr> <tr> <th>BZF</th> <th>BPA</th> <th>DBP</th> <th>NP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>UASB</td> <td>18</td> <td>16</td> <td>7</td> <td rowspan="3">Aumento em 127%</td> </tr> <tr> <td>FBP cond.</td> <td>46</td> <td>92</td> <td>21</td> </tr> <tr> <td>FBP pb.</td> <td>46</td> <td>92</td> <td>45</td> </tr> </tbody> </table>		Remoção %				BZF	BPA	DBP	NP	UASB	18	16	7	Aumento em 127%	FBP cond.	46	92	21	FBP pb.	46	92	45	LEITE <i>et al.</i> , 2010.					
	Remoção %																																	
	BZF	BPA	DBP	NP																														
UASB	18	16	7	Aumento em 127%																														
FBP cond.	46	92	21																															
FBP pb.	46	92	45																															
Belo Horizonte, MG: UASB	Não informado	Afluente, Efluente UASB, Efluente do FBP com <i>rotosponge</i> .	Não informada	AAS, IBU, PCT, GENF, DCF, E1, E2, EE2, e E3, BPA, 4NP e 4OP	CG-EM	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="3">Concentrações µg/L</th> </tr> <tr> <th>Afluente</th> <th>UASB</th> <th>FBP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>AAS</td> <td>72,64</td> <td>14,23</td> <td>6,74</td> </tr> <tr> <td>PCT</td> <td>237,49</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>BPA</td> <td>10,71</td> <td>9,02</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>E1</td> <td>436,46</td> <td>55,3</td> <td>54,16</td> </tr> <tr> <td>E3</td> <td>8,1</td> <td>7,62</td> <td>7,01</td> </tr> </tbody> </table> <p>Demais analitos não detectados.</p>		Concentrações µg/L			Afluente	UASB	FBP	AAS	72,64	14,23	6,74	PCT	237,49	-	-	BPA	10,71	9,02	5	E1	436,46	55,3	54,16	E3	8,1	7,62	7,01	LIMA, 2013.
	Concentrações µg/L																																	
	Afluente	UASB	FBP																															
AAS	72,64	14,23	6,74																															
PCT	237,49	-	-																															
BPA	10,71	9,02	5																															
E1	436,46	55,3	54,16																															
E3	8,1	7,62	7,01																															
UASB seguido de lodos ativados e filtro de areia	Q = 125 L/h TDH = 34h	Esgoto bruto; Efluente UASB; Efluente lodos ativados; Efluente filtro de areia	UASB = 36% LA = 67%	Atividade estrogênica	YES	Atividade estrogênica maior no efluente do lodo ativado e do filtro de areia. A toxicidade à levedura interferiu na expressão da estrogenicidade impossibilitando o cálculo da concentração equivalente de E2.	SILVA, 2014.																											

Sistema estudado	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO	Substâncias analisadas	Método analítico	Resultados	Referência																																			
ETE da Penha, Rio de Janeiro, RJ: biofiltros e lodos ativados;	Q = 1.600 L/s	Aflente, pós-tratamento preliminar, pós-tratamento primário, Efluente final	99,1%	APE, E2 e BPA	CL-EM/EM e ELISA	<p>Concentração mínima e máxima, CL e ELISA:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Aflente</th> <th>Efluente 1</th> <th>Efluente 2</th> <th>Efluente final</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EE2</td> <td>0,56 - 1,11</td> <td>0,46 - 1,04</td> <td>0,69 - 1,19</td> <td>0,09 - 0,23</td> </tr> <tr> <td>ng/L</td> <td>2,02 - 3,77</td> <td>1,77 - 3,32</td> <td>0,95 - 2,76</td> <td>0,43 - 1,09</td> </tr> <tr> <td>BPA</td> <td>2,78 - 5,31</td> <td>0,98 - 2,64</td> <td>1,79 - 4,05</td> <td>0,71 - 1,79</td> </tr> <tr> <td>µg/L</td> <td>2,68 - 8,35</td> <td>1,41 - 4,43</td> <td>1,21 - 3,89</td> <td>0,71 - 2,21</td> </tr> <tr> <td>APE</td> <td>44,9 - 63,8</td> <td>62,8 - 78,3</td> <td>37,4 - 57,5</td> <td>8,19 - 13,9</td> </tr> <tr> <td>µg/L</td> <td>31-6 - 106,8</td> <td>30,1 - 102,5</td> <td>27,3 - 84,0</td> <td>3,99 - 24,3</td> </tr> </tbody> </table>		Aflente	Efluente 1	Efluente 2	Efluente final	EE2	0,56 - 1,11	0,46 - 1,04	0,69 - 1,19	0,09 - 0,23	ng/L	2,02 - 3,77	1,77 - 3,32	0,95 - 2,76	0,43 - 1,09	BPA	2,78 - 5,31	0,98 - 2,64	1,79 - 4,05	0,71 - 1,79	µg/L	2,68 - 8,35	1,41 - 4,43	1,21 - 3,89	0,71 - 2,21	APE	44,9 - 63,8	62,8 - 78,3	37,4 - 57,5	8,19 - 13,9	µg/L	31-6 - 106,8	30,1 - 102,5	27,3 - 84,0	3,99 - 24,3	FERREIRA, 2013.
	Aflente	Efluente 1	Efluente 2	Efluente final																																						
EE2	0,56 - 1,11	0,46 - 1,04	0,69 - 1,19	0,09 - 0,23																																						
ng/L	2,02 - 3,77	1,77 - 3,32	0,95 - 2,76	0,43 - 1,09																																						
BPA	2,78 - 5,31	0,98 - 2,64	1,79 - 4,05	0,71 - 1,79																																						
µg/L	2,68 - 8,35	1,41 - 4,43	1,21 - 3,89	0,71 - 2,21																																						
APE	44,9 - 63,8	62,8 - 78,3	37,4 - 57,5	8,19 - 13,9																																						
µg/L	31-6 - 106,8	30,1 - 102,5	27,3 - 84,0	3,99 - 24,3																																						
ETE da Ilha do Governador, RJ: lodos ativados.	Q = 525 L/s.	Aflente, pós-tratamento preliminar, pós-tratamento primário, Efluente final	99,2%	APE, E2 e BPA	CL-EM/EM e ELISA	<p>Concentração mínima e máxima, CL e ELISA:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Aflente</th> <th>Efluente 1</th> <th>Efluente 2</th> <th>Efluente final</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EE2</td> <td>0,68 - 1,24</td> <td>0,64 - 1,33</td> <td>0,82 - 1,58</td> <td>0,15 - 0,34</td> </tr> <tr> <td>ng/L</td> <td>1,22 - 5,67</td> <td>1,47 - 4,49</td> <td>0,64 - 1,9</td> <td>0,21 - 0,54</td> </tr> <tr> <td>BPA</td> <td>1,26 - 2,77</td> <td>0,66 - 3,08</td> <td>0,46 - 1,17</td> <td>0,22 - 0,67</td> </tr> <tr> <td>µg/L</td> <td>1,23 - 5,81</td> <td>0,56 - 4,03</td> <td>0,51 - 2,45</td> <td>0,27 - 1,27</td> </tr> <tr> <td>APE</td> <td>18,6 - 47,2</td> <td>15,3 - 38,5</td> <td>17,4 - 43,8</td> <td>7,91 - 4,88</td> </tr> <tr> <td>µg/L</td> <td>15,2 - 78,3</td> <td>13,2 - 71,2</td> <td>12,2 - 58,9</td> <td>3,13 - 18,3</td> </tr> </tbody> </table>		Aflente	Efluente 1	Efluente 2	Efluente final	EE2	0,68 - 1,24	0,64 - 1,33	0,82 - 1,58	0,15 - 0,34	ng/L	1,22 - 5,67	1,47 - 4,49	0,64 - 1,9	0,21 - 0,54	BPA	1,26 - 2,77	0,66 - 3,08	0,46 - 1,17	0,22 - 0,67	µg/L	1,23 - 5,81	0,56 - 4,03	0,51 - 2,45	0,27 - 1,27	APE	18,6 - 47,2	15,3 - 38,5	17,4 - 43,8	7,91 - 4,88	µg/L	15,2 - 78,3	13,2 - 71,2	12,2 - 58,9	3,13 - 18,3	FERREIRA, 2013.
	Aflente	Efluente 1	Efluente 2	Efluente final																																						
EE2	0,68 - 1,24	0,64 - 1,33	0,82 - 1,58	0,15 - 0,34																																						
ng/L	1,22 - 5,67	1,47 - 4,49	0,64 - 1,9	0,21 - 0,54																																						
BPA	1,26 - 2,77	0,66 - 3,08	0,46 - 1,17	0,22 - 0,67																																						
µg/L	1,23 - 5,81	0,56 - 4,03	0,51 - 2,45	0,27 - 1,27																																						
APE	18,6 - 47,2	15,3 - 38,5	17,4 - 43,8	7,91 - 4,88																																						
µg/L	15,2 - 78,3	13,2 - 71,2	12,2 - 58,9	3,13 - 18,3																																						
Fortaleza, CE: Lagoa facultativa seguida de duas lagoas de maturação.	Não informado	Aflente à lagoa facultativa, Efluente da última lagoa de maturação	Não informado	E1, E2, E2-17A e EE2	CG-EM	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="2">Concentração</th> <th rowspan="2">% Rem</th> </tr> <tr> <th>Aflente</th> <th>Efluente</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">E1 (ng/L)</td> <td>560 (± 0,24)</td> <td>&lt;LD</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>2570 (± 0,24)</td> <td>2080 (± 0,06)</td> <td>19,7</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">E2 (ng/L)</td> <td>&lt;LD</td> <td>&lt;LD</td> <td>ND</td> </tr> <tr> <td>2520 (± 0,82)</td> <td>1240 (± 0,18)</td> <td>50,8</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">E2-17A (ng/L)</td> <td>1060 (± 0,09)</td> <td>&lt;LD</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>2300 (± 0,24)</td> <td>&lt;LD</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">EE2 (ng/L)</td> <td>&lt;LD</td> <td>&lt;LD</td> <td>ND</td> </tr> <tr> <td>&lt;LD</td> <td>&lt;LD</td> <td>ND</td> </tr> </tbody> </table>		Concentração		% Rem	Aflente	Efluente	E1 (ng/L)	560 (± 0,24)	<LD	100	2570 (± 0,24)	2080 (± 0,06)	19,7	E2 (ng/L)	<LD	<LD	ND	2520 (± 0,82)	1240 (± 0,18)	50,8	E2-17A (ng/L)	1060 (± 0,09)	<LD	100	2300 (± 0,24)	<LD	100	EE2 (ng/L)	<LD	<LD	ND	<LD	<LD	ND	PESSOA, <i>et al.</i> , 2012.	
	Concentração		% Rem																																							
	Aflente	Efluente																																								
E1 (ng/L)	560 (± 0,24)	<LD	100																																							
	2570 (± 0,24)	2080 (± 0,06)	19,7																																							
E2 (ng/L)	<LD	<LD	ND																																							
	2520 (± 0,82)	1240 (± 0,18)	50,8																																							
E2-17A (ng/L)	1060 (± 0,09)	<LD	100																																							
	2300 (± 0,24)	<LD	100																																							
EE2 (ng/L)	<LD	<LD	ND																																							
	<LD	<LD	ND																																							

Sistema estudado	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO	Substâncias analisadas	Método analítico	Resultados	Referência																																															
5 ETEs em Fortaleza, CE: 2 lagoas facultativas / lagoas de maturação (LF+LM1 e LF+LM2); lagoa facultativa (LF); LA; UASB / cloração	Q <sub>1</sub> = 59,4 L/s Q <sub>2</sub> = 7,6 L/s Q <sub>3</sub> = 49,6 L/s Q <sub>4</sub> = 2,7 L/s Q <sub>5</sub> = 91,7 L/s TDH <sub>1</sub> = 21 dias TDH <sub>2</sub> = 18,4 dias TDH <sub>3</sub> = 26,4 dias TDH <sub>4</sub> = 30 dias TDH <sub>5</sub> = 7 h	Esgoto bruto e efluente dos sistemas	Não informado	E1, E2, E2-17A e EE2	CG-EM	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="5">Eficiência média de remoção %</th> </tr> <tr> <th>E1</th> <th>E1</th> <th>E1-174</th> <th>EE2</th> <th>Global</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>LF+LM1</td> <td>62</td> <td>81</td> <td>100</td> <td>30</td> <td>68,25</td> </tr> <tr> <td>LF+LM2</td> <td>41</td> <td>81</td> <td>100</td> <td>99</td> <td>79,75</td> </tr> <tr> <td>LF</td> <td>31</td> <td>62</td> <td>26</td> <td>58</td> <td>44,25</td> </tr> <tr> <td>LA</td> <td>84</td> <td>96</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>UASB</td> <td>100</td> <td>87</td> <td>100</td> <td>94</td> <td>95,25</td> </tr> <tr> <td><b>Remoção de cada DE</b></td> <td>63,6</td> <td>81,4</td> <td>85,2</td> <td>75,8</td> <td>-</td> </tr> </tbody> </table>		Eficiência média de remoção %					E1	E1	E1-174	EE2	Global	LF+LM1	62	81	100	30	68,25	LF+LM2	41	81	100	99	79,75	LF	31	62	26	58	44,25	LA	84	96	100	100	95	UASB	100	87	100	94	95,25	<b>Remoção de cada DE</b>	63,6	81,4	85,2	75,8	-	PESSOA, 2012; PESSOA <i>et al.</i> , 2014..
	Eficiência média de remoção %																																																					
	E1	E1	E1-174	EE2	Global																																																	
LF+LM1	62	81	100	30	68,25																																																	
LF+LM2	41	81	100	99	79,75																																																	
LF	31	62	26	58	44,25																																																	
LA	84	96	100	100	95																																																	
UASB	100	87	100	94	95,25																																																	
<b>Remoção de cada DE</b>	63,6	81,4	85,2	75,8	-																																																	
SP: UASB seguido de 3 lagoas facultativas; Sistema Cíclico de Lodos Ativados por batelada.	Q ~ 250 L/s, TDH = 21 dias; Q = 355 a 400 L/s e TDH 6h	Afluente e efluente dos dois sistemas.	69%; 88%.	E1, E2, EE2.	CLAE/FLU	<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th rowspan="2"></th> <th>Afluente</th> <th>Efluente</th> <th>% Rem</th> </tr> <tr> <th>min-máx.</th> <th>min-máx.</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2"><b>E1 (µg/L)</b></td> <td>UASB</td> <td>28 - 143</td> <td>4 - 116</td> <td>21 - 82</td> </tr> <tr> <td>LA</td> <td>6 - 113</td> <td>3,4 - 116</td> <td>26 - 79</td> </tr> <tr> <td rowspan="2"><b>E2 (ng/L)</b></td> <td>UASB</td> <td>275 - 3029</td> <td>41 - 1767</td> <td>46 - 90</td> </tr> <tr> <td>LA</td> <td>233 - 1083</td> <td>94 - 1369</td> <td>1 - 73</td> </tr> <tr> <td rowspan="2"><b>EE2 (ng/L)</b></td> <td>UASB</td> <td>236 - 1616</td> <td>29 - 590</td> <td>61 - 73</td> </tr> <tr> <td>LA</td> <td>182 - 657</td> <td>273 - 3309</td> <td>32 - 371</td> </tr> </tbody> </table>			Afluente	Efluente	% Rem	min-máx.	min-máx.		<b>E1 (µg/L)</b>	UASB	28 - 143	4 - 116	21 - 82	LA	6 - 113	3,4 - 116	26 - 79	<b>E2 (ng/L)</b>	UASB	275 - 3029	41 - 1767	46 - 90	LA	233 - 1083	94 - 1369	1 - 73	<b>EE2 (ng/L)</b>	UASB	236 - 1616	29 - 590	61 - 73	LA	182 - 657	273 - 3309	32 - 371	PIMENTEL, 2014.												
		Afluente	Efluente	% Rem																																																		
		min-máx.	min-máx.																																																			
<b>E1 (µg/L)</b>	UASB	28 - 143	4 - 116	21 - 82																																																		
	LA	6 - 113	3,4 - 116	26 - 79																																																		
<b>E2 (ng/L)</b>	UASB	275 - 3029	41 - 1767	46 - 90																																																		
	LA	233 - 1083	94 - 1369	1 - 73																																																		
<b>EE2 (ng/L)</b>	UASB	236 - 1616	29 - 590	61 - 73																																																		
	LA	182 - 657	273 - 3309	32 - 371																																																		

Sistema estudado	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO	Substâncias analisadas	Método analítico	Resultados	Referência																																									
Belo Horizonte, MG: UASB1 / <i>Wetland</i> UASB2 / lagoas de polimento	Q <sub>1</sub> = 32,3 m <sup>3</sup> /dia; Q <sub>2</sub> = 46,7 m <sup>3</sup> /dia; Q <sub>3</sub> = 30,9 m <sup>3</sup> /dia; TDH <sub>1</sub> = 5,4 h; TDH <sub>2</sub> = 8,7 h; TDH <sub>3</sub> = 11,0 h	Esgoto bruto, e efluentes UASB 1, UASB 2, <i>Wetland</i> , lagoas de polimento	Não informado	NP, BPA, SMX, TRI, BZF, DCF, MCZ, E2 e EE2.	CL/EM-IT-TOF	<p>Concentração dos analitos quantificados.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="5">Concentração mediana ng/L</th> </tr> <tr> <th>Esgoto bruto</th> <th>UASB 1</th> <th>Lagoa de pol.</th> <th>UASB 2</th> <th><i>Wetland</i></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>BPA</td> <td>165</td> <td>292</td> <td>271</td> <td>166</td> <td>78</td> </tr> <tr> <td>SMX</td> <td>13</td> <td>&lt;LD</td> <td>&lt;LD</td> <td>6,8</td> <td>&lt;LD</td> </tr> <tr> <td>TRI</td> <td>61</td> <td>14</td> <td>&lt;LQ</td> <td>38</td> <td>&lt;LD</td> </tr> <tr> <td>BZF</td> <td>95</td> <td>43</td> <td>&lt;LQ</td> <td>54</td> <td>26</td> </tr> <tr> <td>DCF</td> <td>100</td> <td>130</td> <td>&lt;LD</td> <td>91</td> <td>113</td> </tr> </tbody> </table> <p>EE2, E2 e MCZ foram raramente detectados. NP não calculado; aumento da concentração nos tratamentos de acordo com a área detectada.</p>		Concentração mediana ng/L					Esgoto bruto	UASB 1	Lagoa de pol.	UASB 2	<i>Wetland</i>	BPA	165	292	271	166	78	SMX	13	<LD	<LD	6,8	<LD	TRI	61	14	<LQ	38	<LD	BZF	95	43	<LQ	54	26	DCF	100	130	<LD	91	113	QUEIROZ, 2011. QUEIROZ, <i>et al.</i> , 2012.
	Concentração mediana ng/L																																															
	Esgoto bruto	UASB 1	Lagoa de pol.	UASB 2	<i>Wetland</i>																																											
BPA	165	292	271	166	78																																											
SMX	13	<LD	<LD	6,8	<LD																																											
TRI	61	14	<LQ	38	<LD																																											
BZF	95	43	<LQ	54	26																																											
DCF	100	130	<LD	91	113																																											
4 ETEs em Recife, PE: Cabanga, decantador e biodigestor primários; Caçote: LA com Aeração Prolongada; Mangueira: UASB/lagoa de polimento e Jardim Paulista: lagoa aerada.	Q <sub>1</sub> = 925 L/s Q <sub>2</sub> = 31,3 L/s Q <sub>3</sub> = 32 L/s	Afluente e efluente de todos os sistemas.	Não informado	Cafeína DBP, Dietilftalato, NP, Progesterona, EE2, E2, Cocaína, Cloranfenicol, Tetraciclina, Oxitetraciclina, Amoxicilina, Ampicilina, AAS, Paracetamol, DCF	Extração líquido-líquido e CL-EM/EM/IT-TOF	Dietilftalato, NP, cocaína, tetraciclina, ampicilina e amoxicilina foram detectadas com maior frequência nos efluentes de entrada e saída das ETEs. Oxitetraciclina, progesterona e cloranfenicol foram detectados com menor frequência. Os tratamentos estudados não foram eficientes na remoção dos contaminantes.	SILVA, 2011.																																									

Sistema estudado	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO	Substâncias analisadas	Método analítico	Resultados	Referência																																																																						
7 ETEs em Fortaleza - CE: 1 a 4 por lagoas de estabilização (LE 1 a LE 4); 5: lodos ativados LA; 6: UASB / LA / cloração (efluente hospitalar) (ULA); 7: somente preliminar com emissário submarino (TP)	Q <sub>1</sub> = 400 L/s Q <sub>2</sub> = - Q <sub>3</sub> = - Q <sub>4</sub> = - Q <sub>5</sub> = - Q <sub>6</sub> = 3,4 L/s Q <sub>7</sub> = 2,2 m <sup>3</sup> /s	Esgoto bruto e efluente final	Não informado	TCF, PCF, cafeína (CAF), dipirona (DIP), DCF, DEHP, E1, E2, EA2, EE2 e colesterol (COL).	CG-EM	<p style="text-align: center;">Média de remoção (%)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th>CAF</th> <th>DIP</th> <th>DCF</th> <th>DHP</th> <th>E1</th> <th>E2</th> <th>EA2</th> <th>EE2</th> <th>COL</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>LE 2</td> <td>93</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>56</td> <td>-</td> <td>100</td> <td>63</td> <td>56</td> </tr> <tr> <td>LE 1</td> <td>76</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>82</td> <td>-</td> <td>100</td> <td>73</td> <td>-</td> <td>77</td> </tr> <tr> <td>LE 3</td> <td>74</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>37</td> <td>42</td> <td>15</td> <td>29</td> <td>-</td> <td>62</td> </tr> <tr> <td>LE 4</td> <td>73</td> <td>51</td> <td>-</td> <td>13</td> <td>100</td> <td>46</td> <td>17</td> <td>-</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>LA</td> <td>66</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>54</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>-</td> <td>100</td> <td>43</td> </tr> <tr> <td>ULA</td> <td>63</td> <td>100</td> <td>66</td> <td>23</td> <td>-</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>-</td> <td>80</td> </tr> </tbody> </table> <p>TP = nenhum dos analitos foi determinado no esgoto bruto.</p>		CAF	DIP	DCF	DHP	E1	E2	EA2	EE2	COL	LE 2	93	-	-	-	56	-	100	63	56	LE 1	76	-	-	82	-	100	73	-	77	LE 3	74	-	-	37	42	15	29	-	62	LE 4	73	51	-	13	100	46	17	-	30	LA	66	-	-	54	100	100	-	100	43	ULA	63	100	66	23	-	100	100	-	80	SOUZA, 2011.
	CAF	DIP	DCF	DHP	E1	E2	EA2	EE2	COL																																																																				
LE 2	93	-	-	-	56	-	100	63	56																																																																				
LE 1	76	-	-	82	-	100	73	-	77																																																																				
LE 3	74	-	-	37	42	15	29	-	62																																																																				
LE 4	73	51	-	13	100	46	17	-	30																																																																				
LA	66	-	-	54	100	100	-	100	43																																																																				
ULA	63	100	66	23	-	100	100	-	80																																																																				
ETE-UCS, Caxias do Sul - RS. Lagoa de aeração / lagoa de sedimentação e duas lagoas de maturação	Q = 100 m <sup>3</sup> /d TDH: 27 dias	Fluente e das lagoas	88%	BFA, DBF e DEHP	CG-DIC	Concentrações médias nos pontos efluentes foram de 3,17, 5,83 e 2,10 µg/mL, de BFA, DBF e DEHP, respectivamente. Para Eficiência de remoção aproximada de apenas 39, 26 e 20% BFA, DBF e DEHP, respectivamente.	VIECELI, <i>et al.</i> , 2013.																																																																						
3 ETEs em Curitiba, PR: ETE 1 = LA; ETE 2 = UASB / flotação; ETE 3 = Lagoa de estabilização.	Q <sub>1</sub> = 1000 L/s; Q <sub>2</sub> = 1400 L/s	Entrada, saída e lodo	Não informado	Cafeína (CAF), E1, E2, EE2 e BPA.	CLAE	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="5">% Remoção</th> </tr> <tr> <th>BPA</th> <th>CAF</th> <th>E2</th> <th>E1</th> <th>EE2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ETE-1</td> <td>99,9</td> <td>100</td> <td>63,1</td> <td>100</td> <td>44,1</td> </tr> <tr> <td>ETE-2</td> <td>100</td> <td>100</td> <td>66,5</td> <td>100</td> <td>99,1</td> </tr> <tr> <td>ETE-3</td> <td>100</td> <td>99,6</td> <td>56,5</td> <td>100</td> <td>99,1</td> </tr> </tbody> </table>		% Remoção					BPA	CAF	E2	E1	EE2	ETE-1	99,9	100	63,1	100	44,1	ETE-2	100	100	66,5	100	99,1	ETE-3	100	99,6	56,5	100	99,1	FROEHNER, <i>et al.</i> , 2011.																																									
	% Remoção																																																																												
	BPA	CAF	E2	E1	EE2																																																																								
ETE-1	99,9	100	63,1	100	44,1																																																																								
ETE-2	100	100	66,5	100	99,1																																																																								
ETE-3	100	99,6	56,5	100	99,1																																																																								

Sistema estudado	Vazão e TDH	Amostras analisadas	Remoção de DQO	Substâncias analisadas	Método analítico	Resultados	Referência																																
Rio de Janeiro: Filtro biológico percolador – FBP; LA em paralelo.	Q <sub>1</sub> = 400 L/s Q <sub>2</sub> = 1000 L/s	Esgoto bruto e efluentes dos dois sistemas.	Não informado -	AAS, ácido clofibrico, ácido fenofibrico, bezafibrato, genfibrozil, ibuprofeno, diclofenaco, cetoprofeno, fenoprofen, indometacina, naproxeno, ácido meclofenâmico, ácido tolfenâmico.	CG-EM	<p>Remoção dos analitos quantificados</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="2">Eficiência de remoção %</th> </tr> <tr> <th>FBP</th> <th>LA</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ac. clofibrico</td> <td>15</td> <td>34</td> </tr> <tr> <td>Ac. fenofibrico</td> <td>6</td> <td>45</td> </tr> <tr> <td>Bezafibrato</td> <td>27</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>Genfibrozil</td> <td>16</td> <td>76</td> </tr> <tr> <td>Ibuprofeno</td> <td>22</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>Diclofenaco</td> <td>9</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>Cetoprofeno</td> <td>48</td> <td>69</td> </tr> <tr> <td>Indometacina</td> <td>71</td> <td>83</td> </tr> <tr> <td>Naproxeno</td> <td>15</td> <td>78</td> </tr> </tbody> </table>		Eficiência de remoção %		FBP	LA	Ac. clofibrico	15	34	Ac. fenofibrico	6	45	Bezafibrato	27	50	Genfibrozil	16	76	Ibuprofeno	22	75	Diclofenaco	9	75	Cetoprofeno	48	69	Indometacina	71	83	Naproxeno	15	78	STUMPF, <i>et al.</i> 1999.
	Eficiência de remoção %																																						
	FBP	LA																																					
Ac. clofibrico	15	34																																					
Ac. fenofibrico	6	45																																					
Bezafibrato	27	50																																					
Genfibrozil	16	76																																					
Ibuprofeno	22	75																																					
Diclofenaco	9	75																																					
Cetoprofeno	48	69																																					
Indometacina	71	83																																					
Naproxeno	15	78																																					
Penha, Rio de Janeiro: de LA (71%) e RBP (29%) em paralelo.	1390L/s	Esgoto bruto e efluentes dos dois sistemas.	Não informado	E1, E2, mestranol, EA2, EE2, 16 $\alpha$ -hidroxiestrona e 17 $\beta$ -estradiol-17-valerato	CG-EM/EM	<p>Remoção dos analitos quantificados</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2"></th> <th colspan="2">Eficiência de remoção %</th> </tr> <tr> <th>FBP</th> <th>FBP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>E1</td> <td>67</td> <td>83</td> </tr> <tr> <td>E2</td> <td>92</td> <td>99,9</td> </tr> <tr> <td>EE2</td> <td>64</td> <td>78</td> </tr> </tbody> </table>		Eficiência de remoção %		FBP	FBP	E1	67	83	E2	92	99,9	EE2	64	78	TERNES, <i>et al.</i> , 1999.																		
	Eficiência de remoção %																																						
	FBP	FBP																																					
E1	67	83																																					
E2	92	99,9																																					
EE2	64	78																																					

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

Os DE são passíveis de causar efeitos aos organismos expostos a eles em concentrações ínfimas, porém, ainda é um desafio determinar faixas seguras de exposição devido a diversos fatores, tais como o grau de afinidade com os receptores específicos nas células e diferentes potenciais de ação com relação a distintas isoformas de receptores para um mesmo hormônio (WHO, UNEP, 2012). Dessa forma, não é possível ponderar sobre as concentrações lançadas no ambiente após o tratamento, observadas nas pesquisas aqui discutidas, quanto à segurança à biota aquática e aos demais organismos expostos. Porém, com relação à eficiência de tratamento das tecnologias abordadas, nota-se que os sistemas que englobam etapas aeróbias, principalmente lodos ativados, foram mais efetivos na remoção da toxicidade, apesar da amplitude de respostas obtidas. Por exemplo, os sistemas compostos por lodos ativados obtiveram faixas de eficiência de remoção de toxicidade entre 39,7 e 100%, enquanto que para reatores UASB esta faixa foi de -30 a 100% e as lagoas de estabilização com eficiência de remoção de toxicidade entre -61 e 100%, desconsiderando-se as variantes dos sistemas abordados e a sensibilidade do organismo-teste empregado.

Nos reatores aeróbios, o processo predominante na remoção de estrogênios naturais e sintéticos é a degradação biológica com alguma contribuição dos processos de sorção no lodo, onde a degradação os compostos mais recalcitrantes, como EE2, concorre com a de outros substratos mais facilmente biodegradáveis presentes no meio. (TERNES *et al.*, 1999; RIBEIRO *et al.*, 2010). Na remoção de compostos mais hidrofóbicos, como o NP, a adsorção predomina sobre a biodegradação em reatores anaeróbios (BRANDT *et al.*, 2013). Nos processos anaeróbios e anóxicos, a biodegradação de DE também ocorre, porém sendo esta mais eficiente em sistemas aeróbios (LI *et al.*, 2011).

Após a análise das diversas pesquisas acadêmicas disponíveis, e traçando-se um panorama da ocorrência e remoção da toxicidade e de DE em sistemas de tratamento de esgotos sanitários no Brasil, percebe-se que ainda é incipiente a produção de dados em muitas regiões do país. Notadamente, há uma concentração das pesquisas nas regiões sudeste e sul e alguns estudos na região nordeste, com destaque para a o estado

do Ceará. Poucos são os dados levantados nos estados da região centro-oeste, restritos a apenas um trabalho no presente levantamento, e nenhum na região norte do Brasil. A diversidade de clima e disponibilidade hídrica, bem como de hábitos culturais nas diferentes regiões torna essencial uma avaliação mais sistemática das condições de tratamento de efluentes sanitários com relação aos parâmetros em questão, uma vez que se tem demonstrado que fatores como temperatura (TERNES *et al.*, 1999) e TDH (BRANDT *et al.*, 2013) são preponderantes na remoção de DE e toxicidade dos efluentes.

Outro fato notório é que boa parte das pesquisas têm focado mais na otimização dos métodos de avaliação dos analitos do que no próprio monitoramento dos mesmos e otimização das condições de tratamento para sua remoção. Há também a ausência de dados com relação ao desempenho de tecnologias mais simplificadas, como os tanques sépticos, que têm relativa representatividade em comunidades de pequeno porte, as quais compõem a maioria dos municípios do país.

Foi demonstrado em muitos estudos que o TDH é um parâmetro importante a ser considerado na remoção da atividade biológica investigada. No que se refere à tecnologia empregada, todas mostraram serem capazes de remover a maioria das substâncias avaliadas, o que é dependente dos parâmetros estruturais e operacionais adotados. Sendo assim, parece haver a possibilidade de remoção satisfatória da toxicidade e DE nos sistemas convencionais de tratamento de esgotos sanitários adotados no Brasil, sem a real necessidade da adoção de tratamentos avançados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- AQUINO, D. S. **Avaliação ecotoxicológica de esgotos de redes coletoras de um campus universitário e da área urbana da cidade de Viçosa – MG e sua influência na qualidade dos corpos receptores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.
- AURIOL, M.; FILALI-MEKNASSI, Y.; TYAGI, R. D.; ADAMS, C. D.; SURAMPALLI, R. Y. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, v. 41, p. 525–539, 2006.
- BRANDT, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento)**. Dissertação (Mestrado: Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- BRANDT, E. M. F.; DE QUEIROZ, F. B.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 718-726, 2013.
- BRASIL, Ministério das Cidades. **Plano Nacional de Saneamento Básico – PLANSAB**. Brasília, DF, 2013. 173f.
- BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2013**. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2014, 181 p.
- BROTA, G. A. **Ensaio ecotoxicológicos em organismos-teste *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri* na avaliação de efluentes sanitários aplicados na cultura de eucalipto (*Eucalyptus urograndis*)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- CARDOSO, F. D. **Eficiência de remoção de estrogênios por uma estação de tratamento de esgotos**. Monografia (Tecnologia em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- CARDOSO, L.; LUCA, S. J. Toxidez de efluentes municipais biologicamente tratados e desinfetados com hipoclorito e ferrato de sódio. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 9, n. 1, p. 26-29, 2004.
- CASTRO, C. M. B. **Ocorrência de desreguladores endócrinos em cultura de milho irrigada com efluentes urbanos tratados**. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- CAVASSANI, T. B. **Avaliação da ocorrência de fitoestrógenos de soja em efluentes de estação de tratamento de esgoto, água superficial e subterrânea**

- da cidade de Araraquara.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- COLLETTA, V. D. **Avaliação ecotoxicológica da eficiência da detoxificação do efluente tratado pela estação de tratamento de esgoto da Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, Brasil.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2008.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Governo Federal, Brasília. Publicada no DOU nº 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58 - 63. 2005.
- \_\_\_\_\_. 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. Governo Federal, Brasília. Publicada no DOU nº 92, de 16 de maio de 2011, p. 89, 2011.
- COSTA, J. B. **Avaliação ecotoxicológica de efluente de tratamento secundário de esgoto sanitário após desinfecção com ácido peracético, cloro, ozônio e radiação ultravioleta.** Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- DÜPONT, A., LOBO, E. A. (). Evaluation of the efficiency of the sewage treatment plant from the University of Santa Cruz do Sul (UNISC), RS, Brazil. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 24, n. 2, p. 119-126, 2012.
- EUROPEAN COMMISSION. **Pollutants in urban wastewater and sewage sludge.** London: European Commission, 2001.
- FERREIRA, A. P. Endocrine disruptors in sludge wastewater treatment plants: environmental complications. **Acta Scientiarum Technology**, v. 35, n. 2, p. 307-316, 2013.
- FERREIRA, A. P. Ocorrência e detecção de desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: complicações ao meio ambiente. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 93, n. 2, p. 255-264, 2012.
- FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. **Water Air Soil Pollution**, v. 216, p. 463–471, 2011.
- GOLDONI, A.; GOLFETO, C.; TEIXEIRA, J. B.; BLUMM, G.; WILHELM, C. M.; TELÖKEN, F.; BIANCHI, E.; SCHMITT, J. L.; GEHLEN, G.; RODRIGUES, M. A. S.; SILVA, L. B. Cytotoxic and genotoxic evaluation and chemical characterization of sewage treated using activated sludge and a floating emergent macrophyte filter in a municipal wastewater treatment plant: a case study in Southern Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, p. 1503–1509, 2014.

- HAMADA, N.; MESQUITA, L. C. A.; PEREIRA, I. W.; NAKANO, E.; BORRELY, S. I.; TALLARICO, L. F. Avaliação Ecotoxicológica da Estação de Tratamento de Esgotos Suzano (São Paulo) utilizando *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 6, n. 1, p. 31-35, 2011.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – 2008. IBGE: Rio de Janeiro, 2010.
- LEITE, G. D. S.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 734-738, 2010.
- LÉO, L. F. R. **Investigação da toxicidade, tratabilidade e formação de subprodutos tóxicos em efluentes clorados de lagoas de estabilização com e sem pós-tratamento**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- LI, Y. M.; ZENG, Q. L.; YANG, S. J. Removal and fate of estrogens in an anaerobic-anoxic-oxic activated sludge system. **Water Science & Technology**, n. 63(1), p. 51-56, 2011.
- LIMA, B. D. Otimização e validação de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura de microcontaminantes orgânicos em amostras de esgoto e análise por CG-EM. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.
- MAGALHÃES, D. N. **Toxicidade no cotratamento de esgoto sanitário e lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- METCALF & EDDY. Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2003.
- MONTEIRO, S.C., BOXALL, A. B. A. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. In: (Whitacre DM ed.) **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. Springer: New York, p. 53-154, 2010.
- NOGUEIRA NETO, A. C. **Avaliação de toxicidade aguda e crônica em águas do Rio Jundiá, e em afluentes e efluentes da ETE Novo Horizonte, Jundiá, São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
- PESSOA, G. P. **Avaliação de desreguladores endócrinos e do micropoluente colesterol em estações de tratamento de esgoto sanitário**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal Do Ceará, Fortaleza, 2012.

- PESSOA, G. P.; SANTOS, A. B.; SOUZA, N. C.; ALVES, J. A. C.; NASCIMENTO, R. F. Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 968-973, 2012.
- PESSOA, G. P.; SOUZA, N. C.; VIDAL, C. B.; ALVES, J. A. C.; FIRMINO, P. I. M.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 288–295, 2014.
- PIMENTEL, P. A. **Estudo da variação temporal da presença de estrógenos em duas ETE do estado de São Paulo**. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- 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. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- 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.
- RAMIREZ, D. B. **Uso de efluente de lagoa anaeróbia em cultura de eucaliptos: Avaliação da toxicidade da água percolada e da produtividade da cultura**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- RIBEIRO, A. R.; CARVALHO, M. F.; AFONSO, C. M. M.; TIRITAN, M. E.; CASTRO, P. M. L. Microbial degradation of 17 $\beta$  -estradiol and 17 $\alpha$  -ethinylestradiol followed by a validated HPLC-DAD method. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, 45: 4, 265 — 273. 2010.
- RIBEIRO, L. F. **Aplicação de dióxido de cloro como alternativa para desinfecção de esgotos sanitários tratados através de lagoas de estabilização**. Dissertação: (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- SHAREEF, A.; KOOKANA, R.; KUMAR, A.; TJANDRAATMADJA, G. **Sources of Emerging Organic Contaminants in Domestic Wastewater: An Assessment Based on Literature Review**. CSIRO: Water for a Healthy Country National Research Flagship, 2008.
- SILVA, G. H. R. **Formação de aldeídos e trialometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário**. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

- SILVA, M. S. T. **Remoção de (oo)cistos de protozoários e de estrogenicidade em sistemas combinados de tratamento de esgoto sanitário.** Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- SILVA, R. F. **Avaliação da Presença de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto do Estado de Pernambuco e sua Degradação por POA.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- SOUZA, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S.V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 255, p. 135-141, 1999.
- TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environmental**, v. 225, p. 81-90, 1999.
- TORRES, D. L. F. F. **Avaliação da toxicidade de efluente sanitário tratado e condicionado para aplicação na agricultura, utilizando *Allium cepa*, *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*, como organismos-teste.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP, Campinas: 2012.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. **Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants.** Washington: EPA/833B-99/002, Duluth, MN, 1999.
- VIECELI, N.; CARDOSO, E. M.; LOVATEL, E. R.; FILHO, I. N. Análise de disruptores ambientais em uma estação de tratamento de esgoto. In: **XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos.** Associação Brasileira de Recursos Hídricos, Bento Gonçalves, 2013.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG. 472 p. 2014.
- WHO, World Health Organization; UNEP, United Nations Environment Programme. **State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012.** WHO Library: Genova – Suíça, 2013.
- ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E.; GOLDSTEIN, E. G.; SOUZA, H. B. Avaliação de toxicidade em sistema de tratamento biológico de afluentes líquidos. **Revista SABESP**, n. 166, p. 1-6, 1992.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações**. São Carlos: RiMa, 2<sup>a</sup> ed., 2008, 486 p.

## **CAPÍTULO 2. AVALIAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DA TOXICIDADE EM SISTEMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS**

---

### **RESUMO**

---

O tratamento biológico de esgotos domésticos, mesmo atendendo aos parâmetros físicos e químicos legais para lançamento, nem sempre garante a eliminação da toxicidade dos efluentes e seu potencial de impacto nos corpos hídricos, sobretudo em locais onde não há legislação específica para esse caráter. Amostras de três sistemas convencionais de tratamento de esgotos domésticos com diferentes tecnologias de tratamento (lodos ativados, UASB/filtro biológico percolador (FBP), tanque séptico/filtro anaeróbio) foram avaliadas quanto a parâmetros físicos e químicos e às toxicidades aguda e crônica aos organismos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*. O tratamento aeróbio foi mais eficiente na remoção de matéria orgânica e nutrientes em relação aos outros dois sistemas, com eficiências de remoção de DQO acima de 90%, e 70% nos outros dois sistemas. Os três sistemas foram capazes de remover a toxicidade, embora o sistema que emprega a tecnologia por lodos ativados tenha sido mais efetivo, com eficiência de 87 a 100% de remoção. Nos sistemas anaeróbios, a toxicidade não foi completamente removida e o efluente do sistema constituído de UASB / FBP foi o que apresentou potencial para causar toxicidade no corpo receptor. A aplicação do protocolo de avaliação e identificação da toxicidade revelou que os agentes tóxicos presentes nas amostras são eliminados em pH ácido, com tratamentos adicionais que envolvam a precipitação, volatilização ou oxidação.

## **2 INTRODUÇÃO**

---

O lançamento de efluentes em corpos hídricos sem o tratamento prévio é um dos maiores problemas ambientais da atualidade, pois provoca a degradação dos mananciais, o que, além de prejudicar a biota aquática levando ao declínio e até à extinção de populações, afeta a saúde e as atividades humanas, desde as mais

corriqueiras, como abastecimento, até àquelas relativas ao desenvolvimento econômico, como irrigação e uso industrial. Segundo a última Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, a PNSB 2008 (IBGE, 2010), 68,8% dos esgotos coletados no Brasil eram tratados, correspondendo a apenas 28,5% dos municípios. A projeção feita pela Política Nacional de Saneamento Básico (BRASIL, 2013), é de que esse total de esgoto tratado alcance o índice de 93% no país somente no ano de 2033.

Além dessa fração considerável de esgotos sanitários lançados sem tratamento nos mananciais, há que se considerar também que em muitos sistemas implementados, o efluente tratado pode não alcançar níveis satisfatórios de tratamento que atendam à legislação pertinente, em decorrência de problemas estruturais ou operacionais, e acabam sendo despejados com potencial para causar poluição nos corpos receptores. Mesmo naqueles cujos tratamentos satisfaçam os padrões legais estabelecidos para lançamento, podem ainda conter substâncias em concentrações capazes de provocar efeitos deletérios aos organismos. Tais efeitos podem ser mensurados por meio de bioensaios de ecotoxicidade, ou simplesmente toxicidade, os quais utilizam organismos representativos da biota aquática em protocolos padronizados, cujos resultados permitem avaliar o impacto do lançamento de efluentes no meio hídrico, além do estabelecimento de limites permissíveis de poluentes para a proteção da vida aquática (ZAGATTO e BERTOLETTE, 2008).

Nos ensaios ecotoxicológicos, basicamente, os organismos-teste são expostos em diferentes concentrações da substância química ou efluente a serem testados, sob condições controladas. Após o período de exposição, são avaliados os indicadores de acordo com o organismo empregado, também se levando em consideração o tipo de efeito a ser avaliado, se agudo para aqueles mais severos, como mortalidade, ou crônico, como reprodução, mutação, entre outros. Estes efeitos são comparados ao controle, e os resultados podem ser expressos como concentração efetiva/letal  $X$ ,  $CE(L)_X$ , que reflete a concentração que causa efeito em  $X$  % ( $CE_{25} = 25\%$ ;  $CE_{50} = 50\%$ ) dos organismos testados no período de exposição; ou concentração do efeito não observado, CENO, e concentração do efeito observado, CEO, dentre outras formas de expressão.

Por se tratarem de misturas complexas de substâncias, a avaliação da toxicidade de efluentes não traz respostas sobre qual ou quais substâncias estariam causando o efeito

observado, sendo, portanto, necessário lançar mão de outras ferramentas para a sua identificação. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*, USEPA) desenvolveu um programa de Avaliação e Redução da Toxicidade, ART (*Toxicity Reduction Evaluation*, TRE), com o objetivo de avaliar a toxicidade de efluentes e identificar os compostos responsáveis para se buscar a sua redução ou eliminação. Este programa é composto de uma série de protocolos de avaliação e identificação de toxicidade, AIT (*Toxicity Identification Evaluation*, TIE), que contemplam efluentes industriais e de ETEs, sedimento, em ensaios agudos ou crônicos. Os protocolos de AIT são compostos de três fases; na Fase 1, que compreende a fase de avaliação da toxicidade, é feito o fracionamento da amostra por meio de diferentes manipulações que visam indisponibilizar grupos de substâncias de acordo com suas características, como polaridade e volatilidade, entre outras, para depois submetê-las a novos testes de toxicidade e assim, identificar a natureza da substância causadora do efeito tóxico. Na Fase 2 é feita a identificação, empregando-se técnicas analíticas específicas, de acordo com o grupo de substâncias caracterizado na Fase 1. Já na Fase 3, é feita a confirmação da provável substância identificada na Fase 2, por meio de técnicas que permitam comparar os efeitos observados aos esperados para as substâncias determinadas, como estudos de correlação, balanço de massa, entre outros. A utilização de protocolos de AIT constitui numa importante ferramenta para na busca da redução da toxicidade de efluentes (USEPA, 1999).

A legislação brasileira que estabelece critérios para lançamento de efluentes preconiza que estes não podem causar ou ter potencial para causar toxicidade no corpo receptor e que a regulamentação dos critérios para o controle da toxicidade de efluentes ficaria a cargo dos órgãos ambientais estaduais (CONANA, 2011). Porém, a maioria dos estados brasileiros ainda não possui regulamentação específica, existindo somente nos estados do Paraná (Resolução CEMA 81/2010), Rio Grande do Sul (Resolução CONSEMA 129/2006), Santa Catarina (Portaria FATMA 017/2002), São Paulo (Resolução SMA 03/2000) e Rio de Janeiro (Inea NT-213.R-4/1990) (PARANÁ, 2010; RIO GRANDE DO SUL, 2006; SANTA CATARINA, 2002; SÃO PAULO, 2000; RIO DE JANEIRO, 1990).

Esta falta de critérios converge com a falta de dados rotineiros de monitoramento da toxicidade nos sistemas de tratamento. Os órgãos ambientais carecem de informações para embasar tomadas de decisão sobre a necessidade ou não de se exigir a realização de ensaios ecotoxicológicos, monitoramento rotineiro, bem como os efeitos biológicos a serem avaliados em efluentes de ETEs.

Buscando dar aporte a essa lacuna, este capítulo objetivou o monitoramento da toxicidade em sistemas convencionais de tratamento de esgotos sanitários. A toxicidade de afluentes, efluentes e água dos corpos hídricos receptores de três diferentes concepções de estações de tratamento de esgotos predominantemente domésticos, em escala real, foi avaliada quanto aos efeitos agudo e crônico aos microcrustáceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*. Na tentativa de se identificar a natureza dos compostos tóxicos, as amostras foram submetidas a um protocolo de Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT) e também foi avaliado o potencial dos efluentes dessas ETEs para causar toxicidade no corpo receptor.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

---

#### **3.1 Caracterização dos sistemas amostrados**

Foram avaliados afluentes e efluentes sanitários de ETEs localizadas em três municípios da Zona da Mata – Minas Gerais, com diferentes concepções de tratamento, sendo o Sistema 1 com tratamento aeróbio, o Sistema 2 com combinação de tratamentos anaeróbio e aeróbio e o Sistema 3 com tratamento anaeróbio, conforme descrição a seguir.

##### Sistema 1

O Sistema 1, esquematizado na Figura 2. 1, emprega o processo de lodos ativados e atualmente trata uma vazão média de 73 L/s, atendendo a 21% da população do município, o equivalente a 114 mil habitantes. O tratamento preliminar é composto de grade e desarenador mecanizados; o tratamento secundário é composto por um tanque de equalização, com capacidade útil de 508 m<sup>3</sup>, aerador superficial e elevatória para recalque do líquido equalizado, tanque de aeração com volume útil de 4.500 m<sup>3</sup>, que

opera com idade do lodo de 28 dias, e um decantador secundário com remoção mecanizada do lodo por sucção. O lodo em excesso vai para um digestor aeróbio com volume útil de 504 m<sup>3</sup> dotado de aerador mecânico flutuante. O lodo do digestor aeróbio é desidratado em uma centrífuga e descartado no aterro sanitário do município. O tempo de detenção hidráulico (TDH) do Sistema 1 é de aproximadamente 19h.

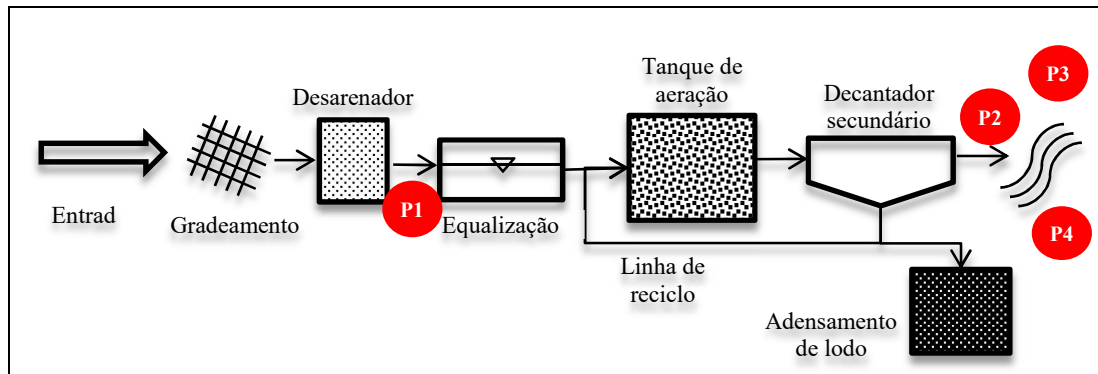


Figura 2. 1: Desenho esquemático simplificado do Sistema 1, indicando pontos de coleta de amostras.

O corpo receptor do efluente desse sistema pertence à Bacia do Rio Paraíba do Sul, sendo enquadrado na Classe 2, segundo a Resolução CONAMA 357/2005, com vazão mínima de referência,  $Q_{7,10}$ , igual a 14,41 m<sup>3</sup>/s (FEAM, 2007).

### Sistema 2

O Sistema 2 (Figura 2. 2) atende cerca de 50% da população do município, com mais de 116 mil habitantes. O tratamento preliminar é realizado por meio de grade de limpeza manual e grade fina mecanizada, seguido de desarenador tipo canal. O tratamento secundário é realizado em dois módulos em paralelo com capacidade para tratar uma vazão média total de 70 L/s (35 L/s por módulo). Cada módulo é composto por um reator UASB, com volume útil de 960 m<sup>3</sup> e TDH de 8h, seguido de filtro percolador com camada filtrante de 2,5 m preenchida com brita nº. 4 sobre fundo falso de 0,7 m e diâmetro interno de 15,0 m, e decantador secundário, com volume útil de 443 m<sup>3</sup>. O lodo dos reatores é descartado em leitos de secagem, e depois de desidratado é aterrado em trincheiras na própria área da ETE, juntamente com os sólidos retidos no tratamento preliminar. O biogás produzido é coletado por 12 coletores em cada reator UASB e queimado no sistema de queima de biogás.

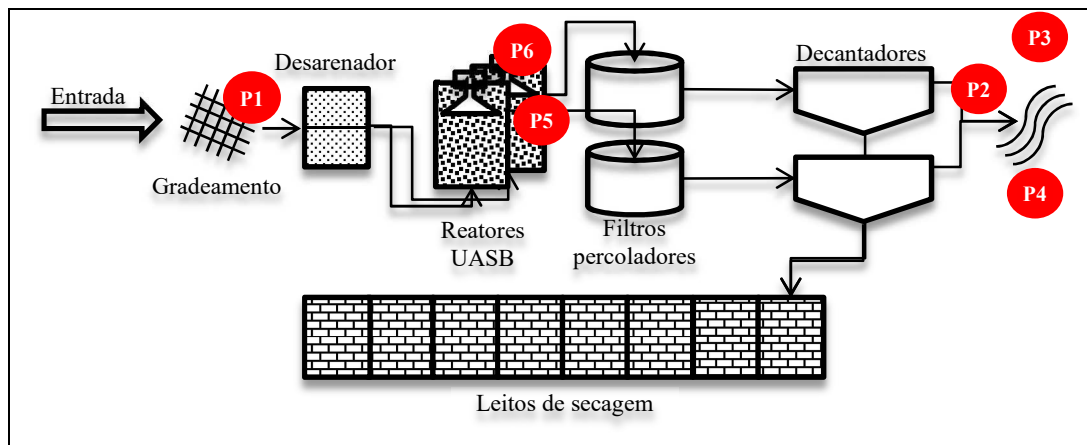


Figura 2. 2: Desenho esquemático simplificado do Sistema 2, indicando pontos de coleta de amostras.

O corpo receptor não possui enquadramento, sendo, portanto, considerado como pertencente à Classe 2. A vazão de referência  $Q_{7,10}$  do corpo receptor é de 360 L/s (MINAS GERAIS, 2009).

### Sistema 3

O Sistema 3 está esquematizado na Figura 2. 3. Trata uma vazão de 17 L/s e, atualmente, abrange cerca de 16% da população do município, de mais de 102 mil habitantes, fazendo parte de um conjunto de ETEs distribuídas em bairros do município. Este sistema é composto das seguintes unidades operacionais: grade tipo cesto com limpeza manual instalada na elevatória constituída de duas células; desarenador duplo com limpeza manual; cinco vertedores para distribuição equalizada do efluente nos módulos da ETE; oito módulos de tanque séptico com volume útil de 130 m<sup>3</sup> cada; quatro módulos de filtro anaeróbio de fluxo ascendente com 138 m<sup>3</sup> cada, e leito de secagem do lodo estabilizado com duas câmaras, cada uma com 73 m<sup>2</sup> de área. O TDH do Sistema 3 é de aproximadamente 19h.

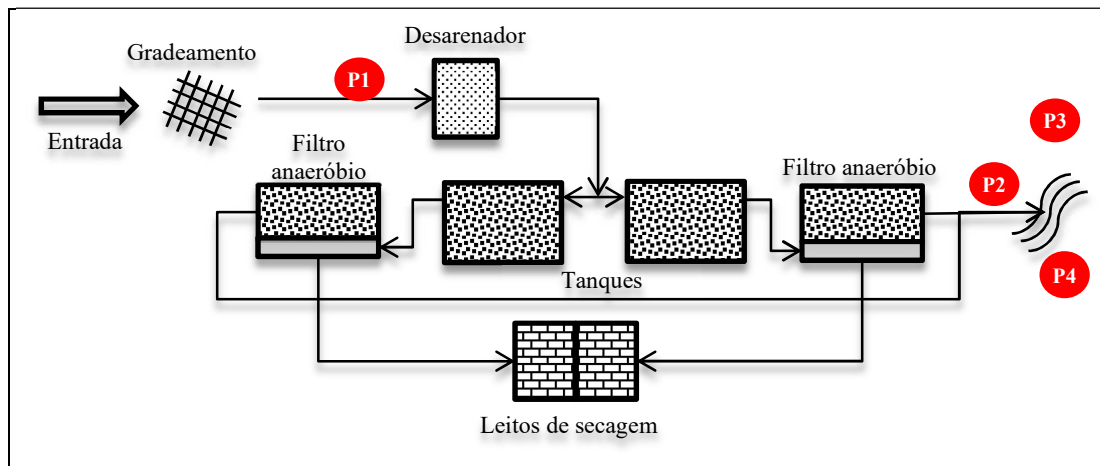


Figura 2. 3: Desenho esquemático simplificado do Sistema 3, indicando pontos de coleta de amostras.

O corpo receptor do efluente desse sistema pertence também à Bacia do Rio Paraíba do Sul, enquadrado na Classe 2, com vazão de referência,  $Q_{7,10}$ , de  $8,23 \text{ m}^3/\text{s}$  (EUCLYDES, 2011).

### 3.2 Amostragens

Foram coletadas amostras compostas na entrada (P1) e saída (P2) dos tratamentos biológicos, respeitando-se o TDH dos sistemas, obtidas coletando-se 1 L de amostra a cada 30 min. durante o período de 2h30min., totalizando cinco litros. No corpo receptor, as amostras foram coletadas a aproximadamente 100 m a montante (P3) e a jusante (P4) do ponto de lançamento do esgoto tratado. No sistema 2, além dos 4 pontos, também foram coletados efluentes dos reatores UASB 1 (P5) e UASB 2 (P6). Nos Sistemas 1 e 2 foram realizadas nove coletas e oito no Sistema 3, perfazendo um total de 26 campanhas amostrais, entre outubro de 2013 e julho de 2015. No Quadro 2. 1 são apresentados os tipos de amostra coletados em cada sistema e as datas das campanhas realizadas.

Quadro 2. 1 Pontos de amostragem e períodos de coleta para os três sistemas avaliados

Sistema	Pontos de amostragem	Datas de coleta
1 (4 pontos)	P1 – Entrada do tanque de equalização P2 – Saída do decantador secundário P3 – Água do corpo receptor a montante do lançamento P4 – Água do corpo receptor a jusante do lançamento	10/2013
		12/2013
		02/2014
		04/2014
		08/2014
		10/2014
		12/2014
		05/2015
2 (6 pontos)	P1 – Entrada dos reatores UASB P5 – Efluente do reator UASB 1 P6 – Efluente do reator UASB 2 P2 – Saída dos decantadores secundários P3 – Água do corpo receptor a montante do lançamento P4 – Água do corpo receptor a jusante do lançamento	02/2014*
		03/2014
		04/2014
		05/2014**
		08/2014
		10/2014
		01/2015
		06/2015
3 (4 pontos)	P1 – Entrada dos tanques sépticos P2 – Saída dos filtros anaeróbios P3 – Água do corpo receptor a montante do lançamento P 4 – Água do corpo receptor a jusante do lançamento	05/2014
		06/2014
		07/2014
		09/2014
		11/2014
		01/2015
		05/2015
		07/2015

\* Não foram coletados efluentes dos reatores UASB.

\*\* UASB 2 e filtros em manutenção; Saída = efluente do reator UASB 1.

### 3.3 Análises físico-químicas

A caracterização de propriedades físicas e químicas das amostras foi realizada visando o cruzamento destas com resultados dos bioensaios. Foram quantificados os seguintes parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO, método 5220 D), carbono orgânico dissolvido (COD, método 5310 B, equipamento TOC 5000 Shimatzu®), condutividade elétrica (método 2510 B), nitrogênio Kjeldahl total e nitrogênio amoniacal (NKT e N-NH<sub>3</sub>, métodos 4500-N<sub>org</sub> B e 4500-NH<sub>3</sub> B), pH (método 4500-H<sup>+</sup> B, equipamento Digimed DM-20), e sólidos totais (ST, método 2540 D), totais fixos e voláteis (SF e SV, método 2540 E) e sólidos suspensos totais (SST, método 2540 B), de acordo com procedimentos de preservação e análise dispostos no *Standard Methods for the*

*examination of water and wastewater* (APHA *et al.*, 2012). As análises foram feitas no Laboratório de Controle de Qualidade da Água (LCQA) da Divisão de Água e Esgoto da Universidade Federal de Viçosa (DAG/UFV) e no Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA) do Departamento de Engenharia Civil (DEC/UFV).

Quantos às análises estatísticas, previamente à comparação das médias, estas foram submetidas ao teste de normalidade de *Shapiro-Wilk*, e de homocedasticidade de variância pelo teste-F. Assim, com base nos pressupostos de normalidade e homogeneidade de variâncias, as comparações entre as médias foram feitas pelo teste-t, presumindo-se ou não variâncias iguais, ou pelo teste não paramétrico de *Wilcoxon*. As análises estatísticas foram realizadas no *software* Action (Estatcamp, São Carlos, 2015).

### **3.4 Bioensaios**

#### Ensaio ecotoxicológicos

Os ensaios ecotoxicológicos foram realizados na Sala de Ecotoxicologia situada no LESA, onde foram feitos o cultivo e manutenção dos organismos-teste. Os cultivos dos microcrustáceos *Daphnia similis* (Figura 2. 4 a) e *Ceriodaphnia dubia* (Figura 2. 4 b) foram mantidos em incubadoras com temperatura de  $24\pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ , com fotoperíodo de 16h luz, conforme recomendações das normas ABNT NBR 12713 e 13373 respectivamente (ABNT, 2009 e 2010). O meio de cultivo foi composto de água natural sem cloração com dureza corrigida para aproximadamente 44 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  e pH entre 7,0 e 7,6, e dois tipos de alimento, o alimento composto, um preparado de ração para peixe e fermento biológico (*Saccharomyces cerevisiae*) e uma suspensão algácea da microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*, ambos preparados na própria Sala de Ecotoxicologia. Eram realizadas três trocas de meio de cultivo por semana, com um dos cultivos sendo renovado na terceira troca.

A sensibilidade dos organismos foi avaliada periodicamente por meio de bioensaios utilizando-se NaCl como substância de referência. Os resultados destes testes eram agregados em cartas-controle, sendo considerados adequados para teste os organismos cuja resposta ao ensaio de sensibilidade se encontrasse na faixa entre  $\pm 2x$  o desvio padrão da média dos resultados. A carta-controle de *D. similis* é apresentada no Anexo

A. Desde o final de 2014 têm sido feitas adequações nos testes de sensibilidade de *C. dubia*, o qual, até então, avaliava apenas a sobrevivência, de modo que ainda não foi possível construir uma carta-controle por não haver dados suficientes.

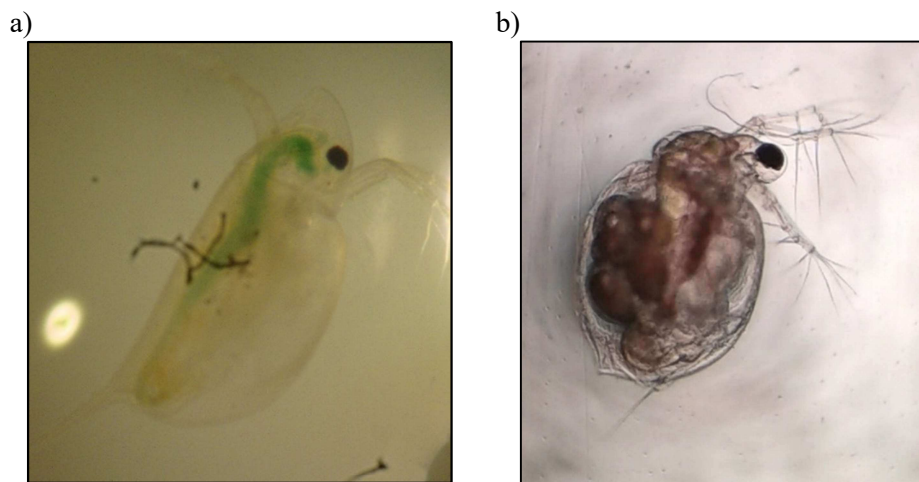


Figura 2. 4: Organismos-teste *D. similis* (a) e *C. dubia* (b).

Fonte: a autora.

Entre junho e setembro de 2015, os microcrustáceos da sala de Ecotoxicologia foram submetidos ao Programa de Ensaio de Proficiência da Companhia de Saneamento Básico de São Paulo (PEP-TOQ Sabesp), cujo objetivo era prover os laboratórios participantes de instrumentos para a comparação interlaboratorial de resultados. O programa consistiu de envio de amostras pela Sabesp aos laboratórios participantes, realização dos bioensaios pelos laboratórios conforme as normas empregadas, e análise dos resultados e disponibilização do relatório final pela Sabesp. No relatório, a análise dos resultados produziu um índice, a partir do qual os laboratórios participantes eram classificados como proficiente, questionável ou não proficiente. Os resultados obtidos para os dois organismos-teste, *D. similis* e *C. dubia*, da Sala de Ecotoxicologia do LESA, foram considerados proficientes pelo PEP-TOQ Sabesp.

Para a avaliação da eficiência de remoção da toxicidade dos sistemas, as amostras de afluente, efluente e água do corpo receptor foram submetidas a teste de toxicidade aguda e crônica, preliminarmente de forma qualitativa para averiguação do potencial tóxico das amostras aos organismos-teste (Fase 1), e, na segunda fase (Fase 2), de forma quantitativa.

## Fase 1

Na Fase 1 foram feitos testes qualitativos de toxicidade em amostras sem diluição e os resultados expressos como “tóxico” ou “não tóxico” com confirmação por análise estatística, por meio do *software* Action (Estatcamp, São Carlos, 2013). A normalidade e homogeneidade de variância dos dados foram verificadas aplicando-se os testes de *Shapiro Wilk* e teste-F; os dados com distribuição normal tiveram as médias comparadas à do controle por meio do teste “t”, observando a homocedasticidade de variâncias. Os dados sem distribuição normal foram submetidos ao teste não paramétrico de *Wilcoxon*. Esta fase abrangeu as oito primeiras campanhas, nas quais foram realizados ensaios de toxicidade aguda a *D. similis* de acordo com a norma NBR 12713 (ABNT, 2009). As amostras foram avaliadas em quatro réplicas, cada uma contendo cinco organismos com idade entre 6 e 24 horas de vida. O controle negativo continha apenas organismos e água de cultivo, sem amostra. Os testes foram estáticos, com duração de 48 horas, mantidos à temperatura de  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , com fotoperíodo de 16 horas de luz e sem alimentação. Ao final do teste, o número de organismos imóveis nas amostras e no controle foi contabilizado e estatisticamente comparado.

As amostras em que não foi detectada toxicidade aguda a *D. similis* foram submetidas ao ensaio de toxicidade crônica a *C. dubia*, de acordo com a NBR 13373 (ABNT, 2010). Cada teste continha 10 réplicas com 10 mL da amostra sem diluição e um neonato de 6 a 24h de vida, mantidas por 8 dias, com troca de meio a cada três dias e fornecimento diário de alimentação. O controle negativo continha apenas água de cultivo e alimento, sendo mantido nas mesmas condições. Os adultos sobreviventes e os neonatos produzidos foram quantificados a cada renovação do meio, e, ao final do tempo de exposição, a média de neonatos produzidos em cada tratamento foi comparada estatisticamente à média do controle. Os resultados foram expressos como tóxico (T) e não tóxico (NT) quando observados efeitos na sobrevivência e/ou reprodução durante os oito dias, ou efeito agudo (EA), quando observada imobilidade/mortalidade estatisticamente significativa dos organismos nas primeiras 48 h de exposição.

## Fase 2

Na Fase 2, apenas testes quantitativos de toxicidade crônica a *C. dubia* passaram a ser adotados nas amostras de afluentes e efluentes, devido ao fato de esse organismo ter se

mostrado mais sensível em comparação a *D. similis*, e pelo fato de que os resultados podem também expressar efeitos agudos. Os ensaios foram realizados da mesma forma, segundo a NBR 13373, porém com cinco diluições da amostra. Os resultados de sobrevivência e reprodução nas amostras eram comparados com o controle para a obtenção da  $CE_{50}$ , concentração em que se observa efeito de imobilidade/mortalidade em 50% dos organismos, ou afeta a capacidade de reprodução em 50%. Para tal, foi empregado o *software Icpin*, disponibilizado livremente pela USEPA (USEPA, 2002), que calcula também o intervalo de confiança e o desvio padrão.

Para avaliar a importância dos parâmetros físicos e químicos na toxicidade das amostras, foi aplicada uma matriz de correlação de Pearson, cruzando-se os resultados obtidos com o valor da toxicidade expressa em unidades tóxicas ( $U.T. = 100/CE_{50}$ ) nas amostras de *Saída* (P2) de cada sistema. A transformação em U.T. permitiu uma correlação positiva entre as variáveis. Por se tratarem de amostras ambientais, as amostras de água dos corpos receptores foram submetidas apenas a testes crônicos qualitativos, como na Fase 1. A mesma transformação em U.T. foi adotada para o cálculo da eficiência de remoção da toxicidade dos sistemas.

#### Avaliação e identificação da toxicidade

Para tentar identificar a natureza das substâncias responsáveis pela toxicidade, um protocolo simplificado da fase 1 de Avaliação e Identificação de Toxicidade (AIT) (USEPA, 1991 e 1992) foi aplicado às amostras que apresentaram toxicidade aguda na Fase 1, e somente nas amostras tóxicas de efluente tratado na Fase 2. Conforme este método, as amostras com toxicidade foram submetidas a uma série de manipulações que proviam a imobilização, volatilização, oxidação e/ou redução de substâncias, para serem novamente submetidas a testes de toxicidade. A remoção ou redução da toxicidade das amostras pelas manipulações fornece informações importantes sobre a natureza dos compostos causadores desse efeito, as quais podem ser confirmadas nas fases 2 e 3 do protocolo.

As manipulações adotadas estão esquematizadas na Figura 2. 5, cujos procedimentos foram os seguintes (USEPA, 1991 e 1992):

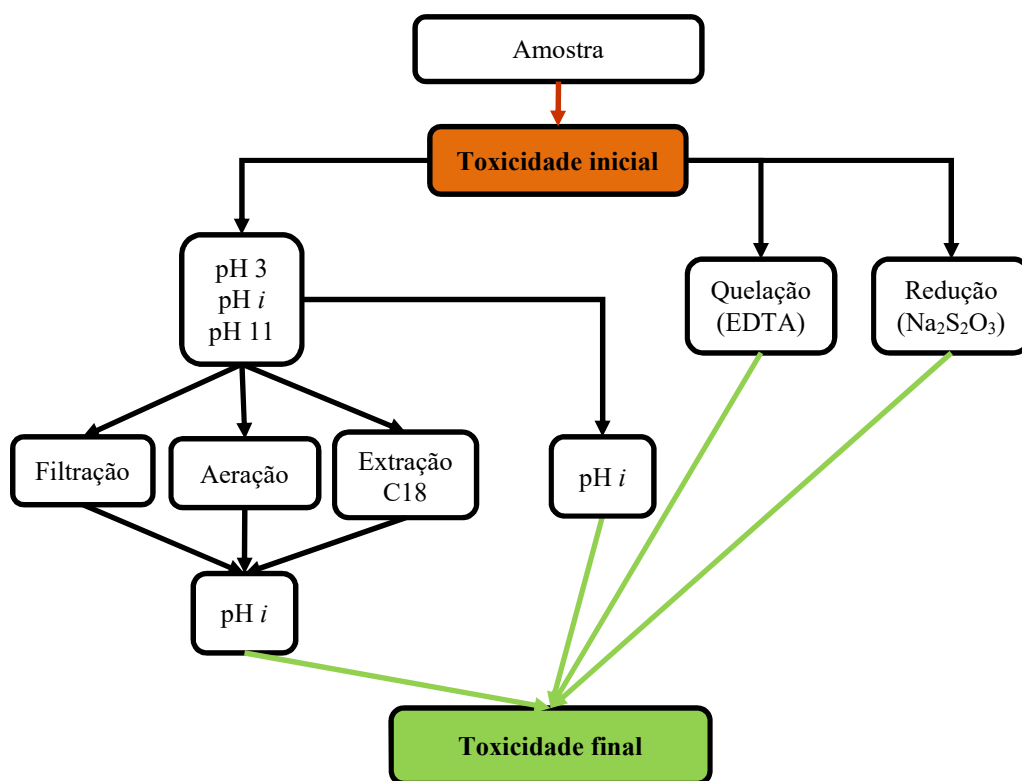


Figura 2. 5: Fluxograma do protocolo simplificado da fase I do método AIT (USEPA, 1991).

*a) Ajuste de pH*

Esta manipulação visa verificar a toxicidade da adição do ácido e da base e também a ocorrência de reações irreversíveis dependentes de alterações no pH. Alíquotas da amostra tiveram o pH ajustado para 3 e 11, utilizando-se soluções de diferentes concentrações de HCl (1 N e p.a.) e NaOH (1 N, 6 N). Após o período de uma hora, parte destas alíquotas teve seu pH reajustado para o pH inicial da amostra (pH *i*), ou para a neutralidade, e foi submetida a novo teste de toxicidade.

*b) Aeração*

A redução da toxicidade com a aeração da amostra pode indicar a presença de substâncias oxidáveis, expurgáveis ou sublatéis como causadoras do efeito. Alíquotas das amostras nas três faixas de pH (*i* ou neutro, 3 e 11) foram moderadamente aeradas por um período de uma hora, utilizando-se pedras porosas conectadas a bombas de aquário. Após o período de aeração, as amostras foram

retiradas cuidadosamente com o auxílio de uma pipeta, evitando-se o contato com os resíduos aderidos na parede do béquer.

*c) Filtração*

A toxicidade causada por compostos em suspensão pode ser removida pela filtração das amostras. Alíquotas das amostras nas três faixas de pH foram filtradas em filtro com 0,45 µm de porosidade (NC estéril, Unifil). O filtrado foi coletado para análise da toxicidade.

*d) Extração em fase sólida*

A extração em fase sólida em cartuchos C18 remove compostos orgânicos apolares ou moderadamente polares, alguns surfactantes e alguns metais.

Para a extração em fase sólida foram empregados cartuchos de fase-reversa C18 (500 mg x 6 mL, C-18, Agilent Technologies) adaptados em sistema Manifold conectado a uma bomba de vácuo. Os cartuchos foram condicionados passando-se 10 mL de metanol, seguidos de 10 mL de água ultrapura (Sistema Direct-Q®, Millipore). Uma alíquota das amostras nas três faixas de pH foi extraída pela sua passagem através dos cartuchos por gotejamento contínuo e lento. Para evitar a sobrecarga dos cartuchos, as amostras foram filtradas em membrana com 0,45 µm de porosidade antes do processo de extração. As alíquotas com pH 11 foram reajustadas para pH 9 para evitar a degradação do cartucho.

Após essas três manipulações, as alíquotas com pH 3 e 11 foram reajustadas para o pH inicial da amostra, ou para a faixa tolerável pelos organismos-teste, antes de serem submetidas a novo ensaio de toxicidade.

*e) Redução com Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

A adição de tiosulfato de sódio objetiva reduzir a toxicidade causada por compostos clorados, como cloraminas, cloro, ozônio, brometos, iodo, íons de manganês e também forma complexos menos estáveis com alguns metais catiônicos. Volumes da solução estoque de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 10 g/L foram adicionados a alíquotas da amostra (pH *i*), de modo que a concentração final fosse menor que a CEO (concentração de efeito observado) para o organismo-teste utilizado, *D*.

*similis* ou *C. dubia*, e deixadas por uma hora em agitação. Para isso, o  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  teve a toxicidade previamente avaliada para os referidos organismos-teste. Foram testadas duas concentrações de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , uma ligeiramente inferior à que provoca o efeito tóxico e a metade desta.

f) *Quelação com EDTA*

Esta manipulação tem a finalidade de detectar toxicidade causada por metais catiônicos, tais como alumínio, cádmio, cobre, ferro, chumbo, manganês, níquel e zinco. Volumes da solução estoque de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) a 0,01M foram adicionadas a alíquotas da amostra, sem alteração do pH, e mantidas em agitação por uma hora. Também neste caso, o EDTA teve sua toxicidade previamente obtida, além da dureza da amostra. O volume adicionado foi calculado de modo a obter uma concentração final entre o volume consumido pela dureza da amostra e a CEO. Foram testadas duas concentrações de EDTA.

Durante a Fase 1, os bioensaios após as manipulações do AIT tiveram a duração de 48h, utilizando-se *D. similis* como organismo-teste, em quatro réplicas com cinco neonatos cada. Na Fase 2, os testes crônicos após as manipulações foram feitos de forma simplificada, empregando-se *C. dubia* como organismo-teste, em cinco réplicas com um organismo adulto em cada, duração de 4 dias, alimentação diária e uma troca de meio. A contagem dos organismos sobreviventes e dos neonatos produzidos era feita pelo menos duas vezes durante o período. Maiores detalhes a respeito dos bioensaios e das manipulações, como a determinação das concentrações de EDTA e  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  empregadas, podem ser obtidas nas normas EPA- 600/6-91/003 e EPA-600/6-91/005F (USEPA, 1991; USEPA, 1992).

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

### **4.1 Análises físico-químicas**

Os resultados das análises de condutividade elétrica, DQO, NTK, N-NH<sub>3</sub>, SST e ST das amostras dos três sistemas são apresentadas nas Figura 2. 6, Figura 2. 7Figura 2.

8, e os resultados brutos de todos os parâmetros físicos e químicos analisados estão no Apêndice A, Tabela A - 1, Tabela A - 2 e Tabela A - 3.

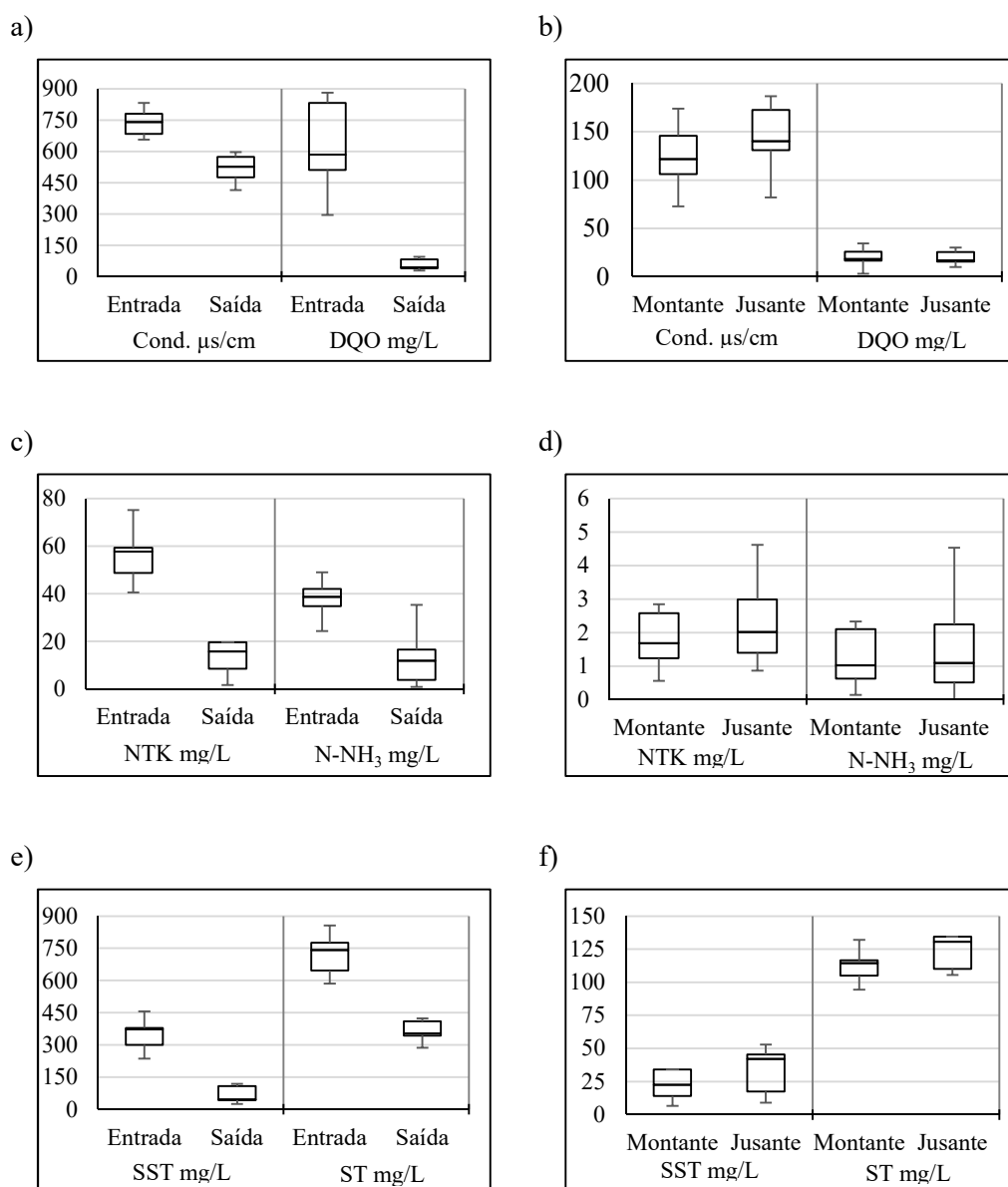


Figura 2. 6: Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos das amostras do Sistema 1.

Durante o período amostrado a ETE do Sistema 1 apresentou uma variação de desempenho considerável quanto à remoção de matéria orgânica, com a DQO do esgoto tratado variando de 30  $\text{mg/L}$  a 170  $\text{mg/L}$ , porém, não excedendo o limite para lançamento de 180  $\text{mg/L}$  regulamentado pela legislação do estado de Minas Gerais (COPAM, CERH, 2008). Somente na campanha de dezembro de 2014 a DQO da saída

(170 mg/L) se aproximou do limite legal. Nesta campanha foi observado arraste de sólidos no decantador secundário, com teor de SV na saída (374 mg SV/L) significativamente mais elevado que na entrada (178 mg SV/L). Porém, com relação aos valores de COD da *Entrada* (57 mg/L) e da *Saída* (19 mg/L), mesmo nesta campanha o sistema apresentou boa eficiência (78%). A eficiência mediana do Sistema 1 quanto à remoção de DQO foi de 92% (Figura 2. 9).

Quanto aos sólidos em suspensão totais, em três das nove campanhas foi excedido o limite legal de 100 mg/L, sendo mais expressivo no mês de dezembro de 2014, com 306 mg/L, evidenciando o esporádico arraste de sólidos no decantador. Os nutrientes avaliados também tiveram expressivas eficiências de remoção, com 74% e 77% para NKT e N-NH<sub>3</sub>, respectivamente. Vale ressaltar que não há limite de N-NH<sub>3</sub> para lançamento de efluentes de ETEs que tratam esgotos sanitários (COPAM, 2008; CONAMA, 2011).

Tendo por base os parâmetros avaliados, o lançamento do efluente não trouxe impactos ao corpo receptor no período avaliado, uma vez que não houve diferenças significativas entre as amostras coletadas a montante e a jusante do ponto de lançamento.

A eficiência mediana global de remoção de matéria orgânica do Sistema 2, em termos de DQO, foi de 76% (Figura 2. 9), também em consonância com a legislação vigente (COPAM, CERH, 2008). Os reatores *UASB 1* e *2* apresentaram eficiências medianas de 72% e 69%, respectivamente, porém com elevados valores de DQO na segunda campanha (2.586 e 2.286 mg DQO/L, respectivamente) relacionados ao acentuado arraste de sólidos (4.608 e 2.928 mg ST/L) observado. Na ocasião, segundo relatos dos operadores da ETE, estes reatores estavam passando por um longo período de recirculação de lodo, sem o descarte adequado. Na quarta campanha, em maio de 2014, o reator *UASB 2* e ambos os filtros percoladores estavam em manutenção, e sendo assim, os valores observados para *Saída* nessa campanha são equivalentes ao do *UASB 1*.

Os filtros percoladores não apresentaram bom desempenho com relação à remoção de nutrientes, apresentando baixas eficiências de remoção de NKT (4%) e produção de N-NH<sub>3</sub> (-25%) mesmo após o pós-tratamento aeróbio. Os valores observados para o

N-NH<sub>3</sub> variaram de 38,4 a 53,8 mg/L na *Saída*, muito superior ao limite legal para lançamento de efluentes não oriundos de sistemas para tratamento de esgoto doméstico, que é de 20 mg/L. Tal resultado foi semelhante ao de Colletta (2008), que estudou o desempenho de uma ETE constituída de UASB seguido de biofiltro aerado.

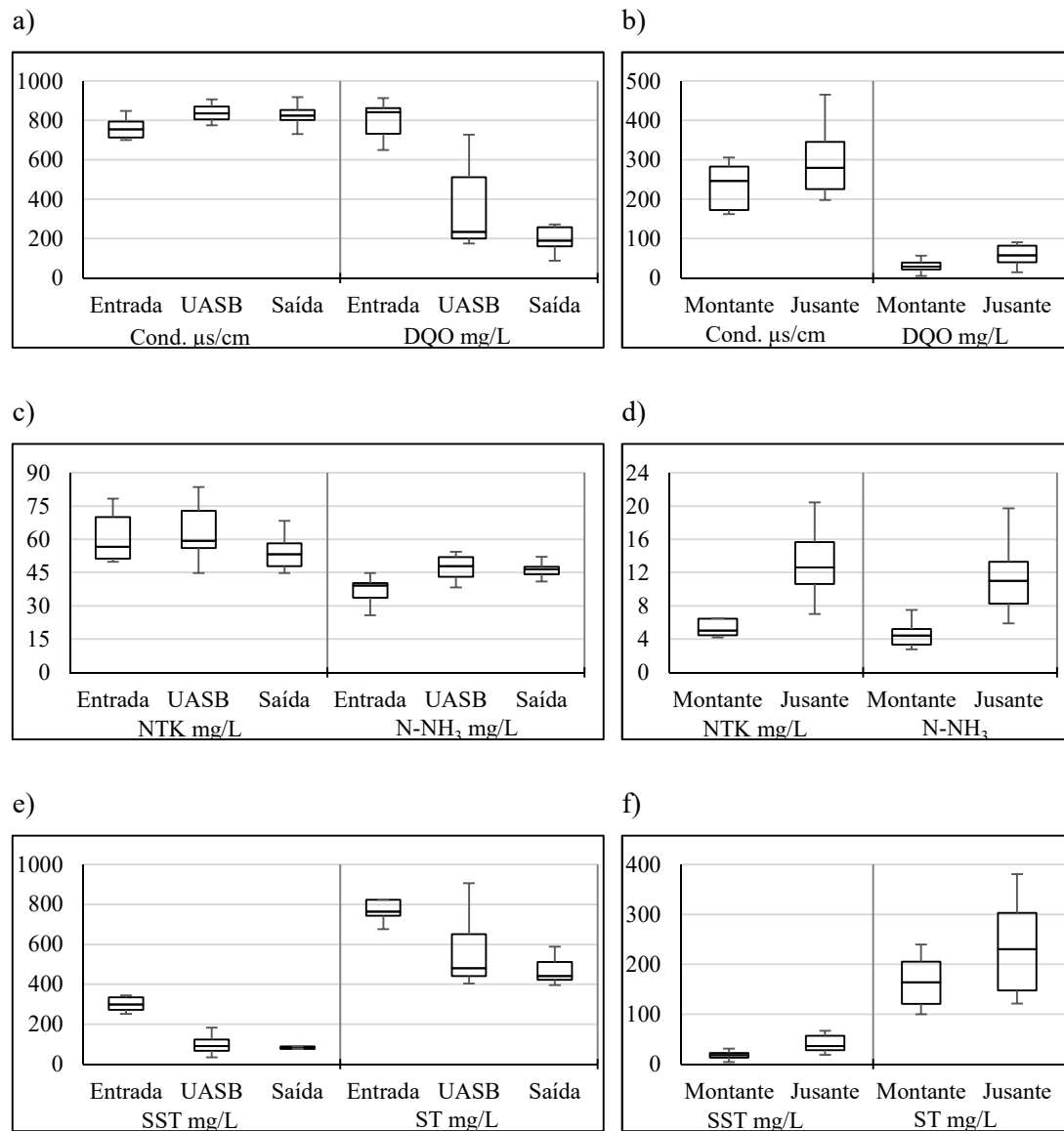


Figura 2. 7: Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos das amostras do Sistema 2.

Essa abertura da legislação brasileira para tratamentos de esgotos domésticos, embora permita a muitos municípios tratarem seus esgotos de forma anaeróbia sem etapas de pós-tratamento para o polimento do efluente, o que é economicamente mais viável, é uma medida que contribui para a degradação dos mananciais utilizados como corpos

receptores, uma vez que elevadas concentrações de N-NH<sub>3</sub> podem acarretar em eutrofização, além de serem tóxicas para a biota aquática. As médias de NKT e N-NH<sub>3</sub> da *Jusante* foram estatisticamente mais elevadas ( $p < 0.05$ , teste de Wilcoxon para NKT e teste t para N-NH<sub>3</sub>) que as da *Montante*, sugerindo que o lançamento do efluente da ETE contribui para o aumento da concentração das formas de nitrogênio no corpo receptor.

Durante as coletas foi possível observar muitos lançamentos clandestinos de esgotos, pelo menos de origem doméstica, das residências no entorno. Outro fato importante a se destacar é que no período de manutenção do reator UASB 2 (entre maio e outubro de 2014), era efetuado o *by-pass* da vazão de entrada do módulo 2 diretamente para o corpo receptor, sendo lançado num ponto intermediário entre o ponto de amostragem a montante e o ponto de lançamento do efluente tratado. Porém, ao se comparar as médias de DQO, ST, NKT e N-NH<sub>3</sub> das amostras de *Jusante* fora e no período do *by-pass*, não houve diferenças estatisticamente significativas para esses quatro parâmetros.

Com relação ao Sistema 3, embora a DQO da *Saída* tenha sido mais elevada que o limite aceito pela legislação vigente, o sistema apresentou eficiência mediana de remoção de 75% (Figura 2. 9), enquadrando assim no limite legal (redução mínima de 55% e média anual de 65%) (COMPAM, CERH, 2008). Como é de se esperar em sistemas anaeróbios sem pós-tratamento, não houve remoção de nitrogênio nas formas amoniacal e total, sendo observado, inclusive, um acréscimo nas concentrações desses dois parâmetros na *Saída*, provavelmente advindo da degradação parcial da matéria orgânica. Este acréscimo, porém, não afetou as concentrações das formas nitrogenadas no corpo receptor, cujos resultados ficaram abaixo do limite de detecção das análises. O Sistema 3 foi o que apresentou o menor lançamento de SST, variando de 12 a 57 mg/L.

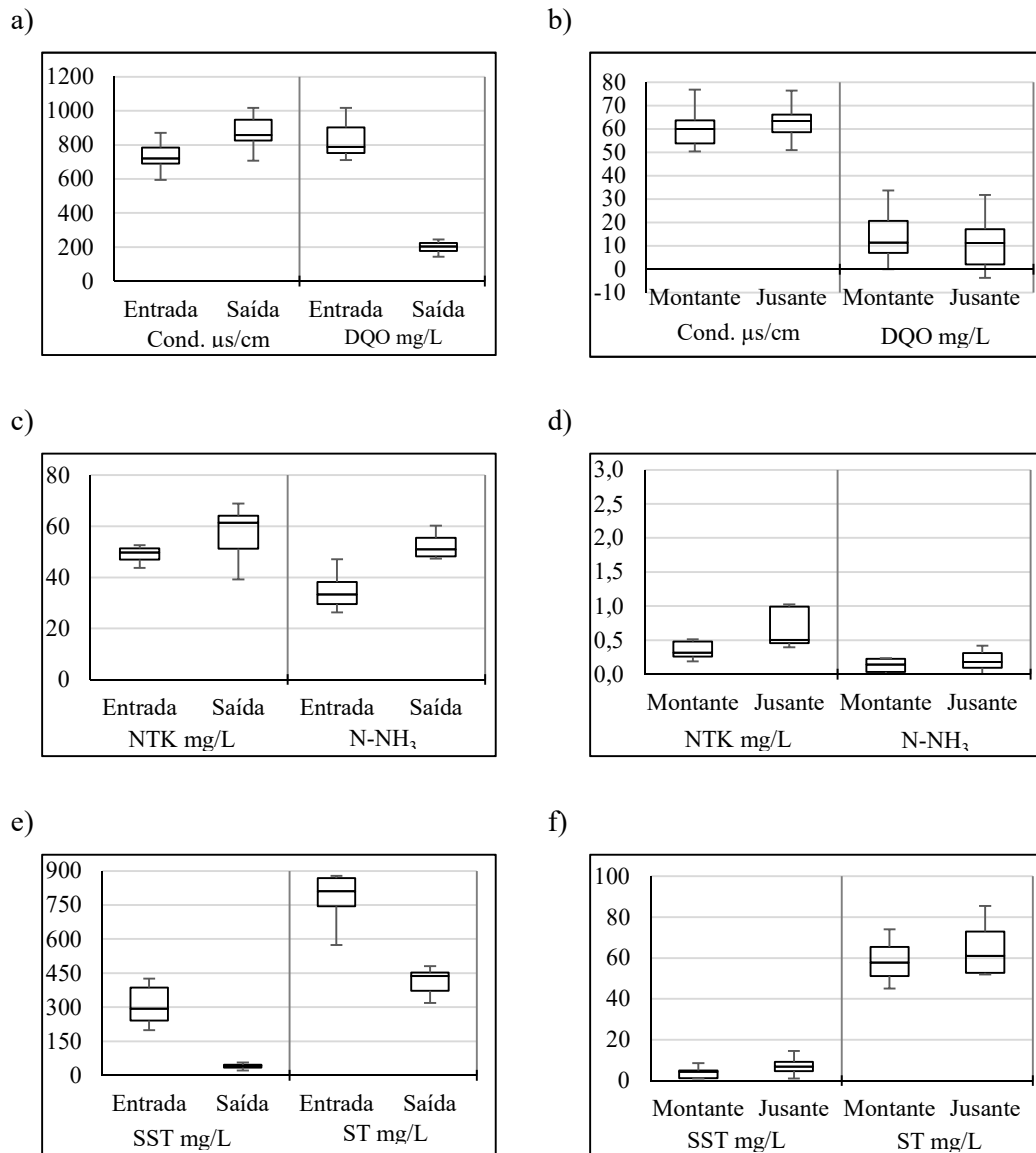


Figura 2. 8: Resultados das análises de parâmetros físicos e químicos das amostras do Sistema 3.

A eficiência de remoção de DQO dos três sistemas (Figura 2. 9) foi superior a 60%, embora o sistema aeróbio tenha tido um melhor desempenho no período amostrado, com menor variação e eficiência mediana de 92%. O sistema 2 foi o que apresentou maior variação de desempenho.

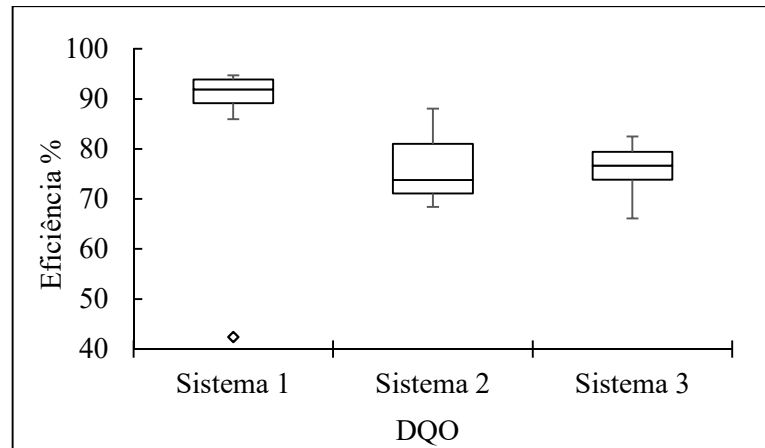


Figura 2. 9: Eficiência de remoção (%) de DQO dos sistemas 1, 2 e 3.

## 4.2 Ensaios ecotoxicológicos

Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos do Sistema 1 são apresentados na Tabela 2. 1. Os ensaios foram qualitativos até a campanha de abril de 2014 e quantitativos a *C. dubia* para as amostras de *Entrada* e *Saída* no restante das campanhas, expressos em  $CE_{50}$ , onde quanto mais elevados os valores, menor a toxicidade. Todas as amostras de *Entrada* submetidas a testes agudos com *D. similis* foram tóxicas, porém esta toxicidade foi removida pelo tratamento em quase todas as campanhas, uma vez que apenas duas amostras de *Saída* (outubro de 2014 e julho de 2015) apresentaram toxicidade. A *Entrada* da segunda campanha, embora não tenha apresentado toxicidade aguda a *D. similis*, apresentou este efeito a *C. dubia*, com mortalidade/imobilidade após 48 h de exposição, que também foi removida pelo tratamento. A correlação entre os parâmetros físicos e químicos e a  $CE_{50}$  das amostras

de Saída não revelaram relação estatisticamente significativa entre os mesmos pela correlação de Pearson.

Tabela 2. 1: Resultados dos ensaios ecotoxicológicos do Sistema 1

	Campanhas amostrais												
	Out. /13		Dez. /13		Fev. /14		Abr. /14		Ago. /14	Out. /14	Dez. /14	Mai. /15	Jul. /15
	<i>D. s</i>	<i>C. d</i>	<i>D. s</i>	<i>C. d</i>	<i>D. s</i>	<i>C. d</i>	<i>D. s</i>	<i>C. d</i>	<i>C. dubia</i> , CE <sub>50</sub> % (Intervalo de confiança)				
<b>Entrada</b>	T	-	NT	EA	T	-	T	-	6,2 (4,1 - 8,1)	6,1 (3,4 - 8,6)	31,7 (23,6 - 36,6)	18,2 (6,3 - 20,6)	EA
<b>Saída</b>	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	47,4	NT	NT	57,9 (45,6 - 67,7)
<b>Montante</b>	NT	NT	T	-	NT	NT	T	-	EA	NT	NT	NT	NT
<b>Jusante</b>	NT	NT	T	-	NT	NT	T	-	EA	EA	NT	T	NT

*D. s*: *Daphnia similis*

*C. d*: *Ceriodaphnia dubia*

EA: efeito agudo (48h)

NT: não tóxico

T: tóxico (*D. similis* = 48h; *C. dubia* = 8 dias)

-: teste não realizado.

A água do corpo receptor apresentou toxicidade aguda em três campanhas (dezembro de 2013, abril e agosto de 2014), não relacionada, no entanto, ao efluente da ETE, uma vez que o efeito foi observado também a montante do ponto de lançamento. Porém, em duas campanhas (outubro de 2014 e maio de 2015) observou-se toxicidade apenas a jusante do lançamento da ETE, uma delas coincidindo com a toxicidade crônica da

amostra de saída ( $CE_{50} = 47,4 \%$ ), o que traz indícios de que a toxicidade no corpo receptor possa ter sido causada pelo lançamento do efluente. É preconizado na Resolução CONAMA 430/2011 que, na ausência de critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental para avaliar o efeito tóxico do efluente no corpo receptor, neste caso enquadrado na Classe 2, a concentração do efluente no corpo receptor (CECR) deve ser menor ou igual ao valor da  $CE_{50}$  dividida por 10. Neste caso, portanto, a CECR ( $Q_{\text{efluente}} = 0,075 \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $Q_{7, 10 \text{ corpo recep.}} = 14,4 \text{ m}^3/\text{s}$ ), equivalente a 0,5% é menor que a  $CE_{50}/10$  (4,7%), não corroborando a expectativa supracitada. Ademais, é preciso investigar outras possíveis fontes poluidoras que possam causar toxicidade no corpo receptor.

A partir da amostragem de agosto de 2014, com a quantificação da toxicidade, foi possível calcular a eficiência do sistema na remoção da toxicidade pelo tratamento. Com exceção da amostragem de outubro de 2014, que apresentou uma eficiência de remoção de 87,2% e da de julho de 2015 (quantificação não realizada), a toxicidade foi 100% removida pelo tratamento aeróbio.

Hamada *et al.* (2011) investigaram a toxicidade do afluente e efluente da ETE Suzano, que opera por lodos ativados e trata basicamente esgoto doméstico, mas com importante contribuição de efluentes industriais. Das cinco campanhas amostrais, somente em duas o efluente apresentou toxicidade remanescente a *D. similis*, estas em concentrações maiores que 75%. Zagatto *et al.* (1992), já haviam avaliado os efluentes desse mesmo sistema, onde foi constatada toxicidade remanescente nas quatro campanhas realizadas. Estes autores concluíram, por meio do estudo da diluição do efluente no corpo receptor, que o mesmo teria potencial para causar toxicidade no corpo hídrico.

Magalhães (2012) avaliou a toxicidade de amostras de afluente, efluente e de água do corpo receptor a montante e a jusante do lançamento do esgoto tratado de uma ETE que opera por lodos ativados e recebia lançamentos intermitentes de lixiviado de aterro sanitário para cotratamento, no município de Juiz de Fora, Minas Gerais. O afluente sem mistura com lixiviado não apresentou toxicidade aguda a *D. similis*, enquanto que as amostras de mistura esgoto-lixiviado foram tóxicas. Das seis campanhas amostrais, em apenas uma o efluente da ETE foi tóxico, demonstrando que o sistema foi eficiente

na remoção da carga tóxica afluente, e o lançamento do esgoto tratado não ocasionou impactos no corpo receptor.

Tabela 2. 2: Resultados dos ensaios ecotoxicológicos do Sistema 2

	Campanhas amostrais												
	Fev. /14		Mar. /14		Abr. /14		Mai. /14		Ago. /14	Out. /14	Jan. /15	Jun. /15	Jul. /15
	<i>D. s.</i>	<i>C. d.</i>	<i>D. s.</i>	<i>C. d.</i>	<i>D. s.</i>	<i>C. d.</i>	<i>D. s.</i>	<i>C. d.</i>	<i>C. dubia</i> , CE <sub>50</sub> % (Intervalo de confiança)				
<b>Entrada</b>	NT	EA	T	-	T	-	NT	EA	<b>33,0</b> (31,3 - 34,7)	<b>8,7</b> (5,9 - 10,7)	<b>8,1</b> (5,6 - 10,2)	<b>14,4</b> (9,4 - 16,3)	<b>6,9</b> (4,1 - 8,5)
<b>UASB 1</b>	-	-	T	-	T	-	-	-	<b>54,1</b> (46,1 - 62,6)	<b>17,4</b> (6,1 - 21,3)	<b>29,5</b> (13,6 - 38,8)	<b>17,1</b> (11,7 - 20,5)	<b>32,2</b> (20,2 - 41,9)
<b>UASB 2</b>	-	-	T	-	NT	EA	-	-	-	-	<b>2,2</b> (1,9 - 2,9)	<b>9,8</b> (6,8 - 11,7)	-
<b>Saída</b>	NT	EA	NT	EA	NT	EA	NT	EA	<b>7,9</b> (6,2 - 11,4)	<b>35,7</b> (23,4 - 41,6)	<b>34,3</b> (17,6 - 39,2)	<b>40,3</b> (38,7 - 42,3)	<b>38,1</b> (36,6 - 38,8)
<b>Montante</b>	NT	NT	NT	NT	NT	T	T	T	NT	NT	NT	NT	NT
<b>Jusante</b>	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	EA	NT	EA	NT	NT	NT

*D. s.*: *Daphnia similis*

*C. d.*: *Ceriodaphnia dubia*

EA: efeito agudo (48h)

NT: não tóxico

T: tóxico (*D. similis* = 48h; *C. dubia* = 8 dias)

-: teste não realizado.

Nos Sistema 2 (Tabela 2. 2), em todas as campanhas a toxicidade aguda não foi completamente removida pelo tratamento, cujas amostras de *Saída* apresentaram efeito sobre a sobrevivência nos testes com *C. dubia*. Também neste sistema, a amostra de *Entrada* e *UASB 2* que não foram tóxicas a *D. similis*, apresentaram efeito agudo a *C. dubia*. A toxicidade das amostras de *Saída* teve correlação positiva significativa

com os sólidos totais, com  $r = 0,88$  ( $p = 0,049$ ) e sólidos totais voláteis, com  $r = 0,91$  ( $p = 0,033$ ), dando indícios de que o efeito tóxico está relacionado a substâncias orgânicas presentes no efluente.

As amostras do corpo receptor foram tóxicas em três das nove campanhas, das quais em apenas uma (outubro de 2014) o efeito foi observado somente a jusante do lançamento do efluente da ETE. Neste caso, a toxicidade observada no corpo receptor pode ser atribuída à diluição do efluente ( $Q_{\text{efluente}} = 35$  L/s, com apenas um módulo em funcionamento,  $Q_{7, 10 \text{ corpo recep.}} = 360$  L/s), com a CECR (8,9%) maior que a  $CE_{50/10}$  do efluente (3,6%).

Colletta (2008) avaliou a eficiência de remoção de toxicidade da ETE da Universidade Federal de Caxias do Sul, constituída de reator UASB seguido de biofiltro aerado. De forma semelhante, foi observada nesse estudo toxicidade aguda remanescente a *Daphnia magna* em todas as amostras de efluente tratado das 18 campanhas realizadas. O autor empregou uma série de tratamentos por processos oxidativos avançados (POAs) na tentativa de eliminação da toxicidade do efluente, porém sem sucesso.

Na avaliação de amostras de afluente e efluente de uma ETE piloto constituída de reator UASB no município de Viçosa, Minas Gerais, Aquino (2013) também encontrou toxicidade remanescente no esgoto tratado pelo sistema. Analogamente, as amostras de esgoto bruto que não foram tóxicas da *D. similis*, foram a *C. dubia*, com o efluente tratado sendo tóxico somente a *C. dubia*, indicando remoção parcial da toxicidade. Também neste estudo, o autor concluiu que o lançamento do efluente causou toxicidade no corpo receptor em duas das quatro campanhas realizadas.

Tabela 2. 3: Eficiência de remoção de toxicidade do Sistema 2, entre amostras de *Entrada* e reatores *UASB*, reatores *UASB* e *Saída* e eficiência global

	Eficiência %				
	<i>Entrada – UASB 1</i>	<i>Entrada – UASB 2</i>	<i>UASB 1 – Saída</i>	<i>UASB 2 – Saída</i>	<i>Global</i>
Ago. /14	39	-	-589	-	-319
Out. /14	50	-	51	-	76
Jan. /15	73	-259	14	93	77
Jun. /15	16	-46	58	76	64
Jul. /15*	79		15		82

\* Amostra composta UASB 1 + UASB 2.

- Sem amostragem.

Com relação à eficiência de remoção da toxicidade no Sistema 2 (Tabela 2. 3), à exceção da campanha de agosto de 2014 em que o efluente apresentou-se mais tóxico que o afluente, a ETE mostrou um desempenho global de remoção de toxicidade acima de 60%, embora não tenha atingido 100% em nenhuma das amostragens. Comparando-se os valores de CECR das amostras de *Saída* (Tabela 2. 4), todas as amostras teriam potencial para causar efeito tóxico no corpo receptor, com base das diretrizes da Resolução CONAMA 430/11. Porém, vale salientar que esta predição é validada quando são utilizados organismos-teste de pelo menos dois níveis tróficos distintos.

Tabela 2. 4: Potencial tóxico para o corpo receptor das amostras de *Saída* do Sistema 2

<b>Campanha</b>	<b>Q<sub>efluente</sub> L/s</b>	<b>Q<sub>7,10</sub> corpo receptor L/s</b>	<b>CECR %</b>	<b>CE<sub>50</sub>/10</b>	<b>Potencial tóxico (CECR ≥ CE<sub>50</sub>)</b>
Ago. /14	35*	360	8,86	0,8	Sim
Out. /14	35*	360	8,86	3,6	Sim
Jan. /15	70	360	16,28	3,4	Sim
Jun. /15	70	360	16,28	4,0	Sim
Jul. /15	70	360	16,28	3,8	Sim

\* Módulo 2 desativado.

No que se refere aos ensaios toxicológicos preliminares das amostras do Sistema 3 (Tabela 2. 5), enquanto que na primeira amostragem somente a *Entrada* foi agudamente tóxica, na segunda campanha todas as amostras tiveram este efeito. O fato de a *Montante* ter sido tóxica e o teste ser de caráter qualitativo inviabiliza considerar que o efluente contribuiria para a toxicidade da *Jusante*. Na fase de testes qualitativos com *C. dubia*, em todas as amostragens a toxicidade foi reduzida, embora nas campanhas de janeiro (27,8%) e maio (4,6%) de 2015, esta redução tenha sido inferior a 30%.

Tabela 2. 5: Resultados dos ensaios ecotoxicológicos do Sistema 3

		Campanhas amostrais															
		Mai. /14		Jun. /14		Jul. /14		Set. /14		Nov. /14		Jan. /15		Mai. /15		Jul. /15	
		<i>D. s.</i>		<i>C. d.</i>		<i>D. s.</i>		<i>C. d.</i>		<i>C. dubia</i> , CE <sub>50</sub> % (Intervalo de confiança)							
<b>Entrada</b>	T	-	T	-	8,1 (6,1 - 9,3)	19,2 (17,7 - 20,6)	EA	14,2 (12,4 - 15,4)	27,8 (17,3 - 33,6)	2,6 (2,3 - 2,8)							
<b>Saída</b>	NT	-	T	-	31,9 (29,3 - 33,8)	37,5 (36,9 - 37,5)	33,6 (17,0 - 36,5)	19,7 (17,5 - 22,2)	29,1	20,6 (18,3 - 22,7)							
<b>Montante</b>	NT	T	T	-	NT	T	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
<b>Jusante</b>	NT	T	T	-	NT	T	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT

*D. s.*: *Daphnia similis*

*C. d.*: *Ceriodaphnia dubia*

EA: efeito agudo (48h)

NT: não tóxico

T: tóxico (*D. similis* = 48h; *C. dubia* = 8 dias)

-: teste não realizado.

O maior índice de remoção alcançado neste sistema foi de 87% no mês de julho de 2015, porém com o efluente ainda permanecendo com uma CE<sub>50</sub> considerável de 20,6%. Como no Sistema 1, não houve correlação significativa entre os resultados dos parâmetros físicos e químicos e de toxicidade.

Apesar de a toxicidade remanescente no efluente tratado ser relativamente elevada, com a CE<sub>50</sub> menos tóxica equivalente a 37,5%, por conta da diferença entre as vazões do corpo receptor e do Sistema 3 (8,2 m<sup>3</sup>/s e 17 L/s, respectivamente), o efluente não tem potencial para causar toxicidade no corpo receptor.

### 4.3 Avaliação e Identificação da Toxicidade – AIT

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados da aplicação do protocolo de AIT em todas as amostras com toxicidade na Fase 1, e somente nas amostras tóxicas de *Saída*, na Fase 2, segundo USEPA 1991 e 1992, respectivamente.

Na Tabela 2. 6 são mostradas apenas as porcentagens significativas de sobrevivência de organismos expostos às amostras manipuladas dos três sistemas em relação ao teste-base com amostras não manipuladas. Os resultados indicam redução ou remoção do efeito tóxico da amostra a *D. similis* pela manipulação empregada. A aplicação do protocolo AIT nas amostras da Fase 1 dos três sistemas não revelou um padrão predominante entre amostras de mesma origem, indicando que a natureza das substâncias causadoras dos efeitos tóxicos é variável, ou possivelmente, decorrente da combinação de diversos grupos de substâncias.

A manipulação que mais removeu a toxicidade foi a extração em fase sólida/pH 11, ocorrendo em 8 de 10 amostras avaliadas, o que permite inferir que o efeito tóxico pode estar relacionado a compostos orgânicos apolares ou moderadamente polares, os quais ficam adsorvidos na coluna de octadecil do cartucho C18. Os ajustes de pH, quebração e redução foram as que menos surtiram efeito, sugerindo que a toxicidade não decorre de reações não reversíveis, como degradação ou volatilização, da presença de metais catiônicos ou compostos oxidantes.

Comparando-se os três sistemas entre si, percebe-se que as manipulações foram mais eficazes na remoção da toxicidade do Sistema 2, no qual a maioria dos tratamentos surtiu efeito em todas as amostras avaliadas, ao passo que nos Sistemas 1 e 3 poucas manipulações foram efetivas. Neste último, a filtração/pH 11 foi o único tratamento que removeu a toxicidade.

Tabela 2. 6: Porcentagem de sobrevivência de *D. similis* significativamente diferente dos testes-base nos ensaios de toxicidade após as manipulações, segundo o protocolo AIT (USEPA 1991) nos Sistema 1, 2 e 3

Manipulação	Sobrevivência %									
	Sistema 1				Sistema 2				Sistema 3	
	Out. /13	Dez. /13	Fev. /14	Abr. /14	Mar. /14	Abr. /14	Mai. /14	Entrada	UASB <sub>1</sub>	UASB <sub>2</sub>
Teste-base	20	0	5	0	0	0	45	5	0	0
pH 3 → pH <i>i</i>						90*	100*		100*	
pH 11 → pH <i>i</i>						100*	90*		100*	
Aeração			60*	90*		100*	95*	100*	100*	
Filtração				90*				90*		
Extração						90*	95*	100*		
EDTA	90*					95*			90*	
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95*					85*		95*	95*	
pH 3										
Filtração				75*			95*	95*	80*	
Aeração		100*	100*			90*	100*		100*	
Extração							95*	90*	90*	
pH 11										
Filtração		100*	100*				85*		80*	95*
Aeração		100*		85*		100*	100*	100*	95*	
Extração		90*	85*	85*	80*	75*	90*	80*	70*	

\* Valores que se diferem do teste-base na mesma coluna, ao nível de 5% de significância pelo teste de Dunnett. Células vazias = resultados não significativos.

A extração em fase sólida também foi a manipulação mais efetiva sobre as amostras do Sistema 2, removendo ou diminuindo a toxicidade nas três faixas de pH testadas, reforçando o indício da contribuição de compostos orgânicos apolares na toxicidade dessas amostras.

Na Fase 2, em que foram realizados somente ensaios quantitativos a *C. dubia*, as manipulações do protocolo AIT foram feitas apenas nas amostras de *Saída* que apresentaram toxicidade aguda (na sobrevivência em até 48 h de exposição) ou crônica (na sobrevivência ou reprodução após 8 dias de exposição) em ensaio reduzido, segundo USEPA, 1992. As médias de neonatos nascidos durante os 4 dias de exposição são apresentadas na Tabela 2. 7, com destaque para aquelas em que o número de neonatos foi significativamente inferior ao do controle, indicando apenas redução do efeito tóxico. Todas as amostras submetidas ao teste-base, ou seja, amostras sem manipulação, apresentaram efeito tóxico a *C. dubia*, confirmando o resultado dos ensaios ecotoxicológicos prévios. Diferentemente das respostas observadas nos testes com *D. similis*, os ensaios com *C. dubia* exibiram alguns padrões de resposta, o que indica que este organismo foi mais sensível às manipulações. Nenhum dos tratamentos sem ajuste de pH removeu a toxicidade das amostras dos três sistemas, sugerindo que esta é decorrente de substâncias que podem ser indisponibilizadas irreversivelmente em pH 3 ou 11, sendo o primeiro mais preponderante na remoção da toxicidade. Do total de 10 amostras analisadas nos três sistemas, praticamente todas tiveram a toxicidade reduzida ou eliminada pelos tratamentos em pH 3, ao passo que em pH 11, em apenas cinco campanhas foi observado algum efeito, dentre as quais em apenas uma (julho de 2014, do Sistema 3) os três tratamentos foram concomitantemente efetivos na redução ou remoção da toxicidade.

Tanto em pH 3 quanto em pH 11, a manipulação que melhor removeu a toxicidade das amostras foi a aeração, o que indica que as substâncias causadoras do efeito tóxico podem ter sido volatilizadas ou oxidadas.

Tabela 2. 7: Médias de neonatos de *C. dubia* produzidos no período de 4 dias de exposição no controle e em amostras brutas (teste-base) e manipuladas, segundo o protocolo de AIT, fase I (USEPA, 1992)

		Média de neonatos									
		Sistema 1			Sistema 2			Sistema 3			
		Out./14	Out./14	Jan./15	Jun./15	Jul./15	Jul./14	Set./14	Jan./15	Jun./15	Jul./15
Manipulação											
	Controle	10,8	14,4	7	14,4	14,4	13,6	14,4	13,6	7	14,4
	pH 3 → pH <i>i</i>	12,6		<b>3*</b>	<b>5*</b>						12,4
pH 3	Filtração	14,4		13,5	11,4	<b>1,2*</b>	14,2	15,4	10	7	<b>8*</b>
	Aeração	<b>4,6*</b>	10,6	11,5	12,2	<b>1*</b>	12,8	9,6	<b>7,6*</b>	5,8	<b>6,8*</b>
	Extração	<b>6,4*</b>	10,4	10,3	13	<b>0,8*</b>	10,8	13,4	10,8	7	
pH 11	Filtração						<b>9*</b>		10,2		
	Aeração	<b>5,6*</b>			<b>8,4*</b>		<b>7,6*</b>		<b>4,4*</b>	4,3	
	Extração	<b>5*</b>					13,6				

\* Valores que se diferem do teste-base na mesma coluna, ao nível de 5% de significância pelo teste de Dunnett. Células vazias = não houve produção de neonatos.

Os mecanismos envolvidos na redução da toxicidade podem ser de natureza física, como sedimentação, precipitação, solubilização, volatilização e adsorção e ou química, como especiação, quelação e oxirredução. Tais mecanismos estão intimamente relacionados aos processos envolvidos no tratamento biológico de esgotos, além da degradação bioquímica. Citando alguns exemplos, ao longo do tratamento das diversas tecnologias e configurações de sistemas podem ocorrer oxirredução e volatilização durante a equalização e aeração, sedimentação nos decantadores e graduações de pH em reatores anaeróbios. Neste sentido, a AIT pode ser uma importante ferramenta para auxiliar, não só na identificação dos agentes tóxicos, mas também na busca por otimização dos processos operacionais em ETES para a remoção da toxicidade. No presente estudo, os resultados da aplicação do protocolo evidenciaram que os mecanismos envolvidos na remoção da toxicidade foram pH-dependentes, ocorrendo principalmente em ambiente ácido, com a volatilização, precipitação ou oxidação como mecanismos adicionais. Não foram feitos, no entanto, ensaios adicionais e de recuperação, contemplados na fase II do protocolo AIT, o que possibilitaria identificar as substâncias causadoras da toxicidade.

Vale ainda ressaltar que o sistema aeróbio foi o que exibiu melhor desempenho na remoção da toxicidade, com apenas duas campanhas em que se observou toxicidade

remanescente no esgoto tratado. Nos demais sistemas, todas as amostras de *Saida* ainda permaneceram tóxicas, embora o Sistema 2 incorpore uma etapa de pós-tratamento aeróbia, o que evidencia a possibilidade de otimização deste.

O protocolo AIT vem sendo largamente empregado na caracterização da toxicidade de efluentes industriais (YI *et al.*, 2011; DE MELO *et al.*, 2013; VILLAMAR *et al.*, 2014; DE SCHEPPER *et al.*, 2010), de sedimentos e águas superficiais (BURATINI *et al.*, 2007; MATOS *et al.*, 2014). Há, no entanto, uma escassez de dados no que se refere a efluentes de estações de tratamento de esgotos domésticos, tanto no Brasil quanto em publicações internacionais. A caracterização desse tipo de efluente tem sido feita no sentido de se empregar técnicas de identificação moleculares, como análises cromatográficas e espectrofotométricas, as quais são precisas na identificação e quantificação de substâncias em concentrações ínfimas. Porém, a utilização somente destas ferramentas pode não fornecer as informações necessárias para a identificação do agente causador da toxicidade de efluentes, a qual muitas vezes pode ser causada pela interação de diversas substâncias, de forma antagonista, sinérgica ou potenciadora. A agregação de ferramentas moleculares, ensaios ecotoxicológicos e protocolos para a identificação da toxicidade, como o AIT, parece ser uma estratégia ideal na elucidação da toxicidade de efluentes, porém não tem sido frequentemente empregada para esgotos domésticos.

Em um exemplo de pesquisa onde tais ferramentas foram aliadas na identificação do agente tóxico, Hongxia *et al.* (2004) investigaram uma ETE que emprega etapas aeróbia e anaeróbia no tratamento de esgoto doméstico, com contribuição de efluentes industriais, na província de Jiangsu, China. Das 24 amostras analisadas, todas as de afluente foram agudamente tóxicas a *D. magna*, sendo a toxicidade totalmente removida pelo tratamento. A aplicação do protocolo AIT nas amostras tóxicas obteve melhores resultados nas manipulações em pH 3 e pH *i*, sugerindo que as substâncias causadoras da toxicidade eram ácido-dependentes. As adições de EDTA e Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não surtiram efeito e o bom desempenho da extração em fase sólida na remoção da toxicidade indicou como prováveis causadores do efeito tóxico, compostos de natureza orgânica. Os autores deram prosseguimento às fases II e III do protocolo AIT e, por meio de análises cromatográficas e balanço de massa, concluíram que o composto-

chave na toxicidade das amostras de esgoto afluente à estação era o 2-propil benzaldeído oxima.

A falta de definição critérios pela legislação brasileira com relação ao monitoramento rotineiro de toxicidade, principalmente em relação a esgotos domésticos, pode ser um dos fatores que desestimulam a aplicação de ferramentas na identificação da toxicidade desses efluentes, que são muitas vezes laboriosas e requerem estrutura e recursos humanos especializados. Este fato culmina com a carência de dados observada, e cria um círculo vicioso, onde a escassez de dados rotineiros sobre a variação da toxicidade desses efluentes prejudica a tomada de decisões pelos órgãos ambientais.

## 5 CONCLUSÕES

---

Com base nos resultados obtidos, tem-se como conclusões do Capítulo 2 que:

o tratamento aeróbio foi mais eficiente na remoção de matéria orgânica e nutrientes em relação aos outros dois sistemas com tratamento anaeróbio, com eficiência mediana acima de 90% de remoção de DQO. Os outros dois sistemas, porém, tiveram desempenho mediano satisfatório no período amostrado, com eficiência acima de 70%;

o Sistema 1 também foi o que obteve melhor desempenho na remoção da toxicidade, alcançando 100% de eficiência na maioria das campanhas. Nos sistemas anaeróbios, a toxicidade não foi completamente removida, com o efluente apresentando toxicidade crônica a *C. dubia*. O efluente do Sistema 2 foi o que apresentou potencial para causar toxicidade no corpo receptor em todas as amostragens em cuja toxicidade foi quantificada;

a aplicação do protocolo AIT nas amostras de efluente dos três sistemas revelou que os agentes tóxicos presentes nas amostras são eliminados em pH ácido, com tratamentos adicionais que envolvam a precipitação, volatilização ou oxidação, não sendo possível a identificação da natureza das substâncias tóxicas sem o uso de ferramentas complementares;

uma vez que os mecanismos identificados na remoção da toxicidade podem ser elucidados pela aplicação do protocolo AIT e estes mesmos são condizentes com aqueles inerentes às tecnologias convencionais de tratamento de esgotos, é possível otimizar os sistemas na busca de remoção efetiva da toxicidade durante o tratamento.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera).** Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 13373: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (Crustacea, Cladocera).** Rio de Janeiro, 2010.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water Wastewater**, 21 ed. Washington: APHA, AWWA, WEF, 2012.

AQUINO, D. S. **Avaliação ecotoxicológica de esgotos de redes coletoras de um campus universitário e da área urbana da cidade de Viçosa – MG e sua influência na qualidade dos corpos receptores.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

BRASIL, Ministério das Cidades. **Plano Nacional de Saneamento Básico – PLANSAB.** Brasília, DF, 2013. 173f.

COLLETTA, V. D. **Avaliação ecotoxicológica da eficiência da detoxificação do efluente tratado pela estação de tratamento de esgoto da Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, Brasil.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Governo Federal, Brasília. Publicada no DOU nº 53, de 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58 - 63. 2005.

\_\_\_\_\_. **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.** Governo Federal, Brasília. Publicada no DOU nº 92, de 16 de maio de 2011, p. 89, 2011.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL; CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS DE MINAS GERAIS. **Deliberação Normativa conjunta COPAM / CERH nº 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.** Belo Horizonte: COPAM, 2008.

DE MELO, E. D.; MOUNTEER, A. H.; LEO, L. H. D.; BAHIA, R. C. B.; CAMPOS, I. M. F. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. **Journal of hazardous materials.** v. 244, p. 329-334, 2013.

- DE SCHEPPER, W.; DRIES, J.; GEUENS, L.; BLUST, R. Wastewater treatment plant modeling supported toxicity identification and evaluation of a tank truck cleaning effluente. **Ecotoxicology and environmental safety**. v. 73, ed. 5, p. 702-709, 2010.
- EUCLYDES, H. P. **Atlas digital das águas de minas**. Disponível em: < [http://www.atlasdasaguas.ufv.br/paraiba/indices\\_de\\_vazoes\\_minimas.html](http://www.atlasdasaguas.ufv.br/paraiba/indices_de_vazoes_minimas.html) >. Acesso em: 10/04/2016.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – FEAM. **Parecer técnico DISAN nº. 164621/2007**. Disponível em: < [http://200.198.22.171/down.asp?x\\_caminho=reunioes/sistema/arquivos/material/&x\\_nome=Cesama\\_-\\_ETE.pdf](http://200.198.22.171/down.asp?x_caminho=reunioes/sistema/arquivos/material/&x_nome=Cesama_-_ETE.pdf) >. Acesso em: 10/04/2016.
- HAMADA, N.; MESQUITA, L. C. A.; PEREIRA, I. W.; NAKANO, E.; BORRELY, S. I.; TALLARICO, L. F. Avaliação Ecotoxicológica da Estação de Tratamento de Esgotos Suzano (São Paulo) utilizando *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 6(1), p. 31-35, 2011.
- HONGXIA, Y.; JING, C.; YUXIA, C.; HUIHUA, S.; ZHONGHAI, D.; HONGJUN, J. Application of toxicity identification evaluation procedures on wastewaters and sludge from a municipal sewage treatment works with industrial inputs. **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 57, p. 426–430, 2004.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – 2008**. IBGE: Rio de Janeiro, 2010.
- MAGALHÃES, D. N. **Toxicidade no cotratamento de esgoto sanitário e lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.
- MATOS, M. F.; BOTTA, C. M. R.; FONSECA, A. L. Toxicity Identification Evaluation (Phase I) of water and sediment samples from a tropical reservoir contaminated with industrial and domestic effluents. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 186 (11), p. 7999-8006, 2014.
- MINAS GERAIS. Superintendência Regional de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável – SUPRAM. **Parecer único SUPRAM CM N.º 252/2009 Licenciamento ambiental ETE Bananeiras**. Disponível em: < [http://www.meioambiente.mg.gov.br/images/stories/Robson/Paraopeba/11.1\\_copasa\\_ete\\_babananeir\\_pu.pdf](http://www.meioambiente.mg.gov.br/images/stories/Robson/Paraopeba/11.1_copasa_ete_babananeir_pu.pdf) >. Acesso em: 10/04/2016.
- PARANÁ. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Conselho Estadual do Meio Ambiente. CEMA. **Resolução 081/2010. Dispõe sobre critérios e padrões de ecotoxicidade para o Controle de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná**. Diário Oficial do Estado do Paraná, Curitiba, 19 out. 2010. Disponível em: < <http://www.legislacao.pr.gov.br/legislacao/listarAtosAno.do?action=exibir&codAto=60027&indice=1&totalRegistros=5&anoSpan=2014&anoSelecionado=2010&mesSelecionado=0&isPaginado=true> >. Acesso em: 27/01/2016.

RIO DE JANEIRO. Instituto Estadual do Ambiente. **NT -213.R-4 – Critérios e padrões para controle da toxicidade em efluentes líquidos industriais.** Disponível em: <[http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter\\_pres\\_aspres/documents/document/zwff/mda2/~edisp/inea\\_006743.pdf](http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/@inter_pres_aspres/documents/document/zwff/mda2/~edisp/inea_006743.pdf)>. Acesso em: 27/01/2016.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio Ambiente. CONSEMA. **Resolução nº. 129, de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.** Diário Oficial [do] Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 07 dez. 2006. Disponível em: <[http://lproweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/smam/usu\\_doc/resolucao\\_consema\\_n129\\_06.pdf](http://lproweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/smam/usu_doc/resolucao_consema_n129_06.pdf)>. Acesso em: 27/01/2016.

SANTA CATARINA. Fundação do Meio Ambiente. FATMA. **Portaria nº 017, 18 de abril de 2002. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências.** Diário Oficial do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, 23 abr. 2002. Disponível em: <[http://www.carvaomineral.com.br/abcm/meioambiente/legislacoes/bd\\_carboniferas/agua/portaria\\_017-2002\\_na\\_integra.pdf](http://www.carvaomineral.com.br/abcm/meioambiente/legislacoes/bd_carboniferas/agua/portaria_017-2002_na_integra.pdf)>. Acesso em: 27/01/2016.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente. **Resolução SMA nº. 3, de 22 de fevereiro de 2000. Dispõe sobre as relações que fixam a toxicidade permissível no controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo.** Diário Oficial [do] Estado de São Paulo, Poder Executivo, São Paulo, 25 de fev. 2000. Seção 1, p.24. Disponível em: <[http://www.imprensaoficial.com.br/PortalIO/DO/Popup/Pop\\_DO\\_Busca1991Resultado.aspx?Trinca=139&CadernoID=ex1&Data=20000225&Name=1396E2P0017.pdf&SubDiretorio=0&Pagina=24](http://www.imprensaoficial.com.br/PortalIO/DO/Popup/Pop_DO_Busca1991Resultado.aspx?Trinca=139&CadernoID=ex1&Data=20000225&Name=1396E2P0017.pdf&SubDiretorio=0&Pagina=24)>. Acesso em: 27/01/2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Methods for aquatic toxicity identification evaluations. Phase I toxicity characterization procedures. Second edition.** Washington: EPA- 600/6-91/003. Duluth, MN, 1991.

\_\_\_\_\_ **Toxicity identification evaluation: characterization of chronically toxic effluents, Phase I.** Washington: EPA- 600/6-91/005F, Duluth, MN, 1992.

\_\_\_\_\_ **Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants.** Washington: EPA/833B-99/002, Duluth, MN, 1999.

VILLAMAR, C. A.; SILVA, J.; BAY-SCHMITH, E.; VIDAL, G. Toxicity identification evaluation of anaerobically treated swine slurry: A comparison between *Daphnia magna* and *Raphanus sativus*. **Journal of environmental science and health part b-pesticides food contaminants and agricultural wastes**, v. 49, ed. 11, p. 880-888, 2014.

YI, X.; KIM, E.; JO, H. J.; HAN, T.; JUNG, J. A Comparative Study on Toxicity Identification of Industrial Effluents Using *Daphnia magna*. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 87, ed. 3, p. 319-323, 2011.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E.; GOLDSTEIN, E. G.; SOUZA, H. B. Avaliação de toxicidade em sistema de tratamento biológico de afluentes líquidos. **Revista SABESP**, n. 166, p. 1-6, 1992.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações**. São Carlos: RiMa, 2<sup>a</sup> ed., 2008, 486 p.

### **CAPÍTULO 3: ATIVIDADE ESTROGÊNICA E DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM SISTEMAS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS DOMÉSTICOS**

---

#### **RESUMO**

---

A preocupação com a presença de microcontaminantes no ambiente, como os DE, tem sido cada vez mais frequente ao redor do mundo. Estes compostos são capazes de atuar sobre o sistema endócrino de um organismo exposto a eles, podendo causar efeitos adversos relacionados à atividade hormonal, como afetar a reprodução e causar doenças no sistema endócrino. Com o objetivo de avaliar a presença de DE em sistemas convencionais de tratamento de esgoto comumente empregados no Brasil, amostras de afluente, efluentes, água dos corpos receptores e sedimento de três sistemas com diferentes processos de tratamento foram avaliadas quanto à atividade estrogênica, por meio do ensaio YES, e cromatografia gasosa/espectrometria de massas. Os resultados do ensaio YES revelaram que o sistema composto por lodos ativados (Sistema 1) foi o que apresentou melhor eficiência na remoção da estrogenicidade ao longo do tratamento, com carga média afluente de 9,2 mg EQ-E2/dia, e efluente de 0,3 mg EQ-E2/dia. Os sistemas anaeróbios, em média, foram ineficientes na remoção da atividade estrogênica dos esgotos afluentes, com o sistema composto por UASB / filtro biológico percolador (Sistema 2) apresentando remoção mínima (1,8 e 1,5 ng EQ-E2/L, para amostras de entrada e saída, respectivamente) e o sistema composto por tanque séptico / filtro anaeróbio (Sistema 3) registrando acréscimo da atividade estrogênica de 1,6 ng EQ-E2/L na entrada para 2,3 ng EQ-E2/L na saída, no período amostrado. Apenas o corpo receptor do Sistema 2 parece estar sendo impactado pelo lançamento do efluente, com relação à atividade estrogênica. Os resultados qualitativos das análises cromatográficas revelaram a detecção esporádica de hormônios naturais (E1, E2 e E3) e sintético (EE2) nas amostras dos três sistemas, com os alquilfenóis (4-OP e 4-NP) sendo raramente detectados. O BPA foi o analito mais frequente nas amostras, por ser ainda amplamente utilizado na indústria de materiais plásticos, incluindo embalagens de alimentos e revestimentos de tubulações.

Foram detectados hormônios em amostras de sedimento do ponto de lançamento dos efluentes dos Sistemas 2 e 3, os quais não estavam presentes nas amostras de sedimento a montante do lançamento, sugerindo a contribuição dos efluentes tratados nesses sistemas para a contaminação do sedimento.

## 7 INTRODUÇÃO

---

O tratamento biológico de esgotos por processos convencionais nem sempre garante a eliminação de compostos biologicamente ativos presentes nos efluentes, uma vez que muitas dessas substâncias potencialmente tóxicas são resistentes à degradação biológica. Estes compostos passam através dos sistemas de tratamento sem serem totalmente removidas e são continuamente descarregados no ambiente, contaminando águas superficiais e/ou subterrâneas.

Nas últimas décadas tem sido crescente a preocupação com os chamados micropoluentes, aqueles encontrados no ambiente em concentrações na ordem de  $\mu\text{g/L}$  ou  $\text{ng/L}$ . Uma classe de poluentes emergentes que tem recebido a atenção mundial é a dos desreguladores endócrinos (DE), ou interferentes endócrinos, entre outras denominações. Estas substâncias são capazes de atuar, mesmo em concentrações mínimas, sobre o sistema endócrino de um organismo exposto a elas, podendo causar diversos efeitos relacionados à atividade hormonal, como interferência na fertilidade e reprodução, alterações na expressão fenotípica do sexo, e algumas doenças importantes já detectadas em humanos, como cânceres de testículo, útero, ovários e tireoide.

Várias definições para os DE têm sido propostas, porém todas sob o cunho de que tais substâncias podem alterar respostas hormonais nos organismos expostos. Em seu último documento que retrata o estado da arte sobre DE, a Organização Mundial da Saúde adota o conceito proposto pelo Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), os definindo como substâncias químicas exógenas, ou sua mistura, que alteram uma ou mais funções do sistema endócrino e conseqüentemente causam efeitos adversos à saúde de um organismo intacto, sua descendência, população ou subpopulações (WHO, UNEP, 2013). Como é vasta a lista de substâncias com suspeita

de desencadear atividade endócrina, o mesmo documento define um desregulador endócrino em potencial como uma substância ou mistura de substâncias exógenas que possuem propriedades que podem levar à desregulação endócrina em um organismo intacto, sua descendência, população ou subpopulações (WHO, UNEP, 2013).

Os DE englobam diversas classes de substâncias, incluindo hormônios animais naturais e sintéticos, fitoestrogênios, pesticidas, compostos utilizados na indústria, subprodutos de processos industriais ou de tratamento de água e efluentes, entre outros. Alguns são persistentes enquanto outros são rapidamente degradados no ambiente.

Diversas são as fontes de DE, os quais estão presentes em todas as matrizes ambientais. No ambiente aquático, segundo Bila *et al.* (2007), são encontrados em águas superficiais e de subsolo, sedimentos marinhos, efluentes e lodo biológico das estações de tratamento de esgoto (ETE) e água potável. São continuamente introduzidos no meio ambiente em concentrações detectáveis e podem afetar a qualidade da água, a saúde dos ecossistemas e, potencialmente, impactar o suprimento de água potável. Mais de 100 fármacos (não incluindo seus metabólitos) usados por humanos têm sido detectados em efluentes e águas superficiais em concentrações variando de poucas partes por trilhão (ng/L) a partes por bilhão (µg/L) e incluem analgésicos, anti-inflamatórios, antidepressivos, antiepiléticos, reguladores lipídicos, várias classes de antibióticos, β-bloqueadores, antineoplásicos e hormônios (WHO, UNEP, 2013). Os estrogênios naturais são excretados na urina por mulheres, animais fêmeos e, em menor quantidade, por homens na forma de conjugados polares inativos, predominantemente como glicuronídeos e sulfatos. Transformações biológicas durante o tratamento de esgoto podem converter as formas conjugadas de volta aos seus precursores, resultando na liberação de DE ativos (BILA e DEZOTTI, 2007).

As ETEs, portanto, são uma importante fonte de DE para o ambiente, descarregando-os diretamente nos corpos d'água superficiais caso o processo não seja eficiente na sua remoção. As tecnologias de tratamento convencionais não foram desenvolvidas para remover tais compostos em ínfimas concentrações, mas para a estabilização da matéria orgânica e remoção de nutrientes em geral (AURIOL *et al.*, 2006; PESSOA *et al.*, 2012). Os DE presentes no esgoto ocorrem como o composto de origem, ou como metabólitos deste. As vias de remoção de poluentes orgânicos durante o tratamento biológico incluem adsorção para os flocos microbianos e remoção através do descarte

do lodo, degradação biológica ou química, transformação e volatilização durante a aeração. No entanto, estima-se que menos que 10% dos estrogênios sintéticos e naturais sejam removidos por processos de biodegradação, e embora uma considerável quantidade seja adsorvida no lodo, a maioria dos compostos permanece solúvel no efluente (JOHNSON *et al.*, 2000). A degradação e transformação biológica de compostos DE ocorrem aerobiamente por oxidação biológica nos processos de lodos ativados e filtros biológicos, ou anaerobiamente nos sistemas de esgotamento sanitário ou digestores anaeróbios (JOSS *et al.* 2004).

Como grande parte dos DE atuam mimetizando a função de estrogênios, e que, atualmente, seria impossível prever o potencial de uma substância em apresentar atividade estrogênica somente com base em sua estrutura molecular (ROUTLEDGE e SUMPTER, 1996), uma das formas de se avaliar os efeitos de DE sobre os organismos é por meio de bioensaios *in vitro*. Um desses ensaios, o teste YES (*Yeast Estrogen Screen*) desenvolvido por Routledge e Sumpter (1996), utiliza uma cepa da levedura *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificada com genes receptores de estrogênio humano que induzem produção da enzima  $\beta$ -galactosidase na presença de estrogênios. Em linhas gerais, esse teste possibilita comparar a atividade estrogênica de um determinado composto ou mistura, como efluentes, à do estrogênio, e assim, quantificar essa atividade em equivalentes de 17 $\beta$ -estradiol.

No presente capítulo, amostras de três sistemas de tratamento de esgotos sanitários predominantemente domésticos, com diferentes tecnologias de tratamento, foram monitoradas quanto à atividade estrogênica utilizando-se o ensaio YES. Pretendeu-se avaliar o potencial estrogênico afluente nos sistemas e a capacidade de sua remoção em cada tecnologia, além da possibilidade de impacto nos corpos hídricos receptores. Uma análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG-EM) foi feita em duas amostragens no intuito de correlacionar a atividade estrogênica das amostras a alguns compostos desreguladores endócrinos possivelmente presentes.

### 7.3 Amostragens

Foram avaliadas amostras de afluente (*Entrada*), efluente (*Saída*) e água do corpo receptor a montante e a jusante do ponto de lançamento dos efluentes (*Montante* e *Jusante*) de três ETEs localizadas em três municípios da Região da Zona da Mata, no estado de Minas Gerais, conforme procedimento descrito no Capítulo 2. Foram realizadas nove amostragens nos Sistemas 1 (lodos ativados) e 2 (reatores UASB / filtros biológicos percoladores, FBP), e oito no Sistema 3 (tanque séptico / filtro anaeróbio). No Sistema 2, além das amostras anteriormente descritas, foram coletados efluentes dos reatores UASB (*UASB 1* e *UASB 2*). Nas duas últimas baterias de coletas, amostras de sedimento a montante e no ponto de lançamento e de lodo de cada sistema também foram coletadas para análise de CG-EM.

### 7.4 Atividade estrogênica

A atividade estrogênica foi quantificada em todas as amostras de *Entrada*, *Saída*, *UASB 1* e *2*, *Montante* e *Jusante* pelo ensaio YES, segundo metodologia desenvolvida por Routledge e Sumpter (1996). Por intermédio deste ensaio, é possível identificar se uma amostra apresenta substâncias químicas capazes de desencadear atividade semelhante à do estrogênio  $17\beta$ -estradiol, pela interação com um gene receptor de estrogênio humano (REh) e plasmídeos de expressão (contendo elementos de resposta a estrogênio e o gene repórter *lac-Z*) inseridos em cepas da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. A interação entre substâncias com atividade estrogênica e os receptores de estrogênio sintetizados pelo gene REh, desencadeia a síntese da enzima  $\beta$ -galactosidase no plasmídeo, a qual é excretada no meio e metaboliza o substrato cromogênico clorofenol vermelho- $\beta$ -D-galactopiranosídeo (CPRG), mudando sua coloração de amarelo para vermelho. Um esquema das reações desencadeadas no teste é apresentado na Figura 3. 1.

Os ensaios YES foram realizados no LCQA – DAG, UFV. A cepa da levedura *S. cerevisiae* foi geneticamente modificada por J. P. Sumpter da Universidade de Brunel, Uxbridge, Reino Unido (BILA, *et al.*, 2007) e uma alíquota desta foi cedida pela D. Sc. Daniele Maia Bila, professora do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio

Ambiente da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (DESMA/UERJ). A cepa tem sido cultivada e preservada no LCQA de acordo com a metodologia desenvolvida por Routledge e Sumpter (1996), bem como o preparo e preservação das soluções utilizadas no bioensaio.

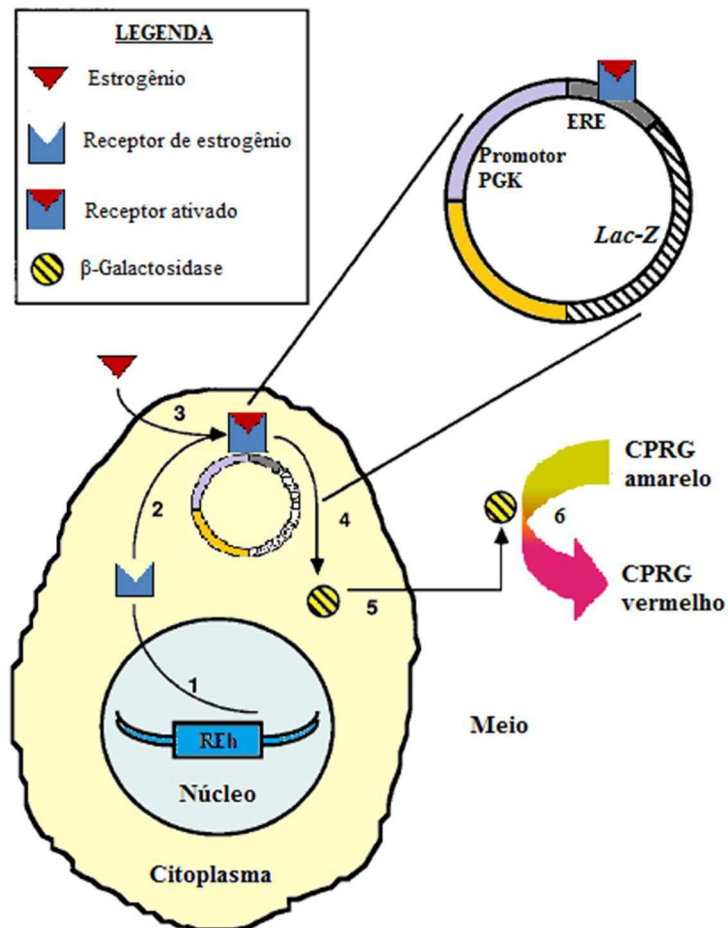


Figura 3. 1: Esquema do processo de expressão da enzima  $\beta$ -galactosidase em *S. cerevisiae*. O gene receptor de estrogênio humano (REh) é integrado no genoma principal e é expresso (1) na forma capaz de acoplar-se aos elementos de respostas a estrogênios (ERE) no promotor híbrido no plasmídeo de expressão (2). A ativação do receptor (3) causa a expressão do gene repórter Lac-Z (4) que produz a enzima  $\beta$ -galactosidase. Esta enzima é excretada no meio (5) e metaboliza o substrato cromogênico CPRG (6), mudando a cor da solução de amarela para vermelha.

Fonte: Adaptado de Routledge e Sumpter (1996)

O ensaio foi realizado preliminarmente nas amostras sem preparação, e quando não detectada atividade estrogênica, as amostras eram concentradas pela técnica de extração em fase sólida – EFS, utilizando-se cartuchos C18 (500 mg x 6 mL, C-18, Agilent Technologies®). Estes cartuchos foram previamente condicionados segundo Bila *et al.* (2007), passando-se 3 x 2 mL de hexano, 1 x 2 mL de acetona, 3 x 2 mL de metanol e, por último, lavados com 5 x 2 mL de água ultrapura (Sistema Direct-Q, Millipore) com pH ajustado para 3. Alíquotas das amostras tiveram o pH ajustado a 3 para a extração, o que, segundo Fotsis *et al.* (1980), é a melhor condição para a extração de micropoluentes apolares. A extração foi realizada por gotejamento contínuo, numa velocidade aproximada de 10 mL/min. Após a extração, o extrato foi eluído passando-se 4 x 1 mL de acetona através do cartucho. A acetona foi totalmente volatilizada em corrente de nitrogênio ou em temperatura ambiente e os analitos foram finalmente ressuspensos em 1 mL de etanol absoluto grau HPLC para utilização no ensaio YES.

O ensaio foi realizado em microplacas de 96 poços, com 12 diluições seriais 1:2 das amostras ou solução de 17 $\beta$ -estradiol, intercaladas com controles negativos. As diluições eram realizadas da seguinte forma (Figura 3. 2):

- 200  $\mu$ L da solução estoque de 17 $\beta$ -estradiol a 54,48  $\mu$ g/L (0,2  $\mu$ M) e dos extratos das amostras eram colocados no primeiro poço da primeira coluna da placa;
- 100  $\mu$ L de etanol grau HPLC eram adicionados nos 11 poços subsequentes;
- prosseguia-se a diluição passando-se 100  $\mu$ L do primeiro poço ao seguinte, homogeneizando em cada poço, e assim sucessivamente até o último poço.

Para amostras integrais a diluição era feita em água ultrapura. As diluições e o ensaio eram realizados em placas distintas, e todo o procedimento preparado em capela de fluxo laminar.

Após as diluições, alíquotas de 10  $\mu$ L das 12 diluições da placa de diluição eram então transferidos para a placa de ensaio, utilizando-se uma pipeta automática multicanal (HTL Lab Solutions). Em seguida, o meio de análise contendo meio de cultivo, CPRG a uma concentração final de 80 mg/L e levedura, num conteúdo aproximado de 4 X 10<sup>7</sup> células na solução, era adicionado. Para as amostras ressuspensas, deixava-se o

etanol evaporar completamente e adicionava-se 200  $\mu\text{L}$  de meio de análise; para amostras integrais, aquosas, 190  $\mu\text{L}$  do meio eram adicionados.

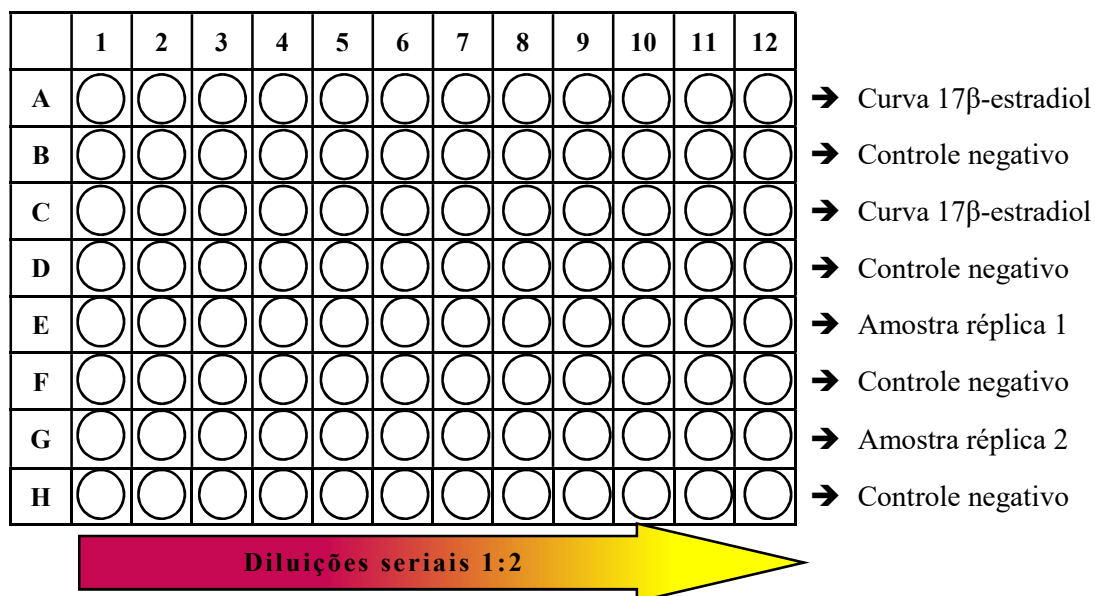


Figura 3. 2: Esquema da distribuição da curva de 17  $\beta$ -estradiol e amostras na microplaca de 96 poços.

Após a preparação das placas-teste, estas eram seladas com fita crepe, agitadas por 2 minutos em agitador do tipo Vortex (Vixar, modelo VM3000) e encubadas a  $34 \pm 1^\circ\text{C}$  por um período de 72 h. Findado o período de incubação, as placas eram novamente agitadas e deixadas em repouso por uma hora, antes da leitura. A leitura das placas foi feita nos comprimentos de onda de 540 nm para a cor, e 620 nm para turbidez devido ao crescimento da levedura, aplicando-se a seguinte correção referente à turbidez para cada poço da placa:

$$A_{\text{corr Amostra}} = A_{540 \text{ amostra}} - (A_{620 \text{ Amostra}} - A_{620 \text{ Branco}}) \quad \text{eq. 1}$$

Os resultados de absorbância corrigida permitiram construir curvas que foram comparadas à curva dose-resposta do padrão 17 $\beta$ -estradiol, obtidas a partir da equação 2,

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + (x/x_0)^p} + A_2 \quad \text{eq. 2}$$

Onde:  $y$  é o valor de  $A_{\text{corr Amostra}}$ .

$A_1$  é a máxima indução da atividade estrogênica;

$A_2$  é o limite de detecção do ensaio;

$x$  corresponde à metade da atividade estrogênica,  $CE_{50}$ , da atividade estrogênica da amostra;

$x_0$  é a  $CE_{50}$  do  $17\beta$ -estradiol, e

$p$  é a inclinação da região mediana da curva como estimado de uma regressão linear/log da parte linear da curva dose-resposta.

Os resultados foram calculados por interpolação na curva dose-resposta e expressos em equivalentes de  $17\beta$ -estradiol (EQ-E2), que corresponde à concentração requerida de  $17\beta$ -estradiol para elucidar a mesma resposta na amostra.

Durante o ensaio, algumas amostras podem apresentar toxicidade à levedura, principalmente nas menores diluições, inibindo seu crescimento e comprometendo a elucidação da atividade estrogênica. Para avaliar os efeitos inibitórios das amostras às leveduras, a média das absorbâncias a 620 nm de cada diluição das amostras foram comparadas às médias dos controles negativos, por meio da seguinte equação, de acordo com Frishe *et al.*, (2009):

$$\text{Inibição} = 1 - \frac{A_{620 \text{ amostra}}}{A_{620 \text{ branco}}} \quad \text{eq. 3}$$

Os resultados foram expressos em % de inibição.

## 7.5 Cromatografia em fase gasosa e espectrometria de massas – CG-EM

Amostras das duas últimas baterias de amostragens dos três sistemas foram submetidas a uma à análise de cromatografia gasosa / espectrometria de massas (CG-EM) para identificação de alguns microcontaminantes desreguladores endócrinos comumente presentes em esgotos domésticos. Essas baterias de amostragem incluíram amostras de lodo do tanque de aeração no Sistema 1, dos reatores UASB no Sistema 2, e do

filtro anaeróbio no Sistema 3, além de sedimento dos corpos receptores, a montante e no ponto de lançamento. Nesta etapa, as amostras destinadas a CG-EM foram coletadas em frascos de vidro âmbar com capacidade de 1,0 L, e preservadas com 10 mL de metanol para cessar a atividade microbiana até o momento da análise. A preparação das amostras foi realizada no LCQA e as análises cromatográficas no Laboratório de Caracterização Molecular e Espectrometria de Massas do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto.

#### 7.5.1 Preparo das amostras

Todas as vidrarias utilizadas na coleta e preparação das amostras foram previamente lavadas com o detergente não iônico Extran<sup>®</sup> 12,5 %, enxaguadas exaustivamente com água corrente e, em seguida, enxaguadas com quantidade suficiente de água ultrapura para retirar os vestígios de água de torneira. Após esta etapa, as vidrarias foram mantidas imersas, durante 24 h, em solução de ácido nítrico 10 % e, em seguida, enxaguadas com água ultrapura. As vidrarias não volumétricas foram secas em estufa e as volumétricas em temperatura ambiente em uma bancada.

As amostras aquosas foram concentradas por EFS. Antes da extração, as partículas em suspensão foram removidas por filtração a vácuo em filtro de fibra de vidro e em filtro de 0,45 µm de porosidade. Após a filtração, alíquotas de 500 mL das amostras de água, 100 mL das de esgoto bruto e 200 mL das de efluentes tiveram o pH ajustado para  $2,0 \pm 0,2$  e submetidos à extração.

A preparação das amostras de lodo e sedimento foi feita de acordo com Santos (2013, dados não publicados), modificado. Uma alíquota das amostras foi pesada e levada à estufa a 105°C até a secagem completa; depois de secas, foram novamente pesadas para a estimativa do teor de sólidos. Às amostras, então, foram adicionados 10 mL de metanol e levadas ao ultrassom por 10 min. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes, obtendo-se uma solução de 30 mL, à qual foram adicionados 170 mL de água ultrapura. Esta solução teve o pH ajustado para  $2,0 \pm 0,2$ , filtrada a vácuo em filtro de fibra de vidro e levada à extração em fase sólida.

Os cartuchos utilizados para a EFS foram condicionados pela percolação de 5 mL de acetato de etila, seguidos de 5 mL de metanol, e por último, 10 mL de água ultrapura, tomando-se o cuidado de não se deixar que a resina secasse entre as etapas. As

amostras de água dos corpos hídricos receptores foram extraídas em cartucho C18 (500 mg x 6 mL, C-18, Agilent Technologies®), enquanto que as de esgoto bruto, efluente, sedimento e lodo em cartucho Strata Sax (500 mg x 6 mL, Strata®, Phenomenex). Após a passagem das amostras pelos cartuchos, prosseguiu-se com o *clean up*, passando-se 10 mL de água ultrapura acidificada (pH 2,0±0,2), para eliminação de interferentes, deixando-os secar completamente. A eluição foi efetuada passando-se 3 x 3mL de acetato de etila, e os eluatos foram recolhidos em frascos âmbar de 20 mL.

Após a extração dos analitos, o extrato foi seco completamente sob fluxo de N<sub>2(g)</sub> e em seguida procedeu-se a ressuspensão em 500 µL de metanol grau HPLC. Duas alíquotas foram separadas em *inserts* de vidro contidos em *vials*, uma alíquota de 100 µL e outra de 75 µL. A esta última foram adicionados 25 µL de solução metanólica contendo 120 ppb dos sete analitos a serem analisados para avaliação do efeito matriz, e as duas frações de cada extrato foram completamente secas sob fluxo de N<sub>2(g)</sub>. Para proceder a derivatização adicionou-se sobre a alíquota seca 75 µL de uma solução do reagente derivatizante bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) e do catalisador trimetilclorosilano (TCMS), em proporção de 99:1, e 25 µL de piridina contendo 200 ppb do padrão interno (PI) 4-nonilfenol deuterado; os vials foram homogeneizados, fechados e levados a estufa a 85°C por 30 min.

Foram avaliados os hormônios naturais e sintético: estrona (E1), 17β-estradiol (E2), estriol (E3) e 17α-etinilestradiol (EE2), o plastificante bisfenol-A (BPA) e subprodutos de detergentes 4-nonilfenol (4-NP) e 4-octilfenol (4-OP), comumente encontrados em esgotos domésticos.

As análises foram realizadas no equipamento GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu®) com injetor automático AOC-20i (Shimadzu®), coluna Rtx-5MS de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek) e gás de arraste H<sub>2</sub>. Utilizou-se velocidade linear do gás de arraste de 45,0 cm/s, modo de injeção *splitless* com temperatura do injetor a 260°C, rampa de aquecimento iniciando-se a 80°C mantidos por 1 min, seguido de aumento para 200°C a 10°C/min, passando para 260°C a 15°C/min e por fim elevação para 280°C a 3°C/min mantidos por 2 min, totalizando 25,67 min. de corrida.

As condições de análise para o espectrômetro de massas foram: temperatura da interface de 280°C e a da fonte de ionização de 250°C, tempo de corte de solvente de

7 min. Para cada analito e o PI, monitorou-se 3 íons, sendo as relações massa/carga (m/z) e seus tempos de retenção descritos na Tabela 3. 1.

Tabela 3. 1: Condições de monitoramento das relações m/z dos analitos (4-OP, 4-NP, BPA, E1, E2, EE2 e E3) e do PI (4-nonilfenol deuterado)

<b>Analito</b>	<b>Sigla</b>	<b>Tempo de retenção (min.)</b>	<b>m/z para quantificação</b>	<b>m/z para identificação</b>
4-octilfenol	4OP	12,201	179	180 - 278
4-nonilfenol	4NP	13,197	179	292 - 277
Bisfenol A	BPA	15,571	357	372 - 207
Estrona	E1	18,376	342	257 - 218
Estradiol	E2	18,584	416	285 - 326
Etinilestradiol	EE2	19,533	425	300 - 285
Estriol	E3	20,350	504	311 - 345
4-nonilfenol deuterado	PI	13,185	183	296 - 281

Para avaliar o índice de recuperação nas diferentes matrizes analisadas, foi feita a validação em amostras de água, esgoto, sedimento e lodo, as quais foram enriquecidas com uma solução contendo os sete analitos de interesse, de forma que a concentração após a ressuspensão do extrato fosse de 50 µg/L. A validação foi feita em triplicata para cada amostra, além do controle negativo, cujos resultados estão no Apêndice D.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **7.6 Atividade estrogênica**

A curva padrão obtida para o 17β-estradiol está representada na Figura 3. 3. A concentração do estrogênio na curva compreendeu a faixa de 27,24 µg/L a 1,30 ng/L, com CE<sub>50</sub> média de 35,4 ng/L. O limite de detecção, LD, do método foi calculado como o produto da média da concentração dos brancos e três vezes o desvio padrão, equivalendo a LD = 0,012 ng/L.

a)

b)

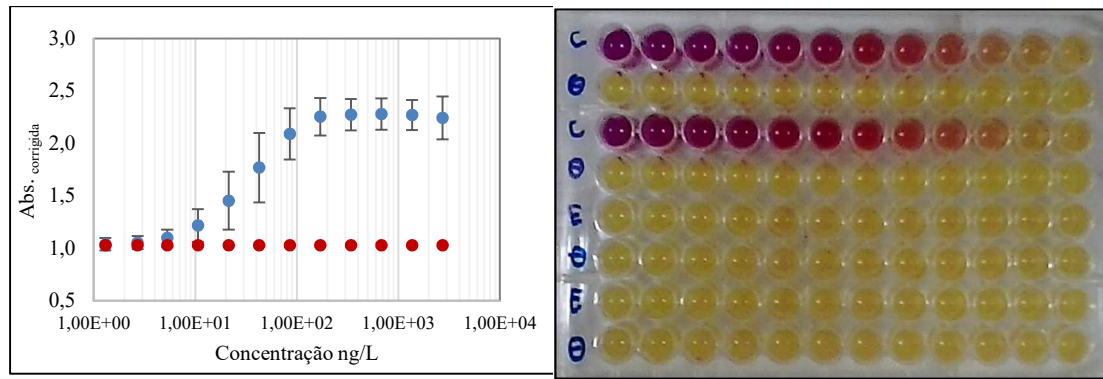


Figura 3. 3: a) Curva dose-resposta da média de absorvância corrigida em função da log concentração de  $17\beta$ -estradiol (ng/L). As barras de erro representam o desvio padrão, com  $n = 26$ ; b) microplaca de ensaio evidenciando a elucidação da curva padrão de  $17\beta$ -estradiol, e de amostra (sem efeito observado) em fileiras intercaladas com controles negativos.

#### No Sistema 1 (

Figura 3. 4), apenas a amostra de esgoto bruto de maio de 2015 não apresentou estrogenicidade no período amostrado, com as concentrações equivalentes à atividade do hormônio  $17\beta$ -estradiol variando de não detectado a pouco mais que 3 ng EQ-E2/L nesse sistema. Em termos de carga, pode-se observar na Tabela 3. 2 que a concentração máxima afluyente foi de 20,7 mg EQ-E2/dia, carga considerada elevada (WHO/UENP, 2013, ROUTLEDGE e SUMPTER, 1996). Contudo, o Sistema 1 foi bastante eficiente na remoção da atividade estrogênica, com apenas duas amostras de *Saída* apresentando estrogenicidade, porém em valores menores que 1 ng/L (agosto e outubro de 2014, com 0,07 e 0,02 ng EQ-E2/L, respectivamente), ou carga efluente menor que 0,5 mg EQ-E2/dia. A eficiência média de remoção da ETE foi de 97%, o que corrobora as evidências de que os sistemas de tratamento em lodos ativados se demonstram mais eficientes que os processos anaeróbios na remoção de compostos biologicamente ativos, como os que causam estrogenicidade.

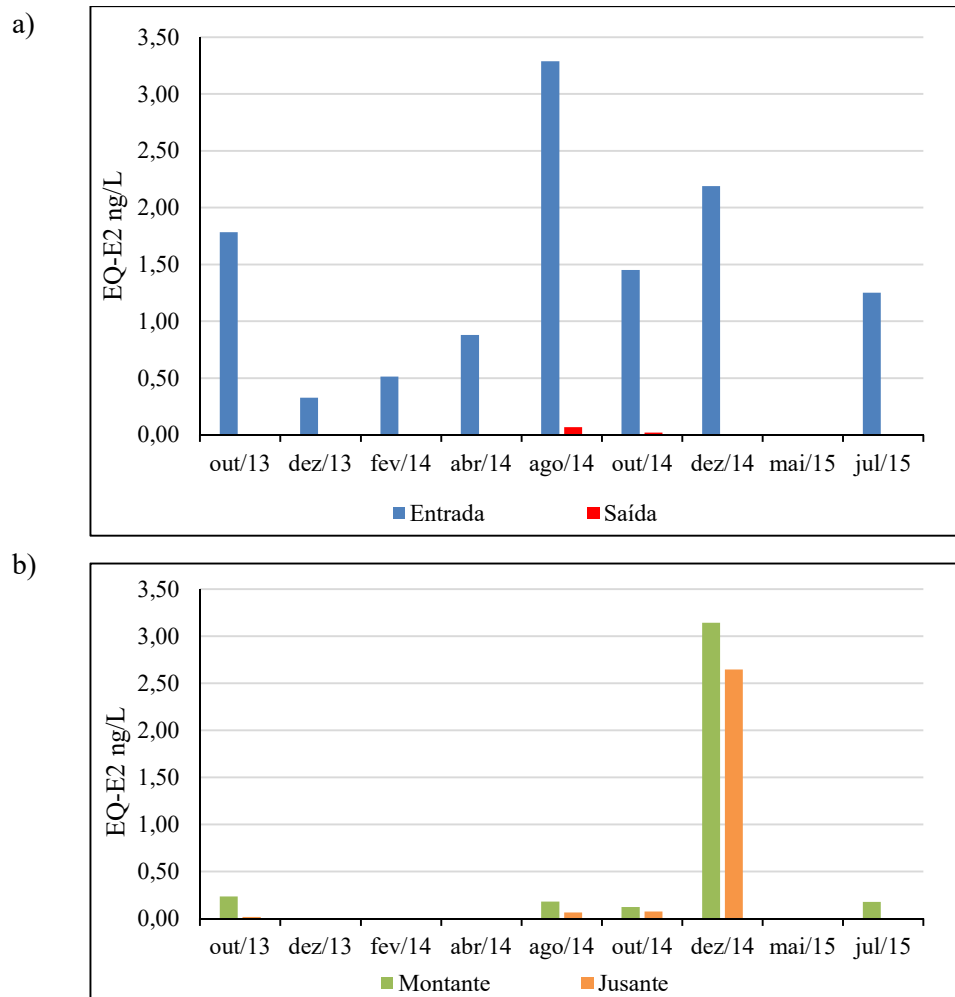


Figura 3. 4: Atividade estrogênica em Equivalentes de 17  $\beta$ -estradiol (EQ-E2), em ng/L, das amostras dos Sistema 1: a) *Entrada* e *Saída*; b) *Montante* e *Jusante*.

Numa ETE por lodos ativados em Zagreb, Croácia, Smital e colaboradores (2011) encontraram estrogenicidade na ordem de 10,8 ng EQ-E2/L no esgoto bruto e 2,9 EQ-E2 ng/L no efluente, com eficiência de 73%. Em Nuneaton, Inglaterra, Kanda e Churchley (2008) encontraram 16 ng/L no efluente bruto e 0,3 ng/L no efluente tratado da ETE que trata por lodos ativados, perfazendo uma eficiência de mais 98% de remoção.

Na

Figura 3. 5 são apresentados os resultados de atividade estrogênica das amostras do Sistema 2. Todas as amostras de *Entrada* apresentaram atividade estrogênica, com valores de EQ-E2 variando entre 0,08 e 3,5 ng/L no afluente.

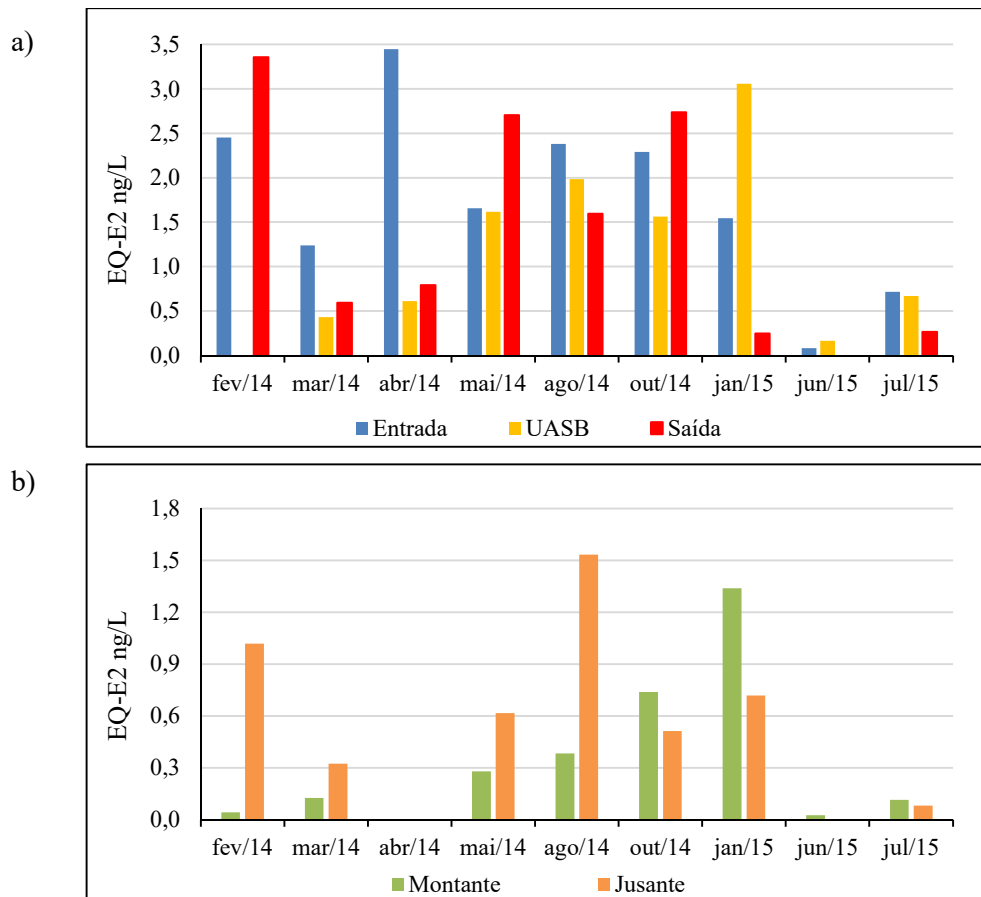


Figura 3. 5: Atividade estrogênica em Equivalentes de  $17\beta$ -estradiol (EQ-E2), em ng/L, das amostras dos Sistema 2: a) *Entrada*, *UASB* e *Saída*; b) *Montante* e *Jusante*.

Com base na média afluyente e efluente (1,8 e 1,5 ng EQ-E2/L, respectivamente) no período amostrado, verifica-se que houve uma remoção mínima de estrogenicidade nesse sistema, com incremento da estrogenicidade no efluente em três das nove campanhas efetuadas. No entanto, apenas em duas campanhas este incremento foi observado nos efluentes dos reatores UASB. Em termos de carga diária, a carga efluente superou à da saída do Sistema 1, com média de 9,3 mg EQ-E2/dia.

Com relação às médias afluyente e efluente de estrogenicidade, o Sistema 3 (

Figura 3. 6) foi o que apresentou o pior desempenho no período amostrado, com atividade estrogênica atingindo valores de 3,6 ng EQ-E2/L na *Entrada* e 5,0 ng EQ-E2/L na *Saída*, e médias de 1,6 e 2,3 ng EQ-E2/L, respectivamente. Todas as amostras de esgoto bruto apresentaram estrogenicidade, sendo esta removida em apenas a campanha de novembro de 2014, e nas restantes, quando a estrogenicidade do efluente

não foi mais elevada que a do afluente, assumiu valores bem próximos. Com relação às cargas, a carga efluente foi inferior à do Sistema 2, com média de 3,4 mg EQ-E2/dia no período.

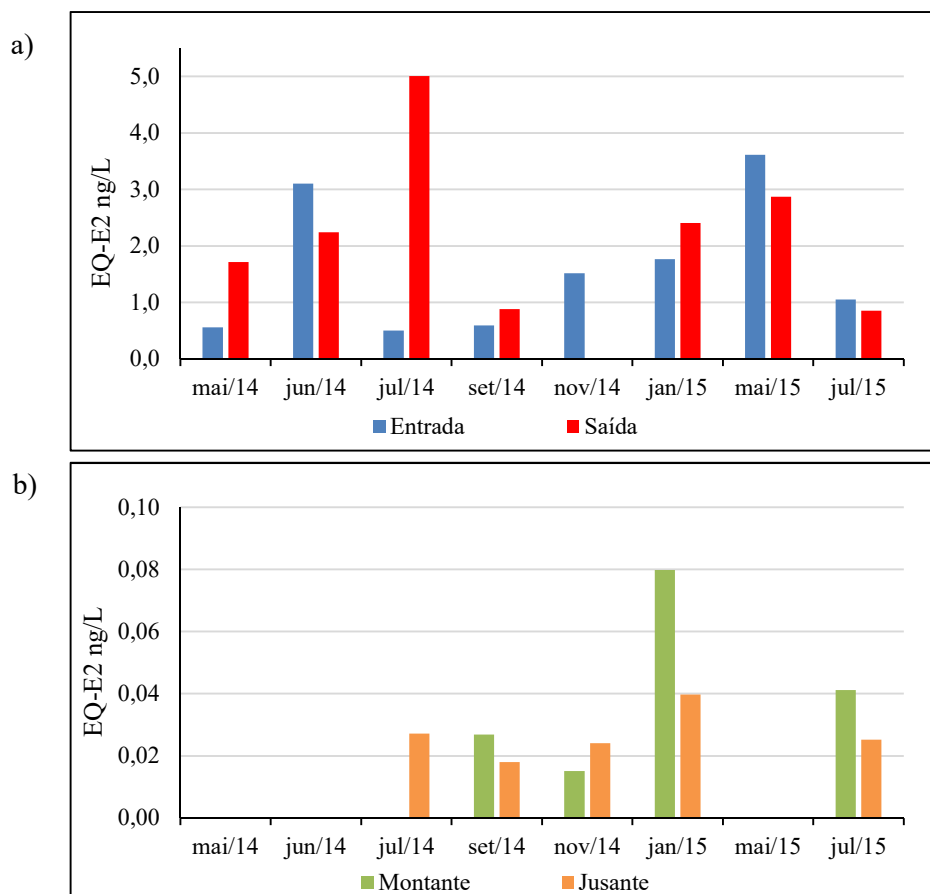


Figura 3. 6: Atividade estrogênica em Equivalentes de  $17\beta$ -estradiol (EQ-E2), em ng/L, das amostras dos Sistema 3: a) *Entrada e Saída*; b) *Montante e Jusante*.

Os sistemas compostos por tanque sépticos /filtro anaeróbico têm sido bastante difundidos como solução de tratamento de esgotos domésticos em pequenas localidades no Brasil, sendo empregados, em alguns casos, em municípios de médio porte, como ocorre no Sistema 3. Apesar do exposto, não foram encontrados estudos avaliando a toxicidade e micropoluentes nos efluentes desses sistemas.

Tabela 3. 2: Cargas de estrogénicidade afluentes e efluentes dos Sistemas 1, 2 e 3, em mg EQ-E2/dia

Campanha	Carga mg EQ-E2/dia						
	Sistema 1: Q = 73 L/s		Sistema 2: Q = 70 L/s			Sistema 3: Q = 17 L/s	
	Entrada	Saída	Entrada	UASB	Saída	Entrada	Saída
1 <sup>a</sup> .	11,3	nd	14,8	-	20,3	0,82	2,5
2 <sup>a</sup> .	2,1	nd	7,5	2,6	3,6	4,6	3,3
3 <sup>a</sup> .	3,2	nd	20,9	3,7	4,8	0,74	7,4
4 <sup>a</sup> .	5,5	nd	10,0	9,8	16,4	0,87	1,3
5 <sup>a</sup> .	20,7	0,43	14,4	12,0	9,6	2,2	nd
6 <sup>a</sup> .	9,1	0,12	13,8	9,4	16,6	2,6	3,5
7 <sup>a</sup> .	13,8	nd	9,3	18,5	1,5	5,3	4,2
8 <sup>a</sup> .	nd	nd	0,50	1,0	nd	1,5	1,3
9 <sup>a</sup> .	7,9	nd	4,3	4,0	1,6	-	-
<b>Média</b>	<b>9,2</b>	<b>0,3</b>	<b>10,6</b>	<b>7,6</b>	<b>9,3</b>	<b>2,3</b>	<b>3,4</b>

nd: Não detectado.

-: não avaliado.

Nas amostras de água dos corpos receptores, a atividade estrogénica foi menos expressiva no Sistema 1 em relação às demais, onde somente na campanha de dezembro de 2014 as amostras de *Montante* e *Jusante* tiveram valores superiores a 2,5 ng EQ-E2/L, e na de julho de 2015, somente a *Montante* registrou estrogénicidade. Estes valores indicam que o corpo receptor do efluente do Sistema 1 pode estar sendo impactado por outras fontes, que não o efluente lançado. No Sistema 2, a estrogénicidade das amostras ambientais não ultrapassou 2,0 ng EQ-E2/L, com o valor máximo de 1,5 ng EQ-E2/L na amostra de *Jusante* no mês de agosto de 2014. Apenas na campanha de abril de 2014 e na amostra de *Jusante* em junho de 2015 não foi detectada atividade estrogénica no corpo receptor do Sistema 2, e a estrogénicidade foi mais elevada a jusante em relação a montante em quatro das oito amostragens, dando indícios de que o lançamento do efluente possa estar contribuindo para o aumento da atividade estrogénica no corpo hídrico. As amostras ambientais do Sistema 3 são as que apresentaram menor estrogénicidade, com o valor máximo equivalente a 0,08 ng EQ-E2/L. Em amostras ambientais dos rios Guandu e Paraíba do Sul, Dias *et al.* (2015) reportaram o valor máximo de 3,1 ng EQ-E2/L, situação mais próxima à encontrada para o Sistema 1. Raimundo (2011), identificou atividade estrogénica na faixa de 0,06 a 6,5 ng EQ-E2/L nas águas dos Rios Atibaia e Capivari, no município de Campinas, SP, sendo esta faixa mais ampla em relação aos três sistemas aqui abordados.

Efluentes e amostras ambientais são misturas complexas onde ocorre a presença de diversas substâncias de natureza distinta. Durante a análise desse tipo de amostra, pode ocorrer a inibição do crescimento da levedura em decorrência de toxicidade causada por compostos tóxicos não estrogênicos. Frische, *et al.* (2009), denominaram esse fenômeno de mascaramento tóxico, no qual a expressão da atividade estrogênica pode vir a ser reduzida ou até mesmo completamente mascarada. Foi observada toxicidade nas menores diluições em amostras dos três sistemas avaliados. No Sistema 1, o efeito inibitório foi observado apenas em amostras de *Entrada*, ocorrendo em seis das nove amostragens, numa faixa de 46 a 95% de inibição após o período de incubação do teste. Todas as amostras do Sistema 2 apresentaram toxicidade à levedura em pelo menos uma campanha, com apenas uma amostra de *Saída* e duas de *UASB 1* (inibição variando de 45% a 96%, e de 41 a 95%, respectivamente) não sendo tóxicas. Já no Sistema 3, apenas em duas campanhas as amostras de *Entrada* e *Saída* não exibiram efeito inibitório, coincidindo nas respectivas amostragens. Na Figura 3. 7 é mostrado um exemplo do efeito inibitório, caracterizado pela menor turbidez observada nos poços de menor diluição. Para as amostras em questão, os efeitos foram observados no máximo até o terceiro poço.

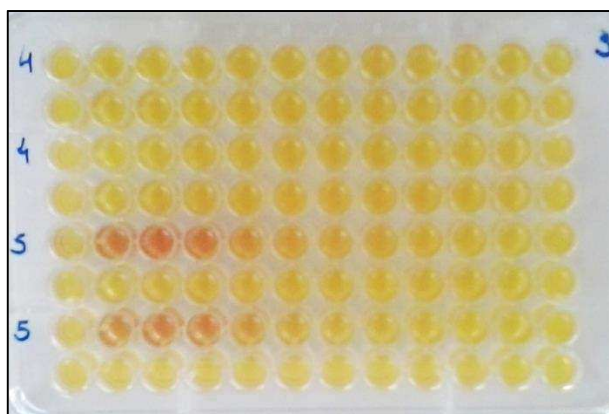


Figura 3. 7: Indução da mudança de cor no ensaio YES apresentada por amostras de *Entrada*, com efeito de inibição nos poços de menor diluição.

Efeitos inibitórios semelhantes foram descritos por Silva (2014), em esgoto bruto e efluente do reator UASB na ETE da Universidade Federal de São Carlos, o que, segundo o autor, impossibilitou quantificar a atividade estrogênica das amostras avaliadas. Fischer (2013) também observou efeitos inibitórios na ordem de 85% em água para abastecimento após cloração.

Uma vez que a atividade estrogênica, quando existente, passa a ser elucidada nos poços subsequentes aos que apresentaram toxicidade, e que este efeito é multiplicado pelo fator de diluição, na maioria das amostras foi possível quantificar a estrogenicidade. Porém, há de se averiguar os casos em que a atividade estrogênica for mascarada completamente, e o quanto esta pode ser suprimida por só ser elucidada em diluições maiores. A busca por mecanismos de preparação e extração de amostras ambientais que removam compostos não estrogênicos potencialmente tóxicos ao organismo-teste deve ser considerada em estudos futuros.

### 7.7 Cromatografia em fase gasosa / espectrometria de massas

As amostras dos três sistemas foram submetidas à CG-EM para identificação e quantificação das substâncias: 4-NP, 4-OP, E1, E2, EE2, E3 e BPA. Porém, a quantificação dos analitos foi comprometida devido à baixa recuperação destes obtida na validação em todas as matrizes avaliadas, sendo possível somente a identificação dos referidos compostos nas amostras. Tal fato possivelmente se deve ao cartucho empregado no processo de extração das amostras de efluente, Strata Sax, que é um cartucho de troca iônica, podendo ser empregado na remoção de surfactantes de amostras antes da extração de outros analitos de interesse. Apesar desse fato, as amostras ambientais (água dos corpos receptores) também não apresentaram boa recuperação, embora a extração destas tenha sido feita em cartucho C18. Além do exposto, não foi possível detectar os analitos nas amostras de lodo, uma vez que o método empregado na extração desta matriz não foi efetivo, o que resultou em cromatogramas com elevadas intensidades de ruído, mascarando os analitos de interesse. Portanto, é preciso rever o processo de extração adotado para efetiva purificação e concentração de micropoluentes das amostras analisadas, de modo a garantir a quantificação destes.

Os resultados qualitativos dos analitos são mostrados na Tabela 3.3. Dos sete analitos avaliados, o 4-OP foi o único não detectado em nenhuma das amostras e o BPA foi o analito mais frequente em todas as amostragens, sendo detectado em todos os tipos de matriz.

Tabela 3.3: Analitos detectados nas amostras dos Sistemas 1, 2 e 3, nas primeira e segunda campanhas de amostragem

Analitos detectados
---------------------

Amostra	4-OP	4-NP	BPA	E1	E2	EE2	E3
<b>Sistema 1</b>							
<b>Primeira campanha</b>							
<i>Entrada</i>	-	-	X	X	-	-	-
<i>Saída</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Montante</i>	-	-	X	-	-	-	-
<i>Jusante</i>	-	-	X	-	-	-	-
<i>Sed. Montante</i>	-	-	X	-	-	X	-
<i>Sed. Lançamento</i>	-	-	-	-	-	-	-
<b>Segunda campanha</b>							
<i>Entrada</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Saída</i>	-	-	X	-	-	X	-
<i>Montante</i>	-	-	X	X	-	-	X
<i>Jusante</i>	-	-	X	X	-	-	-
<i>Sed. Montante</i>	-	-	-	X	-	X	X
<i>Sed. Lançamento</i>	-	-	-	-	-	-	-
<b>Sistema 2</b>							
<b>Primeira campanha</b>							
<i>Entrada</i>	-	-	X	-	-	-	-
<i>UASB</i>	-	-	-	X	-	-	X
<i>Saída</i>	-	-	-	-	X	-	-
<i>Montante</i>	-	-	X	X	-	-	-
<i>Jusante</i>	-	X	X	-	-	-	-
<i>Sed. Montante</i>	-	-	X	-	-	-	-
<i>Sed. Lançamento</i>	-	-	-	-	-	X	-
<b>Segunda campanha</b>							
<i>Entrada</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Saída</i>	-	-	-	X	X	-	-
<i>UASB</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Montante</i>	-	-	X	X	-	X	X
<i>Jusante</i>	-	-	X	X	-	-	-
<i>Sed. Montante</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Sed. Lançamento</i>	-	-	-	X	-	-	-
<b>Sistema 3</b>							
<b>Primeira campanha</b>							
<i>Entrada</i>	-	-	X	-	-	X	-
<i>Saída</i>	-	-	-	X	X	-	-
<i>Montante</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Jusante</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Sed. Montante</i>	-	-	X	-	-	-	-
<i>Sed. Lançamento</i>	-	-	X	-	-	X	-
<b>Segunda campanha</b>							
<i>Entrada</i>	-	-	X	-	-	-	-
<i>Saída</i>	-	X	X	X	-	-	-
<i>Montante</i>	-	-	X	X	-	X	-
<i>Jusante</i>	-	-	-	-	X	-	-
<i>Sed. Montante</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Sed. Lançamento</i>	-	-	X	X	-	-	-

<sup>1</sup> Campanhas 1 e 2: maio e julho de 2015 nos Sistemas 1 e 3; junho e julho de 2015 no Sistema 2.  
X: detectado.  
-: Não detectado.  
*Sed. Montante*: sedimento a montante do lançamento do efluente;  
*Sed. Lançamento*: sedimento no ponto de lançamento do efluente.

No Sistema 1, o BPA e E1 foram detectados na *Entrada* da primeira amostragem, sendo removidos pelo tratamento; porém, na segunda amostragem nenhum dos analitos foi detectado na *Entrada*, com o BPA e o EE2 presentes no efluente.

As amostras de *Entrada* dos três sistemas, em geral, não exibiram a presença de hormônios, excetuando os afluentes da primeira amostragem dos Sistemas 1 (E1) e 3 (EE2). O BPA foi constantemente detectado no esgoto bruto, sendo removido pelos tratamentos na maioria das amostragens.

Hormônios naturais e sintético foram detectados esporadicamente nas amostras de efluente, não correspondendo aos presentes nas respectivas amostras de *Entrada*, o que traz indícios de que outros mecanismos, tais como sorção/dessorção, possam estar envolvidos na dinâmica destas substâncias nos reatores biológicos, além da (bio)degradação. As águas do corpo receptor também exibiram de forma esporádica a presença de hormônios sem correspondência entre as amostras de *Montante* e *Jusante* da mesma campanha. Em apenas uma amostragem (segunda campanha do Sistema 3) foi detectado E2 na amostra de *Jusante* sem que este fosse detectado a *Montante*. Tais evidências inviabilizam chegar a conclusões a respeito de impactos do lançamento dos efluentes nos respectivos corpos receptores.

No Sistema 1, as amostras de sedimento a montante tiveram mais analitos detectados em relação às de sedimento na área de lançamento do efluente. Já nos Sistemas 2 e 3, foram detectados hormônios naturais ou sintético somente nos sedimentos coletados no ponto de lançamento dos efluentes, sugerindo a contribuição desses sistemas para a contaminação dos sedimentos dos respectivos corpos hídricos receptores.

Diversos autores têm detectado hormônios naturais e sintéticos em esgotos brutos e efluentes de Lodos Ativados e reatores UASB no Brasil, os quais têm apresentado eficiências de remoção variáveis (TERNES, *et al.*, 1999; PESSOA, 2014; PIMENTEL, 2014; SOUZA, 2011; FROEHNER, *et al.*, 2011; CARDOSO, 2011; CASTRO, 2010.). Em amostras de afluente e efluentes de um reator UASB e FBP sequenciais de um sistema localizado em Belo Horizonte, MG, Lima (2013) encontrou BPA, E1 e E3 em todas as amostras, nas quais não foram detectados 4-OP, 4-NP, E2 e EE2.

Na presente pesquisa, o BPA foi detectado em 51% das amostras avaliadas. Esta substância é utilizada na indústria de plásticos, principalmente como um intermediário

na produção de resinas epóxi e plásticos policarbonatos. Por sua diversidade de aplicações, como na produção embalagens de alimentos e revestimentos de tubulações, o BPA tem sido detectado em esgotos domésticos em todo o mundo (STAPLES, *et al.*, 1998; FURHACKER *et al.*, 2000) e também tem sido relatado em muitos trabalhos no Brasil, sendo encontrado em esgotos brutos e efluentes de diversas tecnologias de tratamento empregadas (FROEHNER, *et al.*, 2011; QUEIROZ, *et al.*, 2012; VIECELI, *et al.*, 2013; FERREIRA, 2013).

Apesar de serem produtos citados como compostos frequentemente encontrados em esgotos domésticos (WHO/UNEP, 2013; BILA e DEZOTTI, 2007), os alquilfenóis 4-NP e 4-OP foram raramente detectados nas amostras analisadas. Estas substâncias são produtos da degradação de surfactantes presentes em detergentes de uso doméstico e industrial, e também em produtos de cuidado pessoal. Alguns trabalhos no Brasil também relataram baixo índice de detecção destes compostos em esgotos (BRANDT *et al.*, 2013; LIMA, 2013).

Uma vez que a validação do método obteve baixos índices de recuperação, é preciso rever os procedimentos adotados durante o processo de extração das amostras, em cujo protocolo tem sido aplicado e obtido resultados satisfatórios por diversos autores (PIMENTEL, 2014; PESSOA, *et al.*, 2012; QUEIROZ, 2011). A recuperação ineficaz dos analitos implica que os resultados obtidos podem ter sido subestimados, ademais quando se trata de matrizes mais complexas como esgoto e sedimento.

## CONCLUSÕES

---

No presente capítulo foram avaliadas a atividade estrogênica e a presença de sete DE em amostras de esgotos brutos, efluentes tratados e água dos corpos receptores de três sistemas com diferentes tecnologias de tratamento de esgotos domésticos convencionais.

O sistema composto por lodos ativados foi o que apresentou melhor eficiência na remoção da estrogenicidade ao longo do tratamento. As médias de atividade estrogênica afluente e efluente no sistema composto por reator UASB / FBP não diferenciaram no período amostrado sinalizando a ineficiência na remoção de

estrogenicidade desse sistema. O Sistema 3, composto por tanque séptico / filtro anaeróbico foi o que apresentou pior desempenho, registrando incremento na atividade estrogênica do afluente.

O corpo receptor do Sistema 1 apresentou atividade estrogênica numericamente mais elevada a montante do ponto de lançamento, indicando outras fontes de poluição que não o lançamento do efluente. No Sistema 2 houve incremento da estrogenicidade a jusante do lançamento, o que sugere que este possa contribuir para a elevação da atividade estrogênica do corpo hídrico. O corpo receptor do Sistema 3 foi o que menos registrou atividade estrogênica e em menores valores no período amostrado, mostrando-se o menos impactado apesar da ineficiência do tratamento.

Algumas amostras apresentaram toxicidade à levedura *S. cerevisiae* nas menores diluições durante o ensaio, o que pode ter mascarado a elucidação da resposta à presença de compostos estrogênicos ativos, subestimando os resultados. Este fato precisa ser melhor esclarecido, no sentido de se buscar a otimização da extração dos compostos estrogênicos e/ou esclarecendo os mecanismos de toxicidade dos extratos.

A validação das análises cromatográficas obteve baixos índices de recuperação, impossibilitando a quantificação dos compostos DE nas amostras avaliadas. Os alquilfenóis 4-OP e 4-NP foram raramente detectados nas amostras dos três sistemas e o BPA o mais frequente. Os hormônios naturais e sintético foram esporadicamente encontrados nas amostras de afluente e efluente, não havendo correspondência entre os analitos presentes na entrada e saída dos sistemas, o que sugere o envolvimento de outros mecanismos na dinâmica dos DE nos reatores biológicos, como fenômenos de sorção/dessorção, além da biodegradação.

A detecção de hormônios somente em amostras de sedimento no ponto de lançamento dos Sistemas 1 e 2, trazem indícios da contribuição dos respectivos efluentes na contaminação dos sedimentos.

É preciso rever o procedimento de extração adotado para as amostras analisadas, uma vez que a validação não obteve índices satisfatórios de recuperação dos analitos, o que indica comprometimento dos resultados obtidos para as amostras analisadas.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- AURIOL, M.; FILALI-MEKNASSI, Y.; TYAGI, R. D.; ADAMS, C. D.; SURAMPALLI, R. Y. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, v. 41, p. 525–539, 2006.
- BILA D. M.; DEZOTTI M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, n 3, p. 523-530, 2007.
- \_\_\_\_\_; MONTALVÃO, A. F.; AZEVEDO, D. A.; DEZOTTI, M. Estrogenic activity removal of 17b-estradiol by ozonation and identification of by-products. *Chemosphere*, n. 69, p. 736–746, 2007.
- BRANDT, E. M. F.; DE QUEIROZ, F. B.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. *Journal of Environmental Management*, v. 128, p. 718-726, 2013.
- CARDOSO, F. D. **Eficiência de remoção de estrogênios por uma estação de tratamento de esgotos**. Monografia (Tecnologia em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- CASTRO, C. M. B. **Ocorrência de desreguladores endócrinos em cultura de milho irrigada com efluentes urbanos tratados**. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- FERREIRA, A. P. Endocrine disruptors in sludge wastewater treatment plants: environmental complications. *Acta Scientiarum Technology*, v. 35, n. 2, p. 307-316, 2013.
- FOTSIS, T., JÄRVENPÄÄ, P., ALDERCREUTZ, H. Purification of Urine for Quantification of Complete Estrogen Profile. *Journal of Steroid Biochemistry*, v. 12, p. 503-508, 1980.
- FRISCHE T, FAUST M, MEYER W, BACKHAUS T. Toxic masking and synergistic modulation of the estrogenic activity of chemical mixtures in a yeast estrogen screen (YES). *Environ Sci Pollut Res Int.*, n. 16, v. 5, p. 593-603, 2009.
- FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. *Water Air Soil Pollution*, v. 216, p. 463–471, 2011.
- FURHACKER, M.; SCHARF, S.; WEBER, H. Bisphenol A: emissions from point sources. *Chemosphere*, v. 41, p. 751±756, 2000.
- JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid estrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *The sc. of the total environment*, v. 256, p. 163-173, 2000.

- JOSS, A.; ANDERSEN, H.; TERNES, T.; RICHLE, P. R.; SIEGRIST, H. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: consequences for plant optimization. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 11, p. 3047-3055, 2004.
- KANDA R.; CHURCHLEY J. Removal of endocrine disrupting compounds during conventional wastewater treatment. **Environ Technol.** n. 29, v. 3, p. 315-23, 2008.
- LIMA, B. D. Otimização e validação de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura de microcontaminantes orgânicos em amostras de esgoto e análise por CG-EM. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.
- PESSOA, G. P.; SANTOS, A. B.; SOUZA, N. C.; ALVES, J. A. C.; NASCIMENTO, R. F. Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 968-973, 2012.
- PESSOA, G. P.; SOUZA, N. C.; VIDAL, C. B.; ALVES, J. A. C.; FIRMINO, P. I. M.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 288–295, 2014.
- PIMENTEL, P. A. **Estudo da variação temporal da presença de estrógenos em duas ETE do estado de São Paulo.** Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- 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.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.
- 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.
- RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica.** Tese (Doutorado em Química Analítica): Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.
- ROUTLEDGE, E.J., SUMPTER, J.P. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products using a recombinant yeast screen. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, p. 241-248, 1996.
- SILVA, M. S. T. **Remoção de (oo)cistos de protozoários e de estrogenicidade em sistemas combinados de tratamento de esgoto sanitário.** Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

- SMITAL, T.; TERZIC, S.; ZAJA, R.; SENTA, I.; PIVCEVIC, B.; POPOVIC, M.; MIKAC, I.; TOLLEFSEN, E. K.; THOMAS, K. V.; AHEL, M. Assessment of toxicological profiles of the municipal wastewater effluents using chemical analyses and bioassays. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, p. 844–851, 2011.
- SOUZA, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- STAPLES, C. A.; DOME, P. B.; KLECKA, G. M.; OBLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, v. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998.
- TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 81-90, 1999.
- VIECELI, N.; CARDOSO, E. M.; LOVATEL, E. R.; FILHO, I. N. Análise de disruptores ambientais em uma estação de tratamento de esgoto. In: **XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**. Associação Brasileira de Recursos Hídricos, Bento Gonçalves, 2013.
- WHO, World Health Organization; UNEP, United Nations Environment Programme. **State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012**. WHO Library: Genova – Suíça, 2013.

## CONCLUSÕES GERAIS

---

Esta pesquisa avaliou a remoção de compostos biologicamente ativos em amostras de três sistemas convencionais de tratamento de esgotos com diferentes tecnologias. Com base nos dados compilados pelo levantamento bibliográfico e nos resultados dos ensaios efetuados neste trabalho, corrobora-se a hipótese 1, de que os processos convencionais de tratamento de esgotos não removem completamente a toxicidade e atividade estrogênica de esgotos sanitários, o que acarreta em efluentes com potencial para causar efeito tóxico no corpo receptor. Porém, é evidente que tais sistemas são passíveis de serem mais eficientes na remoção de compostos biologicamente ativos se adequadamente projetados e operados. A oxidação, ou o metabolismo aeróbio, juntamente com mecanismos de sorção no lodo, parecem ser preponderantes na efetividade do tratamento, mas se tem mostrado que em reatores anaeróbios cujos parâmetros operacionais foram monitorados de forma adequada, elevados índices de remoção foram alcançados.

Dos parâmetros físicos e químicos avaliados nesta pesquisa, somente os sólidos totais e sólidos totais voláteis correlacionaram positivamente com a toxicidade das amostras apenas do Sistema 2 no período amostrado, o que concorda com a hipótese 2, mas deixa em aberto sua corroboração. A toxicidade de amostras complexas, como efluentes e amostras ambientais, envolve mecanismos também complexos, como efeitos sinérgicos e antagônicos, entre as diversas substâncias componentes. A associação da toxicidade a parâmetros físicos e químicos rotineiramente monitorados em ETEs, poderia se traduzir em indicadores de remoção de toxicidade no tratamento de efluentes, uma vez que estes sistemas não são concebidos primariamente para a remoção de microcontaminantes e toxicidade, e pelo fato de a maioria dos estados brasileiros não possuir legislação específica para monitoramento da toxicidade em efluentes.

Finalmente, com a aplicação do protocolo AIT, no qual além de se elucidar a natureza das substâncias tóxicas presentes em uma amostra complexa, deixa evidente os mecanismos de remoção dos compostos tóxicos, muitos destes condizentes com aqueles presentes nas etapas de tratamento de esgotos em ETEs, como aeração/oxidação, volatilização, precipitação, sedimentação, adsorção, entre outros.

Este fato corrobora a hipótese 3, embora nesta pesquisa não se tenha alcançado a identificação das substâncias responsáveis pelos efeitos tóxicos detectados nas amostras. Por meio desta ferramenta, seria possível tornar o tratamento de efluentes mais eficiente na remoção de compostos biologicamente ativos pela otimização de condições operacionais relativas à natureza da toxicidade previamente identificada.

# APÊNDICE

---

**APÊNDICE A: RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DOS SISTEMAS 1, 2 E 3.**

Tabela A - 1: Resultados dos parâmetros físicos e químicos analisados nas amostras do Sistema 1

Campanha	Amostra	pH	Parâmetros									
			Cond. µS/cm	DQO mg/L	COD mg/L	NKT mg/L	N-NH <sub>3</sub> mg/L	N <sub>org</sub> mg/L	SST mg/L	ST mg/L	STF mg/L	STV mg/L
02/10/2013	Entrada	7,2	803	613	101	75	49	26	392	610	182	428
	Saída	7,4	476	38	12	12	12	0,1	43	286	201	85
	Montante	7,2	278	3	4	0,6	0,3	0,3	27	132	77	55
	Jusante	7,2	131	10	3	2,0	1,1	0,9	45	134	61	73
03/12/2013	Entrada	7,6	781	296	57	50	39	11	98	586	408	178
	Saída	6,9	298	170	19	20	3	16	306	878	504	374
	Montante	6,9	72,9	26	17	1,0	0,1	0,9	126	530	416	114
	Jusante	6,9	82	26	12	0,9	0,1	0,8	44	492	378	114
05/02/2014	Entrada	6,9	686	519	80	41	35	6	372	671	310	361
	Saída	7,2	573	30	12	8,5	4,8	3,7	118	423	287	136
	Montante	7,2	121,7	14	3	1,7	0,6	1,1	34	105	68	37
	Jusante	6,8	140	12	4	0,9	0	0,9	42	110	84	27
09/04/2014	Entrada	6,8	656	584	91	43	24	18	236	647	295	352
	Saída	7,5	515	43	30	6,7	3,9	2,9	74	342	270	72
	Montante	7,4	96,8	17	13	1,2	0,6	0,6	100	77	59	19
	Jusante	7,3	140,1	16	13	1,4	0,5	0,9	96	105	79	27
13/08/2014	Entrada	7,3	680	881	86	58	39	19	346	856	362	494
	Saída	7,5	596	95	17	17	18	-0,8	108	386	257	129
	Montante	7,6	129	18	5,0	2,6	2,1	0,5	16	94	62	33
	Jusante	7,2	173	17	2,8	2,7	2,7	0,1	34	184	92	91
15/10/2014	Entrada	6,7	741	833	182	59,4	42,0	17,4	456	772	354	418
	Saída	7,4	760	82,5	116	38,1	35,3	2,8	46,0	410	307	103
	Montante	7,4	174	34,4	5,7	6,5	5,2	1,3	7,0	114	76,0	38,5
	Jusante	7,2	187	30,0	5,1	4,6	4,5	0,1	12,5	130	94,0	36,5
03/12/2014	Entrada	6,8	761	495	160	48,7	34,2	14,6	300	742	312	430
	Saída	7,4	546	40,0	15,8	15,68	12,6	3,08	25	354	255	99
	Montante	7,6	106	18,1	7,9	2,0	1,0	0,9	14,0	116	67,0	49,5
	Jusante	7,3	149	17,0	7,6	3,3	1,7	1,6	53,0	109	63,5	45,0
27/05/2015	Entrada	7	684	835	93,4	57,7	34,7	23,0	376	776	358	418
	Saída	6,9	414	44,3	5,5	1,6	0,9	0,7	35,0	343	243	100
	Montante	6,9	120	25,7	4,5	1,5	1,2	0,3	22,5	108	75,0	33,5
	Jusante	6,6	128	18,7	3,1	1,9	0,9	1,0	17,5	123	87,5	35,5
08/07/2015	Entrada	7,9	833	511	71,7	76,7	56,0	20,7	378	816	360	456
	Saída	7,6	527	71,7	11,1	19,6	16,5	3,1	46,0	335	230	105
	Montante	7,1	146	24,6	3,2	2,8	2,3	0,5	6,5	114	75,0	39,5
	Jusante	7,1	173	25,9	3,0	3,0	2,2	0,7	9,0	135	135	0,0

Tabela A - 2: Resultados dos parâmetros físicos e químicos analisados nas amostras do Sistema 2

Campanha	Amostra	pH	Parâmetros									
			Cond. $\mu\text{S/cm}$	DQO mg/L	COD mg/L	NKT mg/L	N-NH <sub>3</sub> mg/L	N <sub>org</sub> mg/L	SST mg/L	ST mg/L	STF mg/L	STV mg/L
25/02/2014	Entrada	7,1		1354	115	77,3	39,2	38,1	874	1380	724	656
	UASB 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	UASB 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Saída	7,6	-	257	38	53,2	47,3	5,9	56	439	335	104
	Montante	7,6	-	21	6	6,4	4,4	2,0	4	205	196	9
	Jusante	7,6	-	48	13	13	11	2	21	335	312	23
18/03/2014	Entrada	7,6	701	742	90	50	26	25	262	792	315	477
	UASB 1	7,3	781	2586	52	246	38	208	698	4608	1822	2786
	UASB 2	7,1	814	2286	51	165	43	123	578	2928	1212	1716
	Saída	7,9	730	195	33	49	41	8	76	417	240	177
	Montante	7,6	162	5	7	4	3	1,3	20	103	68	36
	Jusante	7,6	198	14	8	7	6	1,1	28	121	79	42
22/04/2014	Entrada	7,1	777	649	73	50	33	17	252	676	319	357
	UASB 1	6,8	801	217	47	51	43	8	92	480	280	200
	UASB 2	6,9	846	134	34	48	45	3	44	414	262	152
	Saída	7,8	830	190	20	48	44	4	77	464	288	176
	Montante	7,3	281	22	9	4	3	0,9	8	121	84	37
	Jusante	7,2	227	32	8	8	7	1,4	18	147	97	51
28/05/2014 UASB1 = Saída	Entrada	7,1	702	659	82	51,2	33,6	17,6	306	744	314	430
	UASB 1	7,5	775	180	22	44,8	38,4	6,44	80	422	252	170
	UASB 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Saída	7,5	775	180	22	44,8	38,4	6,4	80	422	252	170
	Montante	7,4	280	29		4,6	2,8	1,8	13	100	73	27
	Jusante	7,5	221	57		10,6	8,3	2,4	34	144	100	44
06/08/2014	Entrada	6,3	765	843	-	78	39	39	272	440	274	166
	UASB 1	6,1	848	226	-	105	52	53	34	404	256	148
	UASB 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Saída	6,7	812	161	-	22	46	-25	86	788	368	420
	Montante	6,6	213	57	-	4,2	5,2	-1,0	16	164	106	58
	Jusante	6,6	329	82	-	14	13	0,4	57	230	130	100
22/10/2014	Entrada	7,6	849	863	183	70	44,8	25,2	344	972	452	520
	UASB 1	7	877	241	48,3	62,2	53,2	9,0	104	566	318	248
	UASB 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Saída	7,2	864	273	34,6	68,3	53,8	14,6	172	588	334	254
	Montante	7,4	287	51,8	15,55	9,8	7,5	2,3	27	201	129	71,5
	Jusante	7,2	395	87,4	16,2	20,4	15,1	5,4	67	271	173	98
20/01/2015	Entrada	7,2	717	848	121	56,6	35,3	21,3	334	764	332	432
	UASB 1	7,2	821	175	56,2	54,3	44,2	10,1	52	462	270	192
	UASB 2	7,2	797	2148	975	62,2	47,0	15,1	74	432	278	154
	Saída	7,7	818	101	44,7	58,2	47,6	10,6	30	395	275	120
	Montante	7,5	306	39,2	29,5	10,5	10,2	0,3	31	240	156	84
	Jusante	7,3	465	90,5	67,5	27,4	19,7	7,7	104	381	192	189
17/06/2015	Entrada	7,3	848	733	60,8	67,2	41,4	25,8	298	756	296	460
	UASB 1	7,6	865	223	28,6	56,0	51,0	5,0	200	916	526	390
	UASB 2	7,2	871	192	29,2	60,5	49,3	11,2	164	898	522	376
	Saída	8	849	87,4	26,8	58,2	46,5	11,8	88,0	441	274	167
	Montante	7,8	164	25,9	5,8	5,0	3,5	1,5	22,0	224	141	83
	Jusante	7,9	255	39,7	4,9	12,6	10,2	2,5	36,0	303	192	111
28/07/2015	Entrada	7,1	745	913	162	53,8	40,3	13,4	276	824	320	504
	UASB 1+2	7,7	907	294	41,5	60,5	54,3	6,2	100	512	318	194
	Saída	7,8	918	264	34,9	63,3	52,1	11,2	114	512	320	192
	Montante	7,4	176	34,8	5,6	6,4	4,9	1,5	18,0	127	82,5	44,0
	Jusante	7,5	304	73,6	6,6	15,7	13,0	2,7	41,0	213	134	78,5

- não avaliado.

Tabela A - 3: Resultados dos parâmetros físicos e químicos analisados nas amostras do Sistema 1

Campanha	Amostra	Parâmetros										
		pH	Cond. $\mu\text{S/cm}$	DQO mg/L	COD mg/L	NKT mg/L	N-NH <sub>3</sub> mg/L	N <sub>org</sub> mg/L	SST mg/L	ST mg/L	STF mg/L	STV mg/L
08/05/2014	Entrada	6,3	675	749	107	45,1	29,1	16,0	256	574	220	354
	Saída	7	842	142	34	58,8	50,3	8,5	57	318	207	111
	Montante	6,3	62,9	5	12	0,2	-0,28	0,5	5	51,5	37	15
	Jusante	6,5	63	3	5	0,4	0,04	0,4	7	53	28	25
04/06/2014	Entrada	6,7	595	711	128	49	30	19	246	758	362	396
	Saída	7,1	979	241	43	69	60	9	12	444	302	142
	Montante	7,5	50,4	10	4	0,3	0	0,3	4,75	45	32	13
	Jusante	7,6	50,9	16	0,6	0,5	0,1	0,4	6,75	52	39	13
25/07/2014	Entrada	7,2	715	753	124	51	32	18	426	870	300	570
	Saída	7,6	938	213	42	65	55	10	37,5	481	263	218
	Montante	7,2	54,7	34	2,9	0,3	0,1	0,2	1,25	55	22	33
	Jusante	7,3	59,4	32	2,4	0,4	0	0,5	2,25	52	26	26
11/09/2014	Entrada	6,9	788	1018	202	53	47	5,6	376	868	386	482
	Saída	7,1	1017	178	71	64	30	34	48	458	312	146
	Montante	7,3	60,8	7,6	8,0	0,2	0,2	0,02	5,0	64	44	20
	Jusante	7,6	65	-3,7	9,8	0,5	0,2	0,3	1,0	56	52	4,0
19/11/2014	Entrada	7,4	725	818	195	50,4	34,2	16,2	418	878	412	466
	Saída	7,3	708	173	4,4	47,0	47,3	-0,3	42,0	450	267	183
	Montante	8,2	59,3	13,1	3,8	0,3	0,2	0,1	8,5	74,0	53,0	21,0
	Jusante	7,9	63,9	14,6	2,6	0,5	0,2	0,3	11,5	85,5	60,0	25,5
29/01/2015	Entrada	7,1	696	760	111	43,7	26,3	17,4	198	704	332	372
	Saída	7,3	851	194	53,9	63,8	51,8	12,0	21	431	275	156
	Montante	7,9	66,3	0	7,0	0,5	0,0	0,5	4,0	60,5	40,0	20,5
	Jusante	7,9	76,5	0	5,5	1,0	0,3	0,7	8,5	77,5	51,0	26,5
12/05/2015	Entrada	6,8	870	863	62	47,6	42,0	5,6	224	796	388	408
	Saída	7,8	777	219	29,8	52,6	48,4	4,2	46,0	372	252	120
	Montante	7,9	76,9	18,5	8,3	0,9	0,2	0,7	1,0	71,0	45,0	26,0
	Jusante	7,6	69,6	7,7	3,1	1,0	0,4	0,6	5,5	65,5	43,0	22,5
01/07/2015	Entrada	6,9	784	1146	127	69,4	37,0	32,5	330	824	332	492
	Saída	6,9	862	244	36,3	39,2	57,1	4,5	41	372	252	120
	Montante	7,1	51,3	26,9	1,9	0,5	0,2	0,2	1	50	30,5	19,5
	Jusante	7,5	56,2	21,6	1,6	1,0	0,4	0,6	14,5	71,5	50,5	21,0

**APÊNDICE B: CURVAS-PADRÃO 17 B-ESTRADIOL E DAS AMOSTRAS PARA O TESTE YES.**

**Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras do Sistema 1.**

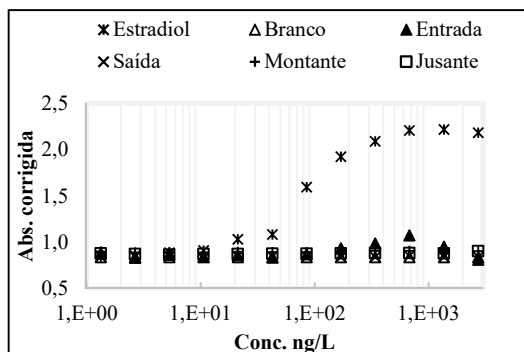


Figura B - 1: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 10/2013.

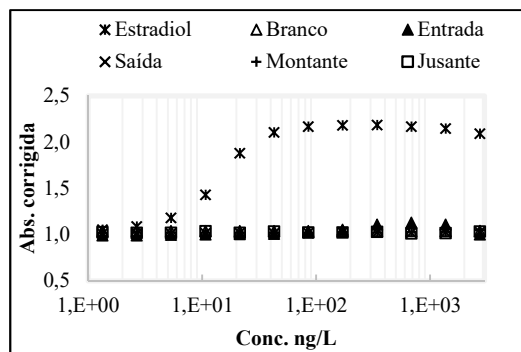


Figura B - 2: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 12/2013.

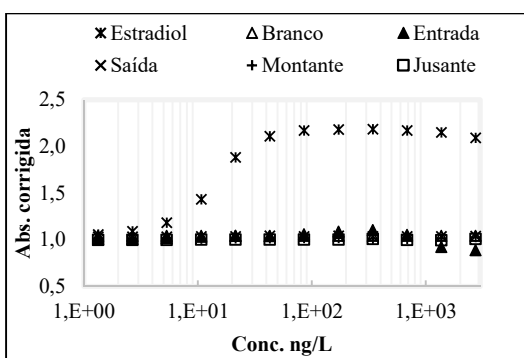


Figura B - 3: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 02/2014.

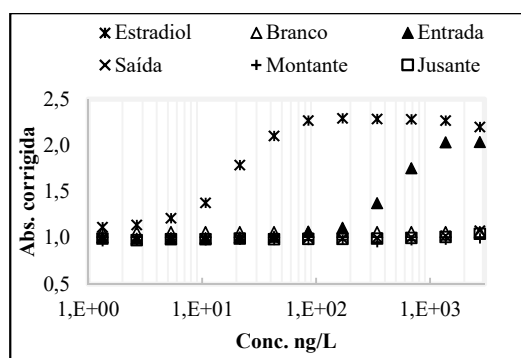


Figura B - 4: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 04/2014.

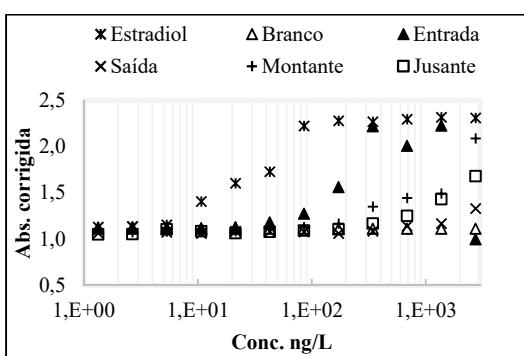


Figura B - 5: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 08/2014.

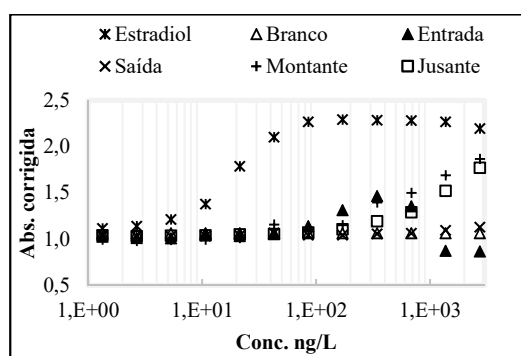


Figura B - 6: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 10/2014.

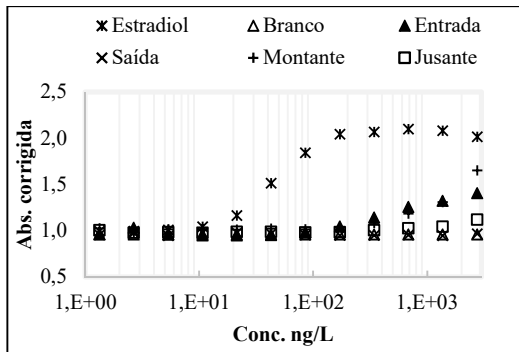


Figura B - 7: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 12/2014.

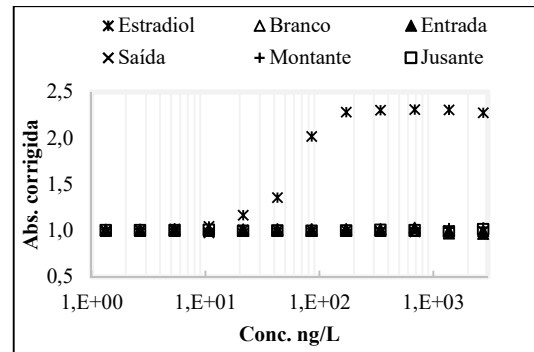


Figura B - 8: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 05/2015.

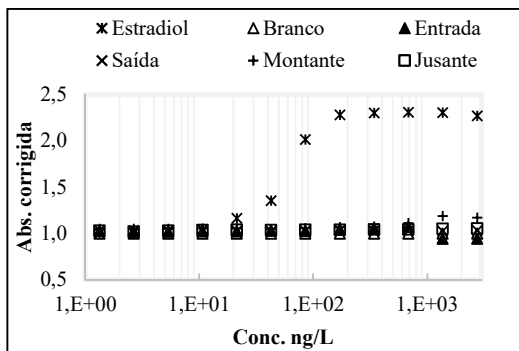


Figura B - 9: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 07/2015.

### Curva 17 $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras do Sistema 2.

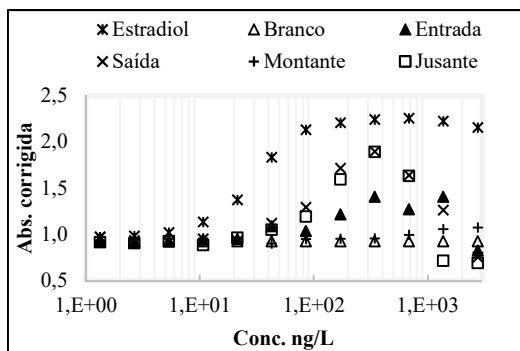


Figura B - 10: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 02/2014.

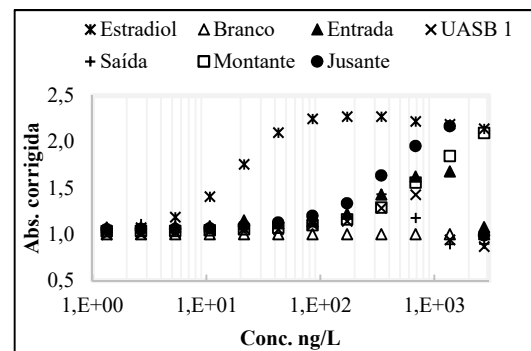


Figura B - 11: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 03/2014.

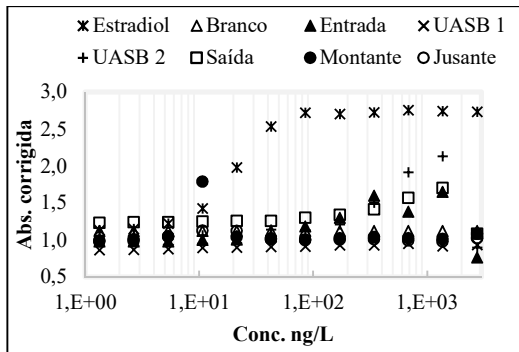


Figura B - 12: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 04/2014.

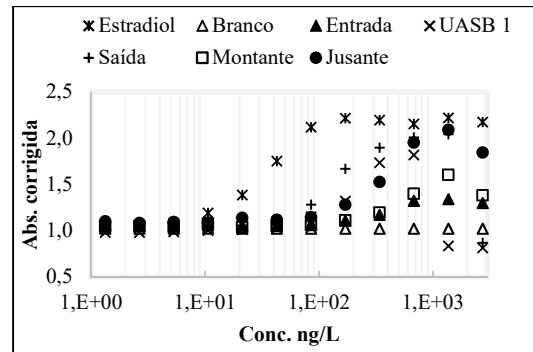


Figura B - 13: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 05/2014.

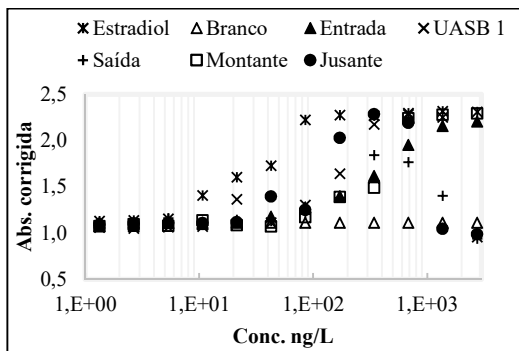


Figura B - 14: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 08/2014.

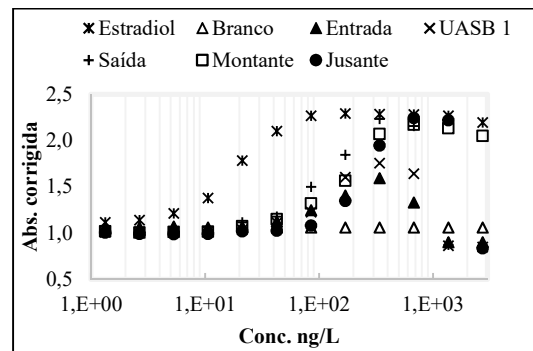


Figura B - 15: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 10/2014.

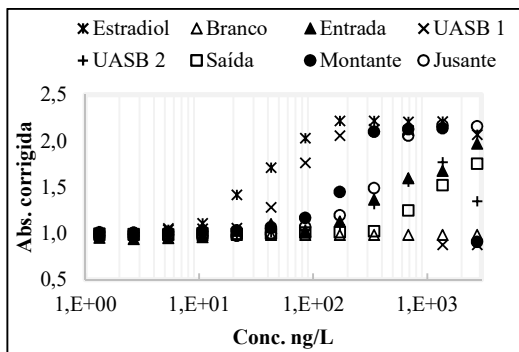


Figura B - 16: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 12/2014.

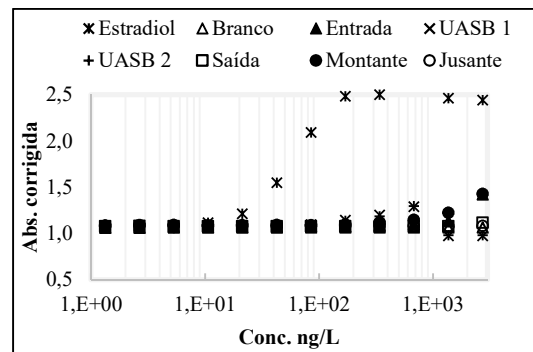


Figura B - 17: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 05/2015.

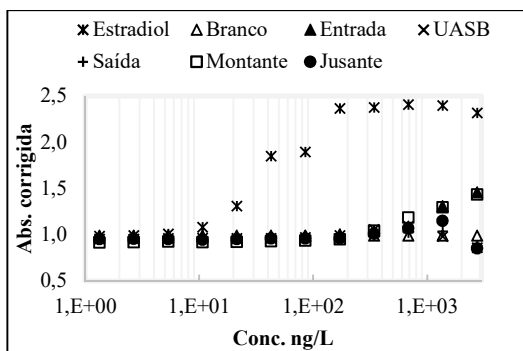


Figura B - 18: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 07/2015.

### Curva 17 $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras do Sistema 3.

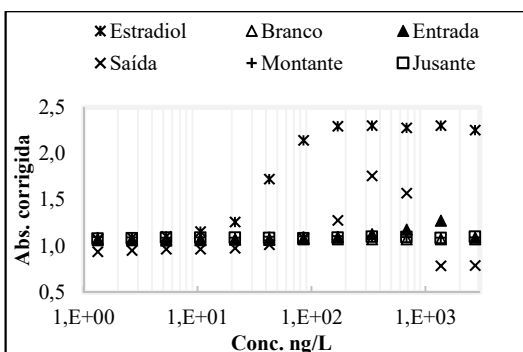


Figura B - 19: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 05/2014.

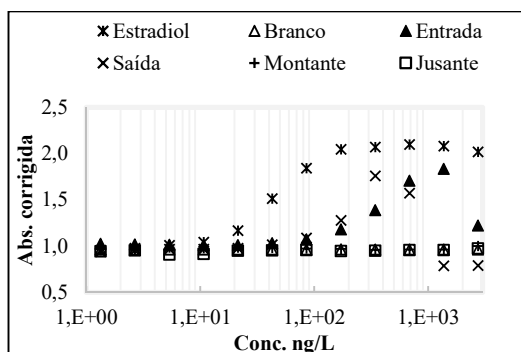


Figura B - 20: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 06/2014.

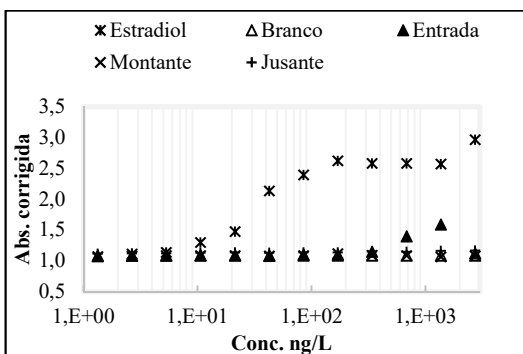


Figura B - 21: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 07/2014.

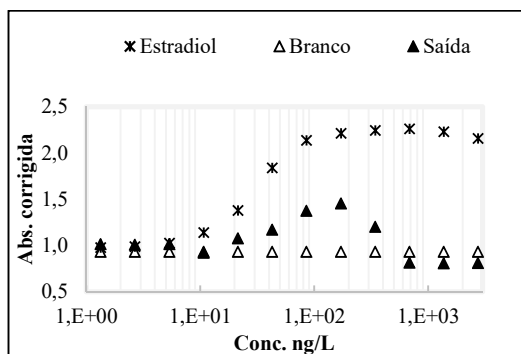


Figura B - 22: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica da amostra de Saída da amostragem em 07/2014.

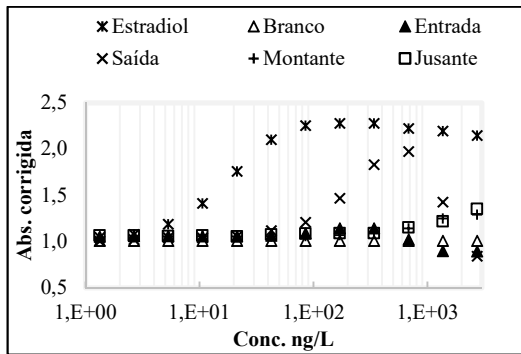


Figura B - 23: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 09/2014.

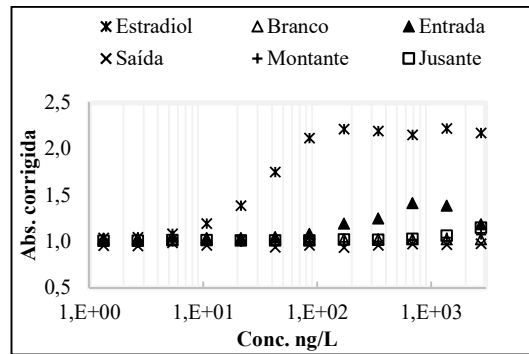


Figura B - 24: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 11/2014.

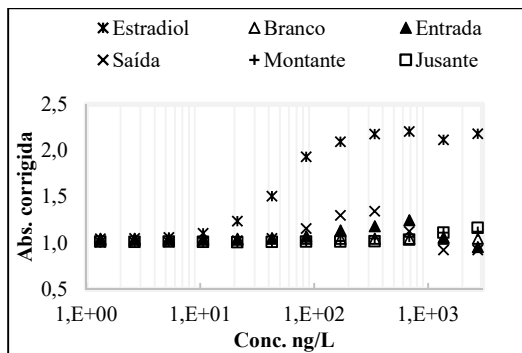


Figura B - 25: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 01/2015.

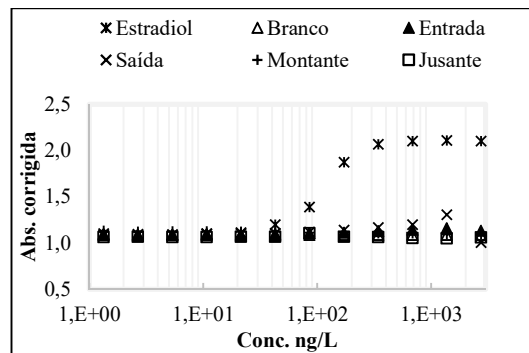


Figura B - 26: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 05/2015.

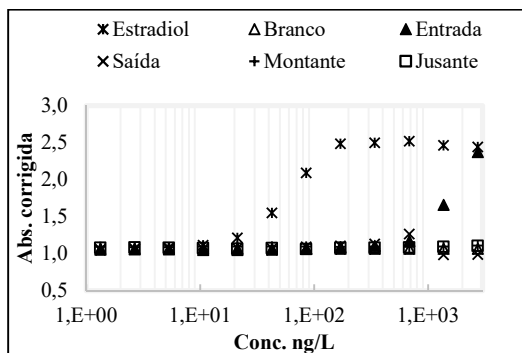


Figura B - 27: Curva 17  $\beta$ -estradiol e atividade estrogênica das amostras da amostragem em 07/2015.

## APÊNDICE C: CURVAS ANALÍTICAS DOS PADRÕES PARA OS MICROCONTAMINANTES.

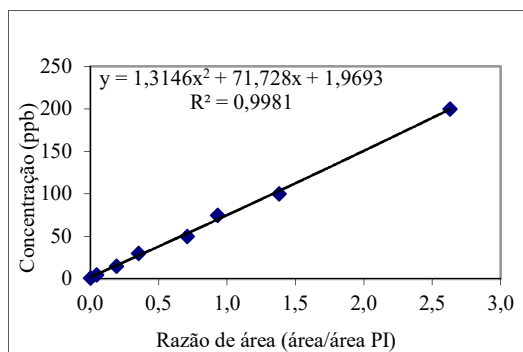


Figura C - 1: Curva analítica do 4-nonilfenol.

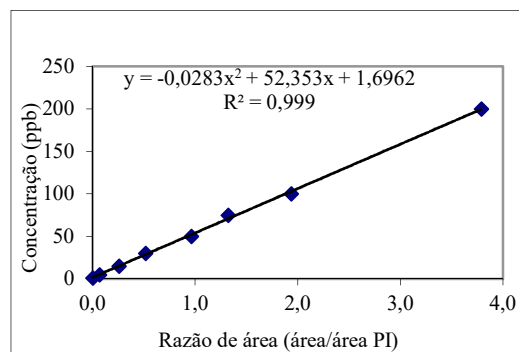


Figura C - 2: Curva analítica do 4-otilfenol.

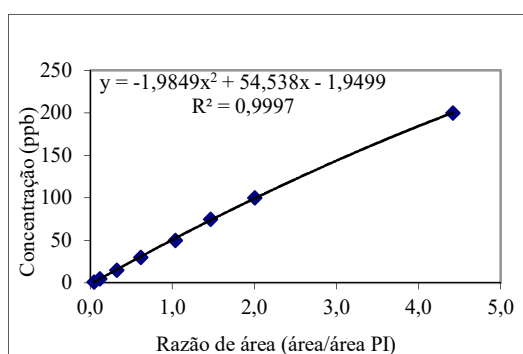


Figura C - 3: Curva analítica do Bisfenol A.

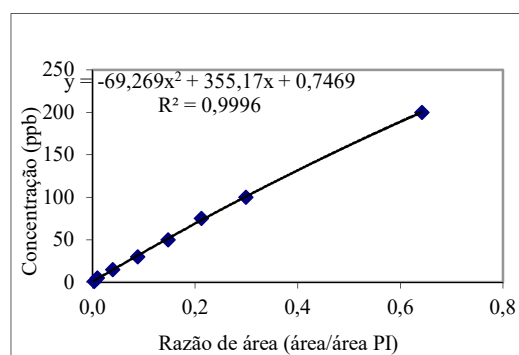


Figura C - 4: Curva analítica do Estrona.

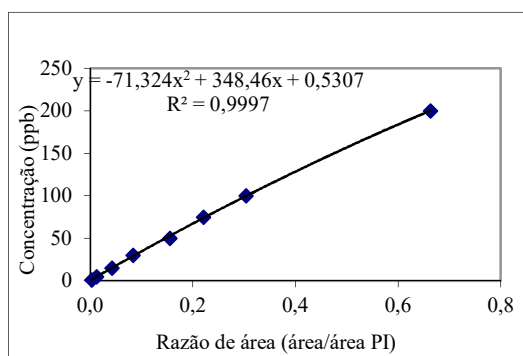


Figura C - 5: Curva analítica do 17 β-estradiol.

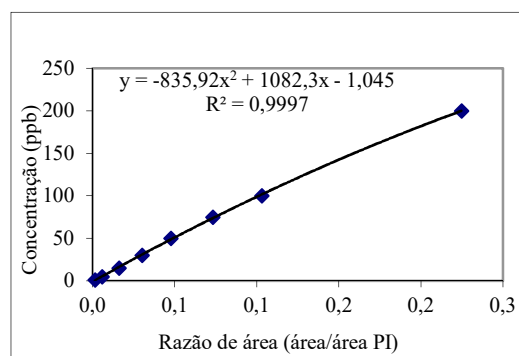


Figura C - 6: Curva analítica do 17 α-etinilestradiol.

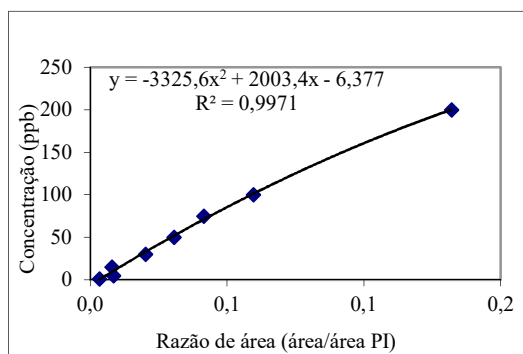


Figura C - 7: Curva analítica do Estriol.

## APÊNDICE D: ÍNDICE DE RECUPERAÇÃO PARA EFS DOS MICROCONTAMINANTES ESTUDADOS

---

Tabela D. 1: Índice de recuperação da EFS dos analitos para as matrizes água, esgoto e sedimento

Analitos	Concentração µg/L	Recuperação %		
		Água	Esgoto	Sedimento
4-octilfenol	50	5,65	4,09	3,81
4-nonilfenol	50	3,39	-	-
Bisphenol A	50	0,34	-	44,29
Estrona	50	9,40	1,49	2,58
Estradiol	50	-	-	-
Etinilestradiol	50	2,29	0,29	-
Estriol	50	-	412,11	-

- não detectado

# **ANEXO**

---

## ANEXO A: CARTA-CONTROLE DE *D. SIMILIS*

---

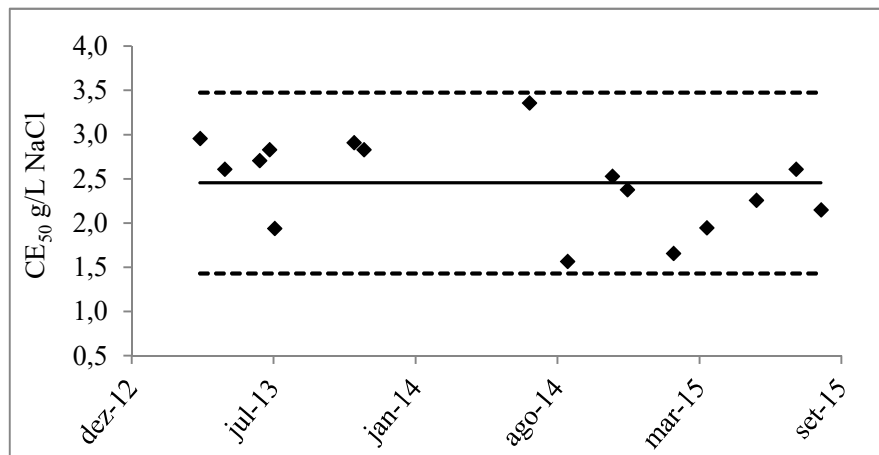


Figura A- 1: Carta-controle de sensibilidade de *D. similis* à substância de referência NaCl no período de abril de 2013 a agosto de 2015, em teste de toxicidade aguda.