

JOSÉ ANTÔNIO DE MOURA

“Estudo da Eficiência de Estações de Tratamento de Esgoto - ETE e Estações de Tratamento de Água – ETA na Eliminação de Resíduos de Estrógenos Naturais e Sintéticos na UGRHI-13 (Tietê-Jacaré)”

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi

ARARAQUARA
FEVEREIRO/2009

FICHA CATALOGRÁFICA

M929e Moura, José Antônio de
Estudo da eficiência de estações de tratamento de esgoto - ETE e estações de tratamento de água – ETA na eliminação de resíduos de estrógenos naturais e sintéticos na UGRHI-13 (Tietê - Jacaré) / José Antônio de Moura. – Araraquara : [s.n], 2009
189 f. : il .

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Mary Rosa Rodrigues de Marchi

1. Química ambiental. 2. Bacia hidrográfica. 3. Análise de traços. I. Título.

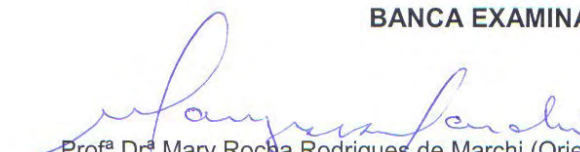
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

JOSÉ ANTÔNIO DE MOURA


Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 13 de fevereiro de 2009.


BANCA EXAMINADORA



Prof^a Dr^a Mary Rocha Rodrigues de Marchi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara




Prof^a Dr^a Maria Del Pilar Taboada Sotomayor
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof^a Dr^a Maria Lúcia Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Denílson Teixeira
Centro Universitário de Araraquara / UNIARA / Araraquara



Prof^a Dr^a Eny Maria Vieira
Instituto de Química – USP, São Carlos

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Dados Pessoais:

Nome: José Antônio de Moura

Nome em citações bibliográficas: MOURA, J.A.

E-mail: jamouraq@yahoo.com.br

Formação Acadêmica/Titulação:

2005 - 2009 Doutorado em Química Analítica

Universidade Estadual Paulista Julio de

Mesquita Filho – Instituto de Química - UNESP Campus Araraquara – SP

Orientador: Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi

2001 - 2003 Mestrado em Química

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza Araujo

2000 - 2001 Graduação em Química - Licenciatura

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

1996 - 2000 Graduação em Química - Bacharelado

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

1988 - 1992 Curso Técnico Profissionalizante – Técnico em Saneamento

Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte- CEFET RN

Atuação Profissional

1992 – 2005 Técnico em Saneamento da Vigilância Sanitária de Natal

Atuação na área de Controle Sanitário de Alimentos, Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador

Produção Bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R. ; SOUZA, J. B. G. ; MOURA, J. A. ; CRUZ, C. Validação de método para análise de estrogênios em água superficial e tratada por dois sistemas de cromatografia líquida de alta eficiência. **Analytica** (São Paulo), v. 7, p. 56-64, 2008.

GIROTTO, G.; NOGUEIRA, K. L.; MOURA, J. A.; SOUZA, J. B. G.; LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; TOGNOLLI, J. O. Estrógenos em água: otimização da extração em fase sólida utilizando ferramentas quimiométricas. **Eclética Química** (Araraquara), v. 32, p. 61-67, 2007.

MOURA, J. A.; ARAUJO, A. S.; COUTINHO, A. C. S. L.; AQUINO, J. M. F. B.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B. Thermal Analysis Applied to Characterization of Copper and Nickel Catalysts. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 79, p. 435-438, 2005.

ARAUJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; SOUZA, M. J. B.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; AQUINO, J. M. F. B.; MOURA, J. A.; GARRIDO, P. A. M. Crystallization of ZSM-12 Zeolite with Different Si/Al ratio. **Adsorption** (Boston), v. 11, p. 159-165, 2005.

FONSECA, I. L.; SILVA, A. A.; MOURA, J. A.; SILVA, T. M. B.; MARINHO, V. M. O.; SOARES, S.; SILVA, S. M.; DANTAS, S. A. Avaliação da Qualidade Microbiológica e Físico-Química do Leite Pasteurizado, Tipo C, Comercializado em Natal e Distribuído no Programa de Apoio ao Desnutrido. **Revista Higiene Alimentar**, v. 13, n. 61, 1999.

Trabalhos Publicados em anais de Congressos

MOURA, J. A.; SOUZA, J. B. G.; NOGUEIRA, K. L.; LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R. Estudo da eficiência da Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara - SP, Brasil (Bacia Hidrográfica Tietê-Jacaré, UGRH-13) na eliminação de alguns estrógenos. In: **XXXI Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental** - Aidis, 2008, Santiago - Chile.

SOUZA, J. B. G.; MARCHI, M. R. R.; LOPES, L. G.; MOURA, J. A. Estrógenos no ambiente: validação de método e estudo de caso em Campo Grande (MS, Brasil). In: **XXXI Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental** - Aidis, 2008, Santiago - Chile.

MOURA, J. A.; NOGUEIRA, K. L.; SOUZA, J. B. G.; LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R. Effectiveness study of two Brazilian water treatment plants on hormones elimination. In: **SETAC Europe 17th Annual Meeting**, 2007, Porto (Portugal). Abstracts, 2007. p. TU 252.

MOURA, J. A.; LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R. Estrogens in natural and potable waters of Jaboticabal, São Paulo, Brazil. In: **SETAC Europe 17th Annual Meeting**, 2007, Porto (Portugal). Abstracts Book, 2007. p. MO 249.

GIROTTO Jr, G.; NOGUEIRA, K. L.; MOURA, J. A.; SOUZA, J. B. G.; LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; TOGNOLLI, J. O. Estrogens in natural waters: Optimization of extraction on solid phase enhanced by chemometric approach. In: **SETAC Europe 17th Annual Meeting**, 2007, Porto (Portugal). Abstracts, 2007. p. MO 258.

MOURA, J. A.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G.; FERNANDEZ, P.; LACORTE, S.; GRIMALT, J. O. Determinação de estrógenos e seus conjugados, por LC/MS/MS, em afluentes e efluentes de ETEs da Bacia Tietê-Jacaré - SP (UGRHI-13). In: **14º Encontro Nacional de Química Analítica**, 2007, João Pessoa-PB. Resumos, 2007. p. QB096.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G. Ocorrência de estrógenos em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal. In: **III Encontro Nacional de Química Ambiental**, 2006, Cabo Frio (RJ). Livro de Resumos, 2006

MOURA, J. A.; SOUZA, J. B. G.; LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R. Estrógenos em água: validação metodológica e avaliação da presença em água na entrada e saída de um sistema de tratamento no Brasil. In: **XII Congresso Latinoamericano de Toxicologia y Seguridad Química**, 2006. Libro de resúmenes. Santiago: Chile, 2006.

Co-orientações de acadêmicos

Eduardo Garbulho Canaver. Otimização e validação de método para determinação de estrógenos em solo tratado com esterco bovino. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. 2008.

Kellrye Leite Nogueira. Comparação de métodos para determinação de estrógenos em lodo de estação de tratamento de esgoto municipal. Iniciação científica (Graduação em Licenciatura em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. 2006-2007.

Gildo Giroto Jr. Estrógenos em águas naturais: otimização e validação de método para extração em fase sólida. Iniciação Científica. (Graduação em Licenciatura em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. 2006-2007

Participação em Bancas Examinadoras

Monografias de cursos de aperfeiçoamento/especialização

Participação em banca de AnaLucia Filqueira Gouveia Barreto. Diagnóstico dos resíduos líquidos hospitalares da cidade de Natal-RN. 2005. Monografia (Aperfeiçoamento/Especialização em Curso de Especialização em Epidemiologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Participação em banca de Antonio Lamarck Vieira. Um olhar da vigilância sanitária sobre o território-população do Município de Pau dos Ferros/RN. 2005. Monografia (Aperfeiçoamento/Especialização em Especialização em Vigilância Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Participação em bancas e comissões julgadoras

Avaliador de trabalhos científicos - Modalidade Pôster do II Simpósio Brasileiro de Vigilância Sanitária e I Simpósio Pan-Americano de Vigilância Sanitária em Caldas Novas-GO. 2004.

Estágio no Exterior

Department of Environmental Chemistry - Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDÆA-CSIC), Barcelona, Espanha.

Período: 05 de maio a 05 de setembro de 2007

DEDICATÓRIA

A Deus, por todas as bênçãos recebidas ao longo da vida.

Aos meus pais: João Guedes de Moura e Ana Santana de Moura, pessoas brilhantes que souberam imprimir grandes valores que me deram suportes para toda minha caminhada.

A minha esposa: Mônica Gadelha de Sousa Moura pela sua presença e apoio que foram marcantes, bem como, pela sua compreensão nos momentos que tive que ficar ausente durante todo esse período.

Ao meu querido tio José Boa Vista Barbalho que sempre depositou em mim grande afeto e confiança, mesmo partindo muito antes, já tinha certeza que eu caminharia em direção ao doutoramento. (*in memoriam*)

A minha querida tia Ana Olimpio Xavier (Tia Anita) que durante a sua passagem conosco esteve ao meu lado como uma segunda mãe. (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Embora saibamos que uma Tese seja um trabalho individual, não podemos e nem devemos deixar de registrar e agradecer as mais diversas contribuições. Por essa razão, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

À Deus pela vida, e todas as dádivas concebidas, dentre elas: a coragem e força para enfrentar todos os obstáculos, as oportunidade de crescimento, de ter uma família estruturada e maravilhosa e de ter grandes amigos.

À Prof^a. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi por ter me aceito em seu grupo sem conhecer-me, nem ter qualquer referência. Meu profundo agradecimento pela orientação, amizade, confiança, respeito e todo o aprendizado e crescimento que me foi proporcionado durante esse doutorado. Registro aqui minha sincera admiração e apreço por essa pessoa e profissional muito especial.

À FAPESP, pela bolsa concedida e todo apoio necessário para desenvolvimento deste trabalho, inclusive o custeio da minha instância no CSIC em Barcelona.

À FAPESP pelo apoio financeiro na execução deste projeto.

Ao Programa de Pós-graduação em Química, bem como aos que fazem o Instituto de Química da UNESP – Araraquara (Professores, equipe administrativa, bibliotecárias, motoristas, etc) pelo apoio e organização – parabéns pela qualidade do serviço.

Ao Grupo do Professor Dr. Joan O. Grimalt, Dra. Silvia Lacort e Dr. Benjamin Piña do Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC pelo acolhimento e apoio durante a minha instancia, onde parte desse trabalho foi desenvolvido. Agradeço em especial a Pillar Fernandez, Silvia Lacorte, Paqui Perez Fernandez, Alain Hildebrandt, Dori, Rose, Cristina Postigo, Marina Kuster, Alba, Carolina Lourencetti.

A banca examinadora deste trabalho pela disponibilização e contribuições.

A Prof^a. Dra. Eliana Varanda da Faculdade de Ciência Farmacêuticas da UNESP, Campus Araraquara, e sua equipe, em especial, Vanessa pela atenção e disponibilização do laboratório para realização dos testes de estrogenicidade.

A minha esposa Mônica, pela compreensão e apoio. Sua presença foi marcante neste trabalho e em minha vida. Sei que não foi fácil me entender e suportar todo meu estresse próprio de final de tese.

A todos da minha família (João, Ana, Emmanuella, Washigton, Wilka, Cristina, Márcio, Sueli, Graça, Judite, Fátima, Ione, José Wilson, Fernando e demais Xavier, Barbalho, Medeiros, Mesquita) pelo apoio, carinho e compreensão.

Aos meus sogros Pedro Câmara de Souza e Eleide Gadelha de Souza, e amigos/cunhados Gustavo Costa e Moema Gadelha, Gilka da Mata e Cássia Salomé, Raul Heraldo e Raul José pelo apoio, incentivo e confiança que sempre me foi depositada.

A todos os amigos do GRESCO e a Prof^a. Dra. Marisa Spirandeli Crespi, bem como todo seu grupo que muito bem me acolheram e pelo excelente convívio.

Meu muito obrigado em especial aos amigos, irmãos e parceiros João Batista Gomes de Souza e Laudiceia Giacometti Lopes, que estiveram presentes em vários momentos do desenvolvimento desse trabalho me orientando e ajudando.

Ao meu querido amigo e irmão de coração Flávio Soares Silva, que foi muitas vezes durante esse período professor, amigo e irmão. Sempre esteve presente me ajudando e alegrando o ambiente de trabalho - Adoooooreeeeeiiii.

A Sr^a Marilei por ter desempenhado o seu trabalho de técnica do nosso laboratório com tanto carinho, responsabilidade e competência. Obrigado também por todo o cuidado e carinho dedicado a mim e ao meu trabalho.

A Kellrye por todo apoio e ajuda na realização de coletas e extração, mesmo quando estive ausente do país.

Aos amigos que me ajudaram na finalização das coletas me acompanhando nas viagens as ETE e apoio no laboratório: Thiago – Tanabi, Eduardo Canaver, Jéssica, Stephane e Dora.

A Prof^a. Dra Eny Vieira pela amizade e por ser sempre presente e solícita.

A Prof^a. Dra. Maria Lúcia Ribeiro (querida Bilu) com sua amizade, sabedoria e simplicidade muito contribuiu na qualificação deste trabalho.

Aos amigos da UNIARA Daniel Costa e Denilson Teixeira pelo apoio no trabalho de georreferenciamento e elaboração do mapa dos pontos de coletas.

Aos grandes amigos que conquistei nesse período: Leandro – grande companheiro, Magno, Adriana Pimentel, Janaina Conrado e família, Guilherme, Vanessa, Joyce, Daniel Rinaldo, Juliana Severi, Dayana, Diógenes, Sônia Almeida, Evaneide, Ana Paulo Sacco, Adreia, Felipe, Gildo e todos os demais que direta ou indiretamente contribuíram para realização desse trabalho.

Aos amigos da Rocha (Sergio - Macau, Daniel – Sabugosa, Danilo Guimarães - Birruga, Rafael - Piá, Ádamo - Fester, Curumim) que me acolheram e ajudaram na minha adaptação na primeira semana que cheguei em Araraquara.

À Sra. Izabel Mazzeu que sempre esteve me apoiando com os cuidados de mãe em Araraquara, bem como por todo carinho recebido de sua família (Maria, Rosa, Lourdes, Cleuza, Renata, Paulinho) meu muito obrigado!

As minhas queridas amigas e irmãs de coração Sheyla Duarte da Costa, Ana Maria dos Santos Teixeira, Ana Carla Coutinho, Carla Mentor, Elma, Luciana, Viviane Fonseca e Joana Barros que durante tudo esse período que estive fora da minha terra natal, estiveram sempre presentes me apoiando e incentivando.

Ao apoio de todas as empresas de Tratamento de Água e Esgoto da Bacia Hidrográfica Tietê-Jacaré, que muito gentilmente nos apoiaram fornecendo amostras para este estudo, sem essa valiosa contribuição esse estudo seria inviabilizado. Registramos aqui nossos sinceros agradecimentos:

Ao Ilmo. Sr. Wellington Cyro de Almeida Leite - Superintendente do Departamento de Água e Esgoto de Araraquara de Araraquara – DAAE, em

especial as pessoas que estiveram mais próximas como o Srs. Stefano Benedito Venuzo e Sr. Antenor, e as Sras. Renata Lombardi, Ilma Rosa dos Santos, Michele Felix dos Santos e Sônia Neves Luiz Guerra.

Ao Ilmo. Hector Lautaro Molina Ottiker - Presidente da SANEJ - Saneamento de Jaú Ltda e ao Técnico em Química, Adilson José de Lima que sempre nos recebeu com muita atenção e foi extremamente solícito.

À Estação de Tratamento de Água SAEMJA – Jaú ao Superintendente Antônio Luiz Basílio e as técnicas Claudia e Cleri.

À gerência regional da SABESP - Companhia Saneamento Básico do Estado de São Paulo de Botucatu, na pessoa do gerente de departamento RMO, Eng^o. Osvaldo Ribeiro Júnior, que autorizou a realização das coletas nas ETE da SABESP da UGRHI-13.

Ao Sr. Antônio Sergio Moreli, encarregado do Posto de Operação da SABESP de Areiópolis.

Ao Posto de Operação da SABESP de Bocaina, em especial ao encarregado Sr. Antônio Carlos Ramilles.

Ao Serviço Autônomo de Águas e Esgoto de Brotas – SAAEB a pessoa de Márcia Fernandes Nunes Pedrosa.

Ao Serviço Autônomo de Águas e Esgoto de São Carlos a pessoa do Sr. Luiz Barbosa – responsável pela ETA e ao Pte Eduardo Teixeira Cotrin.

Ao Departamento de Água e Esgoto de Bauru, a pessoa de Giselda Passos Grafferis, Márcia Zanata e ao Pte José Mauro da Cunha Carneiro.

À prefeitura de Nova Europa, representada pelo Sr. Sebastião Santo Cacheta.

À prefeitura de Itaju.

Ao Sr. Alípio Marques Junior, responsável pela Divisão de Água e Esgoto de Itirapina.

Ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto – SAAE de Lençóis Paulista ao Sr. José Alexandre Moreno.

À prefeitura de Torrinha na pessoa do Secretário de Água e Esgoto José Naldo Teixeira.

Ao Sr. Leandro Gomes da Silva, responsável pela ETE de Trabiçu.
Aos amigos da Vigilância Sanitária de Natal – RN pelo apoio e incentivo.
A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram neste trabalho.

MUITO OBRIGADO!

***“A Química é talvez a Ciência que mais necessita de amigos. Para fazê-los,
tê-los e mantê-los basta humildade de perceber que você nunca vai
conseguir saber tudo de Química e que eles sempre poderão lhe ensinar
alguma coisa.”***

Flavio Leite

***“Você não sabe o quanto eu caminhei
Pra chegar até aqui
Percorri milhas e milhas
Antes de dormir
Eu não cochilei
Os mais belos montes escalei
Nas noites escuras de frio chorei
A vida ensina e o tempo traz o tom”***

A Estrada – Cidade Negra (Lazão - Da Gama – Toni Garrido – Bino Farias)

RESUMO

Até a década de 1980, o foco da contaminação dos mananciais esteve associado unicamente às atividades produtivas (indústria e agricultura). Os principais contaminantes em estudo eram os metais pesados, pesticidas e substâncias presentes em resíduos industriais. Com o avanço de estudos toxicológicos foram identificados efeitos sobre o sistema hormonal e imunológico em organismos pela ação de diversas substâncias que não eram enfocadas em estudos ambientais. Associado a isso foram desenvolvidas técnicas analíticas capazes de detectar e quantificar estas substâncias em concentrações diminutas (ng a $\mu\text{g L}^{-1}$) como fármacos, hormônios naturais e sintéticos, detergentes, pesticidas, entre outros. Alguns destes “novos” contaminantes são chamados micropoluentes orgânicos e possuem propriedade de alteradores endócrinos. A existência de poucos estudos publicados sobre alteradores endócrinos em mananciais e/ou em bacias hidrográficas brasileiras, motivou a realização desta pesquisa de caráter multidisciplinar na UGRHI-13 - Bacia Hidrográfica Tietê-Jacaré, em que se propôs avaliar a eficiência das Estações de Tratamento de Esgoto – ETE e Estações de Tratamento de Água – ETA na eliminação de alguns estrógenos naturais (17β -estradiol e estrona) e sintético (17α -etinilestradiol). A determinação foi baseada em método otimizado e validado incluindo SPE (C-18) para extração e pré-concentração dos anitos em amostras de esgoto bruto e tratado (250 -500 mL) e águas (1000 mL), e análise por HPLC/Fluorescência. Os limites de quantificação dos métodos validados foram $6,25\text{ ng L}^{-1}$ para E2 e EE2 e $0,5\ \mu\text{g L}^{-1}$ para E1, para todas as matrizes estudadas. As amostras foram obtidas no período de maio de 2006 a julho de 2008, envolvendo 14 dos 34 municípios da UGRHI-13. Com base neste estudo, foi observada a baixa eficiência, (menor que 50%) na remoção desses contaminantes nas ETE que utilizam lagoas de estabilização, as que apresentaram remoção superior a 90% foram as ETE que empregam lodo ativado por batelada. Foram quantificados os três estrógenos na maioria das amostras analisadas das ETE, sendo que as concentrações estiveram entre 32 e 73.826 ng L^{-1} para os afluentes e entre 27 e 32.980 ng L^{-1} para os efluentes.

Foi quantificado estradiol em concentrações entre 25 a 42 ng L⁻¹ em água bruta e 14 a 33 ng L⁻¹ em água tratada em duas das ETA. Embora os estrógenos tenham sido quantificados em poucas amostras de água tratada, o fato de estarem presentes neste tipo de matriz já aponta para a necessidade de inserir estas substâncias nos programas de monitoramento da qualidade de água para uso humano e dessedentação de animais. Apesar das ETE de lodo ativado ter apresentado melhor remoção dos estrógenos investigados, tem-se que levar em consideração o destino final e a grande quantidade de lodo gerado nesse tipo de processo, uma vez que esta matriz pode estar enriquecida nos estrógenos estudados.

Palavras-chave: Alterador endócrino, estrógenos, bacia hidrográfica, Tietê-Jacaré, ETE e ETA.

ABSTRACT

Until the 1980's, the focus of the contamination of water sources was only associated to productive activities (industry and agriculture). The main pollutants in study were the heavy metals, pesticides and industrial waste substances. With the advances in toxicological studies have identified effects on the hormonal and immunological system in organisms by the action of several substances that were not focused in environmental studies. In addition, analytical techniques capable to detect and quantify substances like drugs, natural and synthetic hormones, detergents, pesticides, among others in trace concentrations (ng L^{-1} up to $\mu\text{g L}^{-1}$) were developed. These "new" pollutants are called organic micropollutants or endocrine disrupters. There are few studies published on endocrine modifiers in water source and/or in Brazilian hydrographic basin, it motivated the accomplishment of this research in the multidisciplinary nature of UGRHI-13 Tietê-Jacaré's hydrographic basin, which proposed to evaluate the efficiency in municipal water treatment plants - WTP and wastewater treatment plants- WWTP elimination efficiency of elimination of some natural estrogens (17 β estradiol and estrone) and synthetic (17 α - ethinylestradiol). The determination was based on methods optimized and validated in this research group, which involved the extraction stages and pré-concentration of samples of affluent (250 mL), effluent (500 mL) wastewaters and the water (1000 mL), using SPE (C-18) and HPLC//Fluorescence analysis. The quantification limits of the methods were; 6.25 ng L^{-1} , 6.25 ng L^{-1} and $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for E2, EE2 and E1, respectively. The samples were collected between May 2006 and July 2008, involving 14 of the 34 municipal districts of UGRHI-13. In this study, the low efficiency (< 50 %) in the removal of these pollutants was observed in WWTP, which used lagoons of stabilization. The WWTP, which used sludge activated by batch presented removal higher than 90%. It were quantified three estrogens in most of the WTP samples, with concentrations between 32 and 73826 ng L^{-1} for the affluents and among 27 and 32980 ng L^{-1} for the effluent. In the WTP it was quantified just estradiol, in concentrations between 25 to 42 ng L^{-1} in raw water and 14 to 33 ng L^{-1}

L⁻¹ in treated water. Although estrogens have been quantified in a few samples of treated water, the fact of being in this type of matrix has the need to insert them in programs for monitoring the quality of water for human use and desedimentação animals. Despite the ETE of activated sludge have shown better removal of estrogens investigated, it has to take into account the distinctive high end and grantidade of sludge generated in this type of process, since this matrix can be enriched in estrogen studied.

Keywords: Endocrine disrupter, estrogen, hidrografic basin, Tietê-Jacaré, WTP, WWTP

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Representação esquemática da principal via de entrada dos alteradores endócrinos hormonais em sistemas aquáticos.	35
Figura 2 – Estrutura química dos estrógenos de interesse neste trabalho	38
Figura 3 – Representação das estruturas genéricas dos alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados.....	48
Figura 4 - Proposta de rota de degradação dos alquilfenóis etoxilados.....	50
Figura 5 - Esquema do sistema de tratamento de esgoto por lodo ativado.	56
Figura 6 – Esquema de operação do sistema de tratamento de esgoto em reator em batelada seqüencial.....	58
Figura 7 – Biodegradação de estradiol (E2) e estrona (E1) em condições aeróbias.....	68
Figura 8 - Biodegradação de estradiol (E2) e estrona (E1) em condições anaeróbias.....	68
Figura 9 - Municípios com área na UGRHI Tietê/Jacaré.	71
Figura 10 - Sub-bacias que compõem a UGRHI-13.	72
Figura 11 - Mapa esquemático da UGRHI-13 contendo os principais corpos de água e municípios.....	79
Figura 12 - Fotos da ETE Araraquara.....	82
Figura 13 - Fotos da ETA da Fonte de Araraquara.....	84
Figura 14 – Fotos da ETE de Areiópolis..	88
Figura 15 - Fotos ETA Bauru	90
Figura 16 - Fotos da ETE Boa Esperança do Sul.	93
Figura 17 - Fotos da ETE de Bocaina.....	96
Figura 18 - Fotos ETE Brotas	99
Figura 19 - Fotos ETA Brotas.	100
Figura 20 – Fotos da ETE de Bueno de Andrada.	102
Figura 21 - ETA Itaju.....	105
Figura 22 - Fotos da ETE Itirapina.	108
Figura 23 - Fotos da ETE de Jaú.	111
Figura 24 – ETA Jaú.....	112
Figura 25 – Fotos ETA Lençóis Paulista.....	115
Figura 26 – Fotos da ETE Nova Europa..	117
Figura 27 - Fotos ETA São Carlos.	120
Figura 28 - Fotos ETA Torrinha	122
Figura 29 – Fotos da ETE de Trabiju.	124
Figura 30 - Fluxograma do método utilizado para extração dos estrógenos em água e esgoto.	130
Figura 31 – Cromatogramas (HPLC/Flu) de uma amostra de água tratada	141
Figura 32 - Intensidades e freqüências das chuvas mensais e anuais.....	147
Figura 33 - Mapa da UGRHI -13 onde estão situadas as ETE amostradas e apresentado atividade ER-RYA por fração de alquilfenóis.....	150
Figura 34 - Correlação dos EEQs ER-RYA ambientais dos EEQs teórico da fração de alquilfenóis.....	152

Figura 35 - Representação gráfica dos EEQs obtidos por ER-RYA e dos EEQs calculados a partir dos dados obtidos por LC/MS/MS da fração de estrógenos, expressadas em ng L^{-1}	153
Figura 36 - Resultados em forma de dispersão dos testes de estrogenicidade - RYA das amostras de ETA e ETE da UGRH-13.	154
Figura 37 - Cromatogramas (HPLC/Flu) para extratos de uma amostra de esgoto bruto.	156
Figura 38 - Cromatogramas (HPLC/Flu) para extratos de uma amostra de esgoto tratado (efluente de ETE)	157
Figura 39 - Cromatogramas (HPLC/Flu) para extratos de amostras de esgoto tratado (efluente de ETE), e esgoto bruto (afluente de ETE) para uma mesma ETE (Jaú).....	158
Figura 40 – Concentrações de Estradiol e Etinilestradiol na UGRHI-13	161
Figura 41 – Concentrações de Estrona determinadas na UGRHI-13	161
Figura 42 – Cromatogramas HPLC/Flu para extratos de água bruta, água tratada e uma solução padrão dos estrógenos.....	166

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais definições de alteradores endócrinos.....	30
Tabela 2 - Quantidade média de estrógenos diariamente excretada da urina de humanos.....	34
Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas dos estrógenos estudados	38
Tabela 4 – Principais concentrações de estrógenos em cinco amostras de materiais em suspensão em afluente e efluente de ETE.....	39
Tabela 5 - Métodos de análises para determinação de estrógenos em água e esgoto.....	41
Tabela 6 - Sumário das concentrações médias ou faixas de concentrações de alteradores endócrinos detectados no ambiente	42
Tabela 7 – Propriedades físicas e químicas de alguns AP e APE	51
Tabela 8 – Sumário das concentrações médias ou faixas de concentrações de alquilfenóis no ambiente.....	52
Tabela 9 - Taxas de aplicação superficial para lagoas facultativas, em função das condições ambientais do local de implantação.....	67
Tabela 10 - Descrição do nome e as respectivas áreas das sub-bacias da UGRHI-13.....	71
Tabela 11 - Descrição dos pontos de amostragem.....	78
Tabela 12 - População feminina por habitantes e faixa etária de Araraquara nos últimos 4 anos.....	81
Tabela 13 - População feminina por habitantes e faixa etária de Areiópolis nos últimos 4 anos.....	87
Tabela 14 - População feminina por habitantes e faixa etária de Bauru nos últimos 4 anos.....	89
Tabela 15 - População feminina por habitantes e faixa etária de Boa Esperança do Sul nos últimos 4 anos.....	92
Tabela 16 - População feminina por habitantes e faixa etária de Bocaina nos últimos 4 anos.....	95
Tabela 17 - População feminina por habitantes e faixa etária de Brotas nos últimos 4 anos.....	98
Tabela 18 - População feminina por habitantes e faixa etária de Itaju nos últimos 4 anos.....	104
Tabela 19 - População feminina por habitantes e faixa etária de Itirapina nos últimos 4 anos.....	107
Tabela 20 - População feminina por habitantes e faixa etária de Jaú nos últimos 4 anos.....	109
Tabela 21 - População feminina por habitantes e faixa etária de Lençóis Paulista nos últimos 4 anos.....	114
Tabela 22 - População feminina por habitantes e faixa etária de Nova Europa nos últimos 4 anos.....	116
Tabela 23 - População feminina por habitantes e faixa etária de São Carlos nos últimos 4 anos.....	118

Tabela 24 - População feminina por habitantes e faixa etária de Torrinha nos últimos 4 anos.....	121
Tabela 25 - População feminina por habitantes e faixa etária de Trabiju nos últimos 4 anos.....	123
Tabela 26 - Principais dados sobre a população e o saneamento dos municípios incluídos neste estudo (quando não citada a fonte, as informações foram obtidas diretamente nas ETA e ETE)	125
Tabela 28 - Condições cromatográficas otimizadas para análise de estrógenos por HPLC/Flu	128
Tabela 29 - Características dos solventes empregados no processo de extração em fase sólida (cartuchos C-18)	129
Tabela 27 – Datas de obtenção das amostras analisadas no CSIC em Barcelona	132
Tabela 30 – LC ± ESI - MS/MS: Transições monitoradas e condições utilizadas	134
Tabela 31 - Compostos analisados por GC/MS e íons escolhidos para SIM....	135
Tabela 32 – Exatidão (recuperações percentuais) e precisão (coeficiente de variação (CV)) dos compostos analisados pelo método proposto (n=3)....	138
Tabela 33 – Exatidão: níveis de recuperação e CV em esgoto bruto	139
Tabela 34 - Limite de quantificação (LQ) do método, determinado experimentalmente para os hormônios em água subterrânea, superficial e esgoto doméstico.....	139
Tabela 35 - Limites de detecção para estrógenos em águas naturais.....	140
Tabela 36 - Limites de detecção e quantificação dos estrógenos no sistema LC/MS/MS	142
Tabela 37 - Limites de detecção e quantificação - LD e LQ do sistema GC/MS - SIM para os alquilfenóis	143
Tabela 38 - Limites de detecção e quantificação do método para as amostras ambientais estudadas nas análises por GC/MS e LC/MS/MS no CSIC/Barcelona	144
Tabela 39 - Concentração de alquilfenóis determinados em amostras coletadas nas ETA da UGRH-13 (n = 3).....	145
Tabela 40 - Concentração de alquilfenóis determinados em amostras coletadas nas ETE da (UGRH-13) (n = 3)	146
Tabela 41 - Concentração de estrógenos determinados em amostras coletadas nas ETA da (UGRH-13) (n = 3)	148
Tabela 42 - Estrógenos determinados nas amostras coletadas em ETE da (UGRH-13) (n = 3)	149
Tabela 43 - Resultados das análises por ER-RYA, para hormônios e alquilfenóis e resultados dos EEQs teóricos por análise química.....	151
Tabela 44 - Concentrações de estrógenos nas amostras coletadas em ETE da UGRHI-13.....	159
Tabela 45 - Concentrações de estrógenos nas amostras coletadas em ETA da UGRHI-13.....	164
Tabela 46 - Tabela da Carga Orgânica Poluidora de Origem doméstica (kg DBO dia ⁻¹).....	169

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- APE - Alquilfenóis etoxilados
- CG/MS - Cromatógrafo (ou cromatografia) gasoso acoplado a espectrômetro de massas
- C₁₈ - Octadecil silano
- DBO₅ - Demanda bioquímica de oxigênio - 5 dias
- DDT - Dichloro Diphenyltrichloroethane - dicloro-difenil-tricloroetano
- DDE - Dichlorodiphenyldichloroethylene - metabólito do DDT
- DES - dietilestilbestrol
- E1 - Estrona
- E2 - Estradiol
- EE2 - Etinilestradiol
- EDs ou EDCs - Endocrine Disruptors ou Endocrine Disrupting Compounds/ Chemicals - Alteradores Endócrinos
- EDSTAC - Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee
- EEQ - Equivalente grama de estradiol
- ETA - Estação de tratamento de água – WTP – water treatment plant
- ETE - Estação de tratamento de esgoto - WWTP – wastewater treatment plant
- GRESO - Grupo de Estudo em Saúde e Contaminantes Orgânicos
- HPLC/FLU - Cromatógrafo (ou cromatografia) líquida com detector de fluorescência
- LC/MS/MS - Liquid chromatography-tandem mass spectrometry – Cromatografia (ou cromatógrafo) líquida acoplada a espectrômetro de massas com ionização sucessiva
- NPE – Nonilfenol etoxilado
- POP – Poluentes Orgânicos Persistentes
- RYA – Recombinant yeast assay - ensaio de levedura recombinante
- SIM – Monitoramento de íon seletivo
- SPE – Solid-phase extraction - extração em fase sólida
- TRH - Tempo de retenção hidráulico
- UGRHI - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	26
2	ALTERADOS ENDÓCRINOS.....	28
2.1	Alteradores Endócrinos: ocorrência e efeitos	29
2.2	Dinâmica dos estrógenos no ambiente.....	34
2.3	Propriedades físicas e químicas dos estrógenos estudados	37
2.4	Métodos analíticos para determinar estrógenos e suas concentrações no ambiente	39
2.5	SPE – Extração em Fase Sólida.....	45
2.6	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao detector de Fluorescência.....	47
2.7	Alquilfenóis e Alquilfenóis etoxilados (APE).....	48
2.7.1	Usos dos Alquilfenóis - APE	49
2.7.2	Propriedades físicas e químicas dos alquilfenóis.....	51
2.7.3	Concentrações de alquilfenóis no ambiente.....	51
2.8	Teste de estrogenicidade: RYA - Ensaio com levedura recombinante ..	54
2.9	Processos de tratamento de esgoto doméstico	55
2.9.1	Reator em Batelada Seqüencial – RBS	57
2.9.2	Princípio de funcionamento do RBS.....	58
2.9.3	Remoção biológica da matéria carbonácea	59
2.9.4	Lagoas de estabilização.....	60
2.9.5	Lagoas Facultativas	63
2.9.1	Lagoas de Maturação.....	67
2.10	Caracterização da Área de Estudo - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos	69
2.10.1	Caracterização geral da UGRHI-13 e Sub-Bacias	69
2.10.2	Histórico do Desenvolvimento da Região	72
2.10.3	Aspectos regionais da ocupação	73
2.10.4	Economia	74
2.10.5	Saneamento ambiental	74
3	OBJETIVOS.....	76
3.1	Objetivos específicos.....	76
4	MATERIAS E MÉTODOS.....	77
4.1	Caracterização da Área de Estudo - URGHI-13	77
4.1.1	ARARAQUARA	80
4.1.2	Coleta e tratamento de esgoto em Araraquara	81
4.1.3	Captação e tratamento de água em Araraquara	83
4.1.4	ETA da Fonte	83
4.1.5	ETA – Paiol	84
4.2	Etapas do processo de tratamento de água	84
4.2.1	Coagulação e Flotação	84
4.2.2	Decantação	85
4.2.3	Filtragem	85
4.2.4	Fluoretação e Cloração.....	85
4.3	AREIÓPOLIS.....	86

4.4	BAURU	89
4.5	BOA ESPERANÇA DO SUL.....	91
4.6	BOCAINA.....	94
4.7	BROTAS.....	97
4.8	BUENO DE ANDRADA.....	101
4.9	ITAJU.....	103
4.10	ITIRAPINA.....	105
4.11	JAÚ.....	109
4.12	LENÇÓIS PAULISTA	113
4.13	NOVA EUROPA	115
4.14	SÃO CARLOS	118
4.15	TORRINHA.....	121
4.16	TRABIJU	123
4.17	Coleta das amostras.....	127
4.18	Otimização do método para a determinação dos estrógenos estudados em amostras coletadas na entrada e saída de ETE e ETA	128
4.19	Avaliação da Exatidão: recuperações percentuais e coeficiente de variação do (CV) dos analitos adicionados na matriz e procedimento de análises de estrógenos.	130
4.20	Aplicação dos Métodos as amostras da UGRHI-13	132
4.21	Análises por LC/MS/MS e GC/MS.....	132
4.22	LC/MS/MS - Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de espectrometria de massas modo MS/MS.....	133
4.23	Cromatografia à gás com detector de massas - GC/MS	135
4.24	Ensaio de atividade estrogênica: Método fluorimétrico (NOGUEROL et al. 2006).	135
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	137
5.1	Avaliação da exatidão do método: estudo de recuperação e limites de quantificação	137
5.2	Análises por LC/MS/MS e GC/MS efetuadas no CSIC/Barcelona.....	142
5.2.1	Limites de detecção e quantificação dos sistemas cromatográficos utilizados.....	142
5.2.2	Estrógenos.....	142
5.2.3	Alquilfenóis.....	143
5.3	Análises das amostras coletadas em ETA e ETE da URGHI-13	145
5.4	Estudo de estrogenicidade - RYA das amostras de ETA e ETE.....	150
5.4.1	Fração de Alquilfenóis.....	152
5.4.2	Fração de Estrógenos.....	153
5.5	Análises das amostras da UGRHI-13 por HPLC/Flu	155
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	170
7	REFERÊNCIAS	173
	ANEXOS.....	185

1 INTRODUÇÃO

O acelerado processo de industrialização iniciado após a revolução industrial suscitou o aumento exponencial da concentração da população humana em centros urbanos, gerando sérios problemas relacionados com a qualidade da água. As cidades já não podem ser abastecidas por fontes em suas vizinhanças, pois por falta de um adequado sistema de esgotamento sanitário, as águas próximas tornaram-se inadequadas para o abastecimento público, demonstrando o uso pouco racional e insustentável da água. Como exemplo deste processo irracional, pode-se citar o rio Tietê, que ao passar pela cidade mais industrializada do Brasil, São Paulo, torna-se a maior vítima dessa maneira de “tratar” a água (CAMPOS *et al.* 2003).

Certamente, hoje é um desafio a adoção de novas práticas de gestão de recursos hídricos para manter o equilíbrio entre a qualidade da água e a demanda deste recurso natural para atendimento às necessidades de consumo humano e para fins econômicos (indústria, agricultura, navegação, energia, recreação e esportes). Este desafio existe desde os tempos da Roma antiga e torna-se hoje muito maior devido à crescente e desordenada urbanização.

Do final dos anos 70 ao início dos anos 80 do século XX, as pesquisas enfocando contaminação dos mananciais eram associadas às atividades produtivas (industriais e agropecuárias). Os principais contaminantes em estudo eram os metais pesados, pesticidas e substâncias presentes em resíduos industriais e os efeitos monitorados eram quase sempre agudos e pouco crônicos.

Devido ao avanço dos estudos toxicológicos que permitiram co-relacionar efeitos sobre o sistema endócrino de diversas espécies silvestres com a sua exposição a substâncias químicas (BILA e DEZOTTI, 2007, GABET, 2007), o foco dos estudos sobre a contaminação hídrica foi deslocado para substâncias provenientes principalmente de efluentes sanitários domésticos.

Na atualidade, a qualidade da água é um dos tópicos mais relevantes na química ambiental. A preocupação com micro-poluentes que estão presentes no ambiente em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ tem aumentado expressivamente nos últimos anos. Fármacos, alteradores endócrinos e poluentes orgânicos persistentes (POP) são classes de substâncias muito investigadas principalmente pelos seus efeitos no ambiente. Uma grande preocupação relacionada a essas classes de substâncias é que elas podem produzir efeitos adversos aos organismos, quando expostos em concentrações muito baixas, na ordem de ng L^{-1} (BILA e DEZOTTI, 2007).

Estudos sobre a ocorrência de estrógenos naturais, sintéticos e seus metabólitos em mananciais, afluentes e efluentes de estações de tratamento de água e esgoto, sinalizam uma preocupação em várias partes do mundo não só associada aos seus efeitos, bem como no sentido de incorporar esses contaminantes à legislação como requisito de potabilidade da água.

A existência de poucos estudos publicados em países em desenvolvimento sobre alteradores endócrinos em mananciais e a inexistência em 2005, quando este projeto foi proposto, desse tipo de estudo em bacias hidrográficas brasileiras motivou a realização desta pesquisa na UGRHI-13.

Sendo a UGRHI-13 uma região bastante populosa e na qual o tratamento de esgoto doméstico ainda é incipiente, considera-se de grande importância a obtenção de dados sobre a eficiência na remoção de estrógenos naturais e sintéticos (17 β -estradiol, estrona e etinilestradiol), na região enfocada, para subsidiar políticas públicas na implantação de ETE e que recomendem a monitorização das concentrações destes contaminantes em águas naturais e potáveis.

O Estado de São Paulo é o mais populoso do Brasil, para o gerenciamento dos recursos hídricos, ele foi dividido em 22 UGRHI. A Tietê-Jacaré é chamada Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 13 (UGRHI-13) e está localizada no centro do Estado de São Paulo. Esta área foi escolhida porque a UNESP – Campus de Araraquara está envolvida na formulação do plano de gerenciamento de recursos hídricos desta bacia.

A UGRHI-13 é composta por 34 municípios, 20 dos quais não possuem sistemas de tratamento de esgoto. Dos 14 restantes, 5 tratam parcialmente os efluentes domésticos. Tem-se ao todo 21,7% de esgotos tratados, o que resulta em carga orgânica da ordem de 48.000 kg de DBO₅ lançados diariamente nos rios desta UGRHI (SÃO PAULO, 2008).

2 ALTERADOS ENDÓCRINOS

No sentido de contextualizar e permitir ao leitor uma melhor compreensão do assunto abordado, bem como auxiliar na interpretação dos resultados apresentados, esta revisão bibliográfica apresenta diversos aspectos relacionados aos alteradores endócrinos – especialmente os estrógenos: estrona, estradiol e etinilestradiol. Nesse contexto, serão enfocados a ocorrência e os efeitos dos estrógenos; a dinâmica no ambiente; as propriedades físicas e químicas; os métodos analíticos utilizados na sua determinação e as concentrações no ambiente. Serão ainda apresentados aspectos relacionados à análises destas substâncias como: a técnica de extração utilizada - extração em fase sólida – SPE; o método de análise - cromatografia líquida com detector de fluorescência e os testes de estrogenicidade – RYA. Integram esta revisão também os aspectos relacionados à dinâmica ambiental dos estrógenos, incluindo os sistemas/processos de tratamento de esgoto com ênfase às lagoas de estabilização e os aspectos relevantes da UGRHI-13 (Bacia Hidrográfica Tietê-Jacaré). Embora não estivessem contemplados no escopo do projeto inicial desta tese, serão abordados de forma sucinta os alquilfenóis, uma vez que foram analisados e encontrados em concentrações elevadas nas amostras de água e esgoto da URGHI-13, durante a estada do autor deste trabalho no CSIC - Consejo Superior de Investigaciones Científicas – Barcelona (Espanha).

2.1 Alteradores Endócrinos: ocorrência e efeitos

Um grande número de substâncias químicas artificiais que são introduzidas no ambiente, assim como algumas substâncias naturais, têm o potencial para alterar o sistema endócrino, inclusive do homem. São muitas as definições de alteradores endócrinos, também chamados de disruptores endócrinos e interferentes endócrinos. A Tabela 1 apresenta as definições propostas por organismos/instituições respeitadas internacionalmente e aceitas atualmente.

À luz dos conhecimentos atuais, várias são as substâncias que possuem a capacidade de afetar o sistema endócrino, incluindo substâncias sintéticas e naturais, como os estrógenos e fitoestrógenos (BILA e DEZOTTI, 2007, EUROPEAN UNION, 1999). Dentre elas encontram-se substâncias persistentes, bioacumulativas e organohalogenadas que incluem agrotóxicos (fungicidas, herbicidas e inseticidas) e substâncias químicas de uso industrial, outros produtos sintéticos e alguns metais pesados.

Em 1999, a União Européia publicou uma lista de 533 substâncias com evidências, ou suspeita, de apresentar efeito como alterador endócrino. (EUROPEAN UNION, 1999). Destas, 12 substâncias foram arroladas como as prioritárias para investigação de curto prazo, incluindo neste grupo os estrógenos estudados neste trabalho (estrona, estradiol e etinilestradiol).

Tabela 1 -. Principais definições de alteradores endócrinos

Ano	Organismo/Instituição	Definição	Referência
1996	Comissão Européia	Alterador endócrino é uma substância exógena que causa efeitos adversos em um organismo intacto, ou sua descendência, como conseqüência de alterações na função endócrina Alterador endócrino potencial é uma substância que possui propriedades que induzem a previsão de atuação como alterador endócrino em um organismo intacto	European Environmental Agency, 1997
1997	Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA)	Alterador endócrino “é uma substância ou mistura química exógena que altera uma ou mais funções do sistema endócrino, bem como a sua estrutura, causando efeitos adversos tanto sobre um organismo e sua descendência, como em populações ou subpopulações de organismos, tendo como base estudos científicos, dados, evidências de peso e princípios de precaução”	Environmental Protection Agency, 1997; Ghiselli e Jardim, 2007
2002	Programa Internacional de Substâncias Químicas da Organização Mundial da Saúde (IPCS/WHO)	1) Alterador endócrino é uma substância exógena ou mistura que altera a(s) função (ões) do sistema endócrino e conseqüentemente causa efeito adverso à saúde de um organismo intacto, ou à sua descendência, ou à subpopulações 2) Alterador endócrino em potencial é uma substância exógena ou mistura que possui propriedades que podem pressupor a ação como alterador endócrino sobre um organismo intacto, ou à sua descendência, ou a subpopulações	International Programme on Chemical Safety, 2002

Há relatos de muitas espécies de animais que foram afetadas por estas substâncias, sendo que já no início da década de 1960, Rachel Carson compilou diversas observações relatadas na literatura sobre os impactos observados principalmente para espécies de aves e da biota aquática (CARSON, 1966) Entre os principais efeitos mais citados na literatura, destacam-se a diminuição da fertilidade em aves, peixes, crustáceos e mamíferos; a diminuição do sucesso

da incubação e graves deformidades de nascimento em aves, peixes e tartarugas; anormalidades metabólicas em aves, peixes e mamíferos; anormalidades de comportamento em aves; desmasculinização e feminilização de peixes, aves e mamíferos machos; desfeminização e masculinização de peixes e aves fêmeas e o perigo para os sistemas imunológicos de aves e mamíferos.

Os primeiros indícios da ação de algumas substâncias como alteradores endócrinos estão relacionados a eventos importantes, tais como o aparecimento de um tipo raro de câncer vaginal em filhas de mulheres que usaram, no período de 1940 a 1972, DES (dietilestilbestrol) na gravidez para evitar o aborto espontâneo. Anomalias no sistema reprodutivo observadas em jacarés que habitavam um lago na Flórida, contaminado com o pesticida DDT e seu metabólito DDE; e um estudo na Dinamarca que relata o declínio da qualidade do sêmen de homens, no período de 1938 a 1990 (CARLSEN *et al.* 1992).

A presença de substâncias no meio ambiente que apresentam potencial de alteradores da função normal do sistema endócrino da biota, tem aumentado consideravelmente em todo o mundo (SERVOS *et al.* 2005). Substâncias com potencial estrogênico têm sido identificadas e quantificadas em matrizes ambientais provenientes de cenários agrícolas, industriais e urbanos.

Durante os últimos dez anos, é crescente o consumo de estrógenos naturais e sintéticos destinados à medicina humana e animal. O consumo anual estimado de estrógenos é normalmente alto, por exemplo, 119 kg de estradiol na Dinamarca em 1997/98 e 29 kg de etinilestradiol no Reino Unido em 2000. A mais importante aplicação médica dessas substâncias, desde 1960, é como auxiliar no controle de natalidade. A prescrição anual na Alemanha é de aproximadamente 50 kg de etinilestradiol (BEAUSSE, 2004). Os contraceptivos orais continham, até o final da década de 1990, de 30 a 50 µg de etinilestradiol (EE2) por pílula (DESBROW *et al.* 1998), sendo que atualmente existem pílulas com teor menor que 10 µg de EE2, embora infira-se que o consumo tenha aumentado, principalmente pelo uso cada vez mais precoce pelas mulheres em

idade fértil e pela falta de controle da venda de contraceptivos, dentre outros medicamentos, em países em desenvolvimento, como o Brasil.

Além da contracepção, os estrógenos também são indicados para outras finalidades da medicina humana como a menopausa e a síndrome pós-menopausa (largamente usado), na terapia de substituição fisiológica em estados de deficiência hormonal, no tratamento de câncer de mama em mulheres pós-menopausa e no câncer de próstata. No manejo animal, são aplicados principalmente como promotores de crescimento (BEAUSSE, 2004).

STUMPF *et al.* (1999) apontam que os fármacos estão presentes como parte essencial na vida do homem moderno e da medicina veterinária. Estas substâncias, após a introdução no organismo, são absorvidas, distribuídas, metabolizadas e finalmente excretadas. Em diversos países como os EUA e os do bloco europeu, todos os medicamentos aprovados pelo governo para comercialização e uso são submetidos a estudos farmacocinéticos, mas existe ainda uma necessidade considerável de conhecimentos sobre seu destino, ou efeito, no meio ambiente. Resíduos de medicamentos que não tenham sido completamente removidos durante a passagem pela estação de tratamento de esgoto entram no ambiente aquático.

Em países onde o tratamento de esgoto é incipiente, como no Brasil, isso pode ser mais preocupante, já que sem tratamento o esgoto é lançado diretamente nos mananciais, bem como, as plantas de tratamentos existentes não foram projetadas com a percepção e preocupação da eliminação desses contaminantes. Apesar disso, a seguir, são apresentados alguns trabalhos selecionados da literatura onde o objetivo foi estudar a eficiência de ETE na remoção destes estrógenos. Para a realidade brasileira não foram encontrados estudos similares.

SERVOS *et al.* (2005) realizaram estudo da distribuição de hormônios femininos, 17 β -estradiol e estrona, em efluentes de 18 estações de tratamento municipal, em diferentes localidades do Canadá. Para todas as ETE notou-se que a eliminação de 17 β estradiol foi > 75% , enquanto que para estrona foi > 98% de remoção, não havendo distinção entre as ETE operando com processo

de lodo ativado ou lagoas de sedimentação. Houve correlação positiva entre a nitrificação e a retenção de sólidos com a porcentagem de eliminação dos estrógenos.

É complexo fazer um comparativo do estudo realizado por SERVOS *et al.* (2005) com as ETE brasileiras, considerando a realidade das ETE no Canadá quando são observados alguns aspectos como: a eficiência tecnológica com o rigor operacional e as condições climáticas. No Brasil, um recorte no estado de São Paulo, em uma pequena área de amostragem como as ETE da UGRHI-13, já apresentam a complexidade de um cenário heterogêneo, com as condições tecnológicas e operacionais das ETE bem distintas, conforme são apresentadas nas Figuras 12 a 29.

D'ASCENZO *et al.* (2003) estudaram o destino dos três estrógenos naturais mais abundantes (estriol, estradiol e estrona), na forma conjugada (como sulfato e glucoronida), em urina de mulheres, na entrada e na saída de seis estações de tratamento de esgoto na Itália em Roma, que utilizavam processo incluindo lodo ativado. Observou-se que as espécies conjugadas eram dominantes na urina das mulheres, enquanto que as formas livres e sulfatadas estavam presentes na entrada das ETE. Neste estudo verificou-se que o tratamento de esgoto foi mais eficiente para eliminação de dois dos estrógenos (estradiol e etinilestradiol) mas não para estrona, o qual é produto de degradação mais estável. É complexo fazer uma comparação entre países e plantas de tratamento de esgoto e até mesmo esgoto de características tão distintas.

JOHNSON *et al.* (2000) estudaram a remoção de estrógenos em efluentes que passaram pelo sistema de tratamento de lodo ativado em 5 ETE na Itália e 3 ETE na Holanda. A remoção de estrógenos foi de 88% para o estradiol e 74% para a estrona.

Atualmente, as incógnitas mais recorrentes em relação aos efeitos causados pela exposição de humanos e animais a alteradores endócrinos incluem: 1) quais substâncias podem causar estes efeitos e a partir de qual concentração; 2) quais são os efeitos sobre o sistema endócrino decorrentes da

exposição combinada a diferentes substâncias, quer sejam consideradas alteradores endócrinos ou não; 3) a ocorrência e as concentrações encontradas no ambiente e em alimentos das substâncias (ou misturas) consideradas alteradores endócrinos; 4) estimativa da magnitude da exposição humana e avaliação do risco decorrente desta exposição; 6) se os novos tipos de ensaios, usados para prever os efeitos causados em organismos expostos, podem realmente fornecer ferramentas para o entendimento do mecanismo de ação dessas substâncias e, se esses ensaios podem ser facilmente usados em larga escala para monitorar seus efeitos no ambiente (BILA e DEZOTTI, 2007).

2.2 Dinâmica dos estrógenos no ambiente

Os hormônios excretados através da urina e fezes seguem para a rede coletora de efluentes domésticos, adentrando depois ao ambiente. O lançamento de efluentes *in natura* ou mesmo processados são as principais vias de contaminação do ambiente aquático, seja pelo déficit de infra-estrutura em saneamento, seja pela ineficiência tecnológica e/ou operacional das estações de tratamento. Apesar de possuírem meia-vida relativamente curta quando comparados a outros compostos orgânicos como alguns pesticidas, os estrógenos naturais são continuamente introduzidos no ambiente, o que lhes confere um caráter de persistência, isso é ilustrado pelos dados de excreção média diária de estrógenos naturais, apresentados na Tabela 2. Estudos relatam, ainda, que até 40% das doses ministradas de estrógenos sintéticos podem ser disponibilizadas para o ambiente (JOHNSON *et al.* 2000).

Tabela 2 - Quantidade média de estrógenos diariamente excretada da urina de humanos.

Estrógeno	Excreção ♂ (μ 24 h ⁻¹)	Excreção ♀ Menstruação (μ 24 h ⁻¹)	Excreção ♀ gravidez (μ 24 h ⁻¹)	Excreção ♀ menopausa (μ 24 h ⁻¹)
17 β -Estradiol	1,6	3,5	259	2,3
Estrona	3,9	8,0	600	4,0
Estriol	1,5	4,8	6000	1,0

A Figura 1 ilustra o modo de entrada destes contaminantes para os ecossistemas. Embora grande parte dos estrógenos seja metabolizada e excretada na forma inativa, conjugada como glicuronídeos e sulfatos (AURIOL, *et al* 2006), a ação de enzimas produzidas por bactérias comumente encontradas em áreas de despejo de efluentes, prontamente os biotransformam em compostos biologicamente ativos e passíveis de desencadear efeitos deletérios (REIS FILHO *et al.*, 2006).

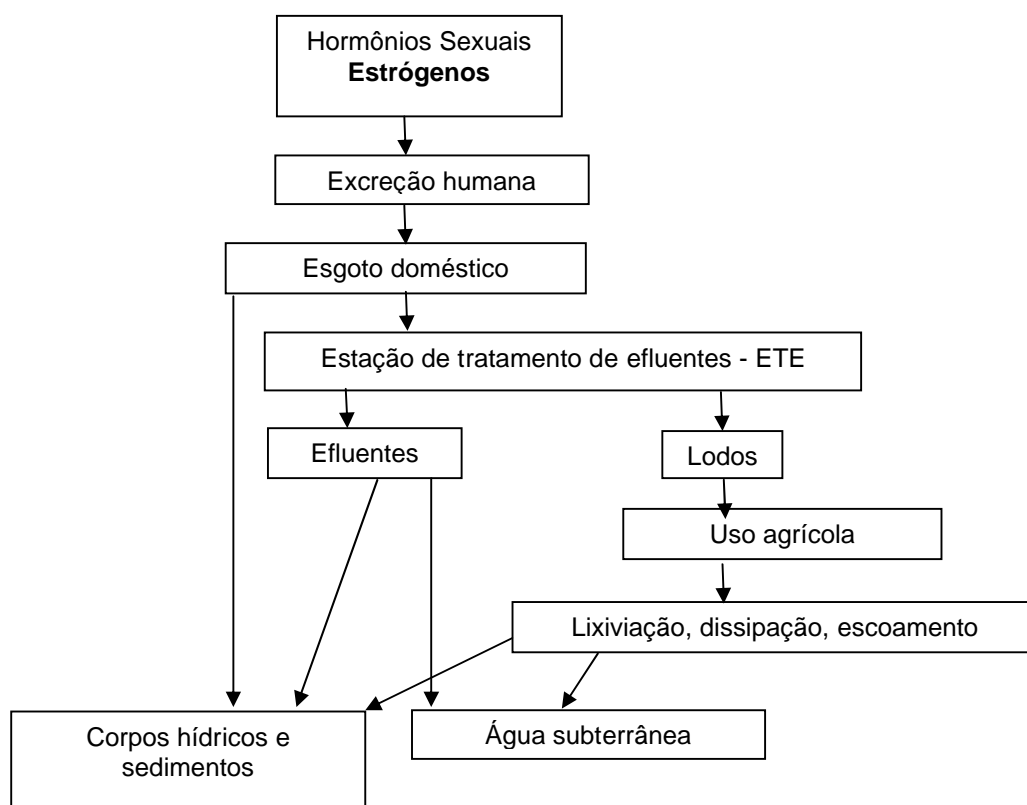


Figura 1– Representação esquemática da principal via de entrada dos alteradores endócrinos hormonais em sistemas aquáticos. (REIS FILHO *et al.* 2006)

Os estrógenos são excretados pela urina dos mamíferos como conjugados solúveis em água, ou na forma livre, pelas fezes. Nas ETE, há três destinos possíveis para qualquer fármaco/estrógenos: 1) pode ser biodegradado, ou seja, mineralizado a gás carbônico e água; 2) pode passar por

algum processo metabólico ou ser degradado parcialmente; 3) pode ser persistente no meio.

Testes de biodegradação em laboratório confirmaram que os estrógenos glucoronados são prontamente desconjugados em esgoto doméstico, presumivelmente devido a grande quantidade de enzimas β -gluconidase produzida pela bactéria fecal *Escherichia coli*. Dessa maneira, as ETE podem funcionar como um balão de ensaio onde os estrógenos conjugados, biologicamente inativos, são transformados nas formas não conjugadas, ativas. Assim sendo, os efluentes de ETE podem apresentar maior estrogenicidade do que os afluentes (YING *et al.* 2002).

Como o tratamento de lodo ativado é o processo mais utilizado no mundo para tratamento de efluentes domiciliares, é importante que a eficiência na remoção de estrógenos de afluentes seja avaliada. Uma remoção muito baixa pode sugerir a necessidade de um tratamento terciário adicional; 80-90% de remoção pode significar que o atual processo pode ser melhorado para alcançar maior eficiência (JOHNSON *et al.* 2000).

Além dos efluentes domiciliar, outra fonte importante de fármacos/hormônios para o ambiente aquático é o uso agrícola de esterco animal e lodo de ETE, uma vez que ambos certamente conterão hormônios naturalmente excretados por humanos e animais e poderão conter fármacos e seus metabólitos (YING *et al.* 2002). Na Europa e Estados Unidos o uso de lodo de esgoto na agricultura é feito em larga escala há mais de uma década, existindo diversos estudos sobre o impacto desta prática. No Brasil o esterco animal, principalmente bovino e de aves, é utilizado há muito tempo, enquanto que a utilização agrícola do lodo de ETE e ETA é recente, os estudos sobre o impacto ambiental da utilização destes resíduos como aditivos agrícolas ainda são muito restritos, atendo-se principalmente aos metais pesados e a organismos patogênicos.

O destino dos estrógenos no ambiente depende de suas características físicas e químicas e das propriedades do meio receptor. As inúmeras variáveis

que atuam em conjunto no ambiente aquático, como temperatura, turbidez, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, radiação, matéria orgânica e concentração de diversas outras substâncias, tornam a tarefa de modelar o comportamento destes compostos bastante complexa. Devido a sua lipofilicidade e baixa volatilidade, o processo de sorção em sedimentos suspensos pode ser um fator significativo na redução dos estrógenos na fase aquosa (LAI *et al.* 2000).

Porém, em estudos de partição entre sedimentos e água simulando diferentes condições ambientais, BOWMAN *et al.* (2003) concluíram que embora as partículas influenciem no comportamento ambiental dos estrógenos, a sorção é relativamente limitada, com a maior parte permanecendo na fase aquosa. Por outro lado, LAI *et al.* (2000) sugeriram que estrógenos dissolvidos podem rapidamente tornar-se adsorvidos aos sólidos em suspensão, indicando que a competição pelos sítios de ligação com outros compostos mais hidrofóbicos e a respectiva saturação destes sítios é o responsável pela proporção de estrógenos que permanecem na fase aquosa. São necessárias investigações mais detalhadas para se entender a dinâmica de distribuição dos hormônios entre os diversos compartimentos ambientais (REIS FILHO *et al.* 2006).

2.3 Propriedades físicas e químicas dos estrógenos estudados

A Figura 2 apresenta as estruturas químicas dos estrógenos estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol.

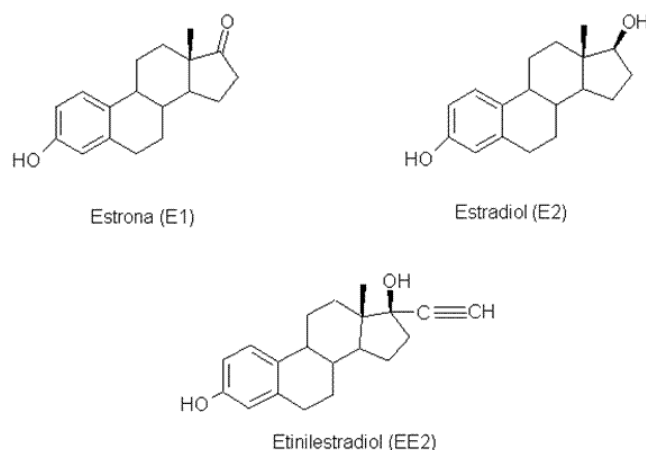


Figura 2 – Estrutura química dos estrógenos de interesse neste trabalho

Os estrógenos naturais tais como o estradiol (E2) e a estrona (E1) têm solubilidade de aproximadamente 13 mg L^{-1} em água. Estrógenos sintéticos como o etinilestradiol (EE2) são bem menos solúveis, apresentando valores de $4,8 \text{ mg L}^{-1}$. Todos estes estrógenos possuem pressão de vapor muito baixa, variando de $2,3 \cdot 10^{-10}$ a $4,5 \cdot 10^{-11} \text{ mm Hg}$, indicando baixa volatilidade, conforme Tabela 3. Das propriedades físico-químicas destes estrógenos, pode-se observar que são compostos orgânicos hidrofóbicos e de baixa volatilidade (YING *et al.* 2002).

Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas dos estrógenos estudados

NOME QUIMICO	FÓRMULA	MASSA MOLECULAR ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	SOLUBILIDADE ÁGUA ($\text{mg/L} - 20^\circ\text{C}$)	PRESSÃO VAPOR (mm Hg)	pKa	log ₁₀ Kow
Estrona (E1)	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$	270,4	13	$2,3 \times 10^{-10}$	10,3-10,8	2,45-3,43
17 β Estradiol (E2)	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	272,4	13	$2,3 \times 10^{-10}$	10,5-10,7	3,10-4,01
17 α Etinilestradiol (EE2)	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$	296,4	4,8	$4,5 \times 10^{-11}$	10,4	3,87-4,15

Fonte: Adaptada de AURIOL *et al.* 2006 e YING *et al.* 2002.

Em função da baixa polaridade dos estrógenos, conforme coeficiente de octanol água (K_{ow}) apresentados na Tabela 3 e a um processo cumulativo bastante provável devido à sorsão nos leitos de sedimentos, BEAUSSE, 2004, apresenta um estudo das principais concentrações de estrógenos em matérias em suspensão em cinco afluentes e efluentes de ETE, conforme ilustrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Principais concentrações de estrógenos em cinco amostras de materiais em suspensão em afluente e efluente de ETE

Concentração	Afluente	Efluente
Material suspensão (MS) mg L^{-1}	400 mg L^{-1}	< 100 mg L^{-1}
EE2 em MS	< 4 ng g^{-1} (matriz seca)	< 620 ng g^{-1} (matriz seca)
E2 em MS	4 ng g^{-1} (matriz seca)	<320 ng g^{-1} (matriz seca)
E1 em MS	25 ng g^{-1} (matriz seca)	<320 ng g^{-1} (matriz seca)

Fonte: Beausse, 2004

Os dados de acúmulo de estrógenos em material particulado em suspensão em afluentes e efluentes de ETE (Tabela 4) confirmam o que poderia ser inferido das propriedades físico-químicas destas substâncias (Tabela 3) e apontam para a necessidade de estudo da ocorrência de estrógenos e outras substâncias que possam estar associados aos lodos de ETE, antes de qualquer aplicação agrícola pretendida.

2.4 Métodos analíticos para determinar estrógenos e suas concentrações no ambiente

De um modo geral a análise de estrógenos naturais em água e esgoto inclui uma etapa de filtração, seguida da extração/pré-concentração da amostra, utilizando geralmente extração em fase sólida (SPE), e análise do extrato obtido por LC/MS/MS ou GC/MS/MS, neste último caso somente após derivação.

A Tabela 5 apresenta os métodos comumente empregados para análises de estrógenos naturais e sintéticos em água e esgoto. Os dados de validação,

quando apresentados, referem-se geralmente a estudos efetuados sobre esgoto sintético e água ultra-pura fortificados com os analitos de interesse.

A quantidade de amostra que é utilizada para análise é uma variável bastante complexa, se é tomada uma aliquota grande de amostra pode saturar os sítios de adsorção da sílica em função da natureza da amostra, especialmente de estogo, por ser muito rica em matéria orgânica e outros compostos que possam estar competindo com os grupos silanois da fase estacionaria da SPE-C18.

O tamanho de poro do filtro é uma variável importante porque, quanto menor limita a quantidade de amostra a ser filtrada, exige uma maior quantidade de filtros para um mesmo volume e com isso há uma grande perda de analitos de interesse na matéria orgânica em suspensão, retidas nos filtros, especialmente em amostras do esgoto, conforme apresentado na Tabela 4.

Quando empregada a técnica GC/MS para análises de estrógenos é necessário realizar derivação, uma vez que os estrógenos são pouco voláteis, essa etapa adicional no processo leva a maior incerteza do processo. O método utilizado neste trabalho empregou cromatografia líquida, HPLC/Fluorescência, já que os compostos são fluorescentes. Também foi utilizada a técnica LC/MS/MS, na análise dos estrógenos das amostras analisadas no CSIC em Barcelona, uma vez que não emprega a derivação por não requer volatização da amostra.

A Tabela 6 apresenta um sumário com alguns estudos encontrados na literatura que mostram as concentrações de estrógenos encontradas em amostras ambientais. É significativa a diferença de unidades de grandeza das concentrações entre as amostras de países da Europa, Estados Unidos, Canadá com os estudos realizados no Brasil, o que torna muito complexo fazer comparação por questões que variam desde a características dos efluentes, da tecnologia de tratamento empregada, condições climáticas, entre outras.

Tabela 5 - Métodos de análises para determinação de estrógenos em água e esgoto

Análito	Matriz	Volume	Técnica de análise	Método de extração	LD/LQ	Recuperação (%)	Referência
E2, EE2, E1, Nonilfenol Bisfenol	Esgoto doméstico Afluente e efluente	4 L	GC/MS	SPE -C18 mg Filtro 1,2 µm – pH 2	INDA*	INDA*	Lee <i>et al.</i> , 2008
E2, EE2, E3, E1 e conjugados (E2 e E3-3S, 3G; E3-16G)	Esgoto doméstico Afluente e efluente	30-40 mL	LC/MS/MS	SPE Cartuchos Oasis Fibra de vidro 0,2 µm	INDA*	INDA*	Fernandez <i>et al.</i> , 2008
E2, E1 Nonilfenóis (NP)	Esgoto doméstico Afluente e efluente	30-50 mL Esgoto sintético	LC/MS/MS e GC/MS	SPE – Cartuchos Oasis e Strata X Fibra de vidro 0,45 µm	LD - E2 - 5 µg L ⁻¹ E1 – 10 µg L ⁻¹ LD - E2- 0,8 ng L ⁻¹ E1- 0,7 ng L ⁻¹	Estrógenos: 72 – 118 NP: 21 - 54 INDA*	Chen <i>et al.</i> , 2006
E2, E1	Esgoto doméstico Afluente e efluente	1 L	GC/MS	SPE – Cartuchos C18 Filtro 1,2 µm	E3- 4 ng L ⁻¹ E2- 4 ng L ⁻¹ E1- 2 ng L ⁻¹	E3 - 87 E2 - 88 E1 – 91	Servos <i>et al.</i> , 2005
E3, E2, E1 e conjugados	Esgoto doméstico Afluente e efluente	100 mL afluente 250 mL Efluente	LC/MS/MS	SPE – Cartuchos C18	LD – 0,1 mg L ⁻¹	INDA*	D'Ascenzo <i>et al.</i> , 2003
E2, EE2	Solução Aquosa sintética	130 mL	HPLC/Fluorescência	SPE – Cartuchos C18		INDA*	Blánquez e Guieysse, 2008
E2, E1 e fármacos	Afluente e efluente: doméstico, industrial e comercial	INDA*	LC/MS/MS	SPE Cartuchos Oasis Fibra de vidro 1,2 µm	LQ 5 ng L ⁻¹	INDA*	Lishman <i>et al.</i> , 2006

*INDA – Informação não disponível no artigo . E1 = estrona; E2 = 17 β - estradiol; EE2 = 17 α - etinilestradiol; E3 = estriol

Tabela 6 - Sumário das concentrações médias ou faixas de concentrações de alteradores endócrinos detectados no ambiente (adaptado de BILA e DEZOTTI, 2007)

Substância	Concentração	Matriz	País	Referência
17 α - Ethinilestradiol	5 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Brasil (Rio de Janeiro)	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	1 ng L ⁻¹	Efluente ETE	Alemanha	
	9 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Canadá	Ghiselli, 2006
	5800 ng L ⁻¹	Afluente ETE	Brasil (Região Metropolitana de Campinas)	
	5000 ng L ⁻¹	Efluente ETE		
	1,2 -3,5 μ g L ⁻¹	Água superficial		
	1,6 -1,9 μ g L ⁻¹	Água potável		Kolpin <i>et al.</i> , 2002
	73 ng L ⁻¹	Água superficial	EUA	
	> 6,25 ng L ⁻¹	Água superficial	Brasil (Campo Grande, MS)	Souza, 2008
	> 25 ng L ⁻¹	Efluente ETE		Belfroid, 1999
	< 0,2 - 7,6 ng L ⁻¹	Efluente ETE	Holanda	
	< 0,1 - 4,3 ng L ⁻¹	Água superficial		Johnson <i>et al.</i> , 2000
	< 0,5 - 10 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Itália e Holanda	
	< 0,2-2,2 ng L ⁻¹	Efluente de ETE		Desbrow <i>et al.</i> , 1998
	0,2 - 7,0 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Inglaterra	
	5 - 7 ng L ⁻¹	Afluente ETE		Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	3 - 4,5 ng L ⁻¹	Efluente ETE	França	
	1 - 3 ng L ⁻¹	Água superficial		Baronti <i>et al.</i> , 2000
	0,3 -1,7 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Itália	
	2 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Suécia	Ternes, 2001
2 - 17 ng L ⁻¹	Lodo ativado ETE	Alemanha		
0,25 - 0,52 ng L ⁻¹	Água superficial	EUA	Snyder <i>et al.</i> , 1999	
0,24 - 0,76 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	EUA		
0,1 - 8,9 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Alemanha	Kuch, 2002	
0,15 - 0,5 ng L ⁻¹	Água potável			

Tabela 6– Continuação

Substância	Concentração	Matriz	País	Referência
17β-Estradiol	21 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Brasil (Rio de Janeiro)	Ternes, <i>et al.</i> 1999
	6700 ng L ⁻¹	Afluente ETE	Brasil	Ghiselli, 2006
	5600 ng L ⁻¹	Efluente ETE	(Região Metropolitana de Campinas)	
	1,9 -6,0 µg L ⁻¹	Água superficial		
	2,1 -2,6 µg L ⁻¹	Água potável		
	106 - 6806 ng L ⁻¹	Água superficial	Brasil (Bacia do Rio Atibaia, SP)	Raimundo, 2007
	8,6 a 30,6 ng L ⁻¹	Água superficial	Brasil	Lopes, 2007
	6,8 ng L ⁻¹	Água potável	(Córrego Rico, SP)	
	> 6,5 ng L ⁻¹	Água superficial	Brasil	Souza, 2008
	> 6,5 ng L ⁻¹	Efluente ETE	(Campo Grande, MS)	
	15 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Alemanha	Ternes, 1999
	6 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Canadá	Ternes, 1999
	0,1 – 8,9 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Alemanha	Kuch, 2002
	< 0,6 - 12 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Holanda	Belfroid, 1999
	< 0,3 – 5,5 ng L ⁻¹	Água superficial		
	< 0,5 - 20 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Itália e Holanda	Johnson, 2000
	< 0,5 - 7 ng L ⁻¹	Efluente de ETE		
	11–17 ng L ⁻¹	Afluente ETE	França	Cargouët, 2004
	5 – 9 ng L ⁻¹	Efluente ETE		
	1– 3 ng L ⁻¹	Água superficial		
	2,7 – 48 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Inglaterra	Desbrow, 1998
	0,5 - 7,0 ng L ⁻¹	Água superficial	Inglaterra	Xiao, 2001
	1,6 – 7,4 ng L ⁻¹	Efluente de ETE		
1,1 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Suécia	Larsson, 1999	
0,5 ng L ⁻¹	Efluente de ETE			
5 – 49 ng L ⁻¹	Lodo biológico ETE	Alemanha	Ternes, 2001	

Tabela 6 – Continuação

Substância	Concentração	Matriz	País	Referência
Estrona	20 – 50 ng L ⁻¹	Água superficial	Brasil (Rio de Janeiro)	Stumpf, 1999
	4800 ng L ⁻¹	Afluente ETE	Brasil (Região Metropolitana de Campinas)	Ghiselli, 2006
	4100 ng L ⁻¹	Efluente ETE		
	3,5 -5,0 µg L ⁻¹	Água superficial		
	40 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Brasil (Rio de Janeiro)	Ternes, 1999
	27 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Alemanha	Ternes, 1999
	3 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Canadá	
	9 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Alemanha	
	> 0,5 µg L ⁻¹	Água superficial	Brasil (Campo Grande (MS))	Souza, 2008
	> 0,5 µg L ⁻¹	Efluente ETE		
	1 – 18 ng L ⁻¹	Afluente de ETE		
	4 - 7 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	França	Cargouët, 2004
	1 -3 ng L ⁻¹	Água superficial		
	27 ng L ⁻¹	Água natural	EUA	Kolpin, 2002
	< 0,4– 4,7 ng L ⁻¹	Efluentes de ETE	Holanda	Belfroid, 1999
	< 0,1 –3,4 ng L ⁻¹	Água superficial		
	< 0,5 - 75 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Itália e Holanda	Johnson, 2000
	< 0,5 - 54 ng L ⁻¹	Efluente de ETE		
	1,4 - 76 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Inglaterra	Desbrow, 1998
	20 - 132 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Itália	Baronti, 2000
	2,5 – 82,1 ng L ⁻¹	Efluente ETE		
	6,4 – 29 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Inglaterra	Xiao, 2001
	0,2 - 17 ng L ⁻¹	Água natural		
5,8 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Suécia	Larsson, 1999	
0,5 ng L ⁻¹	Efluente de ETE			
16 – 37 ng L ⁻¹	Lodo biológico ETE	Alemanha	Ternes, 2001	
15 – 60 ng L ⁻¹	Afluente ETE	Itália	Laganá, 2004	
5 – 30 ng L ⁻¹	Efluente ETE			
0,2 - 0,6 ng L ⁻¹	Água potável	Alemanha	Kuch, 2002	

Tabela 6 – Continuação

Substância	Concentração	Matriz	País	Referência
Estriol	19 ng L ⁻¹	Água superficial	EUA	Kolpin, 2002
	2 - 120 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	Holanda	Belfroid, 1999
	< 0,5 - 28 ng L ⁻¹	Água superficial		
	24 -188 ng L ⁻¹	Esgoto doméstico	Itália	Baronti, 2000
	0,43 – 18 ng L ⁻¹	Efluente ETE		
	2 - 4 ng L ⁻¹	Água superficial	Inglaterra	Xiao, 2001
	23 - 48 ng L ⁻¹	Afluente ETE	Itália	Laganá, 2004
	1 ng L ⁻¹	Efluente ETE	Itália	Laganá, 2004
	2 - 5 ng L ⁻¹	Água superficial		
	10 - 15 ng L ⁻¹	Afluente de ETE		
5 - 7 ng L ⁻¹	Efluente de ETE	França	Cargouët, 2004	
1 - 3 ng L ⁻¹	Água superficial			

Para que os leitores de outras áreas possam entender melhor sobre as técnicas de extração - SPE e de análise - HPLC/Fluorescência, utilizadas neste trabalho, os tópicos 2.5 e 2.6 apresentam de forma sucinta as referidas técnicas.

2.5 SPE – Extração em Fase Sólida

A maioria das análises em amostras ambientais requer varias etapas que antecedem a medição da concentração do analito (substância de interesse), em um instrumento analítico. Dentre as mais diversas etapas que podem ser empregadas para a análise de amostras complexas, algumas comuns são *clean-up* (eliminação de impurezas); pré-concentração; ajuste de condições, por exemplo, pH; de concentração e volume; entre outras antes da medida do analito. A técnica de pré-concentração do analito geralmente é desejada, pois permite trabalhar com amostras mais diluídas, neste trabalho, concentramos até 1000 vezes os analitos de interesse (LANÇAS, 2004).

A etapa de *clean-up* e ajuste de concentração geralmente consomem bastante tempo, neste trabalho dependendo da matriz (esgoto bruto e tratado,

água superficial de rio e tratada) foi necessário um tempo médio entre 4 até 9 horas para realização desse procedimento (LANÇAS, 2004).

Quando a impureza não é eliminada poderá induzir a um resultado falso, em especial nas análises empregando cromatografia. Além de evitar a interferência dos contaminantes da matriz que possam co-eluir com o analito de interesse, a remoção de interferentes em geral é importante para garantir a longevidade das colunas analíticas (LANÇAS, 2004).

Em meados da década de 1970 é introduzida uma técnica denominada extração em fase sólida – SPE, técnica de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão. A SPE comporta-se como uma cromatografia líquida empregando-se uma pequena coluna aberta, usualmente denominada cartucho de extração, a qual contém a fase sólida (denominada fase estacionária em cromatografia) (LANÇAS, 2004).

Normalmente, antes de passar a amostra pelo cartucho é necessário realizar filtração para evitar a obstrução/saturação deste.

A solução contendo o analito de interesse é passada pelo cartucho, aspirada por pequeno vácuo por gravidade. Depois de drenada toda solução líquida (água ou esgoto) o analito retido no cartucho é eluído com um pequeno volume de solvente de forma a coletar o analito em concentração já apropriada para análise (LANÇAS, 2004).

Um exemplo de aplicação é na determinação de micropoluentes orgânicos em água potável, uma vez que normalmente estão em concentrações muito baixas, sendo impossível a sua determinação direta por métodos analíticos disponíveis no presente (LANÇAS, 2004).

Dentre os principais modos de operação em SPE destacam-se: concentração do analitos – enriquecimento, isolamento do analito –*clean-up*, isolamento da matriz, estocagem da amostra – utilizado neste trabalho para transportar as amostras até Barcelona.

2.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao detector de Fluorescência

A cromatografia líquida é uma técnica muito importante porque a maioria dos compostos não são suficientemente voláteis para serem analisados por cromatografia a gás. A cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE, comumente citada/conhecida pela abreviatura em inglês HPLC, usa pressões elevadas para forçar a passagem do solvente – fase móvel através de colunas fechadas que contêm partículas muito finas capazes de proporcionar separações muito eficientes (com alta resolução). O dispositivo utilizado na CLAE consiste de um sistema de distribuição de solvente, uma válvula de injeção de amostra, uma coluna de alta pressão, um detector e um computador para controlar e sistema e apresentar os resultados (HARRIS, 2005).

O detector é o componente mais caro e sofisticado do sistema cromatográfico. Ele mede de forma contínua alguma propriedade física ou físico-química da amostra, ou da solução que a contém, e envia um sinal para registro, geralmente, diretamente proporcional à concentração do componente na amostra. Esse sinal é gerado assim que o eluente sai da coluna e chega ao detector (COLLINS, 2006).

O princípio de funcionamento de funcionamento desses detectores é que a luz de comprimento de onda adequado passa através da cela de amostra, que é excitada por ela. No retorno ao estado fundamental, a molécula excitada emite luz de comprimento de onda maior, que é detectada a um ângulo reto da radiação incidente (COLLINS, 2006).

A espectroscopia de fluorescência pode ser usada como um método de detecção seletivo, sendo o detector de maior detectabilidade para compostos que fluorescem. Em boas condições, é possível detectar quantidades da ordem de picograma (10^{-12} g) ou menos. Uma alta intensidade de fluorescência é esperada para compostos que sejam conjugados simetricamente, ou que não possam produzir estruturas fortemente iônicas. As principais áreas de aplicação são as que se dedicam às análises de alimentos e de produtos farmacêuticos, além

daquelas voltadas para a caracterização de destilados de petróleo de alto ponto de ebulição (COLLINS, 2006).

2.7 Alquilfenóis e Alquilfenóis etoxilados (APE)

Os alquilfenóis etoxilados constituem uma classe de surfactantes que são produzidos pela reação de AP-alquilfenóis com óxido de etileno. Uma molécula de APE consiste de duas partes: AP- alquilfenol e o etoxilado (EO). Figura 3. Contando com uma extremidade polar (grupamento etoxi) e outra apolar (radical R), os APE atuam como ótimos surfactantes (YING, 2002).

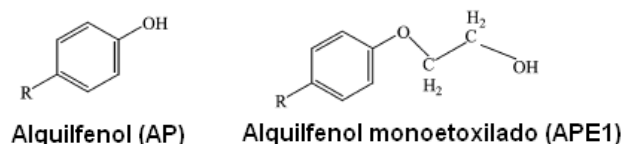


Figura 3 – Representação das estruturas genéricas dos alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados.

Um largo espectro de substâncias químicas presentes no esgoto podem interferir nos sistemas endócrinos dos organismos aquáticos, bem como nos humanos, através da alteração da atividade estrogênica. Os nonilfenóis (NP) possuem capacidade de se ligar completamente aos estrógenos receptores humanos, conseqüentemente alterar o sistema regulador hormonal (SOTO *et al.* 1991; RAQUET *et al.* 2007). Estes têm apresentado efeitos tóxicos e alteradores endócrinos em mamíferos, peixes e invertebrados (STAPLES *et al.* 1999). NP é um produto de degradação do surfactante nonilfenol etoxilado (NPE), usado na formulação de uma vasta variedade de lubrificantes, tintas, detergentes, pesticidas e resinas (TOLLS *et al.* 1994). Durante o tratamento do esgoto, os NPE são parcialmente degradados, aumentando o risco de toxicidade pelos metabólitos persistentes: nonilfenol monoetoxilado (NP1EO), nonilfenol dietoxilado (NP2EO), ácido acético nonilfenoxilado (NP2EC) e nonilfenol. Todos esses compostos NP possuem alto potencial estrogênico (LEGLER *et al.* 2002).

Aproximadamente 60% dos alquilfenóis polietoxilados (APEO) usados são lançados no ambiente aquático (RENNER *et al.* 1997; SOLE *et al.* 2000; LU *et al.* 2007). Quando biodegradados em cadeias curtas, os produtos de degradação, tais como nonilfenol (NP), octilfenol (OP), nonilfenol monoetoxilado (NP1EO) e nonilfenol dietoxilado (NP2EO) são os mais persistente (GIGER *et al.* 1984; JONKERS *et al.* 2001).

Estudos têm verificado que os metabólitos de alquilfenóis apresentam potencial de alterador endócrino mais pronunciado do que as substâncias de origem (SOTO *et al.* 1991; JOBLING e SUMPTER, 1993; JOBLING *et al.* 1996; RENNER *et al.* 1997). Estes produtos de biodegradação de APEO são detectáveis em rios, águas subterrâneas, solo, esgoto e água do mar em diversos países (DING e TZING, 1998; THIBAUT *et al.* 1998; JORGEN *et al.* 2002; FERGUSON *et al.* 2001).

2.7.1 Usos dos Alquilfenóis - APE

Os alquilfenóis podem ser usados como detergentes, agentes umectantes, dispersantes, solubilizantes e agentes espumantes. Alquilfenóis são importantes para um grande número de aplicações industriais, incluindo as indústrias de papel, têxteis, de pesticidas de uso agrícola, de óleos e fluidos, de metais e plástico. Aplicações industriais incluem 55% do mercado dos APE (YING *et al.* 2002).

Os APE de maior significado comercial são os octilfenóis etoxilados (OPE) e nonilfenóis etoxilados (NPE). Os nonilfenóis etoxilados correspondem aproximadamente a 80% do uso total de APE (YING *et al.* 2002).

No final da década de 1990, aproximadamente 500.000 toneladas de APE eram produzidas anualmente no mundo, estimando-se que 60 % deste montante terminavam nos ambientes aquáticos (RENNER *et al.* 1997; SOLÉ *et al.* 2000). Os APE podem ser biodegradáveis através de mecanismos envolvendo etapas de perdas de grupos etoxi para formar congêneres menores de EPEO (formação de poucos homólogos de APE), produtos carboxilados (alquilfenóis etoxicaboxilatos – APEC, por exemplo) e AP, tais como nonilfeol (NP) e octilfenol (OP) no ambiente

(JONKERS *et al.* 2001; POTTER *et al.* 1996; SALANITRO e DIAZ, 1995; SCOTT e JONES, 2000).

Na Figura 4 apresenta-se uma proposta de rota de degradação dos alquilfenóis.

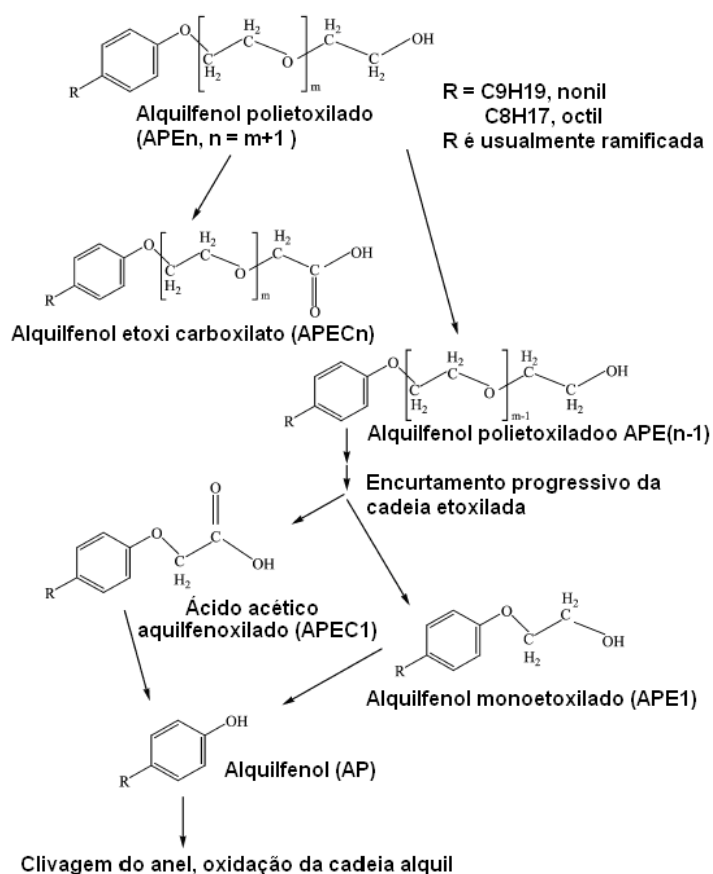


Figura 4 - Proposta de rota de degradação dos alquilfenóis etoxilados (YING *et al.* 2002).

Em 2000, na União Européia, entrou em vigor uma normativa para a utilização do lodo de estações de tratamento de esgoto (ETE) na agricultura que propõe níveis máximos de micro-contaminantes, incluindo os AEO e APE. A concentração máxima permitida no lodo de esgoto é 50 mg kg⁻¹ de material seco e inclui o nonilfenol e nonilfenol etoxilado com um ou dois grupos etoxi (ADREU *et al.* 2007).

2.7.2 Propriedades físicas e químicas dos alquilfenóis

As propriedades físicas e químicas determinam o comportamento dos metabólitos dos APE no ambiente. Na Tabela 7 são apresentadas algumas destas propriedades para os metabólitos dos APE (NP, NPE1-4, OP e OPE1-4). A solubilidade de um surfactante APE depende do número de grupos polares que formam a parte hidrofílica da molécula.

Tabela 7 – Propriedades físicas e químicas de alguns AP e APE

Substância	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹ a 20 °C)	Log K _{ow}	K _{oc} (L kg ⁻¹)
Nonilfenol – NP	220	5,43	4,48	245,470
Nonilfenol monoetoxilado – NPE1	264	3,02	4,17	288,403
Nonilfenol dietoxilado – NPE2	308	3,38	4,21	151,356

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol/água

Fonte: YING *et al.* 2002.

K_{oc} – Constante de sorção de carbono orgânico

2.7.3 Concentrações de alquilfenóis no ambiente

Os alquilfenóis e seus produtos de degradação (ex: NP e OP) não são produzidos naturalmente. A presença deles no ambiente é consequência da atividade antrópica. AP e APE entram no ambiente principalmente pelos efluentes de ETE municipal e industrial (efluentes e lodo), mas também devido às descargas diretas através da aplicação de pesticidas, uma vez que constituem o veículo de muitos agroquímicos. A distribuição ambiental de AP e EO tem sido documentada em estudos na América do Norte e Europa. NP, OP e NPE foram detectados em vários compartimentos ambientais (ar, água, solo, sedimentos) e na biota. (YING *et al.* 2002).

Na Tabela 8 é apresentado um sumário com alguns estudos encontrados na literatura que mostram as concentrações de alquilfenóis em amostras ambientais.

Tabela 8 – Sumário das concentrações médias ou faixas de concentrações de alquilfenóis no ambiente (adaptada de BILA e DEZOTTI, 2007).

Substância	Composto Analisado	Concentrações	Matriz	País	Referência
Nonilfenol polietoxilado (NPE)	Alquilfenol etoxilado	3200 -17800 ng L ⁻¹	Água superficial	EUA	Snyder <i>et al.</i> , 1999
		4,9 -332,0 µg L ⁻¹	Efluente de ETE		
		24 -938 µg L ⁻¹	Afluente de ETE	Espanha	Sole <i>et al.</i> , 2000
		10000 ng L ⁻¹	Efluente de ETE		
		20 -100 µg L ⁻¹	Água superficial		
Nonilfenol (NP)	Produto de degradação do nonilfenol etoxilado	160 -1190 ng L ⁻¹	Água superficial	EUA	Snyder <i>et al.</i> , 1999
		170 - 37000 ng L ⁻¹	Efluente de ETE		
		800 ng L ⁻¹	Água superficial		Kolpin <i>et al.</i> , 2002
		258 - 770 ng L ⁻¹	Efluente ETE	Alemanha	Kuch <i>et al.</i> , 2002
		7 - 134 ng L ⁻¹	Água superficial		
		4200 - 8800 ng L ⁻¹	Afluente ETE	Itália	Laganá <i>et al.</i> , 2004
		1120 - 2200 ng L ⁻¹	Efluente ETE		
		1300 - 1500 ng L ⁻¹	Água superficial		
		200 - 4000 ng L ⁻¹	Água superficial	Portugal	Azevedo <i>et al.</i> , 2001
		40-343 µg L ⁻¹	Afluente ETE	Espanha	Sole <i>et al.</i> , 2000
Octilfenol (OP)	Produto de degradação do octilfenol etoxilado	6-289 µg L ⁻¹	Efluente ETE		
		18-644 µg L ⁻¹	Água superficial		
		5 - 80 ng L ⁻¹	Água superficial	EUA	Snyder <i>et al.</i> , 1999
		16 - 700 ng L ⁻¹	Efluente ETE		Kolpin <i>et al.</i> , 2002
		200 ng L ⁻¹	Água superficial		
		2 – 73 ng L ⁻¹	Efluente ETE	Alemanha	Kuch <i>et al.</i> , 2002
0,8 – 54 ng L ⁻¹	Água superficial				
0,2 - 5 ng L ⁻¹	Água potável				

Baseado na literatura, como apresentado nas Tabela 6 e Tabela 8, observa-se que os estudos envolvendo os alteradores endócrinos em águas superficiais e efluentes de ETE no cenário mundial são pontuais, realizados predominantemente em países do hemisfério norte, com maior grau de desenvolvimento.

No Brasil, o primeiro estudo sobre estrógenos em matrizes ambientais foi realizado em 1997, no Rio de Janeiro, por TERNES *et al.* (1999). Depois deste, pode-se encontrar estudos desenvolvidos em Campinas por GHISELLI (2006), RAIMUNDO (2007), LOPES (2007) e SOUZA (2008). Os dados obtidos no Rio de Janeiro encontram-se na mesma ordem de grandeza dos encontrados em outros países na mesma época, enquanto que os dados de Campinas estão duas ou três ordens de grandeza acima de qualquer outro reportado na literatura. Havendo um intervalo de quase 10 anos entre um e outro estudo e sendo muito distintas as regiões onde as amostras foram coletadas, não é possível traçar um paralelo entre os estudos. Porém, as concentrações extremamente elevadas de estrógenos encontradas no rio em Campinas apontam para a necessidade de estudar a presença de tais compostos em outras regiões do estado de São Paulo e do Brasil, visto que na literatura não são encontrados dados de estrógenos para países de clima tropical.

Ainda sobre os dados da Tabela 8, observa-se que as concentrações de alquilfenóis são duas a três ordens de grandeza maior do que as dos estrógenos, o que pode ser explicado tanto pela intensidade de utilização e, portanto, aporte ao ambiente, quanto pela maior persistência ambiental dos alquilfenóis.

Em alguns dos estudos incluídos nas Tabela 6 e Tabela 8 apresenta-se a eficiência das ETE na remoção dessas moléculas, mas é complexo fazer uma comparação desses valores, tendo em vista a especificidade de cada tipo de tratamento e a influência das condições climáticas na remoção/degradação dessas moléculas.

2.8 Teste de estrogénicidade: RYA - Ensaio com levedura recombinante

O ensaio com levedura recombinante (RYA) é um dos mais adequados para avaliação do potencial de estrogénicidade (ED) de uma substância ou amostra ambiental. Neste ensaio, é usada uma levedura recombinante que contém dois elementos genéticos, um deles atuando como um sensor e o outro como reporter. O elemento sensor consiste de um receptor de vertebrado (receptor de estrógeno humano-ER) ao qual o ED se liga com média a alta afinidade. O gene reporter codifica um produto que pode ser facilmente quantificado (em nosso caso codificando a enzima beta-galactosidase de *E.coli.*) e a expressão do qual é feita de modo dependente da ativação do ER pela presença de estrógenos (GARCIA *et al.*, 2001).

Nesse sistema, um estrógeno ou composto similar a estrógeno presente no meio de cultura da levedura poderia desencadear a seguinte cascata de eventos:

a) Ligação aos receptores de estrógenos (ER) das células leveduriformes, b) o complexo resultante poderia promover a expressão do gene da beta-galactosidase, c) a enzima correspondente seria fabricada pelos moldes de uma célula leveduriforme, d) a enzima produzida poderia tornar-se um substrato cromogénico (GARCIA *et al.*, 2001).

O sistema não fornece a medida direta da concentração molar (ou massa) dos agentes estrogénicos, mas a sua atividade. Para simplificar, os resultados são fornecidos em "estradiol equivalente", definido como a quantidade de estradiol presente na amostra responsável pela resposta observada. Esses equivalentes são calculados a partir da mais baixa diluição em que a atividade da beta-galactosidase é similar a do controle negativo. A atividade estrogénica na diluição mais baixa é considerada o limite de detecção para o estradiol nessas condições, o que é similar ao limite de detecção do RYA (GARCIA *et al.*, 2001).

O gene reporter foi construído de maneira que essa enzima pudesse ser somente expressada na presença do complexo estrógeno-ER, regulados de uma maneira similar a muitos genes femininos em vertebrados (GREEN e CHAMBON,

1991; GARCIA *et al.*, 2001). A similaridade de todos os eucariotos assegura que o mecanismo funciona da mesma maneira em vertebrados e em levedura.

O ensaio com leveduras recombinantes emprega células leveduriformes geneticamente modificadas para reproduzir a via natural do controle genético de dois estrógenos em vertebrados (COLDHAM *et al.* 1997; ANDERSEN *et al.* 1999; GARCIA *et al.* 2001). Este ensaio tem a vantagem de ser simples, sensível e com boa reprodutibilidade (KORNER *et al.* 1999; CESPEDES *et al.* 2004; QUIROS *et al.* 2005; TASHIRO *et al.* 2004 e CESPEDES *et al.* 2005).

2.9 Processos de tratamento de esgoto doméstico

Com a finalidade de aumentar a eficiência do tratamento de águas residuárias, iniciou-se nas primeiras décadas do século XX o desenvolvimento do tratamento secundário que se caracterizou pelo uso de processos biológicos para obter uma remoção mais completa do material orgânico. Foi nessa busca de um sistema eficiente de tratamento secundário que Lockett e Arden desenvolveram, em 1914, o sistema de lodo ativado (Van HAANDEL e MARAIS, 1999).

Em linhas gerais, pode-se dizer que se trata de um processo biológico no qual o esgoto afluente e as bactérias fixadas na forma de flocos de lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados, a fim de propiciar a floculação biológica nos tanques de aeração, e finalmente a separação dos flocos do meio líquido (esgoto tratado) no decantador secundário e o retorno do lodo para o reator biológico. Como apresentado na Figura 5, uma parte do lodo gerado tem que ser retirada da recirculação. Esse lodo chama-se de “lodo em excesso” e a carga de lodo retirada por dia em relação ao volume total de lodo no reator biológico determina a “idade do lodo”.



Figura 5 - Esquema do sistema de tratamento de esgoto por lodo ativado (COSTA, 2005).

Von SPERLING (1997) classifica os sistemas de tratamento de esgoto quanto à idade de lodo e, por exemplo, considera que para estação com aeração prolongada a frequência da retirada de lodo em excesso é reduzida, mantendo uma idade de lodo bastante elevada, de 18 a 30 dias. Essas condições implicam em um maior volume do reator biológico. Já utilizando o sistema convencional, considera um tempo de lodo na faixa de 4 a 10 dias, conseqüentemente o volume do reator biológico será muito menor.

A comunidade microbiológica existente nos lodos ativados é constituída por decompositores (maioria bactérias, às vezes fungos), que metabolizam a matéria orgânica dissolvida no esgoto, e por consumidores (protozoários e pequenos metazoários) que se alimentam das bactérias e outros organismos. São encontrados ainda rotíferos, nematóides, anelídeos e larvas de insetos. Quando todos estão presentes, a sucessão ecológica do sistema torna-se completa. Os microrganismos estão em pequena concentração ao ingressarem no tanque de aeração, mas encontram condições ambientais extremamente propícias ao seu desenvolvimento, isto é, existe alimento (substrato) em abundância e concentração adequada de oxigênio dissolvido (COSTA, 2005).

Essas duas condições, aliadas à presença de nutrientes básicos normalmente encontrados nos efluentes sanitários, e outros fatores ambientais como temperatura e pH, permitem a esses organismos reproduzirem-se rapidamente e agruparem-se, formando verdadeiros flocos biológicos sobre os sólidos em suspensão, que servem, então, de suporte e alimento. Estes bioflocos têm a propriedade de absorver as partículas coloidais não sedimentáveis (BRANCO, 1986).

Os flocos de microrganismos do lodo ativado desempenham um papel fundamental no processo de remoção de carbono, nitrogênio e fósforo. De fundamental importância é, também, a propriedade que os flocos possuem de separação do meio líquido por simples mecanismos físicos de sedimentação. Tal separação permite que o efluente final saia clarificado, com reduzidas concentrações de matéria orgânica em suspensão (Von SPERLING, 1996).

O suprimento constante de oxigênio é necessário para as atividades respiratórias dos microrganismos aeróbios e para manter os flocos em suspensão, assegurando um contato permanente entre estes e a matéria orgânica (COSTA, 2005).

2.9.1 Reator em Batelada Seqüencial – RBS

Embora o início da utilização dos reatores com operação intermitente (batelada) tenha se dado há décadas, foi a partir do início da década de 1980 que essa tecnologia tornou-se mais difundida e aplicada no tratamento de uma maior diversidade de efluentes. Isso se deve, parcialmente, ao melhor conhecimento do sistema, ao emprego de vertedores flutuantes mais confiáveis, ao desenvolvimento de uma instrumentação mais robusta e à utilização de controles com microprocessadores. Nos últimos anos, face à crescente preocupação quanto ao lançamento de nutrientes nos cursos d' água, os reatores de batelada têm sido modificados para se alcançar a nitrificação, desnitrificação e remoção biológica de fósforo (Von SPERLING, 1997).

As vantagens em relação aos métodos convencionais de lodos ativados são a forma simplificada de construção, a facilidade de colocação de equipamentos com instalações tecnicamente simples, a grande flexibilização, no que diz respeito à variação das cargas e vazões, o funcionamento relativamente simplificado e a boa decantabilidade do lodo (Van HAANDEL e MARAIS, 1999).

2.9.2 Princípio de funcionamento do RBS

O reator em batelada seqüencial (RBS) dispõe dos mesmos processos de purificação dos processos convencionais de lodos ativados.

Von SPERLING (1997) define o processo RBS como um reator de mistura completa onde ocorrem todas as etapas do tratamento. Isso é conseguido através do estabelecimento de ciclos de operação com durações definidas. A massa biológica permanece no reator durante todos os ciclos, eliminando, dessa forma, a necessidade de decantadores separados e das elevatórias de recirculação do lodo.

Na Figura 6, apresenta-se o ciclo normal de tratamento, incluindo:

- a) Enchimento: entrada de esgoto bruto ou decantado no reator;
- b) Reação: aeração/mistura da massa líquida contida no reator;
- c) Decantação: decantação e separação dos sólidos em suspensão do esgoto tratado;
- d) Descarga ou esvaziamento: retirada do esgoto tratado do reator;
- e) Repouso: ajuste de ciclos e remoção do lodo excedente.

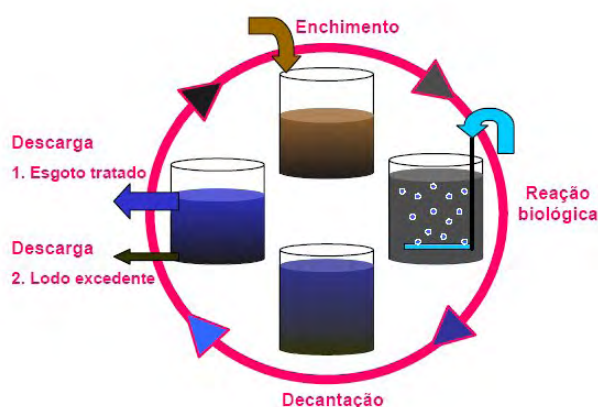


Figura 6 – Esquema de operação do sistema de tratamento de esgoto em reator em batelada seqüencial (COSTA, 2005).

A fase do enchimento fornece a adição do efluente, podendo ser estático, misturado ou aerado, dependendo do objetivo do tratamento. O enchimento estático resulta no mínimo de energia inserida e alta concentração de substrato até o final do enchimento. O enchimento com mistura resulta na desnitrificação, se nitratos estão presentes, uma subsequente redução de demanda de oxigênio e da

energia inserida. O enchimento com aeração resulta no começo da reação aeróbia. Se o enchimento com mistura é selecionado, a concentração de substrato, a concentração de oxigênio dissolvido e a concentração de nitrato, variam durante o período de enchimento (COSTA, 2005).

2.9.3 Remoção biológica da matéria carbonácea

Segundo Von SPERLING (1996), a matéria orgânica carbonácea (baseada no carbono orgânico) presente nos esgotos afluentes de uma estação de tratamento divide-se nas seguintes frações:

- classificação quanto à forma e tamanho
 - em suspensão (particulada)
 - dissolvida (solúvel)
 - coloidal
- classificação quanto à biodegradabilidade
 - inerte
 - biodegradável

Os fundamentos da remoção de matéria carbonácea em processos de tratamento de esgotos consistem no fornecimento de alimento afluente (substrato) aos microorganismos que o metabolizam, isto é, incorporam parte do material biodegradável, enquanto o que resta é oxidado a compostos mais simples.

O principal efeito ecológico da poluição orgânica em um curso d'água é, principalmente, o decréscimo dos teores de oxigênio dissolvido. Dessa mesma forma, no tratamento de esgotos por processos aeróbios, é fundamental o adequado fornecimento de oxigênio para que os microorganismos possam realizar os processos metabólicos conduzindo à estabilização da matéria orgânica. A concentração de substrato pode ser quantificada utilizando-se uma medida direta de medição, como o carbono orgânico total (COT), ou representada indiretamente através da medição do consumo de oxigênio pelo teste da demanda bioquímica de oxigênio - DBO ou pela demanda química de oxigênio - DQO (COSTA, 2005).

2.9.4 Lagoas de estabilização

As lagoas de estabilização são sistemas de tratamento biológico em que a estabilização da matéria orgânica é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia) e/ou redução fotossintética por algas (JORDÃO e PESSOA, 1995).

JORDÃO e PESSOA (1995) citam que, de acordo com a forma predominante pela qual se dá a estabilização da matéria orgânica a ser tratada, as lagoas costumam ser classificadas em:

- ✓ Anaeróbias: nas quais predominam processos de fermentação anaeróbia, imediatamente abaixo da superfície não existindo oxigênio dissolvido;
- ✓ Facultativas: nas quais ocorrem, simultaneamente, processos de fermentação anaeróbia, oxidação aeróbia e redução fotossintética; uma zona anaeróbia de atividade bêntica é sobreposta por uma zona aeróbia de atividade biológica, próxima à superfície;
- ✓ Estritamente aeróbias: nas quais se chega a um equilíbrio da oxidação e da fotossíntese para garantir condições aeróbias em todo o meio; é comum chamar-se de aeróbias as lagoas facultativas, embora não seja correto;
- ✓ De maturação: usadas como refinamento do tratamento prévio por lagoas, ou outro processo biológico, reduz bactérias, sólidos em suspensão, nutrientes e uma parcela negligenciável da DBO;
- ✓ Aeradas: nas quais se introduz oxigênio no meio líquido através de um sistema mecanizado de aeração; as lagoas aeradas podem ser estritamente aeradas ou facultativas. As lagoas aeradas devem ser seguidas de uma lagoa de decantação;

As lagoas de estabilização de esgoto foram descobertas acidentalmente em 1901, após a construção de uma lagoa de armazenamento de esgoto em San Antônio, Texas, EUA (lago Mitchel), quando se verificou que os efluentes possuíam melhor qualidade que os afluentes. Em 1924, na cidade de Santa Rosa, Califórnia, para evitar o custo de uma estação de tratamento de esgoto, lançaram-

se esgotos sobre o leito natural de pedras, imaginando-se que este funcionaria como um filtro natural. No entanto, o esgoto bruto provocou a colmatção do leito de pedra formando uma lagoa de 90 cm de profundidade, sem apresentar odores desagradáveis, dessa forma, verificou-se a capacidade dos lagos artificiais no tratamento de esgoto (BENTO, 2005).

A primeira instalação na América do Norte projetada para o tratamento de esgoto foi em Maddok, Dakota do Norte, em 1948. Nesta mesma época eram realizadas pesquisas sobre a depuração dos esgotos nas lagoas de estabilização na Austrália, onde surgiram as primeiras lagoas em série, conhecidas até hoje como “Lagoas Australianas” (JORDÃO e PESSOA, 1995).

No Brasil, a primeira lagoa de estabilização foi construída em São José dos Campos, SP, por volta de 1960. Desde então, muitas lagoas para o tratamento de esgotos sanitários e industriais têm sido construídas no território nacional, assim como muitas pesquisas têm sido desenvolvidas sobre o processo de tratamento nesses sistemas (JORDÃO e PESSOA, 1995).

Na literatura especializada encontram-se vários conceitos para as lagoas de estabilização: “sistema de tratamento biológico em que a estabilização da matéria orgânica é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia) e/ou redução fotossintética das algas” (PESSOA e JORDÃO, 1982); “... *waste stabilization ponds are impoundments into which wastewater flow in and out after a defined retention period. Treatment relies solely on the natural process of biological purification that occur in any natural water body. No external energy, other than derived from sunlight, is required for the operation*” (MARA et al. 1992).

Von SPERLING (1996), assim como outros autores, incluem as lagoas aeradas mecanicamente entre as lagoas de estabilização e as define como: “... a forma mais simples para o tratamento de esgotos. Há diversas variantes dos sistemas de lagoas de estabilização, com diferentes níveis de simplicidade operacional e requisitos de área”.

O princípio do tratamento nas lagoas de estabilização de esgotos baseia-se na capacidade de reciclagem dos elementos em um corpo d'água lântico natural.

Sendo assim, as pesquisas almejam o entendimento dos processos de depuração e também a maximização dos mesmos nesses ambientes para a obtenção de parâmetros que permitam a construção e a bom desempenho dos sistemas sob condições adversas (BENTO, 2005).

O tratamento de esgotos nas lagoas de estabilização ocorre naturalmente por meio de processos físicos, biológicos e bioquímicos regulados por fatores ambientais, especialmente a temperatura e a intensidade de luz solar. As lagoas de estabilização são habitadas por uma ampla diversidade de seres vivos de vários níveis da cadeia alimentar, desde bactérias até pequenos animais aquáticos. Esses organismos interagem entre si e com o meio tornando o processo mais completo dentro da perspectiva ecológica, do fluxo energético. (BENTO, 2005).

As lagoas de estabilização apresentam-se mais suscetíveis às condições climáticas de temperatura e luminosidade do que outros sistemas biológicos de tratamento de esgotos devido, principalmente, à necessidade de produção de oxigênio pela fotossíntese. Dessa forma, esse tipo de tratamento apresenta maior viabilidade em países de clima quente - zona tropical e subtropical (BENTO, 2005).

De acordo com Von SPERLING (1996), as lagoas de estabilização são bastante indicadas para as condições brasileiras, devido aos seguintes aspectos:

- ✓ suficiente disponibilidade de área em um grande número de localidades;
- ✓ clima favorável (temperatura e insolação elevadas);
- ✓ operação simples;
- ✓ necessidade de poucos ou de nenhum equipamento.

Outra importante vantagem das lagoas de estabilização em relação aos métodos convencionais de tratamento de esgotos é a baixa produção de lodo. Obviamente que para isso ocorrer, há necessidade de adequada operação e manutenção das unidades, incluindo aquelas que compõem o tratamento preliminar.

Além dos fatores acima mencionados, as lagoas de estabilização em série (lagoa anaeróbia seguida por lagoa facultativa e lagoa de maturação) são os sistemas que produzem efluentes com melhores condições sanitárias, dentre os

sistemas convencionais de tratamento, refletidas nas baixas densidades de coliformes fecais, normalmente inferiores a 1000NMP/100 mL, ausência de nematóides intestinais e remoções superiores a 90% para vírus (MAYNARD *et al.* 1999). A redução de material carbonáceo também é considerada suficiente para o atendimento das exigências legais previstas ao lançamento de efluentes em corpos d'água. Segundo Von SPERLING (1996), a remoção de DBO₅ pode atingir proporções de até 90 %.

As lagoas de estabilização apresentam desvantagens quanto ao requerimento de extensas áreas para implantação dos sistemas, à possibilidade de geração de maus odores decorrentes da liberação de gases durante a digestão anaeróbia nas lagoas anaeróbias, as elevadas concentrações de nutrientes e sólidos em suspensão nos efluentes das lagoas facultativas e de maturação e o risco da presença de toxinas liberadas por determinadas espécies de algas, tais como *Pseudo-nitzschia*, *Alexandrium*, *Gymnodinium* e *Pyrodinium* e muitas cianobactérias, como, por exemplo, *Cylindrospermopsis*, *Anabaena*, *Planktotrix* e a *Microcystis*, que podem desenvolver-se durante o tratamento (BENTO, 2005).

Existe uma imensa variedade de tipos e arranjos de lagoas de estabilização, proporcionando diferentes níveis de tratamento, sendo os mais comumente citados em literatura: as lagoas anaeróbias, lagoas facultativas, lagoas de maturação e as lagoas aeradas mecanicamente. Nos últimos anos, têm surgido novas concepções de lagoas no intuito de melhorar a qualidade do efluente final, promover o reuso, reduzir a área de implantação, entre outros. Destacam-se, nesse contexto, as lagoas de alta taxa, as lagoas com macrófitas, as lagoas com peixes e as lagoas com biofilme (BENTO, 2005).

2.9.5 Lagoas Facultativas

As lagoas facultativas são comumente utilizadas no tratamento secundário dos esgotos, diferenciando-se das lagoas anaeróbias por serem menos profundas

e por operarem com menores cargas orgânicas. O principal objetivo dessas unidades de tratamento, corresponde à remoção da matéria orgânica dos esgotos.

O termo “facultativo” refere-se à mistura de condições aeróbias e aneoróbias. Em lagoas facultativas, as condições aeróbias são mantidas nas camadas superiores próximas à superfície das águas, enquanto as condições anaeróbias predominam no fundo e em camadas próximas ao fundo da lagoa. Embora parte do oxigênio necessário para manter as camadas superiores aeróbias seja fornecido pela reaeração atmosférica através da superfície, a maior parte é suprida pela atividade fotossintética das algas, as quais crescem naturalmente nas águas onde estão disponíveis grandes quantidades de nutrientes, e a energia da luz solar incidente (SILVA e MARA, 1979).

Normalmente, essas lagoas apresentam grande espelho d’água para o desenvolvimento de algas nas camadas mais superficiais e iluminadas e para propiciar maior área de transferência de oxigênio com a atmosfera. O suprimento de oxigênio na camada aeróbia das lagoas facultativas é controlado pelo metabolismo foto-autotrófico das algas e a re-aeração através da interface ar/água. Neste tipo de lagoa, processos de oxidação bacteriana convertem o material orgânico a dióxido de carbono, amônia e fosfatos, sendo as *Pseudomonas* sp, *Flavobacterium* sp e *Alcaligenes* sp, as principais bactérias envolvidas (KÖNIG *et al.* 1990).

A presença dos nutrientes (NH_4^+ , PO_4^{3-}) resultantes da atividade bacteriana proporciona um ambiente adequado ao desenvolvimento das algas, as quais, através de sua atividade fotossintética, produzem o oxigênio que fica disponível às bactérias para a oxidação aeróbia da matéria orgânica (KÖNIG *et al.* 1990). Portanto, existe uma relação mutualística entre as algas e as bactérias, embora certas espécies de algas presentes em lagoas de estabilização possam também utilizar material orgânico diretamente (KÖNIG *et al.* 1990).

A influência das algas nas lagoas facultativas abrange diretamente a oxigenação da massa líquida, a modificação do pH e a assimilação de nutrientes. Indiretamente, elas contribuem para a volatilização da amônia e a precipitação dos fosfatos, proporcionando maior grau de depuração da água residuária durante o

seu percurso na lagoa. A proporção da coluna d'água facultativa é variável de sistema para sistema, dependendo das condições climáticas e operacionais (BENTO, 2005).

A boa performance das lagoas facultativas tem sido evidenciada em vários países. A maioria dessas unidades integra sistemas contendo três ou mais lagoas, normalmente na seqüência: lagoa anaeróbia para o tratamento primário, seguida de facultativa para o tratamento secundário e de maturação para o tratamento terciário. As reduções de DBO_5 nessas unidades variam de 70% a 90% (MENDONÇA, 1990; Von SPERLING, 1996). BENTO *et al.* (2002) avaliaram a eficiência de um sistema de lagoas de estabilização em Florianópolis/SC durante três anos e observaram remoções de 40% da DBO_5 numa lagoa facultativa de tratamento secundário e 90% para o sistema completo (lagoa anaeróbia + lagoas facultativas + lagoa de maturação). ALBIS e MARA (2003), estudando lagoas facultativas únicas para o tratamento de esgoto doméstico em várias regiões do Reino Unido, obtiveram remoções de 95% a 98% da DBO_5 em lagoas operando com alto tempo de retenção (38 a 112 dias). Os maiores TRH foram utilizados no inverno.

No oeste da África, KONÉ *et al.* (2004) avaliando 19 lagoas facultativas de tratamento de esgotos domésticos durante 15 anos, verificaram uma ampla variedade de condições operacionais, com o tempo de retenção hidráulico - TRH variando de 4 a 25 dias e taxa de aplicação superficial de 50 a 500 $kgDBO_5/hab.dia$ e performance com remoção de DBO_5 oscilando entre 38% a 65%.

O tratamento de esgotos em lagoas facultativas também promove uma eficiente remoção de microrganismos patogênicos resultante da contribuição de diversos fatores, destacando-se a radiação solar incidente, o alto tempo de retenção hidráulico e os altos valores de pH e as altas concentrações de oxigênio dissolvido (MAYNARD *et al.* 1999). Outros fatores relacionados são as toxinas liberadas por certas espécies de algas, a predação, a inanição, a temperatura e a profundidade da lagoa.

A eficiência na remoção de nutrientes durante o tratamento de esgotos em lagoas facultativas apresenta expressiva variação sazonal, conforme destaca a literatura, sendo que em muitos sistemas os efluentes produzidos não se enquadram dentro dos parâmetros de lançamento apontados na legislação federal, a qual permite o lançamento de efluentes com até 20 mg L⁻¹ de nitrogênio amoniacal (CONAMA n° 357/2005).

MENDONÇA (1990) cita que o tempo de retenção hidráulica - TRH relatado na literatura para efetivar o tratamento de esgotos domésticos em lagoas facultativas, possui uma faixa ampla de valores, entre 7 a 110 dias, para temperaturas variando de 5 a 25 °C. Destaca que o TRH mínimo é de 6 dias para as condições climáticas do nordeste brasileiro. MARA *et al.* (1992) descreve o TRH como função da área requerida, da profundidade e do balanço hídrico na lagoa, ou seja, a vazão média afluente e a taxa de evaporação, conforme equação I:

Equação I – Tempo de retenção hidráulico

$$TRH = \frac{2 \times A \times P}{2 \times Q_{afllu} - 0,001 \times A \times \varepsilon}$$

Onde: TRH = tempo de retenção hidráulico (d); A = área requerida da lagoa (m²); P = profundidade da lagoa em metro; Q_{afllu} = vazão média afluente (m³ d⁻¹); ε = taxa de evaporação local (mm d⁻¹ ou L m² d⁻¹).

Von SPERLING (1996) apresenta que o tempo de retenção hidráulico, normalmente empregado, varia de 15 a 45 dias, salientado que os menores TRH podem ser adotados em regiões em que a temperatura do líquido seja mais elevada. Além disso, o tempo de retenção requerido é função da cinética de remoção de DBO₅ e do regime hidráulico da lagoa.

Contudo, as lagoas facultativas, por se caracterizarem como sistemas abertos, estão submetidas diretamente às variações ambientais. Logo, a relação entre a máxima taxa de aplicação superficial e a temperatura é relatada na literatura e utilizada para o dimensionamento, Tabela 9.

Tabela 9 - Taxas de aplicação superficial para lagoas facultativas, em função das condições ambientais do local de implantação.

λ_s^* (kgDBO5/ha.d)	População ** (hab)	TRH *** (dias)	Condições ambientais locais
<10	<200	>200	Regiões muito frias com coberturas sazonais de gelo, baixa temperatura da água
10-50	200-1000	200-100	Clima frio com coberturas sazonais de gelo, temperatura de verão temperada e presente por pequenos períodos
50-150	1000-3000	100-33	Regiões temperadas, semitropicais, cobertura de gelo ocasional
150-300	3000-7000	33-17	Regiões tropicais, sol e temperatura uniformemente distribuídos

*admitiu-se que a vazão afluente é igual a vazão efluente

** admitiu-se contribuição de 50 gDBO5/hab.dia (Na literatura brasileira, adota-se como referência o valor de 54 gDBO5/hab.d)

***admitiu-se contribuição de esgoto de 100 L/hab.d (De acordo com ABNT (NBR13169/1997), uma pessoa no Brasil produz de 100 a 160L de esgoto por dia).

Fonte: Bento (2005)

2.9.1 Lagoas de Maturação

As lagoas de maturação são usadas como segundo estágio de tratamento após lagoas facultativas. A sua função principal é a destruição de organismos patogênicos. As bactérias fecais e os vírus morrem em razoável espaço de tempo, devido ao que é para eles um meio inóspito (SILVA e MARA, 1979).

A remoção da DBO₅ em uma lagoa de maturação é pequena, pois são necessárias duas lagoas destas em série (cada uma com um tempo de detenção de 7 dias) para reduzir uma DBO₅ de cerca de 50 a 70 mg L⁻¹ para um valor menor que 25 mg L⁻¹ (SILVA e MARA, 1979).

Tem-se observado frequentemente que o efluente final de uma série de lagoas apresentam melhor qualidade do que o de uma única lagoa de área equivalente ao do sistema (SILVA e MARA, 1979).

Com base no estudo realizado por LEE e LIU (2002) evidencia-se que a influencia do tipo de processo utilizado pela ETE (tratamento primário, lagoas

aeróbias, anaeróbias, facultativas e até processo de agitação) influencia diretamente na eficiência da remoção/degradação dos estrógenos.

Nas Figura 7 e Figura 8 são apresentados gráficos de acompanhamento da biodegradação de 17 β -estradiol sob condições aeróbias e anaeróbias, respectivamente. Pode-se observar as diferentes cinéticas de degradação do estradiol - E2 a estrona - E1 em diferentes condições de oxigenação.

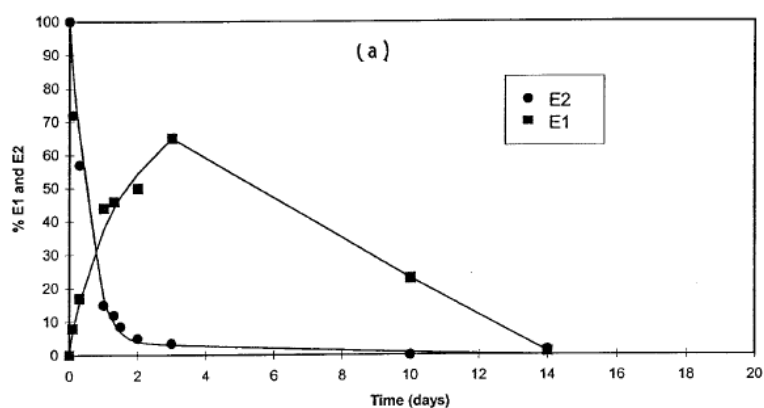


Figura 7 – Biodegradação de estradiol (E2) e estrona (E1) em condições aeróbias (LEE e LIU, 2002).

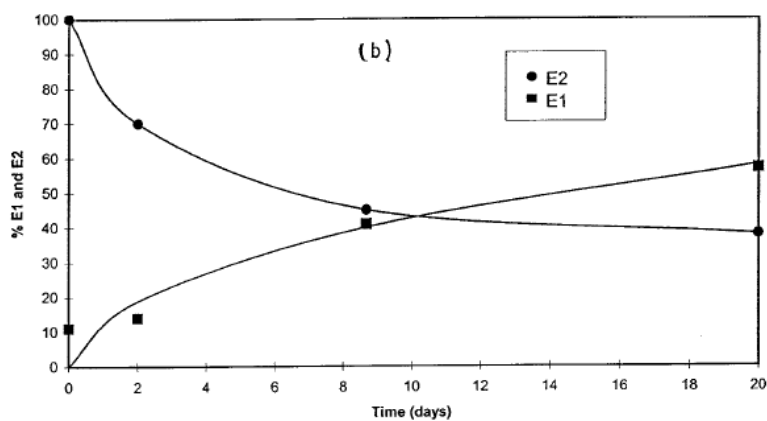


Figura 8 - Biodegradação de estradiol (E2) e estrona (E1) em condições anaeróbias (LEE e LIU, 2002).

LEE e LIU (2002) concluíram que o estrógeno natural 17- β -estradiol não foi um composto persistente e poderia ser degradado pelas bactérias do esgoto sob condições aeróbias e anaeróbias. As bactérias do esgoto também foram capazes

de degradar os 5 metabolitos testados (estrona, estriol, 16 α -hidroxiestrona, 2-metoxi-estrona e 2-metoxi-estradiol).

Apesar da conclusão do estudo dos autores (LEE e LIU, 2002) sobre a biodegradação dos estrógenos deve ser considerado o caráter de persistência destes porque aportam nos mananciais continuamente, pelas propriedades físico-químicas dos estrógenos e pela característica dos mananciais receptores serem rico em material úmico, bem como a grande quantidade de matéria orgânica, o que pode dificultar esse processo de degradação.

2.10 Caracterização da Área de Estudo - Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

2.10.1 Caracterização geral da UGRHI-13 e Sub-Bacias

A Unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recursos Hídricos 13 (UGRHI-13), também conhecida como Bacia Hidrográfica Tietê-Jacaré, pela Lei nº 9.034/94, de 27/12/1994 dispôs sobre o Plano Estadual de Recursos Hídricos para o biênio 1994/95 (SÃO PAULO, 2008a).

A UGRHI-13, localizada na porção central do Estado de São Paulo, é definida pelas bacias dos Rios Jacaré-Guaçu e Jacaré-Pepira e seus tributários, além de porções de áreas drenadas diretamente para o Rio Tietê, no trecho situado entre a Usina Hidrelétrica de Ibitinga, a jusante e a Usina de Barra Bonita, a montante. Ela faz limite a norte e oeste com a UGRHI Tietê/Batalha, a leste e sudeste limita-se com a UGRHI Piracicaba/Capivari/Jundiaí, a sul com as UGRHI Tietê/Sorocaba e Médio Paranapanema e a nordeste com a UGRHI Mogi-Guaçu (SÃO PAULO, 2008a).

A Bacia apresenta como principal via de acesso, a partir da capital do Estado, a Rodovia Washington Luiz (SP-310), que tem início na altura do km 145 da Rodovia Anhanguera (SP-330) e que bordeja a área por nordeste, de leste para norte, passando pela cidade de Araraquara. Outros acessos importantes são a Rodovia Marechal Rondon que adentra a área da UGRHI pelo extremo sul, no município de São Manuel, e a malha viária SP-225 que cruza toda a extensão

oeste-leste da Bacia, passando pelos municípios de Bauru, Pederneiras, Jaú, Brotas e Itirapina (SÃO PAULO, 2008a).

Composta por 34 municípios, esta Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos abriga mais de 3% da população do Estado e, de acordo com dados do Plano Estadual de Recursos Hídricos - PERH 2004-2007, 96% dos habitantes vivem em áreas urbanas. Nesta UGRHI, onde são coletados 94% do esgoto produzido, o índice de tratamento é da ordem de 35% do total do esgoto gerado (SÃO PAULO, 2008d).

Dos 34 municípios pertencentes à Bacia Tietê/Jacaré, 16 estão totalmente inseridos dentro de sua área e 18 possuem parte de seus territórios em UGRHI adjacentes. Parte dos territórios dos municípios de Analândia, Matão e São Pedro, com sede administrativa fora dos limites da UGRHI-13, estão inseridas dentro da Bacia (SÃO PAULO, 2008a).

A Figura 9 apresenta um mapa com a distribuição dos municípios que compõe a UGRHI-13.

A Tabela 10 apresenta as sub-bacias da UGRHI-13 e respectivas áreas, que estão ilustradas na Figura 10.

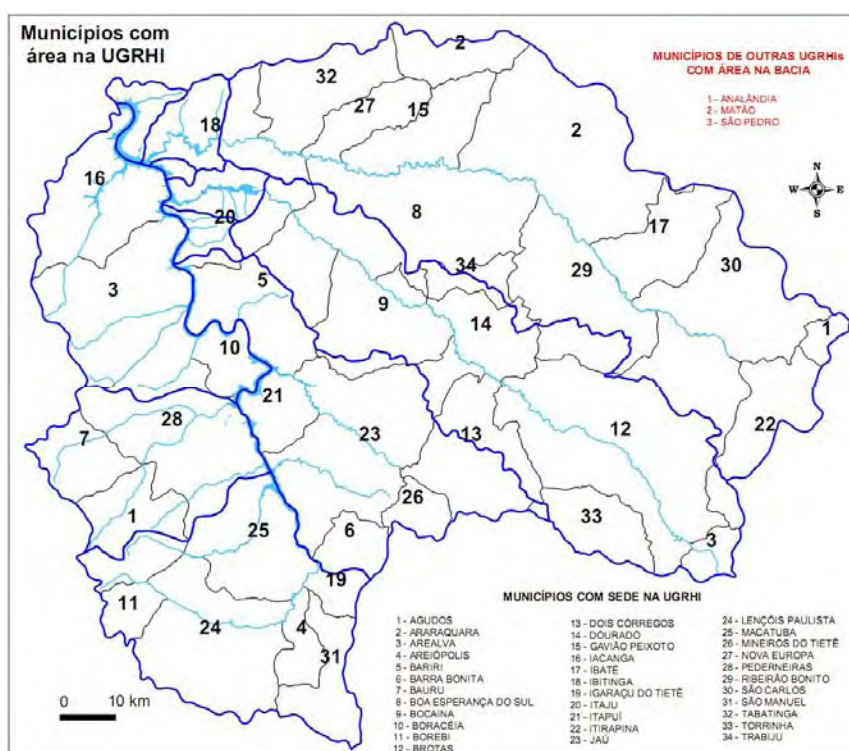


Figura 9 - Municípios com área na UGRHI Tietê/Jacaré (SÃO PAULO, 2008a).

Tabela 10 - Descrição do nome e as respectivas áreas das sub-bacias da UGRHI-13 (SÃO PAULO, 2008a).

Nº	Sub-Bacia - Nova Divisão	Área	
		Km ²	%
1	Sub-Bacia do Rio Jacaré-Guaçu e afluentes do Rio Tietê	4183,47	35,4
1a	Trecho com afluentes diretos do Rio Tietê - jusante do Rio Jacaré-Guaçu	95,40	0,8
1b	Trecho com afluentes diretos do Rio Tietê - montante do Rio Jacaré-Guaçu	22,61	0,2
1c	Trecho do Rio Jacaré-Guaçu inundado	173,27	1,5
1d	Trecho do Rio Jacaré-Guaçu corrente	3892,19	33,0
2	Sub-Bacia do Rio Jacaré-Pepira e afluentes diretos do Rio Tietê	2670,28	22,6
2a	Trecho do Rio Jacaré-Pepira inundado	129,02	1,1
2b	Trecho com afluentes diretos do Rio Tietê - montante do Rio Jacaré-Pepira	75,17	0,6
2c	Trecho do Rio Jacaré-Pepira corrente	2466,09	20,9
3	Sub-Bacia do Rio Jaú-Ribeirão da Ave Maria-Ribeirão do Sapê e afluentes diretos do Rio Tietê	1527,61	12,9
4	Sub-Bacia do Rio Lençóis-Ribeirão dos Patos e afluentes diretos do Rio Tietê	1436,61	12,2
5	Sub-Bacia do Rio Bauru-Ribeirão Grande-Ribeirão Pederneiras e afluentes diretos do Rio Tietê	826,80	7,0
6	Sub-Bacia do Rio Claro-Ribeirão Bonito-Ribeirão do Veado-Ribeirão da Água Limpa e afluentes diretos do Rio Tietê	1159,1	9,8
TOTAL		11.803,87	100

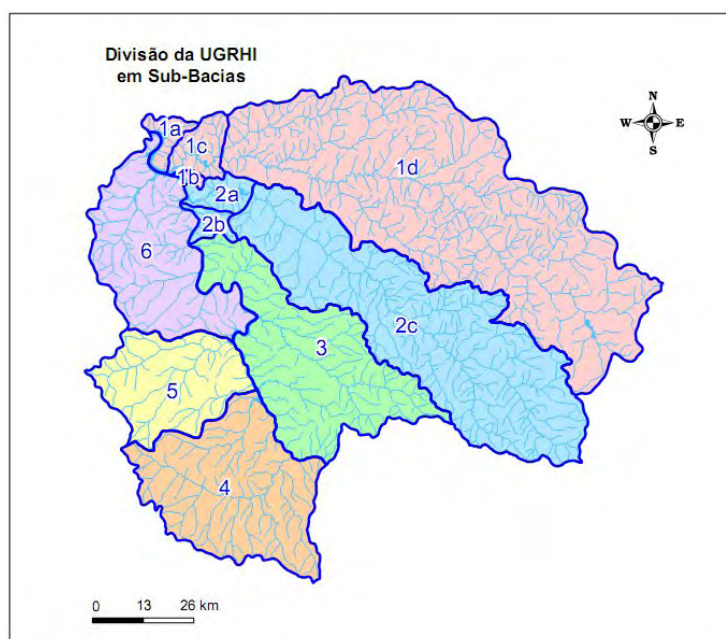


Figura 10 - Sub-bacias que compõem a UGRHI-13 (SÃO PAULO, 2008a).

2.10.2 Histórico do Desenvolvimento da Região

Tanto a cultura cafeeira quanto a expansão ferroviária foram fatores que influenciaram a formação de núcleos urbanos e novos municípios. Entre 1870 (início da atividade cafeeira) e 1929 (crise do café), ocorreu um significativo processo de ocupação territorial na Bacia, através do qual se estruturou sua rede urbana e que se consolidou com a instalação das ferrovias. O café chegou ao Estado de São Paulo através do Vale do Paraíba, expandindo-se pelo interior do Estado, em meados do século XIX. Em torno de 1850, essa atividade se intensificou e caminhou em direção ao interior paulista (SÃO PAULO, 2000).

Ressalta-se, também, o papel desempenhado pelos rios no processo de ocupação e desenvolvimento do Estado e da UGRHI – Tietê-Jacaré, que foram utilizados inicialmente como via de penetração no território paulista e para escoamento do café. Faziam a ligação entre as regiões produtoras de café, localizadas mais distantes dos entroncamentos ferroviários. Passaram, em

seguida, a serem vistos como recurso natural para produção de energia elétrica, durante o processo de industrialização e modernização dos serviços urbanos. E, ultimamente, com a utilização da Hidrovia Tietê-Paraná no transporte de cana-de-açúcar, material de construção e calcário, numa extensão de 300 km em 1981, passando depois a cobrir 1.000 km, e transportar também farelo, soja, grãos, madeira e fertilizantes. Tal influência é exercida sobre alguns municípios da UGRHI localizados no seu entorno (SÃO PAULO, 2000).

2.10.3 Aspectos regionais da ocupação

Conforme comentado anteriormente, a ocupação desta área está vinculada ao avanço da cafeicultura no final do séc. XIX, quando da expansão do modelo econômico agrário-exportador, então dominante. Segundo SEADE (1999), a região apresenta dois vetores distintos de ocupação do território: um deles, na direção oeste, a partir de Campinas, chegando até as regiões de Araraquara, Ribeirão Preto e São José do Rio Preto, onde estão as terras mais férteis do Estado. O outro, a partir de Sorocaba, adentrando a região pela margem esquerda do Rio Tietê (São Paulo, 2008a).

A região da UGRHI - Tietê-Jacaré vem passando, desde a década de 1990, por profundas transformações em sua estrutura econômica e social, em consequência tanto dos rumos mais gerais da evolução da economia brasileira, quanto da reestruturação empresarial enfrentada pelos principais segmentos produtivos ali localizados. A cana e a laranja (principais atividades agro-industriais regionais), a indústria metal mecânica, as empresas de base tecnológica, assim como as demais atividades industriais, comerciais e de serviços, em diferentes proporções e intensidades, passam por um processo de adaptação a novos padrões de produtividade e competitividade, com fortes impactos econômicos e sociais, sobretudo na geração de emprego e renda regionais e nos impactos ambientais (São Paulo, 2008a).

2.10.4 Economia

A UGRHI - Tietê-Jacaré apresenta uma economia bastante diversificada, com destaque para o complexo sucro-alcooleiro e plantio e processamento de cítricos.

A atividade sucro-alcooleira é formada pela produção do açúcar e do álcool, envolvendo a mesma matéria-prima, a cana-de-açúcar, mas abastecendo mercados distintos: bem final de consumo ou insumo para a indústria de alimentos e insumo para a indústria química ou combustível para motores de automóveis. O complexo sucroalcooleiro estende-se por quase toda a área desta UGRHI (SÃO PAULO, 2008a).

Já o cultivo de citrus, notadamente laranja, concentra-se nas imediações de São Carlos e Araraquara, sendo que este último município destaca-se no processamento de cítricos (SÃO PAULO, 2008a).

Vários outros setores comparecem com destaque nesta UGRHI, tais como: bebidas e papel, em Agudos, Araraquara e Bauru; calçados, em Jaú; tecidos e metal mecânica, em São Carlos; bordados, em Ibitinga; turismo, em Barra Bonita e Igarçu do Tietê, explorando a represa e a eclusa de Barra Bonita (SÃO PAULO, 2008a).

2.10.5 Saneamento ambiental

Dos 34 municípios da UGRHI-13 apenas 14 tratam os efluentes domésticos. A coleta de esgoto atende praticamente a todas as residências mas o tratamento do esgoto coletado não é efetuado ou é efetuado parcialmente (5 municípios). Dentre as cidades que não tinham nenhum tratamento de esgoto esta a mais populosa da UGRHI-13, Bauru (cerca de 350 mil habitantes) e São Carlos (cerca de 200 mil habitantes), que implantou a ETE em dezembro de 2008. Os que possuem 100% de esgotos tratados são Araraquara, Arealva, Areiópolis, Bocaina, Boracéia, Borebi, Itirapina, Macatuba e Trabiju (SÃO PAULO, 2008a). Destes municípios, excetuando-se Araraquara (cerca de 200 mil habitantes) todos os demais contam com menos de 25 mil habitantes (faixa de 1,4 a 22 mil habitantes). A existência de ETE nos municípios pequenos pode ter impacto mais

ou menos expressivo na qualidade do saneamento ambiental da UGRHI, dependendo da susceptibilidade e importância do corpo receptor (classe/demanda) onde são lançados esses efluentes, localização do município (área de nascente), disponibilidade hídrica, além da questão da percepção e valorização destas questões pelo poder público.

3 OBJETIVOS

A ausência de dados sobre a eficiência das estações de tratamento de água e esgoto na eliminação de estrógenos no país e a importância do estudo dessas moléculas pela capacidade impactante sobre o ambiente e a saúde humana motivaram este trabalho, que tem como objetivo avaliar a eficiência de estações de tratamento de água - ETA e esgoto doméstico - ETE na eliminação de estrógenos naturais (17- β -estradiol, estrona) e sintéticos (17- α -etinilestradiol), da UGRHI-13. Os resultados desta pesquisa poderão subsidiar ações do Plano Gestão da UGRHI-13, no sentido de inserir esses contaminantes na legislação brasileira e subsidiar as políticas públicas na otimização da gestão de recursos hídricos.

3.1 Objetivos específicos

- ✓ Otimizar e validar método para determinação de 17 β -estradiol, estrona e etinilestradiol em afluentes e efluentes de ETE e ETA;
- ✓ Aplicar o método validado na avaliação da ocorrência dos estrógenos estudados em ETE e ETA na UGRHI-13, especificamente nas cidades que disponham de sistema de tratamento de águas e esgoto (ETA e ETE);
- ✓ Avaliar a taxa de remoção desses resíduos através do processo de tratamento realizado nas estações de tratamento de esgoto;
- ✓ Especificamente para a ETE e a ETA de Araraquara:
 - avaliar a influência da sazonalidade na ocorrência dos estrógenos nos afluentes e efluentes;
 - avaliar o poder estrogênico dos afluentes e efluentes utilizando testes ecotoxicológicos.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Caracterização da Área de Estudo - URGHI-13

Na caracterização geral da UGRHI-13, inserida na Introdução, foram apresentados os principais dados sobre população, saneamento e de uso e ocupação do solo. Neste item serão detalhados os aspectos relacionados com os municípios que foram incluídos neste trabalho (Figura 11).

Neste estudo foram obtidas amostras em ETE de dez cidades, das 14 que tratam o esgoto: Araraquara, Areiópolis, Bueno de Andrada, Boa Esperança, Bocaina, Brotas, Itirapina, Jaú, Nova Europa e Trabiju. Também foram coletadas amostras nas ETA das cidades de Araraquara, Bauru, Brotas, Itaju, Jaú, Lençóis Paulista, São Carlos e Torrinha.

Para melhor compreensão e discussão dos resultados obtidos, considerou-se importante caracterizar cada município incluído neste estudo e descrever a infra-estrutura das ETE e ETA das quais foram obtidas as amostras. Ressaltando que o critério de escolha dos municípios foi baseado na existência de tratamento de água e/ou esgoto.

O tratamento de água nas ETA não diferiam de forma significativa, havendo diferenças apenas na operação e estado de manutenção das estações. Desta maneira, será detalhado o processo de tratamento de água apenas para Araraquara. Entretanto, na apresentação das características de cada município inserido neste estudo, serão enfatizadas as condições das respectivas ETA.

As ETE são predominantemente compostas por lagoas de estabilização. Apenas Jaú e Bueno de Andrada dispunham de tratamento diferenciado incluindo lodo ativado por batelada.

A Figura 11 apresenta um mapa esquemático da URGHI-13 destacando as cidades que foram incluídas neste trabalho, enquanto que na Tabela 11, são apresentadas as coordenadas de cada ponto de coleta de amostras.

Tabela 11 - Descrição dos pontos de amostragem

CIDADE E LOCAL DE AMOSTRAGEM	CORPO HÍDRICO RECEPTOR OU DE ABASTECIMENTO – CLASSE*	COORDENADAS – Sistema UTM	
		LONGITUDE	
		LATITUDE	
ARARAQUARA - ETE	Ribeirão das Cruzes - Classe 4	0784033	7584289
ARARAQUARA - ETA	Ribeirão das Cruzes e Ahumas	0792744	7589968
AREIÓPOLIS - ETE	Córrego Areia Branca - Classe 4	0740735	7492384
BAURU - ETA	Rio Batalha	0694043	7523755
BOA ESPERANÇA DO SUL-ETE	Rio Boa Esperança - Classe 3	0767179	7567811
BOCAINA – ETE	Córrego Bocaina - Classe 4	0756699	7551148
BROTAS – ETA	Córrego da minhoca e águas claras	0797991	7533206
BROTAS – ETE	Rio Jacaré Pepira - Classe 3	0793815	7532689
BUENO DE ANDRADA – ETE	Rio Itaquaré - Classe 2	0784976	7600928
ITAJÚ – ETA	Afloramento de aquífero subterrâneo (“mina”)	0726116	7567236
ITIRAPINA – ETE	Córrego da Água Branca – Classe 2	0207877	7537596
JAÚ – ETA	Represa São Joaquim	0754153	7529421
JAÚ – ETE	Rio Jaú – Represa Amedeu Botelho	0753702	7531353
LENÇÓIS PAULISTA – ETA	Rio Jaú - Classe 4	0749611	7534477
NOVA EUROPA – ETE	Rio Lençóis	0725820	7499550
SÃO CARLOS – ETA	Rio Itaquere - Classe 4	0751667	7588094
TORRINHA – ETA	Rio Monjolinho	0200780	7563130
TRABIJU – ETE	Rio Dois Córregos e Torrinha	0792323	7516555
	Rio Boa Esperança - Classe 4	0775194	7562625

* Fonte: Decreto Estadual No.10775 de 22 de novembro de 1977

** CLASSIFICAÇÃO DOS RIOS – CORPOS RECEPTORES, DEFINIDA PELA RESOLUÇÃO DO CONAMA N° 357/05 (ANEXO 1).



Figura 11 - Mapa esquemático da URGHI-13 contendo os principais corpos de água e municípios. Em destaque, os municípios que foram inseridos neste trabalho. No detalhe superior, as 22 UGRHI do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 2007).

4.1.1 ARARAQUARA

Araraquara – cuja denominação provém do tupi e significa “o refúgio das araras” – recebeu foros de cidade em 6 de fevereiro de 1889. Com a crise do café, instaurada nos anos 30, o município voltou a se dedicar predominantemente à produção canavieira (SÃO PAULO, 2008f).

Possui 199.575 habitantes, representa 13,43% da população da URGHI-13, estando a população dividida em 96 % no perímetro urbano e 4 % na zona rural. 55 % da população feminina encontra-se na faixa etária considerada fértil (15 - 49 anos), enquanto que outros 26% dessa população estão acima dos 50 anos, Tabela 12 (SÃO PAULO, 2008f).

Pode-se considerar que o primeiro extrato da população feminina é potencial usuária de contraceptivos, enquanto que a outra categoria é potencial usuária de medicamentos para reposição hormonal. Deve-se considerar, ainda, que por ser uma “cidade universitária (UNESP, UNIARA, UNIPE, LOGATI)”, a população feminina “flutuante” e em idade fértil também deve ser significativa.

Neste município a principal atividade econômica é agroindustrial (principalmente plantações de laranja e cana-de-açúcar e as indústrias associadas a estes produtos) e os setores de química fina, bioquímica e alimentos. O município possui, ainda, uma incubadora de indústrias de base tecnológica e sete distritos industriais instalados, com cerca de 70 empresas, entre as quais se destacam as indústrias dos setores alimentícios (Sucocítrico Cultrale Ltda), sucroalcooleiro (Usina Zanin Açúcar e Alcool Ltda., Usina Maringá Ind. e Com. Ltda., Açucareira Corona S/A), têxtil (Lupo S/A) e metalúrgica (SÃO PAULO, 2008a).

Tabela 12 - População feminina por habitantes e faixa etária de Araraquara nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

	2005	2006	2007	2008
População Masculina	93951	94916	95890	96875
ARARAQUARA População Feminina	99488	100547	101618	102700
População Feminina de 15 a 19 Anos	8008	7899	7787	7674
População Feminina de 20 a 24 Anos	8959	8837	8713	8586
População Feminina de 25 a 29 Anos	8751	8866	8979	9086
População Feminina de 30 a 34 Anos	7708	7966	8229	8497
População Feminina de 35 a 39 Anos	7362	7480	7594	7708
População Feminina de 40 a 44 Anos	7884	7818	7749	7676
População Feminina de 45 a 49 Anos	7116	7290	7465	7639
População Feminina de 50 a 54 Anos	5986	6212	6444	6681
População Feminina de 55 a 59 Anos	4930	5128	5332	5541
População Feminina de 60 a 64 Anos	3582	3810	4049	4301
População Feminina de 65 a 69 Anos	3269	3308	3346	3383
População Feminina de 70 a 74 Anos	2588	2676	2765	2856
População Feminina de 75 Anos e Mais	3980	4109	4239	4372

4.1.2 Coleta e tratamento de esgoto em Araraquara

A Estação de Tratamento de Esgoto de Araraquara, localizada na Rodovia SP 225 às margens do Ribeirão das Cruzes, possui dois módulos com capacidade total de tratamento de 800 litros de esgotos por segundo, representando o tratamento de 100% dos 97% do esgoto coletado da cidade. Cada módulo é composto de Lagoa Aerada, Lagoa de Sedimentação e Lagoa de Lodo, conforme ilustrado na Figura 12.

A ETE trata uma média de 45.000 m³ por dia. Apresenta uma eficiência média de 84% na redução da carga orgânica - DBO₅ do afluente é 260 mg L⁻¹ e efluente 53 mg L⁻¹ (valores informados pelo DAAE) o qual é lançado no Ribeirão das Cruzes - Classe 4.



Figura 12 - Fotos da ETE Araraquara. a) Sede da ETE; b) Chegada do esgoto – sistema de gradeamento e medição de vazão; c) Lagoas aeradas; d) lagoas de sedimentação; e) Calha de saída do esgoto tratado; f - g) ponto de coleta do esgoto tratado chegando ao rio.

O esgoto bruto que chega à ETE através de emissário subterrâneo é submetido a um gradeamento inicial para a separação dos detritos maiores. Separados os resíduos e objetos mais grosseiros, o esgoto atravessa uma calha

Parshal, que registra a quantidade de material a ser tratado, e segue para os desarenadores, cuja função é separar a areia do líquido que seguirá para o tratamento nas lagoas. Essa etapa é classificada como pré-tratamento.

Saindo do pré-tratamento, o efluente vai para a lagoa de aeração, onde o esgoto é submetido à agitação mecânica realizada pelos aeradores. Esses equipamentos movimentam a água promovendo a oxigenação da mistura, eliminando gases indesejáveis e acelerando o processo de decomposição.

Após o processo de aeração, o esgoto é destinado à lagoa de sedimentação, onde a água permanece por um período de descanso para que as partículas sólidas ainda presentes na mistura se depositem no fundo da lagoa. Ao longo desse processo de decantação, as impurezas vão sendo transferidas para o lodo. Esse material posteriormente será conduzido para a lagoa de lodo, de onde poderá ser transferido para o aterro sanitário ou utilizado como adubo orgânico.

4.1.3 Captação e tratamento de água em Araraquara

O Departamento Autônomo de água e Esgoto – DAAE (Araraquara - SP) dispõe de duas Estações de Tratamento de Água: ETA - Fonte e ETA - Paiol. O Fornecimento de água da cidade é proveniente de dois pontos de captação no Ribeirão Anhumas, um ponto de captação no Ribeirão das Cruzes e outro no Ribeirão Paiol, totalizando 50% do abastecimento. Os outros 50% são oriundos de água subterrânea. Em ambas ETA, o processo de tratamento utilizado é similar.

4.1.4 ETA da Fonte

Capacidade de tratamento: 600 litros/segundo, o que representa mais de 80% da água superficial tratada. Possui instalações para mistura rápida e para decantação modular. Filtragem através de filtros rápidos descendentes com areia e antracito. Recebe água de dois ribeirões: Cruzes e Anhumas.

A Figura 13 apresenta fotos da ETA, onde na foto “b” é observado o reservatório – cisterna de água tratada que dispõe apenas de porta de tela como proteção.

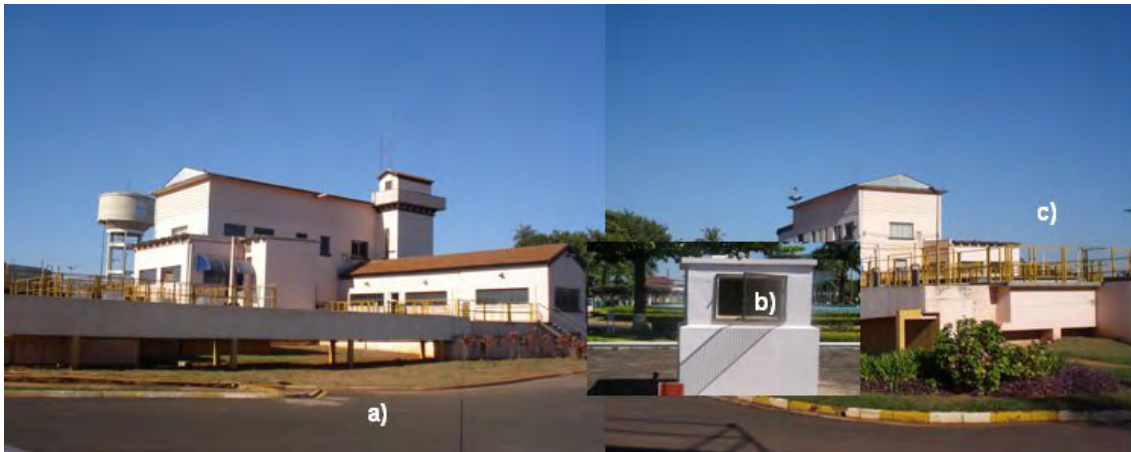


Figura 13 - Fotos da ETA da Fonte de Araraquara, fotos a) e c) vista da ETA e b) cisterna de água tratada.

4.1.5 ETA – Paiol

Capacidade de tratamento: 80 litros/segundo, instalações para mistura rápida e para decantação modular. Filtragem através de filtros rápidos descendentes com a areia e antracito. Recebe água do ribeirão Paiol.

4.2 Etapas do processo de tratamento de água

4.2.1 Coagulação e Flotação

O processo de coagulação é realizado por meio da adição de cloreto férrico e tem a finalidade de transformar as impurezas da água que se encontra em suspensão fina em estado coloidal. Inicialmente, são adicionados no canal de entrada da ETA a solução de cal e cloreto férrico. Em seguida, a água vai para o tanque de pré-floculação para que o coagulante e a cal se misturem uniformemente no líquido, agindo assim de forma homogênea e efetiva.

Na Floculação, a água é submetida à agitação mecânica para possibilitar que os flocos se agreguem com os sólidos em suspensão permitindo assim uma decantação mais rápida.

4.2.2 Decantação

A etapa decantação consiste na remoção de partículas em suspensão, mais densas que a água por ação da gravidade. Para uma maior eficiência, o percurso da água floculada em direção aos decantadores deve ser o menor possível e em condições que evitem que quebrem os flocos ou que impeçam a sedimentação das partículas. As partículas mais densas que a água irão se depositar no fundo do decantador.

4.2.3 Filtragem

A filtração é a retenção de partículas sólidas por filtros de membranas ou leitos porosos. As estações de tratamento de água utilizam filtros de carvão ativado, areia e cascalho. Para o funcionamento dos filtros, é necessário a realização de etapas de controles:

- a) controle do nível de água;
- b) controle da vazão de entrada de água decantada para os filtros e saída de água filtrada;

As ETA possuem filtros rápidos que funcionam por ação da gravidade e sob pressão. São lavados e contra corrente de (inversão de fluxo) com uma vazão capaz de assegurar uma expansão adequada para o meio filtrante.

4.2.4 Fluoretação e Cloração

Nesta ETA, a cloração consiste na desinfecção da água utilizando-se cloro gasoso ou hipoclorito de sódio para água de poços artesianos.

A fluoretação é realizada visando proporcionar uma medida segura e econômica de auxiliar na preservação da cárie infantil. Nas ETA e nos poços artesianos é utilizado o flúor sob a forma de ácido fluossilícico. As dosagens de cloro

e flúor utilizados para o tratamento da água seguem as normas convencionais dos padrões de potabilidade.

4.3 AREIÓPOLIS

A cidade foi fundada em 3 de maio de 1897 por Joaquim Inácio de Oliveira Góis e Antônio Gonçalves da Silva, em local que fazia fronteira com inúmeras fazendas cafeeiras. Seu desenvolvimento foi marcado sobretudo pelo cultivo do café, na época em pleno apogeu (SÃO PAULO, 2008f).

O distrito foi criado em 3 de dezembro de 1917 no município de São Manuel e, posteriormente, em 18 de fevereiro de 1959, Areiópolis obteve autonomia político-administrativa. A economia da cidade é basicamente agrícola (SÃO PAULO, 2008f).

Areiópolis possui 10.661 habitantes, representa 0,72 % da população da URGHI, estando esta população distribuída em 84 % no perímetro urbano e 16 % na área rural. 56% da população feminina está na faixa etária de 15-49 anos e 17% desta população está acima dos 50 anos, conforme Tabela 13 (SÃO PAULO, 2008f).

A ETE trata uma média de 1000 m³ por dia, possui um sistema de tratamento tipo lagoa Australiana, formado por uma lagoa anaeróbia e outra facultativa. As lagoas possuem aproximadamente de 3,0 a 1,5 m de profundidade, respectivamente. A carga orgânica média do afluente é de 855 mg L⁻¹ e do efluente 110 mg L⁻¹ (valor informado pelo responsável da ETE). Os efluentes tratados são lançados no Córrego Areia Branca – Classe 2. O tratamento de água e esgoto é realizado pela Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo – SABESP.

Tabela 13 - População feminina por habitantes e faixa etária de Areiópolis nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

	2005	2006	2007	2008
População Masculina	5405	5414	5423	5432
AREIÓPOLIS				
População Feminina	5168	5188	5209	5229
População Feminina de 15 a 19 Anos	551	542	533	523
População Feminina de 20 a 24 Anos	466	477	487	498
População Feminina de 25 a 29 Anos	421	424	427	429
População Feminina de 30 a 34 Anos	421	424	427	429
População Feminina de 35 a 39 Anos	395	400	405	410
População Feminina de 40 a 44 Anos	300	316	331	347
População Feminina de 45 a 49 Anos	260	265	272	276
População Feminina de 50 a 54 Anos	222	227	233	238
População Feminina de 55 a 59 Anos	153	163	174	186
População Feminina de 60 a 64 Anos	140	141	141	142
População Feminina de 65 a 69 Anos	117	119	121	123
População Feminina de 70 a 74 Anos	90	92	95	98
População Feminina de 75 Anos e Mais	87	93	100	108

A Figura 14 ilustra alguns aspectos da ETE deste município.



Figura 14 – Fotos da ETE de Areiópolis. a-b-c-d) Imagens da ETE - lagoa de estabilização e chegada do esgoto bruto; e) Saída do esgoto tratado.

4.4 BAURU

A cidade de Bauru possui 357.132 habitantes, representa 23,87 % da população da URGHI, estando à população distribuída em 98,5 % no perímetro urbano e 1,5 % na área rural. Seguindo a tendência dos demais municípios desta bacia, 55% da população feminina está na faixa etária considerada fértil (15-49 anos), apresentando 24% da população feminina acima de 50 anos, (idade em que as mulheres usam hormônios de reposição), Tabela 14. Esta também é uma cidade com grande número de faculdades, estando presentes também unidades da USP e UNESP, devendo-se considerar que a população flutuante feminina e jovem é bastante significativa (SÃO PAULO, 2008f).

Tabela 14 - População feminina por habitantes e faixa etária de Bauru nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

	2005	2006	2007	2008
População Masculina	167517	169735	171983	174260
BAURU				
População Feminina	175631	178012	180426	182872
População Feminina de 15 a 19 Anos	14116	14007	13893	13774
População Feminina de 20 a 24 Anos	16029	15772	15513	15253
População Feminina de 25 a 29 Anos	15481	15725	15968	16208
População Feminina de 30 a 34 Anos	13868	14291	14722	15159
População Feminina de 35 a 39 Anos	13215	13437	13656	13875
População Feminina de 40 a 44 Anos	13190	13270	13344	13413
População Feminina de 45 a 49 Anos	11906	12205	12506	12809
População Feminina de 50 a 54 Anos	10011	10395	10791	11196
População Feminina de 55 a 59 Anos	7858	8257	8672	9105
População Feminina de 60 a 64 Anos	6092	6399	6719	7051
População Feminina de 65 a 69 Anos	5149	5294	5442	5592
População Feminina de 70 a 74 Anos	4350	4446	4541	4639
População Feminina de 75 Anos e Mais	6232	6495	6766	7046

Neste município, o mais populoso da UGRHI-13, não há tratamento de esgoto, embora a captação atinja 96% dos domicílios. A Figura 15 ilustra alguns aspectos da ETA deste município (SÃO PAULO, 2008a).

De acordo com dados da CETESB - (SÃO PAULO, 2008e) – Tabela 46 é lançada uma carga orgânica poluidora de origem doméstica na ordem de 18.793 kg DBO/dia.



Figura 15 - Fotos ETA Bauru, onde as fotos: a) vista de frente da ETA, b - c) fotos do ponto de captação, d) laboratório da ETA, e - f - g) processo de tratamento da água na ETA.

4.5 BOA ESPERANÇA DO SUL

A povoação do atual município de Boa Esperança do Sul começou a se formar, provavelmente, em torno de uma capelinha dedicada a São Sebastião, localizada próxima das margens do Ribeirão da Boa Esperança. Em 16 de março de 1880, por meio de uma lei provincial, tornou-se freguesia do município de Araraquara, com o nome de Boa Esperança, e, posteriormente, uma lei estadual de 23 de julho de 1895 endossou sua categoria de distrito do mesmo município. Adquiriu autonomia política em 21 de julho de 1898, mas sua denominação somente foi alterada para Boa Esperança do Sul em 30 de novembro de 1944 (SÃO PAULO, 2008f).

Boa Esperança do Sul possui 14.027 habitantes, representa 0,95 % da população da URGHI, estando à população distribuída em 88,5 % no perímetro urbano e 11,5 % rural. 56% da população feminina encontra-se na faixa etária de 15-49 anos, e 19% está acima dos 50 anos, Tabela 15 (SÃO PAULO, 2008f).

Tabela 15 - População feminina por habitantes e faixa etária de Boa Esperança do Sul nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

		2005	2006	2007	2008
BOA ESPERANÇA DO SUL	População Masculina	6817	6899	6982	7065
	População Feminina	6676	6770	6866	6962
	População Feminina de 15 a 19 Anos	652	648	646	642
	População Feminina de 20 a 24 Anos	655	663	662	667
	População Feminina de 25 a 29 Anos	589	606	624	641
	População Feminina de 30 a 34 Anos	510	528	547	565
	População Feminina de 35 a 39 Anos	492	497	503	508
	População Feminina de 40 a 44 Anos	434	445	457	470
	População Feminina de 45 a 49 Anos	382	392	401	412
	População Feminina de 50 a 54 Anos	297	312	327	343
	População Feminina de 55 a 59 Anos	242	251	260	270
	População Feminina de 60 a 64 Anos	192	199	207	215
	População Feminina de 65 a 69 Anos	156	161	165	170
	População Feminina de 70 a 74 Anos	141	141	141	140
População Feminina de 75 Anos e Mais	158	167	176	185	

A coleta de esgoto atinge 100% dos domicílios e o esgoto coletado é tratado na totalidade, embora o sistema de tratamento seja bastante rudimentar, restringindo-se às lagoas de estabilização anaeróbia e facultativa, sem impermeabilização ou qualquer controle aparente. A Figura 16 ilustra alguns aspectos de ETE deste município.

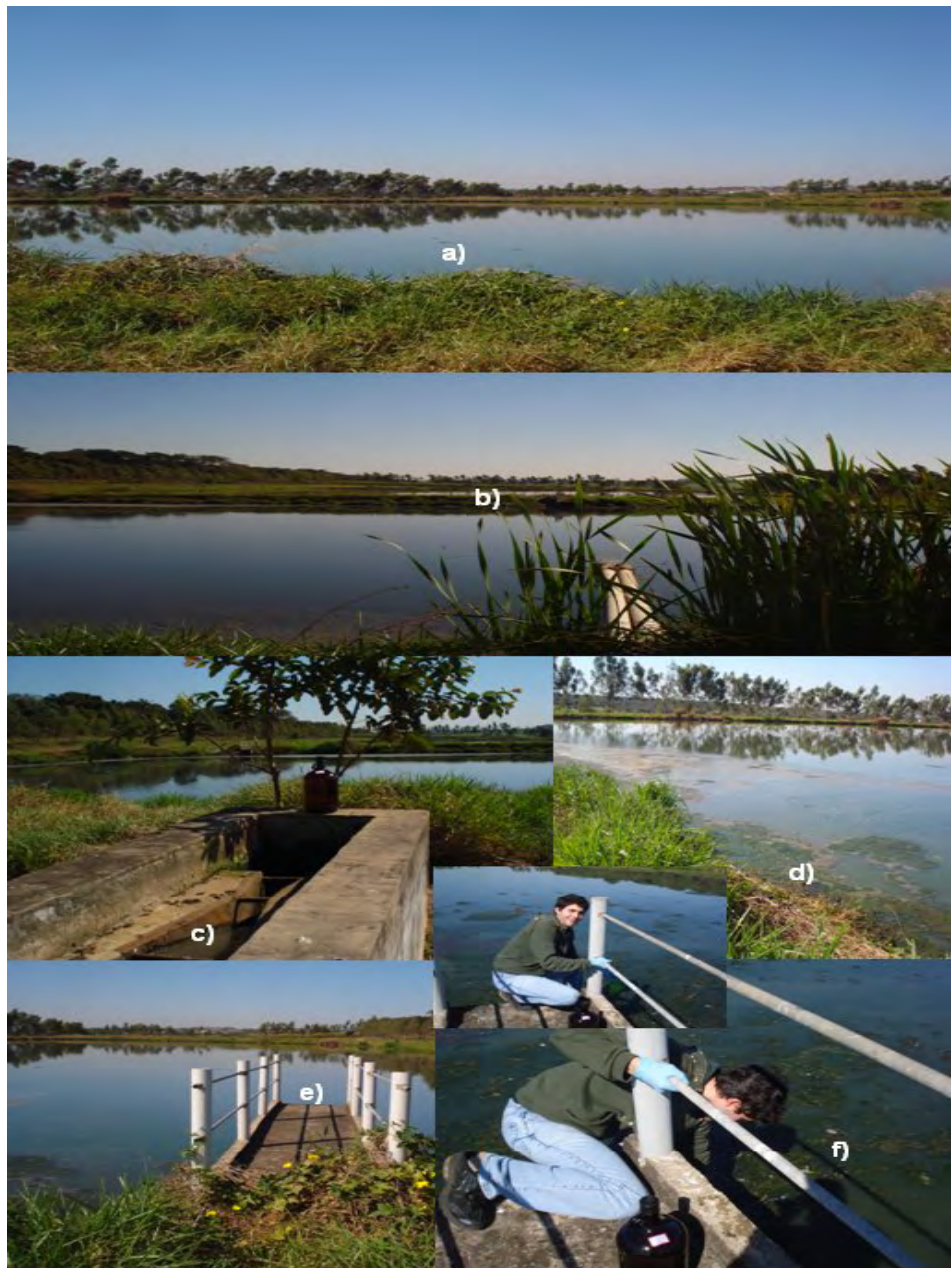


Figura 16 - Fotos da ETE Boa Esperança do Sul, onde a - b – d) fotos das lagoas de estabilização, c) foto da entrada do esgoto na calha Parchal, “e” e “f” fotos do ponto de coleta do esgoto tratado.

4.6 BOCAINA

Os primeiros habitantes de Bocaina se fixaram na região na segunda metade do século XIX. Pressionados por um surto de febre amarela em áreas vizinhas, formaram, então, a antiga povoação do Arraial São João, cujos fundadores foram o capitão Bento Bernardes Rangel e Luiz Valladão de Freitas. O primeiro doador de terras para a constituição do município foi José Inácio que contou com o auxílio de seu sobrinho José Inácio Alvarenga (SÃO PAULO, 2008f).

No início, a principal atividade da região ligava-se ao plantio de café, cereais e algodão, mas com a queda dos preços do café introduziu-se a cana-de-açúcar, que se espalhou por todo o município (SÃO PAULO, 2008f).

Seu desenvolvimento político-administrativo começou em 8 de julho de 1890, com a criação do distrito policial de São João da Bocaina. Em 28 de fevereiro de 1891, tornou-se distrito do município de Jaú. No mesmo ano, em 23 de maio, adquiriu autonomia municipal, mas sua denominação somente foi alterada para Bocaina em 30 de novembro de 1938 (SÃO PAULO, 2008f).

Bocaina possui 10.783 habitantes, representa 0,73 % da população da URGHI, estando à população distribuída em 93 % no perímetro urbano e 7 % na área rural. Da população feminina, 55% está na faixa etária de 15-49 anos, enquanto que 24% está acima dos 50 anos, Tabela 16 (SÃO PAULO, 2008f).

Tabela 16 - População feminina por habitantes e faixa etária de Bocaina nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

		2005	2006	2007	2008
BOCAINA	População Masculina	5133	5207	5282	5358
	População Feminina	5179	5260	5342	5425
	População Feminina de 15 a 19 Anos	456	447	438	428
	População Feminina de 20 a 24 Anos	503	500	495	491
	População Feminina de 25 a 29 Anos	484	494	503	512
	População Feminina de 30 a 34 Anos	402	422	443	464
	População Feminina de 35 a 39 Anos	373	383	392	402
	População Feminina de 40 a 44 Anos	348	355	364	371
	População Feminina de 45 a 49 Anos	295	306	319	332
	População Feminina de 50 a 54 Anos	277	281	287	292
	População Feminina de 55 a 59 Anos	222	232	243	254
	População Feminina de 60 a 64 Anos	160	170	181	193
	População Feminina de 65 a 69 Anos	169	166	163	160
	População Feminina de 70 a 74 Anos	137	141	135	149
	População Feminina de 75 Anos e Mais	209	216	222	229

São coletados e tratados 100% do esgoto da cidade de Bocaina e o tratamento é realizado pela SABESP. A ETE de Bocaina possui um sistema de tratamento do tipo lagoa Australiana, formado por lagoa anaeróbia e lagoa facultativa. As lagoas possuem aproximadamente 3 e 1,5 m de profundidade, respectivamente.

Foi observada durante as coletas realizadas no período de 2007 a 2008, muita dificuldade de encontrar a caixa de saída dos efluentes que sempre estava coberta por vegetação. Na última coleta, realizada em julho de 2008, estava sendo realizada dragagem – retirada de lodos da lagoa -, sendo lançada a uma terceira lagoa sem impermeabilização adequada (foto “c” da Figura 17), sendo que o efluente final era lançado ao Rio com grande carga orgânica devido a quantidade de lodo que esta junto ao efluente. Segundo informações da SABESP, a carga orgânica média do afluente é de 683 mg L^{-1} e do efluente 85 mg L^{-1} . Na Figura 17 são apresentadas algumas fotos da ETE.



Figura 17 - Fotos da ETE de Bocaina. a - b) Vistas das lagoas; c) Características do esgoto no período de manutenção na ETE – dragagem com retirada do lodo; d) Aspecto do esgoto tratado; e) Lagoa auxiliar para remoção do lodo sem impermeabilização adequada; f – g) Caixas de coleta de esgoto tratado.

4.7 BROTAS

Existem várias versões quanto à origem do nome do município. Segundo Plínio Ayrosa, Brotas seria um brasileirismo, típico de São Paulo (brota significa olho d'água, nascente) já que nos arredores da capital costumava-se dizer “vem da brota”, ou seja, é água fresca. Outra versão afirma que o termo provém de “abroteas”, planta medicinal e ornamental que era abundante na região; há, ainda, uma que diz ser um derivativo de “bolotas” (bolos típicos fabricados em Brotas). Finalmente, há a versão que faz referência ao fato de que passavam pelo município as estradas que vinham de Minas e seguiam para Piracicaba e para o sertão paulista: as tropas pernoitavam em Brotas e, na saída, ateavam fogo nos campos que voltavam a brotar e, na viagem seguinte, os boiadeiros ou tropeiros costumavam anunciar o pouso nas “brotas” (que seriam os brotos de capim) (SÃO PAULO, 2008f).

Brotas possui 22.412 habitantes, representa 1,51 % da população da URGHI, estando à população distribuída em 89 % no perímetro urbano e 11 % rural. A população esta dividida em 55% na faixa etária de 15-49 anos e 24% acima de 50 anos, Tabela 17. Por ser uma cidade muito procurada por jovens para a prática de esportes radicais, pode-se pressupor que a população feminina flutuante e em idade fértil seja significativa (SÃO PAULO, 2008f).

Tabela 17 - População feminina por habitantes e faixa etária de Brotas nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

	2005	2006	2007	2008
População Masculina	10629	10821	11017	11216
BROTAS				
População Feminina	10559	10767	10980	11196
População Feminina de 15 a 19 Anos	890	913	935	958
População Feminina de 20 a 24 Anos	971	971	972	971
População Feminina de 25 a 29 Anos	915	942	969	977
População Feminina de 30 a 34 Anos	813	846	880	914
População Feminina de 35 a 39 Anos	767	787	806	826
População Feminina de 40 a 44 Anos	744	755	768	780
População Feminina de 45 a 49 Anos	641	665	690	715
População Feminina de 50 a 54 Anos	513	539	567	596
População Feminina de 55 a 59 Anos	423	441	459	479
População Feminina de 60 a 64 Anos	366	377	388	399
População Feminina de 65 a 69 Anos	317	325	333	341
População Feminina de 70 a 74 Anos	261	268	276	284
População Feminina de 75 Anos e Mais	391	405	421	436

A cidade possui atividades turísticas, especialmente com esportes náuticos radicais, tais como *rafting*, realizados no rio Jacaré-Pepira. O lançamento dos efluentes da ETE é feito a aproximadamente 5 km à montante dos locais utilizados para práticas desportivas no rio. Observando a Figura 18, podemos destacar as fotos “c”, “d”, “e” e “f”, onde é percebida a ausência de revestimento das lagoas, e as fotos “g” e “h”, o ponto de lançamento do efluente no rio – Classe 2.

A ETE trata uma média de 6000 m³ por dia, possui um sistema de tratamento tipo lagoa Australiana, formado por três lagoas anaeróbias, uma lagoa de

homogeneização e uma lagoa facultativa. As lagoas possuem aproximadamente 5 m, 2,5 m e 1,5 m de profundidade, respectivamente. A carga orgânica média do afluente é de 560 mg L^{-1} e do efluente 70 mg L^{-1} . O tratamento de águas e esgoto é realizado pela administração municipal.



Figura 18 - Fotos ETE Brotas, onde as fotos: a) ilustra a entrada do esgoto na ETE através da calha Parchal, b – c - d - e – f) fotos onde é percebida a ausência de revestimento das lagoas, e g – h), o ponto de lançamento no rio.

A Figura 19 apresenta algumas fotos da ETA de Brotas que tem como peculiar a produção do cloro para desinfecção da água, através de um sistema de hidrólise do sal, como ilustrado na foto “c”. Apesar de ser uma ETA de pequeno porte, possui laboratório de análises físico-químicas e microbiológicas, fotos “e”, “f” e “g”.



Figura 19 - Fotos ETA Brotas, fotos: a – b – c) chegada da água na ETA e etapas do tratamento e fotos e – f – g) apresentam o laboratório de análises físico-químicas e microbiológicas.

4.8 BUENO DE ANDRADA

Este distrito possui cerca de 1.000 habitantes e é subordinado administrativamente a Araraquara. A estação de tratamento de esgoto de Bueno de Andrada, possui capacidade instalada para tratar 120 m³ de esgotos domésticos ao dia, operando por sistema aeróbio de lodos ativados.

A ETE de Bueno de Andrada trata 100% do esgoto coletado na cidade. Possui um sistema sofisticado de tratamento por batelada com lodo ativado. Reduz acima de 98% a carga orgânica dos afluentes e realiza cloração/desinfecção. Atualmente a ETE trata 30 m³ de efluente por dia, os afluentes chegam nesta com carga orgânica média – DBO₅ de 335 mg L⁻¹ e após o processo de tratamento essa carga é reduzida a 7 mg L⁻¹, onde é lançado no Córrego Itaqueré - Classe 2.

O esgoto bruto chega na estação e nessa fase é realizado um tratamento preliminar que consiste na remoção de materiais grosseiros como plásticos, pedras, gravetos, etc. A seguir, o líquido é recalcado para o interior do equipamento conhecido como Rotamat, Figura 19, foto “b”. Nesse equipamento, são retirados os demais materiais sólidos como areia e outros resíduos de maior granulometria. Após a retirada desses sólidos, o resíduo depositado no Tanque de Armazenamento de Resíduos (TAR) se mantém sob constante agitação e aeração, evitando o desprendimento de mau cheiro, Figura 19, fotos “b” e “c”.

Em seguida, o resíduo é recalcado para os reatores aeróbios, dando início ao tratamento secundário. Nesses reatores, o resíduo entra em contato com o lodo de esgoto, um material bacteriano ativo, que degradará a maior parte da matéria orgânica contida no resíduo, reduzindo consideravelmente a sua carga orgânica inicial.

Após um tempo pré-determinado de 6 – 8 h, o resíduo é recalcado para um tanque filtro onde, por ação gravimétrica, o material sólido ainda existente é retirado. Após a filtragem, a água segue por gravidade para o tanque de desinfecção onde será clorado para aumentar ainda mais a qualidade final da água lançada no rio. O tempo de duração do tratamento completo (etapas primária e secundária) é de 48 horas.



Figura 19 – Fotos da ETE de Bueno de Andrada. a) Foto da entrada da ETE; b) Vista do Rotamat e Reatores aeróbios (seqüência de reatores em batelada); c) Tanque de armazenamento e homogeneização (TAR - tanque de armazenamento de resíduo); d) Câmara de desinfecção onde é adicionado hipoclorito de sódio; e) Filtro de areia; f) Saída do esgoto tratado; g) Ponto de coleta do esgoto tratado.

4.9 ITAJU

O território onde se localiza Itaju pertencia, até fins do século XIX, à fazenda Boa Vista dos Buenos. Pouco se sabe sobre o pequeno povoado que permaneceu sem grande desenvolvimento, contando apenas com poucas construções, até 1910. A partir dessa época, sua população foi aumentando gradativamente, o que viabilizou o envio de uma representação subscrita por vários de seus moradores à Câmara de Bariri, solicitando sua intervenção junto ao Congresso do Estado, para que o povoado fosse elevado à categoria de distrito de paz. Em 14 de agosto de 1913, com o nome de Buenópolis, tornou-se distrito do município de Bariri e, em 21 de dezembro de 1921, seu nome foi alterado para Itaju, até que, em 30 de dezembro de 1953, obtivesse autonomia político-administrativa (SÃO PAULO, 2008f).

Itaju possui 2.770 habitantes, representa 0,19 % da população da URGHI, estando à população distribuída em 69 % no perímetro urbano e 31 % na área rural. A população feminina é de 53 % na faixa etária de 15-49 anos e 29 % acima dos 50 anos, Tabela 18 (SÃO PAULO, 2008f).

Tabela 18 - População feminina por habitantes e faixa etária de Itaju nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

		2005	2006	2007	2008
ITAJU	População Masculina	1399	1406	1413	1420
	População Feminina	1318	1328	1339	1350
	População Feminina de 15 a 19 Anos	114	111	107	104
	População Feminina de 20 a 24 Anos	125	125	124	123
	População Feminina de 25 a 29 Anos	112	115	118	121
	População Feminina de 30 a 34 Anos	86	91	96	101
	População Feminina de 35 a 39 Anos	86	86	86	87
	População Feminina de 40 a 44 Anos	86	86	86	86
	População Feminina de 45 a 49 Anos	88	88	87	87
	População Feminina de 50 a 54 Anos	85	85	86	86
	População Feminina de 55 a 59 Anos	74	76	78	80
	População Feminina de 60 a 64 Anos	51	55	59	63
	População Feminina de 65 a 69 Anos	54	53	52	51
	População Feminina de 70 a 74 Anos	32	35	38	42
	População Feminina de 75 Anos e Mais	66	66	67	67

Neste município o tratamento de água resume-se apenas à cloração da água proveniente de uma mina em um local improvisado e bastante rudimentar assumindo o papel de ETA, como apresentado nas fotos da Figura 20.



Figura 20 - ETA Itaju, onde as fotos a - b) apresentam a estrutura e processo de tratamento (desinfecção da água) da ETA, c) coleta da água bruta – água de mina, d) água represada na ETA.

4.10 ITIRAPINA

Por volta de 1820, surgiu um pequeno núcleo populacional nas margens do Ribeirão Claro que se chamou Itaqueri da Serra, onde seria construída, em 16 de maio de 1839, a capela de Nossa Senhora da Conceição da Serra. Em 5 de julho de 1852, foi criada a freguesia do município de Rio Claro, com o nome de Nossa Senhora da Conceição de Itaqueri. Em 1873, sua sede foi transferida para Itaqueri da Várzea, localizada na margem do Ribeirão Itaqueri. O impulso definitivo para o desenvolvimento do local ocorreu quando, em 1885, a Companhia Paulista de Estradas de Ferro inaugurou a linha até São Carlos e um ramal para Jaú, construindo então a estação de Morro Pelado nas terras da freguesia, o que atraiu um significativo número de pessoas para a região. Em 8 de janeiro de 1890, seu nome foi alterado para Morro Pelado e, posteriormente, em 28 de setembro de 1900,

para Itirapina (em tupi, tradução de Morro Pelado). A autonomia político-administrativa ocorreu em 25 de março de 1935 (SÃO PAULO, 2008f).

Itirapina possui 14.967 habitantes, representa 1,03 % da população da URGHI, estando à população distribuída em 90 % no perímetro urbano e 10 % na área rural. 56 % da população feminina encontram-se na faixa etária de 15-49 anos, e 21 % na faixa acima dos 50 anos, Tabela 19 (SÃO PAULO, 2008f).

A ETE está localizada em uma área de APP – área de proteção permanente. Recebe efluentes de duas penitenciárias masculinas a João Batista de Arruda Sampaio e Dr. Antônio Luiz de Queiroz Filho, com aproximadamente 1800 e 800 detentos, respectivamente. A ETE também recebe chorume do aterro sanitário da cidade.

A ETE trata uma média de 3624 m³ por dia, possui um sistema de tratamento tipo lagoa Australiana, formado por duas lagoas anaeróbias e quatro lagoas facultativas, sem nenhum revestimento de proteção. O efluente tratado é lançado no Córrego da Água Branca – Classe 2. As lagoas possuem aproximadamente 3,5 e 1,5 m de profundidade, respectivamente. A carga orgânica média do afluente é de 976 mg L⁻¹. O tratamento de águas e esgoto é realizado pela administração municipal.

Tabela 19 - População feminina por habitantes e faixa etária de Itirapina nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

		2005	2006	2007	2008
ITIRAPINA	População Masculina	8498	8567	8636	8706
	População Feminina	6048	6118	6190	6261
	População Feminina de 15 a 19 Anos	585	584	583	582
	População Feminina de 20 a 24 Anos	579	583	588	595
	População Feminina de 25 a 29 Anos	493	514	529	549
	População Feminina de 30 a 34 Anos	484	487	491	494
	População Feminina de 35 a 39 Anos	434	445	457	467
	População Feminina de 40 a 44 Anos	415	420	425	429
	População Feminina de 45 a 49 Anos	338	352	368	383
	População Feminina de 50 a 54 Anos	285	295	305	315
	População Feminina de 55 a 59 Anos	229	238	248	258
	População Feminina de 60 a 64 Anos	186	193	199	206
	População Feminina de 65 a 69 Anos	178	178	177	177
	População Feminina de 70 a 74 Anos	139	143	147	152
População Feminina de 75 Anos e Mais	209	215	220	226	

No dia da coleta observou-se que estava sendo contruída uma nova ETE no terreno lateral, conforme fotos “a” e “d” da Figura 21. Segundo informação *in loco*, está sendo construída por determinação da CETESB. Na foto “f” podem ser vistas caixas de cimento amianto que armazenam chorume que são lançados na ETE.



Figura 21 - Fotos da ETE Itirapina, onde as fotos: a – d) apresentam vista das lagoas, b) calha de entrada do esgoto bruto e caixas de chorume, c - e) característica da lagoa anaeróbia, f – g – h) esgoto tratado, efluente chegando ao manancial receptor.

4.11 JAÚ

O município de Jaú possui 129.693 habitantes, representa 8,56 % da população da URGHI-13, estando à população distribuída em 96,6 % no perímetro urbano e 3,4 % na área rural. A população feminina encontra-se 55% na faixa de 15-49 anos e 24% acima de 50 anos, Tabela 20 (SÃO PAULO, 2008f).

Tabela 20 - População feminina por habitantes e faixa etária de Jaú nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

		2005	2006	2007	2008
JAU	População Masculina	60689	61657	62745	63851
	População Feminina	62331	63480	64650	65842
	População Feminina de 15 a 19 Anos	5051	5028	5002	4975
	População Feminina de 20 a 24 Anos	5854	5781	5707	5632
	População Feminina de 25 a 29 Anos	5348	5535	5727	5921
	População Feminina de 30 a 34 Anos	4820	4999	5182	5370
	População Feminina de 35 a 39 Anos	4730	4810	4889	4968
	População Feminina de 40 a 44 Anos	4675	4730	4783	4837
	População Feminina de 45 a 49 Anos	4235	4348	4463	4578
	População Feminina de 50 a 54 Anos	3618	3752	3889	4031
	População Feminina de 55 a 59 Anos	2684	2856	3037	3230
	População Feminina de 60 a 64 Anos	2158	2254	2354	2456
	População Feminina de 65 a 69 Anos	1893	1934	1975	2017
	População Feminina de 70 a 74 Anos	1669	1691	1713	1734
População Feminina de 75 Anos e Mais	2337	2437	2541	2647	

A cidade de Jaú destaca-se por apresentar boas condições de infra-estrutura no setor hospitalar. Possui malha viária bem estruturada, sendo acessado pela rodovia SP-225, pela SP-300 e pela malha da Ferroban. A cidade prepara-se para instalar um Terminal Multimodal, integrando os transportes hidro-rodoferroviários. Abriga seis distritos industriais dispostos em áreas próximas às rodovias que cortam a cidade. Segundo informações da prefeitura, as principais atividades econômicas desenvolvidas pelo setor industrial do município estão ligadas aos produtos de calçados, tecelagem e metalurgia. Dentre as principais empresas localizadas em Jaú, predomina a indústria de calçados (SÃO PAULO, 2008a).

A ETE de Jaú coleta 85% do esgoto e trata 100% do esgoto coletado no município, o que equivale a um volume diário médio de 25.000 m³ de esgoto tratado por dia. Possui um sistema sofisticado de tratamento por batelada com lodo ativado. Utiliza tecnologia denominada CASS – Cyclic Activeted Sludge System – Sistema Cíclico de Lodos Ativados, por batelada. O afluente chega com uma carga orgânica (DBO₅) de 360 mg por litro e após o tratamento, a DBO₅ chega a 10 mg por litro e reduz acima de 98% a carga orgânica dos afluentes. Na Figura 22 são apresentadas algumas fotos ilustrativas do local. O sistema é constituído de uma ETE – Estação de Tratamento de Esgoto, sete EEEs – Estações Elevatórias de Esgoto, 9876 m de interceptores, 2672 m de linhas de recalque e 3113 m de emissários (SÃO PAULO, 2008a).

O tratamento de esgoto é realizado pela SANEJ - Saneamento de Jaú Ltda, empresa do grupo Earth Teach Brasil, 100% TYCO, entrou no país através de concorrência pública tendo como cliente a autarquia SAEMJA – Serviço de Água e Esgoto do Município de Jaú.

Os efluentes tratados são lançados no rio Jaú, avaliado como sendo Classe 4, porque o rio recebe efluentes dos municípios de Dois córregos e Mineiros do Tietê, antes de chegar a cidade.

O tratamento da água é realizado pela administração municipal – SAENJA, Figura 23.



Figura 22 - Fotos da ETE de Jaú. a – b – c – d) Fotos da entrada do esgoto bruto: sistema de gradeamento, calha Parchal e coleta da amostra; e) Amostrador automático; f – g - h) Imagens dos tanques de decantação, aeriação; i) Ponto de coleta do esgoto tratado.



Figura 23 – ETA Jaú - Fotos g – h) Os principais pontos de captação para o abastecimento da cidade são provenientes da represa Amadeu Botelho – fotos a – b), próximo ao rio Jaú e represa São Joaquim, fotos c – d).

4.12 LENÇÓIS PAULISTA

No século XIX, o bandeirante Francisco Alves Pereira, ao subir o curso de um afluente do Tietê e se deparar com um imenso lençol de espuma branca, formado pelas cachoeiras locais, batizou o local com o nome de Lençóis Paulista. Formou-se, ali, um povoado que, após rápido desenvolvimento, foi elevado, em 28 de abril de 1858, à categoria de freguesia em terras de Botucatu. Em 25 de abril de 1865, tornou-se vila. O nome foi alterado para Ubirama em 30 de novembro de 1944 e, a partir de 24 de dezembro de 1948, foi adotada a denominação atual (SÃO PAULO, 2008f).

Lençóis Paulista possui 62.033 habitantes, representa 4,21 % da população da URGHI-13, estando à população distribuída em 96 % no perímetro urbano e 4 % na zona rural. 57 % da população feminina entre 15-49 anos e 21 % tem mais de 50 anos, Tabela 21 (SÃO PAULO, 2008f).

O município situa-se no centro-oeste do Estado de São Paulo, próximo ao complexo hidroviário do Tietê. A economia do município, que anos atrás era dependente da indústria sucro-alcooleira, tem hoje diversos ramos, tais como: óleo combustível, celulose, alimentos (macarrão, biscoitos, vinagre, frigoríficos: bovinos e suínos), gráficas, estruturas metálicas (metalurgia e siderurgia), indústria têxtil e distribuidoras de aguardentes artesanais, conhecidas em todo o Estado. Segundo informação do Relatório da Bacia, o cadastro municipal acusa a inscrição de 3.132 empresas, dentre elas 100 indústrias, 1.410 estabelecimentos comerciais e 1.419 empresas de prestação de serviços (SÃO PAULO, 2008a).

Tabela 21 - População feminina por habitantes e faixa etária de Lençóis Paulista nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

		2005	2006	2007	2008
LENÇÓIS PAULISTA	População Masculina	29713	30107	30507	30912
	População Feminina	29808	30240	30677	31121
	População Feminina de 15 a 19 Anos	2736	2705	2672	2639
	População Feminina de 20 a 24 Anos	2944	2924	2904	2883
	População Feminina de 25 a 29 Anos	2707	2774	2842	2910
	População Feminina de 30 a 34 Anos	2290	2386	2483	2583
	População Feminina de 35 a 39 Anos	2265	2285	2303	2321
	População Feminina de 40 a 44 Anos	2161	2193	2223	2253
	População Feminina de 45 a 49 Anos	1839	1906	1975	2045
	População Feminina de 50 a 54 Anos	1487	1556	1627	1700
	População Feminina de 55 a 59 Anos	1211	1262	1316	1370
	População Feminina de 60 a 64 Anos	852	912	976	1043
	População Feminina de 65 a 69 Anos	739	756	772	788
	População Feminina de 70 a 74 Anos	545	572	600	628
População Feminina de 75 Anos e Mais	838	866	895	925	

A Cidade não tem tratamento de esgoto. O tratamento da água é realizado pelo SAAE – Serviço Autônomo de Água e Esgoto conforme fotos apresentadas na Figura 24.



Figura 24 – Fotos ETA Lençóis Paulista. a) Imagens do ETA com manancial de captação; b – c – d - e) Etapas do tratamento da água.

4.13 NOVA EUROPA

A região onde se situa o município de Nova Europa começou a ser povoada a partir da segunda metade do século XIX, ainda sob o regime de doação de sesmarias. Uma delas, a sesmaria do Cambuhy – pertencente ao Cel. Joaquim José Pinto de Moraes Leme, e passada por herança a dona Brites Maria Pinto Gavião e, posteriormente, a Bernardo Gavião Peixoto –, deu origem ao povoado inicial. Por volta de 1906, consta ter havido uma negociação de terras entre Gavião Peixoto e o Governo do Estado de São Paulo para a formação de um núcleo colonial destinado a imigrantes europeus. O brasileiro Leão Dantas e diversas famílias russas foram os primeiros a se estabelecer em Nova Europa, já constituída, segundo informações, no ano de 1907 (SÃO PAULO, 2008f).

O distrito, criado em 30 de dezembro de 1913, e pertencente ao município de Ibitinga, tinha sua sede na estação da Estrada de Ferro de Dourado. Foi transferido

para o município de Tabatinga em 18 de dezembro de 1925 e, em 30 de dezembro de 1953, o distrito adquiriu autonomia político-administrativa (SÃO PAULO, 2008f).

Nova Europa possui 9.313 habitantes, representa 0,57 % da população da URGHI, estando a população dividida em 91 % no perímetro urbano e 9 % rural. 57 % da população feminina esta entre 15-49 anos e 20 % tem mais de 50 anos, Tabela 22 (SÃO PAULO, 2008f).

Tabela 22 - População feminina por habitantes e faixa etária de Nova Europa nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

		2005	2006	2007	2008
NOVA EUROPA	População Masculina	4288	4418	4552	4690
	População Feminina	4204	4339	4479	4623
	População Feminina de 15 a 19 Anos	377	381	385	389
	População Feminina de 20 a 24 Anos	450	451	445	441
	População Feminina de 25 a 29 Anos	395	416	437	461
	População Feminina de 30 a 34 Anos	344	363	383	404
	População Feminina de 35 a 39 Anos	301	317	334	352
	População Feminina de 40 a 44 Anos	291	299	309	317
	População Feminina de 45 a 49 Anos	254	266	279	291
	População Feminina de 50 a 54 Anos	215	226	237	249
	População Feminina de 55 a 59 Anos	158	170	183	197
	População Feminina de 60 a 64 Anos	132	138	144	151
	População Feminina de 65 a 69 Anos	91	98	106	115
	População Feminina de 70 a 74 Anos	84	85	86	88
	População Feminina de 75 Anos e Mais	118	124	131	137

A ETE possui um sistema de tratamento do tipo Australiano, formada por uma lagoa anaeróbia e duas facultativas, de 4,5 e 1,5 metros de profundidade, respectivamente - Figura 25. Coleta e trata 100% dos efluentes domésticos municipal. São tratados em média 800 m³ de esgoto por dia, o qual é lançado no Rio Itaqueré. O tratamento de esgoto é realizado pela administração municipal.

No dia da coleta foi observada uma grande quantidade de espumas na saída do esgoto tratado, foto “e”, e que o operador da ETE, foto “d”, Figura 25, não fazia uso e não dispinha de EPI – Equipamentos de Proteção Individual.



Figura 25 – Fotos da ETE Nova Europa. a) Chegada do esgoto bruto na calha Parshal; b - c) Lagoas de estabilização anaeróbias e facultativas; d) Foto do operador da ETE; e) Ponto de coleta do esgoto tratado – grande quantidade de detergentes; f) Foto do rio que recebe o efluente da ETE.

4.14 SÃO CARLOS

O município de São Carlos possui 223.226 habitantes, representa 14,87 % da população da URGHI, estando a população distribuída em 96 % no perímetro urbano e 4 % na área rural. 56 % da população feminina tem entre 15-49 anos, enquanto que 24 % tem mais de 50 anos, Tabela 23 (SÃO PAULO, 2008f). São Carlos também é uma cidade tipicamente universitária, com isso há uma população jovem flutuante bastante expressiva.

Tabela 23 - População feminina por habitantes e faixa etária de São Carlos nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

	2005	2006	2007	2008
População Masculina	105279	106931	108608	110312
População Feminina	107588	109335	111110	112914
SÃO CARLOS				
População Feminina de 15 a 19 Anos	8757	8658	8556	8452
População Feminina de 20 a 24 Anos	9839	9734	9626	9515
População Feminina de 25 a 29 Anos	9906	10014	10119	10217
População Feminina de 30 a 34 Anos	8799	9108	9425	9750
População Feminina de 35 a 39 Anos	8182	8382	8583	8787
População Feminina de 40 a 44 Anos	8173	8240	8304	8365
População Feminina de 45 a 49 Anos	7295	7509	7726	7947
População Feminina de 50 a 54 Anos	6109	6361	6621	6888
População Feminina de 55 a 59 Anos	4831	5078	5335	5605
População Feminina de 60 a 64 Anos	3542	3769	4009	4262
População Feminina de 65 a 69 Anos	3118	3187	3255	3324
População Feminina de 70 a 74 Anos	2589	2659	2730	2802
População Feminina de 75 Anos e Mais	3928	4076	4229	4385

É considerado um importante pólo de alta tecnologia e de produção industrial, com ênfase na agroindústria, no setor têxtil e nos setores de mecânica de precisão, instrumentação, material de ortodontia e aparelhos médicos. Centros educacionais instalados no município dão suporte tecnológico para indústrias locais, entre elas a Universidade de São Paulo (USP) e a Universidade Federal de São Carlos (Ufscar) (SÃO PAULO, 2008a).

São Carlos apresenta também faculdades particulares, sendo elas a Faculdade de Direito de São Carlos e a Escola Asser (Associação Superior). Dentre as escolas técnicas, destacam-se o Colégio Diocesano, o SENAI, o SENAC e a Escola Industrial Paula Souza. Está na área de influência da Hidrovia Tietê-Paraná que, com a inauguração da eclusa de Jupiá, pode ser comercialmente navegada ao longo de 2.400 km, desde a região de Piracicaba, interligando os estados de Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Paraná e o país vizinho, Paraguai. Conta com boa infra-estrutura rodoviária, sendo acessada pela SP-310, SP-215 e SP-318. A malha ferroviária da Ferrobán (antiga Fepasa) liga a cidade ao Porto de Santos.

Estão instaladas no município mais de 1.100 empresas, dentre elas indústrias de eletrodomésticos - Electrolux do Brasil S/A, automotivas - Volkswagen do Brasil Ltda, tecelagem, alimentícia (SÃO PAULO, 2008a).

No período da coleta de amostras, a ETE de São Carlos ainda não estava operando, segundo dados da CETESB, 2008 é lançada uma carga orgânica poluidora de origem doméstica na ordem de 11.447 kg DBO dia⁻¹ no Rio Monjolinho.

O tratamento de águas é realizado pelo SAAE - Serviço Autônomo de Águas e Esgoto de São Carlos, conforme Figura 26.



Figura 26 - Fotos ETA São Carlos, fotos: a) vista da ETA, b) entrada da água bruta, c – d) processos de tratamento da ETA.

4.15 TORRINHA

Torrinha possui 9.641 habitantes, representa 0,66 % da população da URGHI-13, estando à população distribuída em 86 % no perímetro urbano e 14 % rural. Da população feminina, 54 % esta entre 15-49 anos e 27 % está acima dos 50 anos, Tabela 24 (SÃO PAULO, 2008f).

Tabela 24 - População feminina por habitantes e faixa etária de Torrinha nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

		2005	2006	2007	2008
TORRINHA	População Masculina	4727	4767	4808	4848
	População Feminina	4651	4698	4745	4793
	População Feminina de 15 a 19 Anos	406	411	409	410
	População Feminina de 20 a 24 Anos	377	385	396	402
	População Feminina de 25 a 29 Anos	360	366	373	379
	População Feminina de 30 a 34 Anos	373	373	374	373
	População Feminina de 35 a 39 Anos	333	342	353	363
	População Feminina de 40 a 44 Anos	325	328	331	335
	População Feminina de 45 a 49 Anos	278	288	298	309
	População Feminina de 50 a 54 Anos	246	253	259	267
	População Feminina de 55 a 59 Anos	243	244	245	245
	População Feminina de 60 a 64 Anos	199	207	214	223
	População Feminina de 65 a 69 Anos	152	160	168	176
	População Feminina de 70 a 74 Anos	146	146	146	145
	População Feminina de 75 Anos e Mais	227	235	244	253

Este município não dispõe de tratamento de esgoto. O tratamento de água é realizado pela administração municipal. A ETA é localizada ao lado de uma indústria de extração de óleos essenciais de madeira. A captação é feita no Rio Dois Córregos e Torrinha, Figura 27.



Figura 27 - Fotos ETA Torrinha, fotos: a – c - d) vista e processo de tratamento da ETA e b) proximidade da ETA com a fábrica de óleos essenciais de madeira.

4.16 TRABIJU

Trabiju possui 1.441 habitantes, representa 0,10 % da população da URGHI-13, estando à população distribuída em 91 % no perímetro urbano e 9 % rural. Da população feminina, 55 % tem entre 15-49 anos e 22 % esta acima dos 50 anos, Tabela 25 (SÃO PAULO, 2008f).

Tabela 25 - População feminina por habitantes e faixa etária de Trabiju nos últimos 4 anos (SÃO PAULO, 2008f).

		2005	2006	2007	2008
	População Masculina	735	737	739	740
TRABIJU	População Feminina	688	692	697	701
	População Feminina de 15 a 19 Anos	72	70	72	70
	População Feminina de 20 a 24 Anos	65	66	67	68
	População Feminina de 25 a 29 Anos	54	56	57	59
	População Feminina de 30 a 34 Anos	57	56	55	55
	População Feminina de 35 a 39 Anos	47	49	50	52
	População Feminina de 40 a 44 Anos	40	41	42	43
	População Feminina de 45 a 49 Anos	43	42	42	41
	População Feminina de 50 a 54 Anos	30	32	35	37
	População Feminina de 55 a 59 Anos	28	28	29	29
	População Feminina de 60 a 64 Anos	23	24	25	26
	População Feminina de 65 a 69 Anos	19	20	20	21
	População Feminina de 70 a 74 Anos	16	16	17	17
	População Feminina de 75 Anos e Mais	21	22	23	24

A ETE de Trabiju recebe 100% do esgoto coletado no município. Também são recebidos efluentes provenientes de um frigorífico, Figura 28, foto “a”. O sistema de tratamento é formado por lagoas de estabilização, modelo australiano – anaeróbia e facultativa. Nas coletas realizadas em 2007 e 2008 sempre foi observada a presença de muito sangue proveniente do frigorífico – fotos “b” e “c” da Figura 28. As fotos “d” e “e” ilustram a dificuldade e o risco de coleta do efluente.



Figura 28 – Fotos da ETE de Trabiju. a) Frigorífico situado na parte da frente da ETE; b - c) Aspectos - cor do esgoto bruto; d - e) Ponto de coleta do esgoto tratado.

A Tabela 26 sumariza alguns dados importantes sobre os municípios incluídos neste trabalho.

Tabela 26 - Principais dados sobre a população e o saneamento dos municípios incluídos neste estudo (quando não citada a fonte, as informações foram obtidas diretamente nas ETA e ETE)

Município/população (habitantes)	Tratamento de água		Tratamento de esgoto	
	Responsável	Captação	Responsável	Efluente
(SÃO PAULO, 2008f)				
Araraquara ⁽¹²⁾ / 199.575	Prefeitura/DAAE	Ribeirão Anhumas 2 pontos Ribeirão das Cruzes Ribeirão Paol	Prefeitura/DAAE	45.000 m ³ dia ⁻¹ DBO ₅ = 260 mg L ⁻¹
Areiópolis/ 10.661	Sabesp		Sabesp	1.000 m ³ dia ⁻¹ DBO ₅ = 855 mg L ⁻¹
Bauru/ 357.132	Prefeitura DAE		Prefeitura	Não possui sistema de tratamento de esgoto
Boa Esperança do Sul/ 14.027	Prefeitura		Prefeitura	Não informado DBO ₅ 674 mg L ⁻¹ – Dados CETESB, 2008
Bocaina/ 10.783			Sabesp	150.000 m ³ dia ⁻¹ DBO = 683 mg L ⁻¹
Brotas/ 22.412			Prefeitura	6.000 m ³ dia ⁻¹ DBO = 560 mg L ⁻¹
Bueno de Andrada* (distrito de Araraquara)/ 1.000			Prefeitura de Araraquara/DAAE	120 m ³ dia ⁻¹ DBO = 335 mg L ⁻¹
Itaju/ 2.770	Prefeitura	Água subterrânea, apenas cloração em condições precárias		Não possui sistema de tratamento de esgoto
Itirapina/ 14.967		Água subterrânea	Prefeitura	3.624 m ³ dia ⁻¹ DBO = 976 mg L ⁻¹
Jauá*/ 129.693	Prefeitura/SAENJA	Rio Jauá	SANEJ	25.000 m ³ dia ⁻¹ DBO = 360 mg L ⁻¹
Lençóis Paulista/ 62.033	Prefeitura/SAAE			Não possui sistema de tratamento de esgoto
Nova Europa/ 9.313		Água subterrânea	Prefeitura	800 m ³ dia ⁻¹ DBO ₅ 421 mg L ⁻¹ Dados CETESB, 2008
São Carlos/ 223.226	Prefeitura/SAAE			Não possuía sistema de tratamento de esgoto até dez/2008
				Ribeirão das Cruzes (classe 4) DBO ₅ = 53 mg L ⁻¹ Córrego Água Branca (classe 2) DBO ₅ = 110 mg L ⁻¹ Rio Boa Esperança DBO ₅ 159 mg L ⁻¹ – Dados CETESB, 2008 Córrego Bocaina DBO = 85 mg L ⁻¹ Rio Jacaré-Pepira (classe 2) DBO = 70 mg L ⁻¹ Córrego Itaquerê (classe 2) DBO = 7 mg L ⁻¹ Córrego Água Branca (classe 2) DBO = 187 mg L ⁻¹ Rio Jauá (classe 4) DBO = 10 mg L ⁻¹ Rio Itaquerê DBO ₅ 74 mg L ⁻¹ Dados CETESB, 2008

Tabela 26 – Continuação

Município/população (habitantes) (SEADE,2007)	Tratamento de água		Tratamento de esgoto	
	Responsável	Captação	Responsável	Efluente
Torrinha/ 9.641	Prefeitura	Ribeirão dois Córregos Ribeirão Torrinha	Não possui sistema de tratamento de esgoto	
Trabiju/ 1.441	Água subterrânea		Prefeitura	Não informado pela PM DBO ₅ 69 mg L ⁻¹ Dados CETESB, 2008

* tratamento de esgoto por lodo ativado; (1) coleta de amostra de água ; (2) coleta de amostras de esgoto

4.17 Coleta das amostras

Em todas ETA ou ETE foram coletados 4 litros de amostra (água ou esgoto) de entrada e saída em garrações de vidro âmbar e preservadas sob refrigeração em caixas isotérmicas com gelo reciclável - gelox, durante o transporte até o laboratório do IQ/UNESP. Foram utilizados coletores (PVC - Cloreto de Polivinila, garrafas de PET ou aço inoxidável) fornecidos pelas ETA/ETE ou levados do laboratório.

Na ETA de Araraquara as coletas das águas superficiais foram efetuadas no tanque de mistura das represas Anhumas e Cruzes. A água tratada foi coletada após as saídas dos filtros de carvão. Inicialmente coletou-se do R2 – reservatório 2, mas como neste ponto a água já tinha sofrido o processo de cloração, não foi possível utilizar esta água devido ao cloro residual interagir com os analitos, provocando a degradação dos mesmos.

As coletas das amostras de entrada e saída de cada estação de tratamento (ETA e ETE) foram instantâneas. Foi realizada uma coleta composta de 24 horas, na ETE Jaú, sendo retiradas alíquotas a cada hora utilizando-se amostradores automáticos e mantidas sob refrigeração. A ETE de Jaú foi a única inserida neste estudo que dispunha de infra-estrutura que permitia este tipo de amostragem.

Considerando que o esgoto possui características diferentes durante o dia, foi padronizado o horário das coletas das amostras entre 9 - 10 horas.

Os frascos para armazenamento das amostras (vidro, 4 litros) foram lavados previamente utilizando o seguinte procedimento de limpeza: a) deixadas de molho em solução aquosa de 4% de extran alcalino em um período mínimo de 1 hora; b) tríplex lavagem com água potável da torneira; c) tríplex lavagem com água destilada; d) tríplex lavagem com água Mill-Q; e) lavagem com acetona; f) secagem em estufa a 50 °C.

O período de obtenção de amostras ocorreu entre janeiro de 2006 e julho de 2008 totalizando sessenta e quatro (64) coletas nas ETA e ETE da UGRHI-13. No laboratório, as amostras foram imediatamente tratadas e analisadas em triplicatas, de acordo com o procedimento detalhado a seguir.

4.18 Otimização do método para a determinação dos estrógenos estudados em amostras coletadas na entrada e saída de ETE e ETA

As condições cromatográficas para a separação e quantificação dos estrógenos por HPLC/Fluorescência, utilizadas neste trabalho, foram otimizadas em conjunto com LOPES, 2007 e SOUZA, 2008, que desenvolveram suas teses de doutorado neste grupo de pesquisa. A Tabela 27 sumariza as condições otimizadas.

Tabela 27 - Condições cromatográficas otimizadas para análise de estrógenos por HPLC/Flu

Equipamento	Cromatógrafo Líquido Varian Pro Star, com detector de fluorescência.
Coluna	C18 (Phenomenex, 4,6 mm de diâmetro, 250 mm de comprimento e tamanho de partículas de 5 µm).
Fase Móvel	Água/Acetonitrila (50 :50 %) e vazão 1 mL min ⁻¹
Volume de injeção	20 µL (injeção automática)
Deteção	230 nm (excitação) e 306 nm (emissão).

A otimização do procedimento de extração em fase sólida, para análise dos estrógenos nas amostras de interesse, foram feitas neste trabalho também em colaboração com os pesquisadores já citados (LOPES, 2007 e SOUZA, 2008). O detalhamento do processo de otimização e validação deste método analítico está inserido nas respectivas teses e sumarizado no fluxograma apresentado na Figura 29. As amostras, em triplicata (250 mL ou 500 mL – afluente e efluente de ETE, respectivamente e 1000 mL – águas superficiais e tratadas das ETA), foram filtradas em filtro de fibra de vidro de 45 µm de poro, etapa que precede a extração em fase sólida.

As especificações dos materiais utilizados estão sumarizados a seguir:

- Cartuchos SPE - ACCUBOND C-18 (Octadecilsilano), com 500 mg de sorvente e capacidade de 6 mL de reservatório (Agilent Technologies Santa Clara, USA);

- Manifold SPE de 19 pontos - Waters;
- Conjunto de Filtração; Millipore, Waters
- Membrana Filtrante 0,45 μ , Φ 47 \pm 0,5mm - Schleicher & Schuell;
- Estrona, pureza \geq 97,0% - Sigma Aldrich, Alemanha;
- 17- β -Estradiol pureza \geq 97,0% - Sigma Aldrich, Alemanha;
- 17- α -Ethinilestradiol pureza 98% - Sigma Aldrich, Alemanha;
- Coluna para HPLC, C₁₈ (250mm x 4,6 mm x 5 μ m); Phenomenex

Os solventes empregados para o condicionamento das colunas SPE C18 são descritos na Tabela 28.

Tabela 28 - Características dos solventes empregados no processo de extração em fase sólida (cartuchos C-18)

Solvente	Fórmula	Grau de Pureza	Marca
Metanol	CH ₃ OH	HPLC	J.T. Baker
Acetona	CH ₃ COCH ₃	HPLC/UV	Mallinckrodt
Hexano	C ₆ H ₁₄	HPLC/UV	Mallinckrodt
Ácetonitrila	CH ₃ CN	HPLC	J.T. Baker

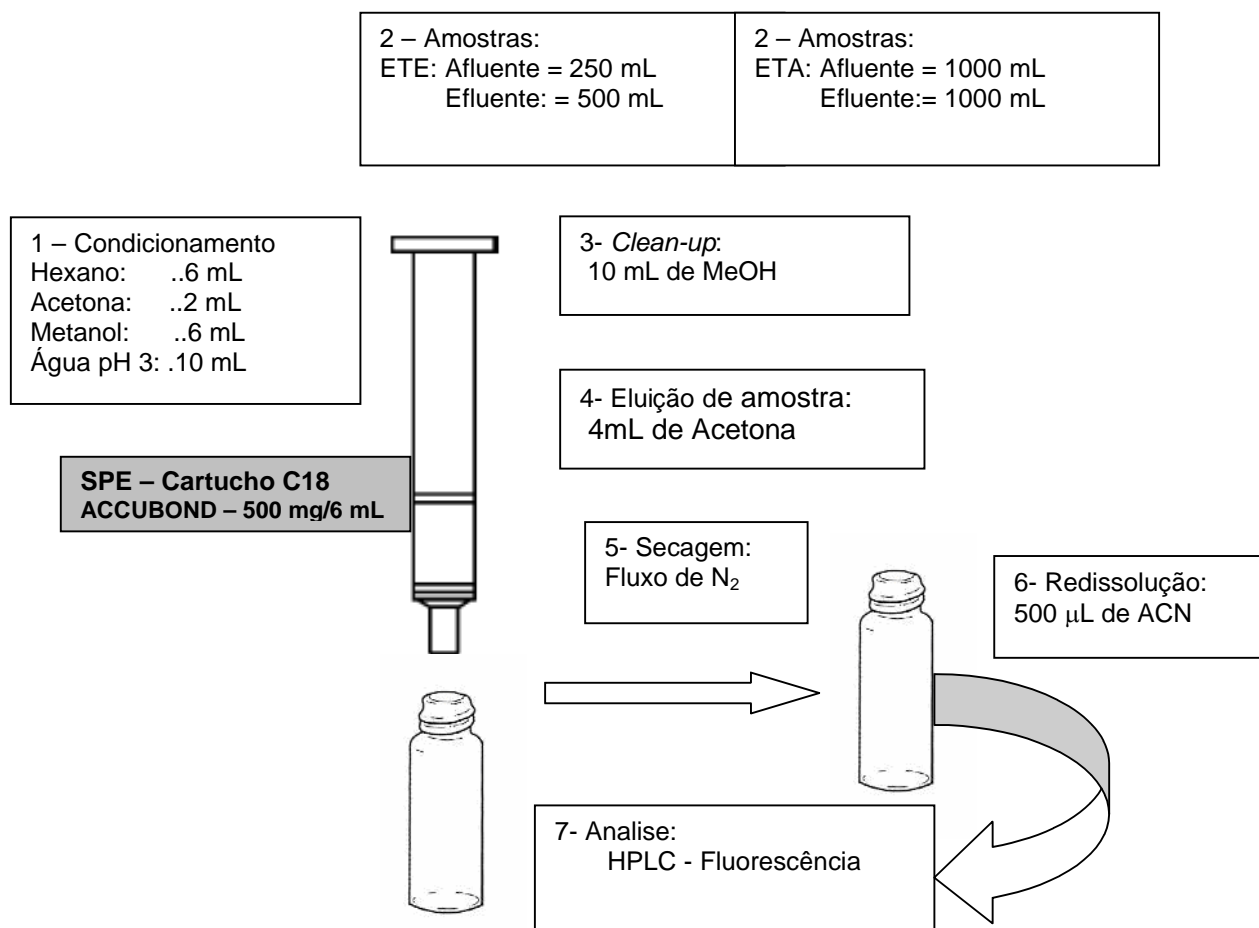


Figura 29 - Fluxograma do método utilizado para extração dos estrógenos em água e esgoto.

4.19 Avaliação da Exatidão: recuperações percentuais e coeficiente de variação do (CV) dos analitos adicionados na matriz e procedimento de análises de estrógenos.

Foi coletada água superficial na entrada e saída de ETA de Araraquara, bem como água subterrânea coletada diretamente da torneira do laboratório. O procedimento de coleta desta última foi realizado abrindo a torneira e esperando um tempo de aproximadamente 5 minutos para eliminar a água da tubulação. Após esse

tempo, foram coletados 4 litros de água em garrações de vidro âmbar de igual volume.

O enriquecimento da matriz (1 L - águas subterrânea, superficiais e tratada; 250 mL e 500 mL de aflente e efluente de ETE, respectivamente) com os analitos foi efetuado pela adição de 500 μL de soluções padrão da curva analítica, construída com base em concentrações observadas na literatura, de modo que a concentração final foi de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de E1 e 50 ng L^{-1} de E2 e EE2, nas amostras fortificadas. A fortificação foi efetuada em triplicata e em três níveis de concentração, correspondendo a concentrações próximo ao limite de quantificação do sistema analítico (nível inferior), no ponto médio da curva analítica (nível médio) e próximo a maior concentração da curva analítica (nível superior).

Para o esgoto bruto foi avaliado o desempenho do método com o ponto mais concentrado da curva analítica, uma vez que inferia-se que as concentrações desta matriz seriam as maiores dentre todas as demais, avaliar o desempenho do método para concentrações mais baixas do que estas não fariam sentido.

Após a fortificação (enriquecimento da amostra com padrão) foi esperado um tempo de 4 horas (*aging*) para interação do analito com a matriz, mantendo a amostra sob refrigeração ($\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para as águas tratadas e subterrâneas, após adição do padrão, homogeneizou-se por agitação, e logo em seguida submeteu-se a amostra enriquecida ao processo de filtração.

Após este período de repouso, as amostras foram filtradas para a retirada de material em suspensão em filtro de fibra de vidro Millipore de 0,45 μm de poro e submetidas à extração por SPE- C18, seguindo procedimento esquematizado na Figura 29. Este processo foi acompanhado de uma amostra testemunha, e de um branco (eluição com 4 mL de acetona de um cartucho C₁₈ condicionado).

As amostras de cada matriz, em triplicatas, (250, 500 e 1000 mL) após passarem pelos cartuchos SPE - C₁₈, previamente condicionado, com o objetivo de pré-concentração e *clean-up* da amostra, foram eluídas e secas em fluxo brando de nitrogênio e redissolvidas em acetonitrila, conforme esquema apresentado na Figura 29.

As análises cromatográficas foram feitas em triplicata, sendo que a curva analítica foi construída a cada conjunto de amostras analisadas ou injetado de pelo

menos um ponto desta, para avaliação da resposta do sistema analítico. Sempre foram observados os critérios de injetar primeiro as amostras mais limpas intercaladas com branco de laboratório.

4.20 Aplicação dos Métodos as amostras da UGRHI-13

4.21 Análises por LC/MS/MS e GC/MS

Algumas amostras de entrada e saída de ETE e ETA foram processadas utilizando o método otimizado (Figura 29) , até a etapa de SPE. Os cartuchos SPE foram armazenados em freezer a -20°C e posteriormente transportados para Barcelona (Departamento de Química Ambiental, Instituto de Avaliação Ambiental e Pesquisa sobre recursos hídricos (IDAEA-CSIC) em caixa isotérmica revestida com gelox, ou seja, mantidos em temperatura de refrigeração (cerca de 24 horas desde a saída de Araraquara até a chegada ao CSIC-Barcelona).

A Tabela 29 apresenta um cronograma com o período da coleta das amostras que foram analisadas no CSIC em Barcelona.

Tabela 29 – Datas de obtenção das amostras analisadas no CSIC em Barcelona

Município	Data da Amostragem/coleta	Precipitação pluviométrica* (últimas 24 horas antes da coleta) mm	Local e material coletado
Araraquara	28 Fevereiro/07	46	ETA (AB e AT)
	13 Abril/07	0,2	ETA (AB e AT)
	19 Março/07	46	ETE (EB e ET)
	19 Abril/07	0,2	ETE (EB e ET)
Boa Esperança do Sul	24 Abril/07	IND	ETE (EB e ET)
Bocaina	26 Abril/07	IND	ETE (EB e ET)
Bueno de Andrada	28 Fevereiro/07	46	ETE (EB e ET)
	13 Abril/07	0,2	ETE (EB e ET)
Jaú	31 Janeiro/07	IND	ETA (AB e AT)
	01 Fevereiro/07	IND	ETE (EB e ET)
	23 Abril/07	IND	ETA (AB e AT)
Trabiju			ETE (EB e ET)
	27 Abril/07	IND	ETE (EB e ET)

AB = água bruta; AT = água tratada; EB = esgoto bruto; ET = esgoto tratado
IND – Informação não disponível; *(SÃO PAULO, 2008d).

Foi realizado um estudo de conservação da amostra que mostrou que não há perdas significativas dos compostos até 90 dias nessas condições, ou seja, a conservação dos cartuchos C-18 em freezer após a etapa de *clean-up* (estudo realizado por LOPES, 2007, dados não publicados).

Ao chegar ao CSIC-Barcelona, os cartuchos foram armazenados em freezer (-20 °C) até o momento da aplicação do método (eluição e análise). A eluição dos cartuchos foi realizada em 3 frações, usando 5 mL de cada solvente: I – éter dietílico, II – Acetato de etila e III- metanol. As frações II e III foram reunidas em um mesmo vial. Após eluição, cada extrato foi evaporado sob um fluxo baixo de nitrogênio até *secura* e redissolvido em 500 µL de acetonitrila (vial contendo as frações II e III) destinado as análises dos estrógenos e seus conjugados por LC/MS/MS. A Fração I após a evaporação/secagem foi redissolvida em 500 µL de acetato de etila para as análises dos alquilfenóis por GC/MS, conforme método utilizado no grupo de pesquisa da Dra. Silvia Lacorte (FERNANDEZ *et al.*, 2009)

Todos os solventes usados (acetonitrila, metanol, hexano, acetona, éter dietílico, acetato de etila) foram de grau HPLC e adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha).

Os padrões dos estrógenos naturais e sintéticos, ambos livres e conjugados, foram comprados da Sigma-Aldrich (Steinheim – Alemanha) e Fluka (Steinheim – Alemanha), todos com grau de pureza acima de 98%.

4.22 LC/MS/MS - Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de espectrometria de massas modo MS/MS

As amostras foram analisadas em um sistema LC modelo Waters Alliance 2690, equipado com injetor automático, com volume de injeção de 30 µL, conectado em série com um detector de arranjo de diodos Waters 996 e um espectrômetro de massa triplo quadrupolo (Waters, Milford, MA - Manchester, UK).

Para a separação cromatográfica, utilizou-se uma coluna de fase reversa Xbridge C₁₈ 2.1x100 mm, 3,5 µm (Waters , Ireland). A eluição foi efetuada no modo gradiente, iniciando-se com 90:10 (água:acetonitrila com 2 % NH₄OH), até 8 min. Foram variadas as seguintes condições da fase móvel (água:acetonitrila 18:80,

15:83, 0:98 e 0:100 %). Mantendo constante a concentração de 2 % de NH_4OH nas variações seguintes tempo 8, 9, 10 e 15 min, respectivamente, com vazão da fase móvel de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$. O volume injetado foi de $30 \mu\text{L}$.

A detecção MS/MS ocorreu no modo de monitoramento de reação seletiva (SRM), usando seleção de íons positivos e negativos (ESI) e (NI). Foram monitoradas duas diferentes transições para cada composto, o primeiro (íon pai), mais abundante, usado para quantificação e a segunda transição (íon filho) usada para confirmação, conforme apresentado na Tabela 30, onde estão também outros parâmetros eletrônicos utilizados nesta análise (cone e colisão).

Tabela 30 – LC \pm ESI - MS/MS: Transições monitoradas e condições utilizadas

<i>Analítese</i>	<i>RT(min)</i>	<i>ESI</i>	<i>Íon pai m/z</i>	<i>Íons filhos (m/z)</i>
<u><i>Esteroides livres</i></u>				
Estriol (E3)	8.21	Neg	287.4	145 171
17 α -Ethinilestradiol (EE2)	11.36	Neg	295.4	145 269
19-Noretrindone	11.73	Pos	299.5	145 231
Estrona (E1)	11.46	Neg	269.4	145 183
(-)-Norgestrel	12.51	Pos	313.5	185 245 295
<u><i>Conjugados</i></u>				
E3-16- α -(β -D-Glucuronideo)	2.64	Neg	463.5	85 113 287
E3-3-Sulfate	5.25	Neg	367.4	80 287
β -Estradiol-17-(β -D-Glucuronideo)	4.71	Neg	447.5	113 157 271
E1-3-(β -D-Glucuronideo)	7.22	Neg	445.5	113 175 269

4.23 Cromatografia à gás com detector de massas - GC/MS

As amostras (Fração I da eluição do cartucho C-18) foram analisadas em um sistema GC/MS (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas), composto de um simples quadrupolo – impacto de elétron – (MS baixa resolução) Thermo Finnigan TRACE-GC/MS 2000 Séries - Manchester UK. Na separação cromatográfica, utilizou-se uma coluna HP-5-MS (15 m x 0,25 mm ID x 0,10 µm espessura do filme) - Agilent USA. O gás de arraste foi o hélio em uma vazão de 1 mL min⁻¹, de acordo com as seguintes condições: temperatura inicial: 60 °C mantida por 1 min, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 325 °C, mantida por 5 minutos. A temperatura da linha de transferência foi de 300 °C.

O detector de espectrometria de massas (MS) foi operado no modo de impacto eletrônico positivo, com corrente de emissão de 150 µA e voltagem de 550 mV. As condições operacionais utilizadas no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM – Single Íon Monitoring) são apresentadas na Tabela 31. O Antraceno-D₁₀ foi utilizado como padrão interno na quantificação.

Tabela 31 - Compostos analisados por GC/MS e íons escolhidos para SIM

<i>Analito</i>	<i>TR (min)</i>	<i>Íons SIM (m/z)</i>
NP	6.25-6.68	107, 135, 149, 191, 220
NPEO1	8.60-9.07	107, 179, 193, 235, 264
NPEO2	11.17-11.62	107, 223, 237, 251, 279,
Antraceno D10	6.85	188, 184, 189

4.24 Ensaio de atividade estrogênica: Método fluorimétrico (NOGUEROL et al. 2006).

Esta parte do trabalho foi efetuada no Laboratório do Dr. Benjamin Piña (CSIC-Barcelona), pela doutoranda Alba sendo acompanhada pelo autor desta tese.

As análises de RYA foram realizadas em 24 amostras de diferentes ETA e ETE da UGRHI-13, em duplicata, de entrada e saída das ETA e ETE da UGRHI-13, Figura 32. No total, foram 48 amostras e mais dois brancos água Mill-Q. Cada

amostra, extraída em duas frações, uma para os detergentes, nonilfenol e seus derivados etoxilados e a outra fração extraída para determinação de estrógenos. No total foram realizados 100 ensaios de ER-RYA em triplicatas.

Estes ensaios foram efetuados para os dois eluatos obtidos do cartucho C-18, ou seja, fração I e a somatória das frações II e III. Esta etapa foi efetuada no Laboratório do Dr. Benjamin Piña, do CSIC-Barcelona.

A linhagem de levedura BY4741 é mantida em glicerol em temperaturas de -70 °C. Do estoque congelado foram semeadas em placas contendo meio mínimo (SDC-URA-LEU ou 6,7 g L⁻¹ Yeast Nitrogen Base sem aminoácidos, DIFCO, 20 g L⁻¹ de glicose suplementada com 0,1 g L⁻¹ dos marcadores prototróficos histidina e metionina) e incubadas a 30 °C por 2-3 dias até o aparecimento de colônias isoladas. Semeou-se uma das colônias em meio YPD (meio completo) e incubou-se por mais 1-2 dias a 30 °C.

A partir dessa cultura, foram inoculados 10 µL em 30 mL de meio mínimo e incubado *overnight*, onde a densidade ótica deverá ser de 0,1 a 600 nm.

As amostras ambientais dissolvidas em metanol foram colocadas em micro placas NUNC de 96 wells de polipropileno siliconadas sendo 200, 100, 50, 30, 20, 10 e 5 µL well⁻¹ em triplicata. Foram feitos também controles negativos (solvente da amostra), positivo (10 nM de β-estradiol well⁻¹), além do controle da toxicidade que foi feito com o volume de 30 µL well⁻¹ da amostra e 10 nM de estradiol.

As amostras foram colocadas nas microplacas, deixadas evaporar, e em cada well foi colocado 50 µL de cultura *overnight* e incubadas por 6 horas a 30°C com agitação. Após incubação, 50 µL de Y-PER (Pierce, Rockford, IL,USA) foram adicionados a cada well (para lisar as células) e novamente incubadas a 30 °C por mais 30 minutos. Após esse tempo, adicionou-se 50 µL de tampão suplementado com 0,1% de 2-mercaptoetanol e 0,5% da solução de 4-metilumbeliferona β-D-galactopiranosídeo (MuGal) (ambos da FluorAce beta-galactosidase Reporter Assy Kit, Bio-Rad Laboratories, Hercules, C. A. ,USA). Após uma breve centrifugação a 1000 rpm, as placas foram lidas num espectrofotômetro Victor Wallac (Perkin Elmer Inc., Wellesley, MA,USA) a 355 nm de excitação e 460 nm de emissão. A fluorescência foi medida durante 15-20 minutos (1 medida por minuto) e os valores da atividade da β-galactosidase foram calculados a partir do aumento arbitrário das

unidades de fluorescência em relação ao tempo, usando o método de regressão linear padrão. Os valores de estrogenicidade foram descritos como equivalentes de estradiol ng L^{-1} (EEQ). Esses valores foram calculados ajustando-se os valores de β -galactosidase nas concentrações de cada amostra à equação de HILL pelo método não linear como descrito por QUIRÓS *et al.* (2005) e NOGUEROL *et al.* (2006).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados referem-se às amostras analisadas nas ETA e ETE da UGRHI-13. Foi observado que as ETA possuem diferentes características estruturais, algumas sofisticadas e outras muito simples, no entanto em todas é empregado o mesmo princípio para o tratamento da água para consumo humano. No tocante às ETE estudadas, existem três modelos de tratamento: lodo ativado por batelada (empregado apenas por duas cidades), lagoas de estabilização aeradas e sedimentação (utilizada em Araraquara) e lagoas de estabilização do tipo Australiano, anaeróbias e facultativas, utilizadas pelas demais cidades.

5.1 Avaliação da exatidão do método: estudo de recuperação e limites de quantificação

Os dados obtidos para os estudos de recuperação do método para a água subterrânea e superficial e para esgoto tratado estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Exatidão (recuperações percentuais) e precisão (coeficiente de variação (CV)) dos compostos analisados pelo método proposto (n=3) (Souza, 2008)

	Menor Nível		Nível Intermediário		Maior Nível	
	[E1] = 0,5 µg L ⁻¹		[E1] = 5 µg L ⁻¹		[E1] = 10 µg L ⁻¹	
	[E2] = [EE2] = 6,25 ng L ⁻¹	CV (%)	[E2] = [EE2] = 25 ng L ⁻¹	CV (%)	[E2] = [EE2] = 0,1 µg L ⁻¹	CV (%)
	Recuperação (%)	CV (%)	Recuperação (%)	CV (%)	Recuperação (%)	CV (%)
Água subterrânea						
E1	80	2	83	2	92	5
E2	87	7	81	2	90	4
EE2	93	3	85	3	102	1
Água superficial						
E1	95	11	83	2	90	1
E2	117	1	84	1	93	1
EE2	118	11	87	1	98	1
Esgoto tratado						
E1	95	1,0	76	10	81	7
E2	106	10	71	8	70	6
EE2	134	13	75	1	74	5

E1 – estrona; E2 – 17 β-estradiol; EE2 – 17 α-etinilestradiol

O estudo de recuperação para a matriz esgoto bruto foi efetuado em um único nível de concentração, os dados estão apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 – Exatidão: níveis de recuperação e CV em esgoto bruto

HORMÔNIO	NÍVEL DE FORTIFICAÇÃO	RECUPERAÇÃO MÉDIA (%)	CV (%)
E1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5,0	71	4
E2 (ng L^{-1})	50	63	7
EE2 (ng L^{-1})	50	74	5

E1 = estrona, E2= 17 β estradiol; EE2 = 17 α etinilestradiol

Os limites de quantificação do método para cada par analito-matriz, foram estabelecidos como as concentrações da amostra enriquecida para as quais se obteve recuperação entre 70-120% com CV menor do que 20 %. Os limites estabelecidos desta maneira estão na Tabela 34.

Tabela 34 - Limite de quantificação (LQ) do método, determinado experimentalmente para os hormônios em água subterrânea, superficial e esgoto doméstico.

Hormônios	Limites de Quantificação			
	Água		Esgoto	
	Subterrânea	Superficial	Bruto	Tratado
E1	0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	5 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$
E2	6,25 ng L^{-1}	6,25 ng L^{-1}	50 ng L^{-1}	6,5 ng L^{-1}
EE2	6,25 ng L^{-1}	6,25 ng L^{-1}	50 ng L^{-1}	25 ng L^{-1}

E1 = estrona, E2= 17 β estradiol; EE2 = 17 α etinilestradiol

Os limites de quantificação do método utilizado neste trabalho estão de acordo com os valores da literatura, apresentando detectabilidade e faixa de trabalho compatível para determinação de estrógenos nas matrizes estudadas.

A maioria dos artigos encontrados na literatura refere-se apenas aos limites de detecção do método e não aos limites de quantificação (Tabela 35). Os métodos para determinação de limites de detecção e quantificação referem-se quase sempre a relação de $LQ = 3 \times LD$ (RIBANI *et al.* 2006). Quando comparam-se os limites de quantificação obtidos com $3 \times LD$ dos trabalhos apresentados na Tabela 35, nota-se

que os valores obtidos neste estudo são inferiores aos obtidos por outros autores utilizando HPLC/Flu e processando o mesmo volume de amostra (1 litro). Quando comparado a outras técnicas como GC/MS ou LC/MS/MS os dados deste trabalho são 1 a 2 ordens de grandeza mais elevados.

Tabela 35 - Limites de detecção para estrógenos em águas naturais

Volume de amostra	Analito	Técnica	LD ng L ⁻¹	Referência
1 L	E1, E2, EE2 e outros	GC/MS/MS	0,1 – 0,06	Ternes <i>et al.</i> (1999)
5 L	E2 e EE2	HPLC/FLU	1,6	Snyder <i>et al.</i> (1999)
2,5 L	E1, E2, EE2 e E3	GC/MS	0,2	Xiao <i>et al.</i> (2001)
1 L	E1, E2, EE2 e E3	HPLC/FLU	600 – 650	Matsumoto <i>et al.</i> (2002)
0,5 L	E1, E2, EE2 e outros	LC/MS/MS	0,53 – 14,79	Rodriguez-Mozaz <i>et al.</i> (2004)
1 L	E1, E2 e outros	GC/MS	5	Leusch <i>et al.</i> (2006)
1 L	E1, E2 e outros	GC/MS	1 - 5	Tan <i>et al.</i> (2007)
1 L	E1, E2, EE2, E3	LC/MS/MS	8 - 10	Chen <i>et al.</i> (2007)
1 L	E1 e E2	HPLC/FLU	500 - 3,8	Lopes (2007)
1 L	E1, E2, EE2, E3 e outros	LC/MS/MS	0,8 – 1,1	Koyuncu <i>et al.</i> (2008)
1 L	E2 e EE2	HPLC/Flu	45 e 16	Raimundo (2007)
1 L	E1, E2, EE2	HPLC/Flu	500 6,25 e 6,25	Este trabalho*

E2, 17- estradiol; E1, Estrona; EE2, Etinilestradiol; E3, estriol.

* Limites de quantificação

Considerando-se as concentrações usualmente reportadas para água e esgoto Tabela 6, o método otimizado é plenamente aplicável ao estudo de amostras ambientais.

A Figura 30 apresenta um cromatograma de uma amostra de água da saída da ETA - Araraquara, após a cloração, onde se observa um pico intenso na região do estradiol. No entanto, como a técnica empregada não fornece informação espectral, não se pode assegurar se esse pico corresponde exclusivamente a estradiol ou se está ocorrendo coeluição com outro analito da matriz.

Assim sendo, neste estudo, a água da saída da ETA foi a correspondente a água tratada, porém antes da etapa de cloração.

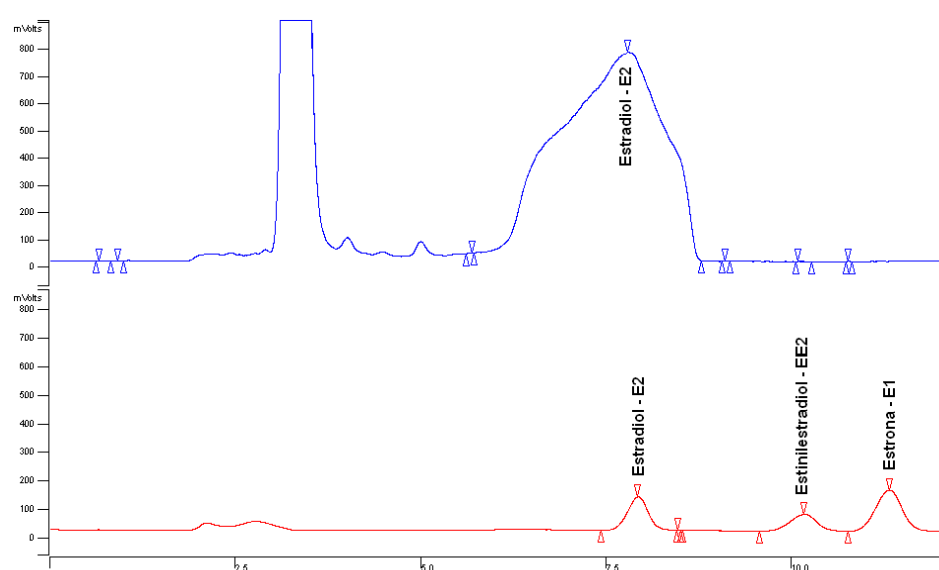


Figura 30 – Cromatogramas (HPLC/Flu) de uma amostra de água tratada, após cloração, da ETA (azul) e de uma solução padrão (vermelho) (E1 = 10 mg L⁻¹, E2 e EE2 = 0,10 mg L⁻¹), respectivamente.

5.2 Análises por LC/MS/MS e GC/MS efetuadas no CSIC/Barcelona

5.2.1 Limites de detecção e quantificação dos sistemas cromatográficos utilizados

Estes limites referem-se aos equipamentos, não são limites do método, que inclui um fator de concentração de 2000 vezes para água (superficial ou tratada), 1000 vezes para efluente de ETE e 500 vezes para afluente de ETE.

5.2.2 Estrógenos

Os limites de detecção e quantificação do equipamento foram obtidos utilizando-se um padrão de menor concentração e considerando 3 e 8 vezes a razão sinal-ruído, respectivamente. Por problemas técnicos, não foi possível a análise de 17 β - estradiol por LC/MS/MS. Os LD e LQ são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 - Limites de detecção e quantificação dos estrógenos no sistema LC/MS/MS

COMPOSTO	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Estriol (E3)	7	9
17 α -Ethinilestradiol - EE2	5	10
19-Noretrindone	1	2
Estrona - E1	3	6
(-)-Norgestrel	2	5
E3-16- α -(β -D-Glucuronideo)	18	19
E3-3-Sulfato	4	5
β -Estradiol-17-(β -D-Glucuronideo)	32	33
E1-3-(β -D-Glucuronideo)	18	35

5.2.3 Alquilfenóis

Os limites de detecção e quantificação – LD e LQ do sistema cromatográfico para os alquilfenóis, foram obtidos de acordo com as normas da IUPAC (Currie, 1999), conforme apresentado na Tabela 37.

Tabela 37 - Limites de detecção e quantificação - LD e LQ do sistema GC/MS - SIM para os alquilfenóis

COMPOSTO	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
NP	0,210	0,640
NPEO1	0,297	0,890
NPEO2	0,267	0,796

Considerando-se os fatores de concentração impostos pelo tratamento da amostra Figura 29, os limites de detecção e de quantificação para os analitos de interesse, nas quatro matrizes analisadas, são os apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 - Limites de detecção e quantificação do método para as amostras ambientais estudadas nas análises por GC/MS e LC/MS/MS no CSIC/Barcelona

Composto	Água (superficial ou tratada)		Efluente de ETE		Afluente de ETE	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
NP	0,105	0,320	0,210	0,640	0,420	1,280
NPEO1	0,148	0,445	0,297	0,890	0,594	1,780
NPEO2	0,134	0,398	0,267	0,796	0,534	1,590
Estriol (E3)	3,5					
17 α -Ethinilestradiol	2,5	4,5	7,0	9,0	14,0	18,0
-EE2		5,0	5,0	10,0	10,0	20,0
19-Noretrindone	0,5	1,0	1,0	2,0	2,0	4,0
Estrona -E1	1,5	3,0	3,0	6,0	6,0	12,0
(-)-Norgestrel	1,0	2,5	2,0	5,0	4,0	10,0
E3-16- α -(β -D-Glucuronideo)	9,0	9,5	18,0	19,0	36,0	38,0
E3-3-Sulfato	2,0	2,5	4,0	5,0	8,0	10,0
β -Estradiol-17-(β -D-Glucuronideo)	16,0	16,5	32,0	33,0	64,0	66,0
E1-3-(β -D-Glucuronideo)	9,0	17,5	18,0	35,0	36,0	70,0

Fatores de concentração: água (1000 mL da amostra para 500 μ L do extrato a ser analisado) = 2000 ; efluente de ETE (500 mL para 500 μ L da amostra para 500 μ L do extrato a ser analisado) = 1000; afluente de ETE (250 mL da amostra para 500 μ L do extrato a ser analisado) = 500

Baseando-se nos artigos apresentados na Tabela 8, pode-se considerar que para os alquilfenóis os limites obtidos apontam para a aplicabilidade do método às amostras ambientais estudadas. Visto que os limites de quantificação para nonilfenol e nonilfenol etoxilado encontram-se abaixo dos valores reportados nos artigos arrolados na referida Tabela. Quanto aos estrógenos, o mesmo ocorre, ou seja, os limites de quantificação do método, situados entre unidades e dezenas de ng L^{-1} , são adequados aos níveis reportados na literatura, inclusive para amostras coletadas no Brasil (Rio de Janeiro e Campinas).

5.3 Análises das amostras coletadas em ETA e ETE da URGHI-13

Nas Tabelas 39 e 40 são apresentadas as concentrações de alquilfenóis e estrógenos nas amostras coletadas em ETA e ETE da UGRHI-13.

Tabela 39 - Concentração de alquilfenóis determinados em amostras coletadas nas ETA da UGRH-13 (n = 3)

	NP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	NPEO1 – $\mu\text{g L}^{-1}$	NPEO2 – $\mu\text{g L}^{-1}$
	Média \pm SD	Média \pm SD	Média \pm SD
ETA – Araraquara			
Água superficial - amostra 1	+	0,44 \pm 0,01	0,40 \pm 0,01
Água tratada - amostra 1	+	+	+
Água superficial - amostra 2	0,5 \pm 0,1	3,6 - 4 \pm 3	0,9 - 1,31 \pm 1,79
Água tratada - amostra 2	< LD	0,48 \pm 0,02	+
ETA – Jaú			
Água superficial - amostra 1	< LD	+	+
Água tratada - amostra 1	+	< LD	+
Água superficial - amostra 2	< LD	+	+

NP – nonilfenol; NPEO1 = nonilfenolmonoetoxilado; NPEO2 – nonilfenoldietoxilado

As amostras com mesmo número foram coletadas no mesmo dia.

+ = acima do LD, porém abaixo do LQ (ver Tabela 38).

Tabela 40 - Concentração de alquilfenóis determinados em amostras coletadas nas ETE da (UGRH-13) (n = 3)

	NP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	NPEO1 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	NPEO2 ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Média \pm SD	Média \pm SD	Média \pm SD
ETE – Araraquara			
Afluente - amostra 1	84 \pm 11	2275 \pm 3	2120 \pm 21
Efluente - amostra 1	267 \pm 19	369 \pm 28	155 \pm 20
Afluente - amostra 2	117,5 \pm 0,9	2963 \pm 13	533,3 \pm 0,1
Efluente - amostra 2	245 \pm 16	347 \pm 9	144 \pm 4
ETE - Bueno de Andrada			
Afluente - amostra 1	2,63 \pm 0,05	12,06 \pm 0,02	7,9 \pm 0,3
Efluente - amostra 1	+	+	+
Afluente - amostra 2	1,3 \pm 0,1	5,9 \pm 0,2	4,5 \pm 0,7
Efluente - amostra 2	< LD	1,94 \pm 0,03	3,05 \pm 0,07
ETE – Jaú			
Afluente - amostra 1	6,0 \pm 0,8	78 \pm 4	49,6 \pm 0,6
Efluente - amostra 1	2,8 \pm 0,3	85 \pm 3	79,0 \pm 0,4
Efluente - amostra 2	3,06 \pm 0,07	14 \pm 2	32 \pm 4
ETE – Bocaina			
Afluente - amostra 1	24 \pm 2	186 \pm 7	240,9 \pm 0,9
Efluente - amostra 1	61,4 \pm 0,6	90,04 \pm 0,07	93 \pm 8
ETE – Trabiçu			
Afluente - amostra 1	2,1 \pm 0,1	+	+
Efluente - amostra 1	4,41 \pm 0,03	+	3,7- 4 \pm 3
ETE – Boa Esperança do Sul			
Afluente - amostra 1	3,76 \pm 0,03	96,0 \pm 0,1	99,9 \pm 0,6
Efluente - amostra 1	20,1 \pm 0,5	112,1 \pm 0,2	31 \pm 1

NP – nonilfenol; NPEO1 = nonilfenolmonoetoxilado; NPEO2 – nonilfenoldietoxilado

As amostras com mesmo número foram coletadas no mesmo dia.

+ = acima do LD, porém abaixo do LQ (ver Tabela 38).

Na Figura 312 são apresentadas as intensidades e as freqüências das chuvas mensais e anuais na UGRHI-13.

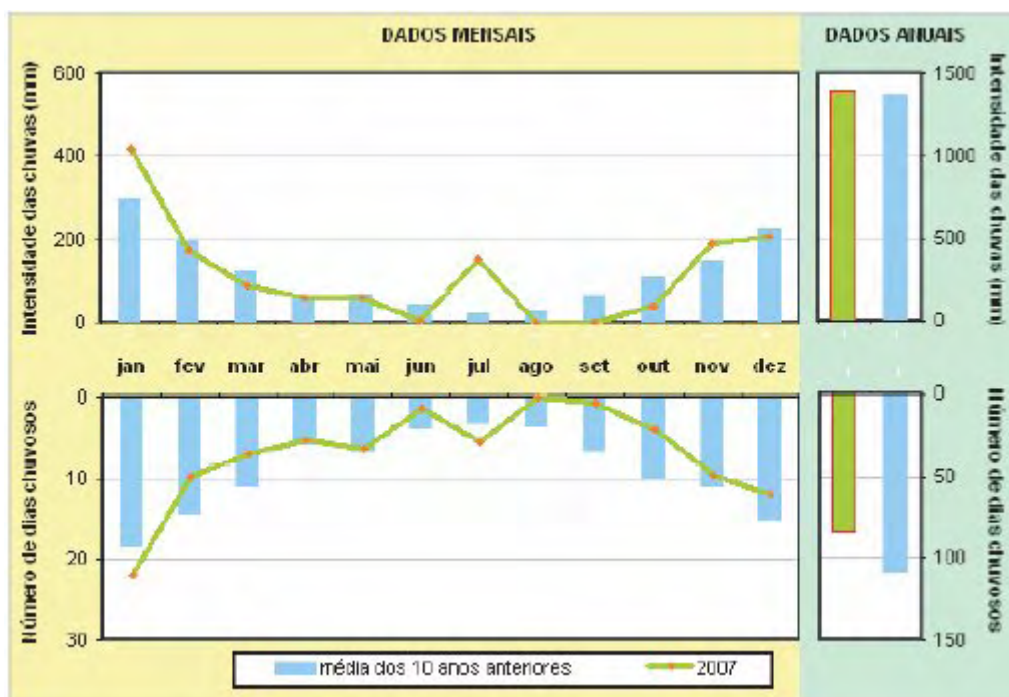


Figura 31 - Intensidades e freqüências das chuvas mensais e anuais - Fonte: SÃO PAULO, 2008e.

Os dados de precipitação pluviométrica de Araraquara, disponíveis no site da Defesa Cívica de São Paulo (SÃO PAULO, 2008d), utilizados no período de obtenção das amostras analisadas em Barcelona (janeiro a abril/2007) na tentativa de correlacionar o período de chuva com aumento ou diminuição da concentração dos estrógenos. Sabe-se que o primeiro pode ocorrer pela lixiviação de vários contaminantes, e até mesmo de esterco animal, para os corpos d'água e a redução pela uma diluição dos mesmos.

Para os alquilfenóis (Tabela 39 e 40), os dados obtidos das amostras coletadas estão de acordo com o encontrado na literatura Tabela 8, apresentando concentrações elevadas para as amostras das ETE e próximas aos limites de quantificação para as amostras de ETA. Entre as ETE, as maiores concentrações foram obtidas para Araraquara, o que pode ser explicado por ser este o maior município (200 mil habitantes) inserido no período do estudo. Também cabe salientar que para NP, as concentrações na entrada da ETE são sempre inferiores às da saída, ocorrendo o inverso para os alquilfenóis etoxilados (NPEO1 e NPEO2), denotando a decomposição descrita na parte introdutória. Este comportamento é observado para todas as ETE.

As concentrações dos estrógenos nas amostras analisadas no CSIC/Espanha estão apresentadas nas Tabela 41 e 42.

Na análise das amostras das ETA, as concentrações dos estrógenos (Tabela 41) situaram-se próximas aos LQ, não sendo possível a quantificação em nenhuma das amostras. Nestas análises, o 17- α -etinilestradiol esteve abaixo do limite de detecção em todas as amostras.

Apenas o estriol foi quantificado em todas as amostras das ETE, enquanto que os demais estrógenos apresentaram-se abaixo do LD – limite de detecção ou muito próximos ao LQ – limite de quantificação, porém não quantificáveis.

O estriol foi o composto encontrado com maior frequência (100%) e em maior concentração nas amostras, podendo ser justificado porque o estradiol degrada-se rapidamente no ambiente resultando em seus derivados estrona e estriol, sendo que este último é o produto de degradação mais estável do estradiol.

Tabela 41 - Concentração de estrógenos determinados em amostras coletadas nas ETA da (UGRH-13) (n = 3)

	Estriol (ng L ⁻¹)	Estrona (ng L ⁻¹)	Noretindone (ng L ⁻¹)	Nogestrel (ng L ⁻¹)
ETA – Araraquara				
Água superficial – amostra 1	+	< LD	+	+
Água tratada – amostra 1	+	+	+	+
Água superficial – amostra 2	+	+	+	+
Água tratada - amostra 2	+	+	+	+
ETA – Jaú				
Água superficial – amostra 1	+	+	+	+
Água tratada – amostra 1	+	< LD	+	+
Água superficial – amostra 2	+	+	+	+

* apenas em uma replicata

As amostras com mesmo número foram coletadas no mesmo dia.

+ = acima do LD, porém abaixo do LQ (ver Tabela 38)

Tabela 42 - Estrógenos determinados nas amostras coletadas em ETE da (UGRH-13) (n = 3)

	Estriol (ng L⁻¹) Média ± SD	Estrona (ng L⁻¹) Média ± SD	Noretrindone (ng L⁻¹) Média ± SD	Nogestrel (ng L⁻¹) Média ± SD
ETE – Araraquara				
Afluente - amostra 1	130 ± 14	+	+	+
Efluente - amostra 1	200,04 ± 0,01	+	+	+
Afluente - amostra 2	140,03 ± 0,01	+	< LD	+
Efluente - amostra 2	240,04 ± 0,01	+*	+	+
ETE – Bueno de Andrada				
Afluente - amostra 1	490 ± 100	< LD	< LD	+
Efluente - amostra 1	125 ± 7	+	+	+
Afluente - amostra 2	190 ± 14	+	+	< LD
Efluente - amostra 2	+	+	+	< LD
ETE – Jaú				
Afluente - amostra 1	140,0 ± 0,01	+	< LD	< LD
Efluente - amostra 1	160 ± 42	6 ± 1	+	+
Efluente - amostra 2	245 ± 7	+	+	+
ETE – Bocaina				
Afluente - amostra 1	130 ± 14	< LD	20,0*	< LD
Efluente - amostra 1	+	+	+	< LD
ETE – Trabiju				
Afluente - amostra 1	60,0 ± 0,01	+	< LD	+
Efluente - amostra 1	225 ± 7	+*	+	+
ETE –Boa Esperança do Sul				
Afluente - amostra 1	90 ± 14	+	+	< LD
Efluente - amostra 1	30,0 ± 0,1	+	+	< LD

* apenas em uma replicata

As amostras com mesmo número foram coletadas no mesmo dia.

+ = acima do LD, porém abaixo do LQ (ver Tabela 38).

5.4 Estudo de estrogenicidade - RYA das amostras de ETA e ETE

Além dos ensaios de RYA, também foram realizadas nas mesmas, as análises químicas por GC/MS, em que foram quantificados nas amostras nonilfenol e seus derivados etoxilados (NP1EO e NP2EO) e por LC/MS/MS os estrógenos Estriol - E3, Estrona - E1, Norgestrel e Norgestridrone.

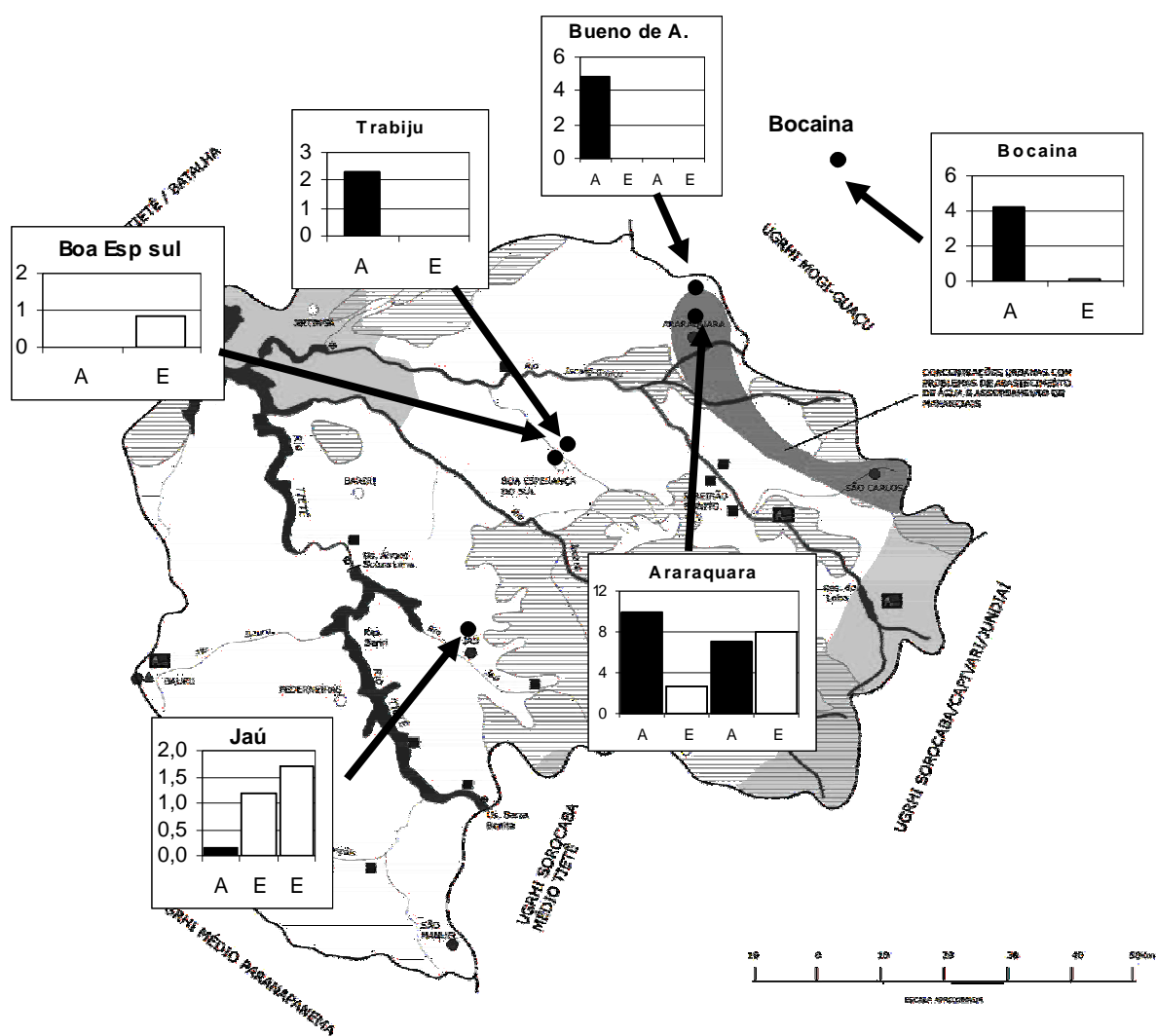


Figura 32 - Mapa da UGRHI -13 onde estão situadas as ETE amostradas e apresentado atividade ER-RYA por fração de alquilfenóis (EEQs em ng L⁻¹). A área em preto A (Afluente) e em branco E (Efluente).

A partir das concentrações encontradas e dos dados teóricos da atividade estrogênica de cada composto, foi calculado o EEQs teórico para

cada amostra. A Tabela 43 resume todos os dados obtidos para o ensaio de RYA com os dados químicos.

Tabela 43 - Resultados das análises por ER-RYA, para hormônios e detergentes e resultados dos EEQs teóricos por análise química. Também, é apresentado a toxicidade de cada mostra do ensaio RYA (0: não tóxico; 1: pouco tóxico < 25%); 2: tóxico < 50%; 3: força tóxica < 75%; 4: muito tóxico ≈ 100%).

NOME	TOX	Hormônios		Detergentes		TOX
		EEQs RYA (pg/L)	EEQs químico (pg/L)	EEQs RYA (ng/L)	EEQs químico (ng/L)	
ETA – Araraquara						
Água rio - amostra 1	0	> LD	0,16	> LD	0,15	2
Água trat - amostra 1	1	> LD	> LD	> LD	0,07	0
Água rio – amostra 2	0	16,30	0,22	> LD	0,31	0
Água trat - amostra 2	0	> LD	> LD	> LD	0,05	0
ETE – Araraquara						
Afluente – amostra 1	0	> LD	3,86	9,59	76,68	3
Efluente - amostra 1	0	> LD	4,78	3,52	139,98	3
Afluente - amostra 2	1	> LD	4,01	3,58	99,84	3
Efluente - amostra 2	0	> LD	6,04	7,70	128,63	1
ETE - Bueno A.						
Afluente - amostra 1	0	> LD	12,4	4,51	1,50	2
Efluente – amostra 1	0	> LD	2,99	> LD	0,27	2
Afluente- amostra 2	0	> LD	5,45	> LD	0,75	3
Efluente – amostra 2	0	> LD	> LD	> LD	0,19	3
ETA – Jaú						
Água rio – amostra 1	0	> LD	> LD	> LD	0,04	2
Água trat - amostra 1	0	> LD	0,15	> LD	0,00	0
Água rio – amostra 2	0	9,53	> LD	> LD	0,04	0
ETE – Jaú						
Afluente – amostra 1	1	> LD	4,61	0,15	4,13	2
Efluente – amostra 1	0	656,50	4,80	0,66	2,65	2
Efluente – amostra 2	0	19,70	6,45	1,64	1,79	2
ETE – Bocaina						
Afluente – amostra 1	1	> LD	3,88	4,27	15,16	2
Efluente – amostra 1	1	991,50	0,95	0,09	32,39	0
ETE – Trabiju						
Afluente – amostra 1	2	> LD	1,43	1,95	1,06	1
Efluente – amostra 1	0	29,96	5,74	0,04	2,25	0
ETE - Boa Esp Sul						
Afluente – amostra 1	1	> LD	2,87	> LD	3,36	4
Efluente – amostra 1	0	> LD	1,14	0,81	11,71	0

> LD – abaixo do limite de detecção (ver Tabela 36 e Tabela 38).

Para uma análise ambiental mais aprofundada dos resultados as amostras foram divididas em duas frações: alquilfenóis e estrógenos.

Foi observado que as frações de alquilfenóis apresentam maior estrogenicidade que as dos hormônios. As amostras de ETE de Araraquara e Bueno de Andrada apresentaram uma maior estrogenicidade em relação as demais cidades amostradas.

Com base na Tabela 43 também se observa que a atividade estrogênica verificada nas frações de alquilfenóis tem valores mais elevados que nas frações de estrógenos.

5.4.1 Fração de Alquilfenóis

Os níveis de toxicidade da fração de alquilfenóis são mais elevados na maioria das amostras o que dificulta as análises de RYA, como exemplo, a amostra da ETE- Boa Esperança do Sul: Afluente-amostra 1 que apresenta uma toxicidade mais elevada (98% de toxicidade). Quando a amostra apresenta uma toxicidade muito elevada as leveduras morrem, logo não é possível determinar a estrogenicidade desta.

A Figura 33, apresenta os valores de EEQs que foram obtidos por ensaio de ER-RYA a partir dos EEQs calculados e das análises químicas, onde foi obtida uma correlação de 0,705 (Spearman, significância de 0,01).

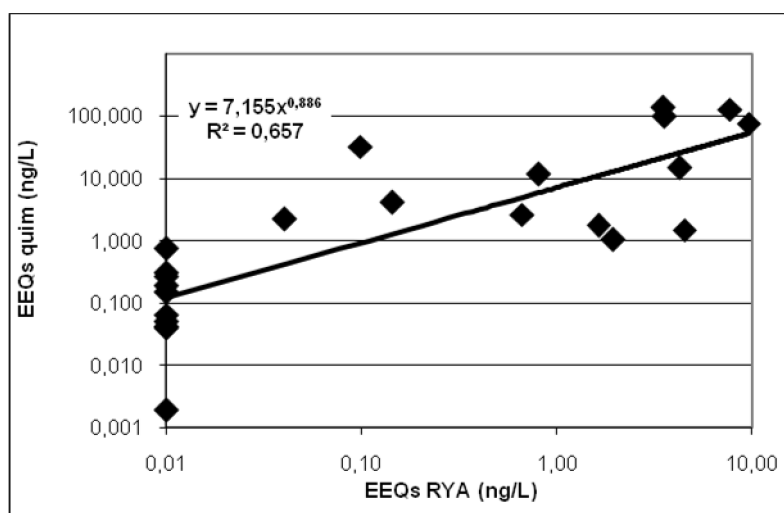


Figura 33 - Correlação dos EEQs ER-RYA ambientais dos EEQs teórico da fração de alquilfenóis.

5.4.2 Fração de Estrógenos

Na fração de estrógenos, o número de amostras positivas pelo ensaio de ER-RYA foi muito baixo (6/24 amostras). Contudo, a concentração de estrógenos presentes nas amostras estão abaixo do limite de detecção 9,2 ng L⁻¹ de 17 β -estradiol, no entanto, os extratos estão concentrados de 1250 a 5000 vezes em relação à amostra original.

A Figura 34, apresenta valores de EEQs obtidos por ER-RYA da fração dos estrógenos que foram obtidos a partir do EEQs calculado a partir das concentrações de estrógenos obtidos por LC/MS/MS. A linha em negrito indica o limite de detecção de ER-RYA dos extratos diluídos das amostras ambientais.

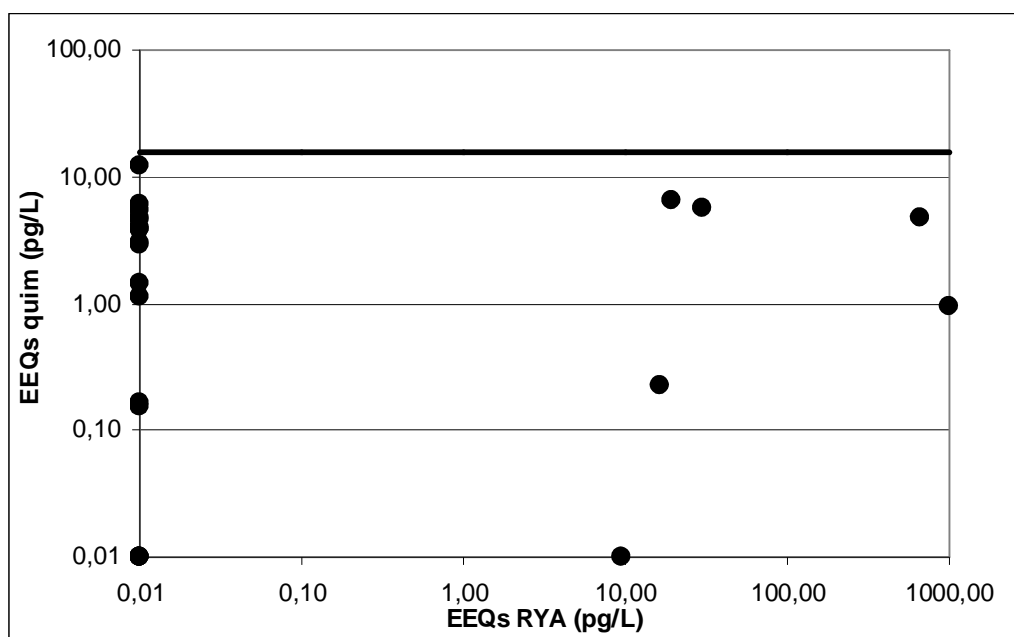


Figura 34 - Representação gráfica dos EEQs obtidos por ER-RYA e dos EEQs calculados a partir dos dados obtidos por LC/MS/MS da fração de estrógenos, expressadas em ng L⁻¹. A linha marca o limite de detecção do ensaio considerando o fator de concentração que apresentam as amostras no processo de extração.

Com base nos resultados obtidos nas análises efetuadas, pode-se concluir que as amostras das ETE apresentaram quantidades de estrógenos muito baixas, mas concentrações altas de nonilfenóis.

Como era de esperar a estrogenicidade das amostras nas estações de tratamento de água - ETA foi muito baixa em relação às amostras de ETE. As

amostras de ETE mais contaminadas por alquilfenóis foram das saídas das ETE de Araraquara, Bocaina e Bueno de Andrada (Figura 32). Também foi verificado que há redução da concentração de nonilfenol e seus derivados nas ETE, exceto nas amostras da ETE de Araraquara que apresentou uma maior contaminação de alquilfenóis.

Com base na Figura 35 observa-se que os alquilfenóis, representados pelos símbolos de cor rosa, são majoritariamente responsáveis pela estrogenicidade das amostras analisadas. Tal efeito pode ser justificado observando-se a Tabela 38 em que as concentrações dos alquilfenóis estão em dezenas e centenas de $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto os hormônios na ordem de ng L^{-1} .

Apesar de BILA e DEZOTTI (2007) citarem que os alquilfenóis são fracamente estrogênicos e frequentemente com potenciais três ou mais ordens de magnitude menores que os estrógenos (estrone, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol), a concentração elevada nas amostras justificam o efeito da estrogenicidade notado nos testes efetuados.

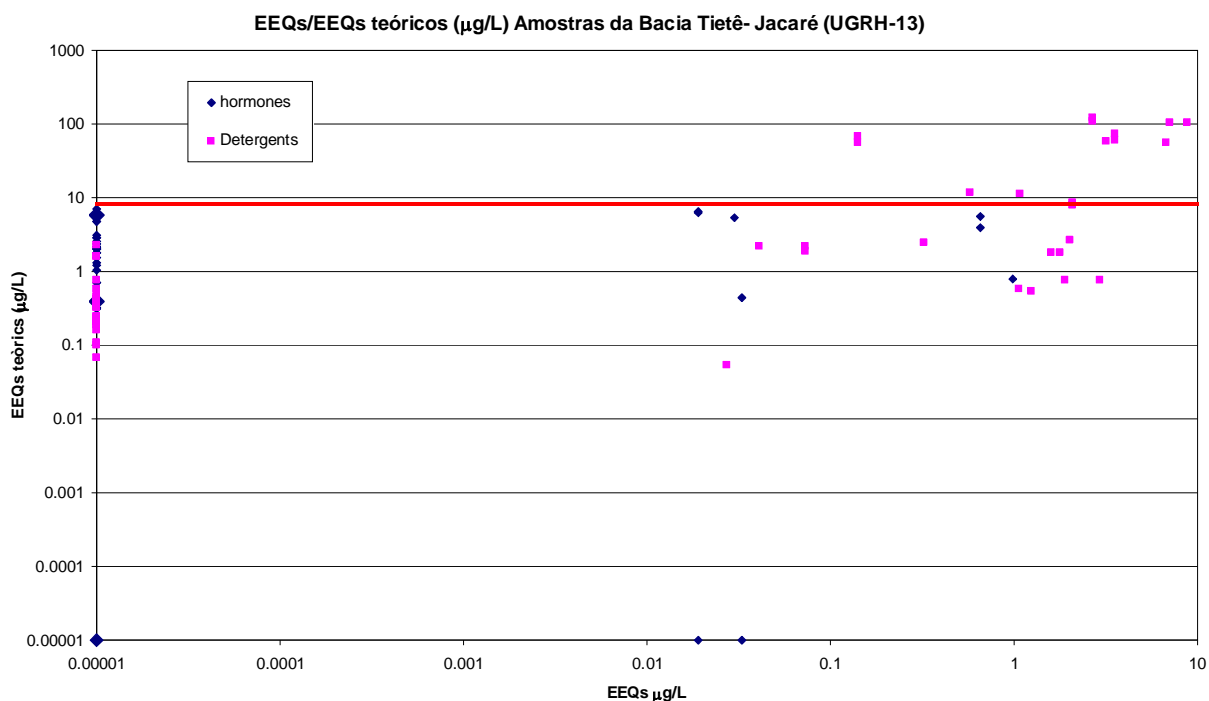


Figura 35 - Resultados em forma de dispersão dos testes de estrogenicidade - RYA das amostras de ETA e ETE da UGRH-13.

No que diz respeito à utilização do RYA com o objetivo de determinar a atividade estrogênica em matrizes ambientais (águas e esgoto), pode-se dizer

que os resultados do RYA correlacionados com os resultados das análises químicas (CG/MS, LC/MS/MS e HPLC/FLU), para monitorização dos afluentes e efluentes das ETE é um instrumento válido e de grande aceitação pela comunidade científica.

5.5 Análises das amostras da UGRHI-13 por HPLC/Flu

As Figuras 37, 38 e Figura 38 apresentam alguns exemplos de cromatogramas obtidos nas análises das amostras de esgoto bruto e tratado. A Tabela 44 apresenta os dados para as amostras de afluente e efluente das ETE estudadas.

As concentrações máximas na entrada das ETE foram de 73826 , 5960 e 484 ng L⁻¹ para estrona (E1), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2), respectivamente. Já na saída das ETE as concentrações máximas foram de 32980, 822 e 192 ng L⁻¹ para E1, E2 e EE2, respectivamente. As concentrações nos efluentes das ETE são bastante elevadas quando se compara com as concentrações reportadas na literatura (Tabela 6) para países do hemisfério norte. No entanto estes valores são equiparáveis aos encontrados na Bacia do Rio Atibaia e na Região Metropolitana de Campinas (Ghiselli, 2006 e Raimundo, 2007).

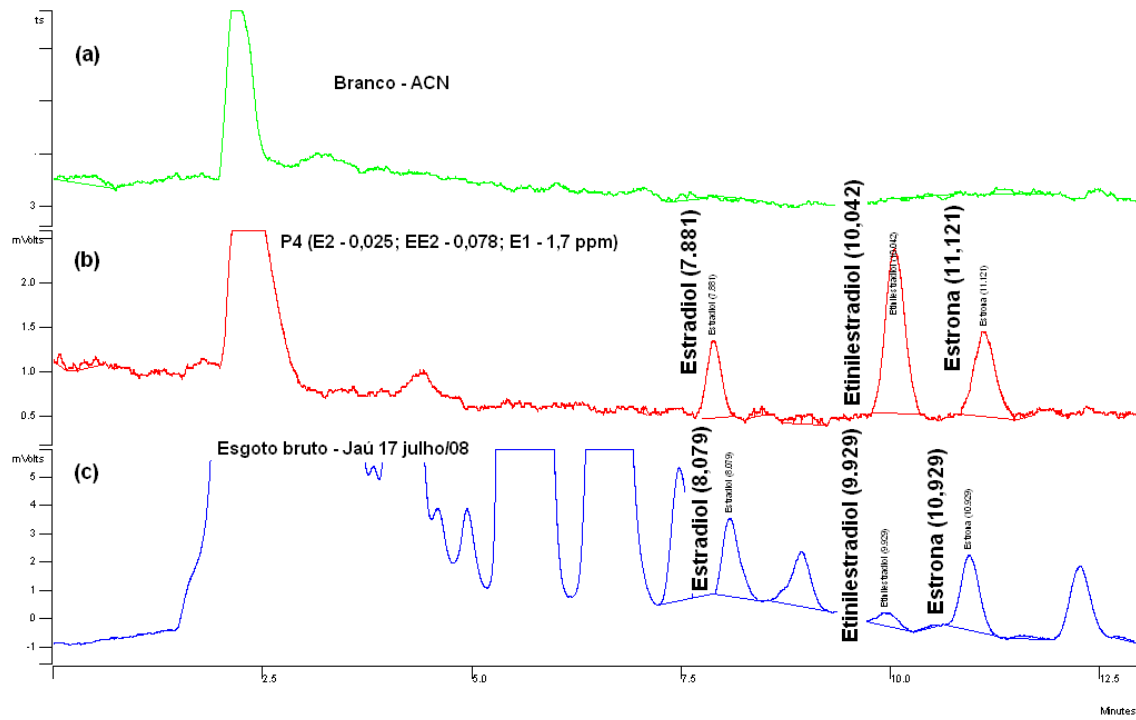


Figura 36 - Cromatogramas (HPLC/Flu) para extratos de uma amostra de esgoto bruto (c), solução padrão dos estrógenos (b) e branco de laboratório (a).

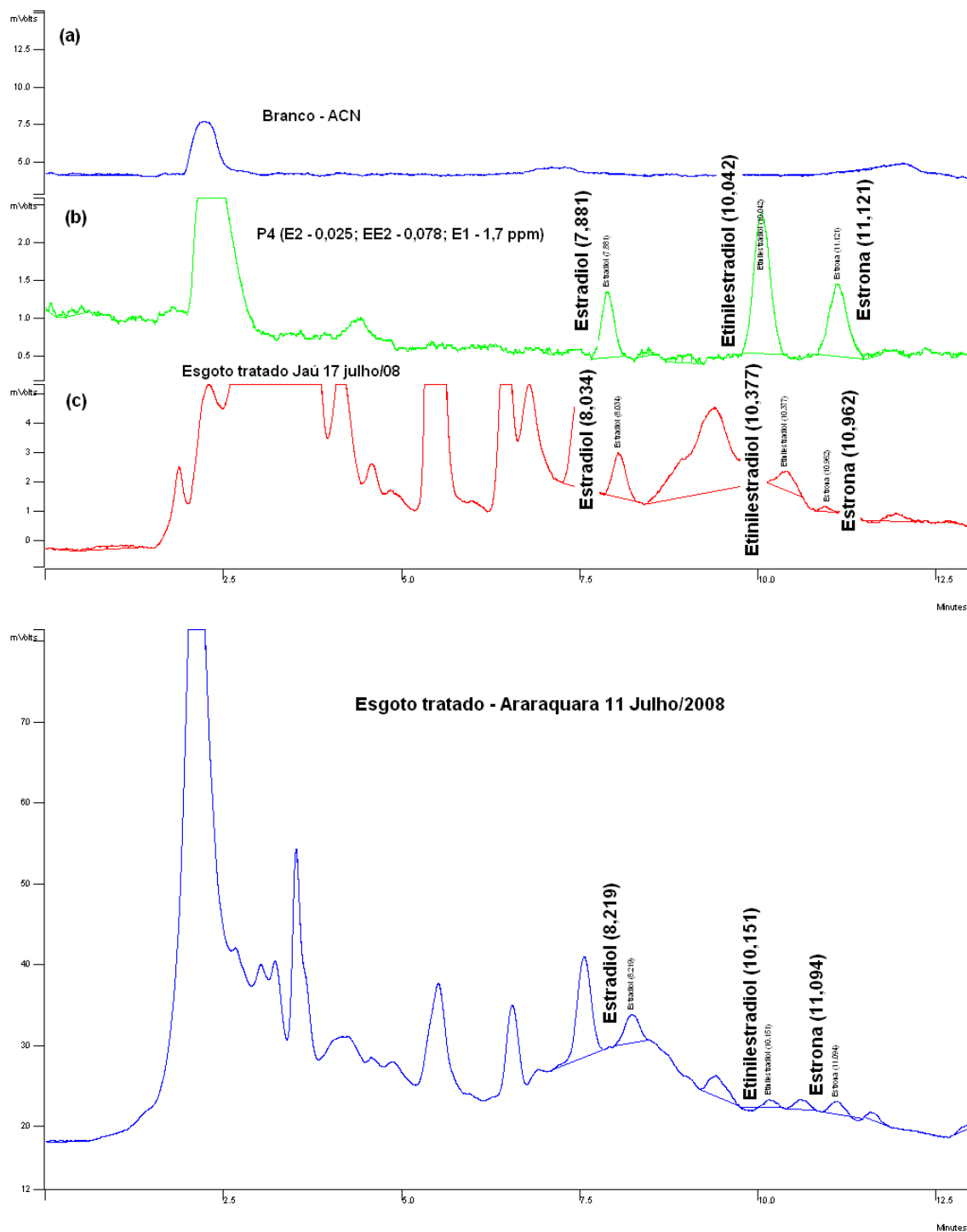


Figura 37 - Cromatogramas (HPLC/Flu) para extratos de uma amostra de esgoto tratado (efluente de ETE), solução padrão dos estrógenos e branco de laboratório.

Na Figura 39 é apresentado o perfil de dois cromatogramas de esgoto bruto (afluente) e tratado (efluente) da ETE de Jaú onde é possível observar a redução da área do pico do estradiol, etinilestradiol e estrona em (8, 10 e 11 minutos, respectivamente).

Segundo BEAUSSE (2004) o aumento da degradação dos estrógenos esta associado a idade do lodo e para a estrona e etinilestradiol foi observada que a remoção máxima ocorre em condições aeróbicas. As ETE da UGRHI-13 que utilizam lodo ativado por batelada, onde operam em condições aeróbias, apresentaram uma maior remoção dos estrógenos.

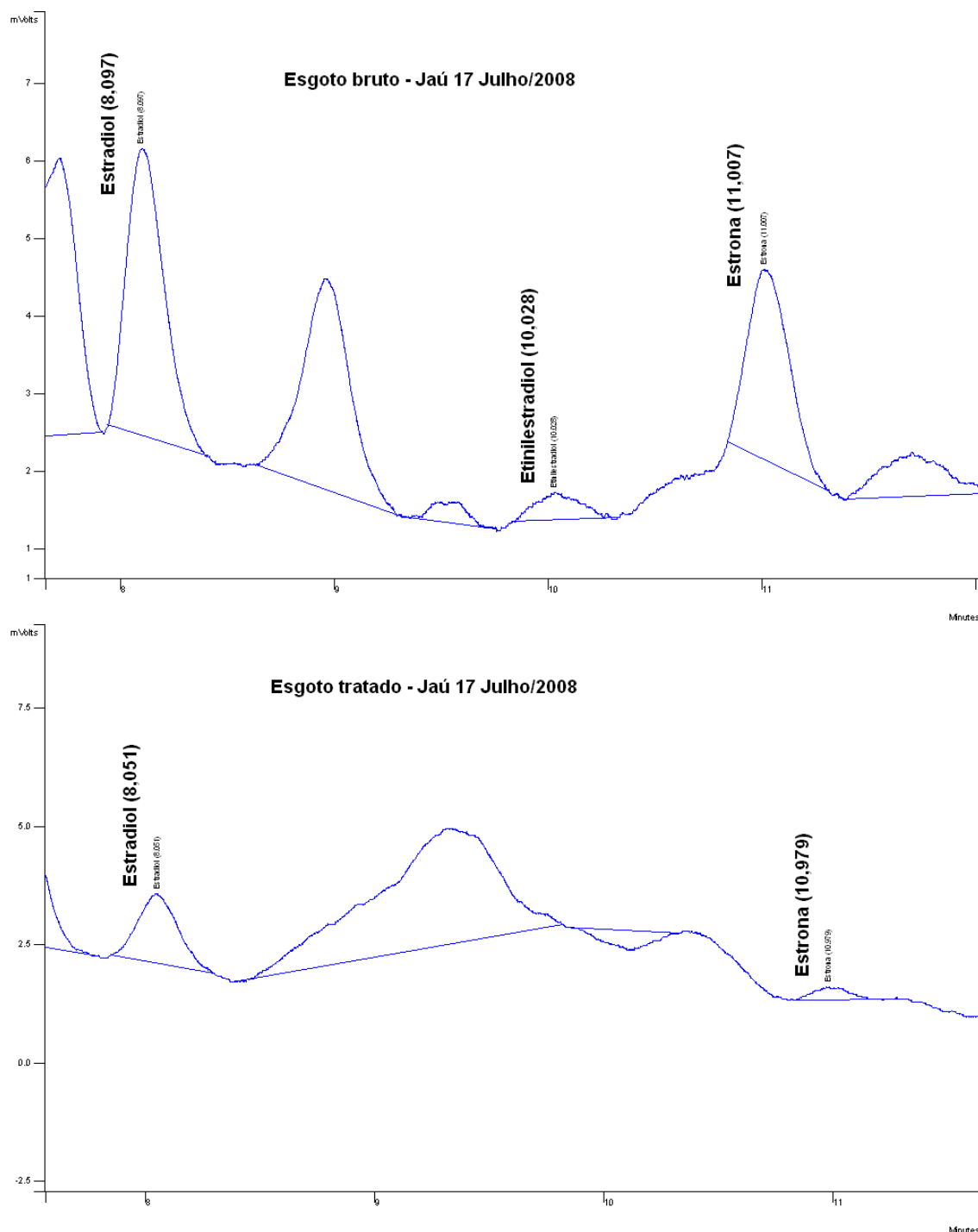


Figura 38 - Cromatogramas (HPLC/Flu) para extratos de amostras de esgoto tratado (efluente de ETE), e esgoto bruto (afluente de ETE) para uma mesma ETE (Jaú).

Tabela 44 - Concentrações de estrógenos nas amostras coletadas em ETE da UGRHI-13

MUNICÍPIO	POPULAÇÃO (habitantes)	DATA AMOSTRAGEM	PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA (Últimas 24 horas antes da coleta) – mm	PROCESSO DE TRATAMENTO	ANÁLITO QUANTIFICADO (ng L ⁻¹)		
					AFLUENTE	EFLUENTE	
ARARAQUARA	199.575	28 ABRIL/08	9,4		E2 - 645 ± 2	E2 - 275 ± 6	
					EE2 < LD	EE2 < LD	
					E1 < LD	E1 < LD	
		07 MAIO/08	0,1		E2 - 84 ± 6	EE2 < LD	EE2 < LD
					EE2 -32 ± 20	E1 - 3727 ± 2	
					E1 - 8745 ± 3	E2 - 467 ± 5	
		19 MAIO/08	1,2		E2 - 590 ± 3	EE2 < LD	EE2 < LD
					EE2 < LD	E1 < LD	
					E1 < LD	E2 - 209 ± 9	
		16 JUNHO/08		6,4	LAGOAS: Aerada e Sedimentação	E2 - 384 ± 5	EE2 -192 ± 3
						EE2 - 484 ± 15	E1 - 11013 ± 10
						E1 - 27134 ± 8	E2 - 319 ± 7
		11 JULHO/08		ausente		E2 - 458 ± 7	EE2 - 169 ± 5
						EE2 - 212 ± 16	E1 - 8805 ± 12
E1 - 21316 ± 34	5 Dias (período de tratamento na ETE)						
14 JULHO/08*		ausente		E2 - 1056 ± 10	E2 - 822 ± 10		
				EE2 - 397 ± 19	EE2 - 171 ± 8		
18 JULHO/08*		ausente		E1 - 19249 ± 4	E1 - 10482 ± 8		

- *estas amostras foram coletadas com 5 dias de diferença, sendo as do dia 14/07/2008 coletadas na entrada da ETE e as do dia 18/07/2008 coletadas na saída da ETE. Fonte de Pluviosidade: São Paulo 2008d

Tabela 44 - Continuação

MUNICÍPIO	POPULAÇÃO Habitantes	DATA AMOSTRAGEM	PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA (ÚLTIMAS 24 H) - mm	PROCESSO DE TRATAMENTO	ANÁLITO QUANTIFICADO (ng L ⁻¹)	
					AFLUENTE	EFLUENTE
BOA ESPERANÇA DO SUL	14.027	08 JULHO/08	ausente	Lagoas de Estabilização	E2 - 934 ± 15	E2 - 217 ± 4
					EE2 - 325 ± 9	EE2 - 65 ± 17
					E1 - 46890 ± 3	E1 - 3413 ± 13
BROTAS	22.412	15 JULHO/08	ausente	Lagoas de Estabilização	E2 - 429 ± 2	E2 - 209 ± 10
					EE2 - 125 ± 12	EE2 - 112 ± 16
					E1 - 20328 ± 8	E1 - 18080 ± 54
BUENO DE ANDRADA	~ 1.000	12 JULHO/08	ausente	Lodo ativado por Batelada	E2 - 356 ± 3	E2 - 75 ± 11
					EE2 - 51 ± 15	EE2 < LD
					E1 < LD	E1 < LD
ITIRAPINA	14.967	16 JULHO/08	ausente	Lagoas de Estabilização	E2 - 1437 ± 12	E2 - 245 ± 8
					EE2 - 106 ± 14	EE2 - 85 ± 13
					E1 - 66345 ± 4	E1 - 32980 ± 3
					E2 - 930 ± 5	E2 - 32 ± 5
					EE2 - 68 ± 3	EE2 - 27 ± 1
E1 - 28554 ± 11	E1 < LD					
JAÚ	129.693	17 JULHO/08 * Amostra Composta - 24 h. 27	ausente	Lodo Ativado por Batelada	E2 - 690 ± 11	E2 - 102 ± 27
					EE2 - 180 ± 13	EE2 - 100 ± 13
					E1 - 33737 ± 16	E1 - 955 ± 16
TRABIJU	1.441	10 JULHO/08	ausente	Lagoas de Estabilização	E2 - 3719 ± 7	E2 - 538 ± 7
					E1 - 116648 ± 2	E1 - 10576 ± 4
TRABIJU	1.441	10 JULHO/08	ausente	Lagoas de Estabilização	E2 - 5960 ± 3	E2 - 404 ± 5
					EE2 < LD	EE2 < LD
					E1 - 73826 ± 3	E1 - 2109 ± 20

Concentrações dos estrógenos E2 e EE2 nas ETE

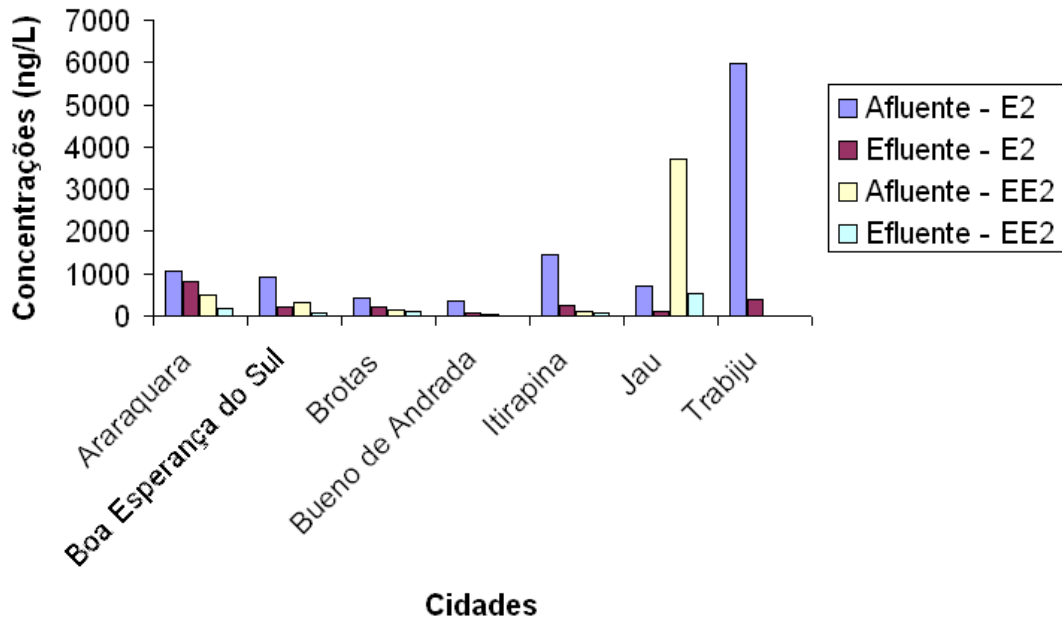


Figura 39 – Concentrações de Estradiol e Etinilestradiol na UGRHI-13

Concentração de estrona nas várias ETE.

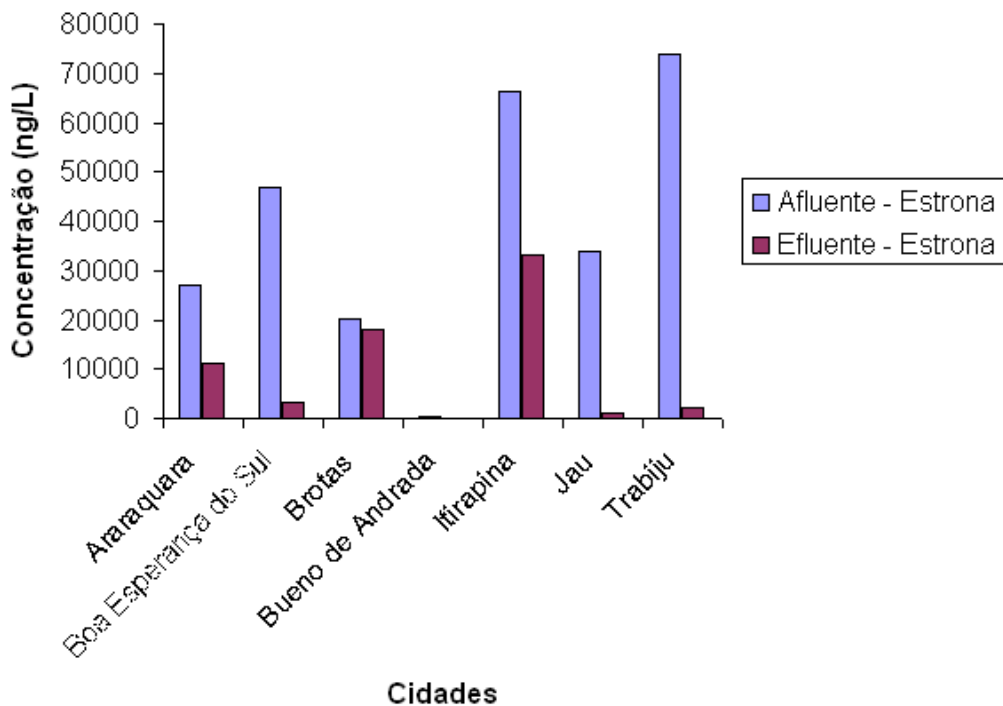


Figura 40 – Concentrações de Estrona determinadas na UGRHI-13

Observando os resultados das análises de estrógenos em ETE da UGRHI-13, apresentados em gráfico de barras, Figuras 40 e 41, verifica-se

que: a) de modo geral há uma redução desses estrógenos nos efluentes; b) a contração de estrógenos não está relacionada unicamente a população dos municípios, outros fatores devem ser considerados, tais como, o tipo de tratamento, tamanho do emissário da rede, onde pode haver diluição ou degradação nos afluentes por percorrem grandes distâncias até chegarem a ETE; d) Foram realizadas coletas na ETE de Trabiju, a menor cidade com 1.441 habitantes, na qual apresentou concentração de estrógenos maior que Araraquara, por exemplo. Esse resultado pode ser justificado pela localização da ETE que é situada na parte de trás do frigorífico municipal e que recebe todo o sangue do abate dos animais, conforme ilustrado na Figura 29.

FERNADEZ *et al* (2008) publicaram trabalho sobre a influência da variabilidade sazonal na redução da atividade estrogênica de amostras de esgoto em uma estação de tratamento de esgoto municipal do Norte do Canadá, que recebe e trata esgoto sanitário de uma cidade com população urbana de 750.000 habitantes, no período de setembro a dezembro de 2006. Uma das conclusões dos autores é que há maior ocorrência de estrógenos livres quando a temperatura é mais elevada. Isso pode explicar as altas concentrações de estrógenos observadas em afluentes e efluentes de ETE encontradas na pesquisa e em estudos recentes feitos no Brasil, por exemplo, GHISELLI, 2006 e RAIMUNDO, 2007. Também não foi observada uma correlação entre a redução do EEQ-RYA e várias condições ambientais ou operacionais do parâmetro de qualidade do esgoto incluindo percentual de redução na DBO₅, taxas de fluxo de efluente e tempo de retenção dos sólidos em período de chuva, entre outros.

JOHNSON *et al.* 2000, Tabela 2, apresentam a quantidade média de estrógenos excretada diariamente por mulheres de 3,5; 8,0 e 4,8 $\mu\text{g } 24 \text{ h}^{-1}$ de E2, E1 e E3, respectivamente, no período da menstruação, enquanto no período da gravidez esses valores atingem 259; 600 e 6000 $\mu\text{g } 24 \text{ h}^{-1}$ de E2, E1 e E3, respectivamente. Com base nas Tabelas de População feminina por faixa etária das cidades que foram realizadas as amostragens (Tabela 12 a Tabela 25) observa-se que a população feminina no período fértil (15 - 49 anos) da UGRHI-13 representa um percentual entre 54 a 57% da população feminina, não havendo diferença significativa neste percentual entre os municípios inseridos neste trabalho. Os dados da Tabela 44 para afluentes das

ETE, não mostram co-relação com a população. Por exemplo, se compararmos todos os municípios tomando-se como base as amostras coletadas em julho/08 (para eliminar o fator sazonalidade), Araraquara que é o maior dos municípios estudados e apresenta a somatória média de estrógenos (E1 + E2 + EE2) de 21.344 ng L⁻¹ o que não difere significativamente de Brotas (20.882 ng L⁻¹) sendo bastante inferior a Trabiju (79.786 ng L⁻¹), que tem, respectivamente, 22.412 e 1.441 habitantes. Isso denota que diversos fatores que devem ser considerados em conjunto para discussão dos valores encontrados na entrada das ETE, além da população feminina em idade fértil e da pluviosidade, é imprescindível conhecer quais os aportes adicionais, além do esgoto residencial, que cada ETE recebe.

Para as amostras de água coletadas em oito ETA da UGRHI-13, no período de novembro de 2006 a julho de 2008, foi quantificado apenas estradiol nas águas brutas e tratadas. Para água bruta as concentrações variaram entre 23 e 59 ng L⁻¹ de E2, enquanto que na água tratada (antes da cloração) as concentrações estiveram entre 14 e 33 ng L⁻¹, conforme Tabela 45. Esses resultados já são preocupantes sabendo-se que o estradiol, pelo caracter estrogênico, é uma das doze substâncias prioritárias para investigação pela União Europeia. CALDWELL et al., 2008 observaram que espécies aquáticas foram afetadas com concentrações de 0,35 ng L⁻¹ de etinilestradiol em águas superficiais. É importante considerar que a exposição da população a esses micro-contaminantes orgânicos pode vir a ser definido como um problema de saúde pública, uma vez que pode induzir a puberdade precoce, incidência de câncer e comportamento, entre outros efeitos.

A Figura 41 apresenta, como exemplo, um cromatograma de uma amostra de água tratada, água bruta e uma solução padrão.

Tabela 45 - Concentrações de estrógenos nas amostras coletadas em ETA da UGRHI-13

ETA CIDADE	POPULAÇÃO Habitantes	PERÍODO DA COLETA	PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA (ÚLTIMAS 24 H) – mm	ANÁLITO QUANTIFICADO (ng L ⁻¹)	
				ÁGUA SUPERFICIAL	ÁGUA TRATADA
ARARAQUARA	199.575	14 NOVEMBRO/06	0,6	E2 < LQ	E2 < LQ
				EE2 < LD	EE2 < LD
				E1 < LQ	E1 < LQ
	27 NOVEMBRO/06	27,4	E2 < LQ	E2 < LD	
			EE2 < LD	EE2 < LD	
			E1 < LD	E1 < LD	
	29 NOVEMBRO/06	0,6	E2 < LQ	E2 < LD	
			EE2 < LD	EE2 < LD	
			E1 < LQ	E1 < LD	
	30 JULHO/07	Ausente	E2 - 25 ± 15	E2 < LD	
			EE2 < LD	EE2 < LD	
			E1 < LD	E1 < LD	
30 OUTUBRO/07	Ausente	E2 - < LQ	E2 < LD		
		EE2 < LD	EE2 < LD		
		E1 < LD	E1 < LD		
27 NOVEMBRO/07	3,4	E2 - 25 ± 17	E2 < LD		
		EE2 < LD	EE2 < LD		
		E1 < LD	E1 < LD		
16 MAIO/08	2,1	E2 - 42 ± 7	E2 - 31 ± 3		
		EE2 < LD	EE2 < LD		
		E1 - < LQ	E1 < LQ		
BAURU	357.132	17 JULHO/08	Ausente	E2 < LQ	E2 < LD
				EE2 < LD	EE2 < LD
				E1 < LQ	E1 < LD
BROTAS	22.412	15 JULHO/08	Ausente	E2 - 32,6 ± 0,8	E2 < LD
				EE2 < LD	EE2 < LD
				E1 < LD	E1 < LD
ITAJU	2.770	11 JULHO/08	Ausente	E2 < LQ	E2 < LD
				EE2 < LD	EE2 < LD
				E1 < LQ	E1 < LD

ETA CIDADE	POPULAÇÃO Habitantes	PERÍODO DA COLETA	PRECIPITAÇÃO PLUVIOMÉTRICA (ÚLTIMAS 24 H) – mm	ANÁLITO QUANTIFICADO (ng L ⁻¹)	
				ÁGUA SUPERFICIAL	ÁGUA TRATADA
LENÇÓIS PAULISTA	62.033	14 JULHO/08	Ausente	E2 - 23 ± 14	E2 - 15 ± 2
				EE2 < LD	EE2 < LD
				E1 < LD	E1 < LD
SÃO CARLOS	223.226	16 JULHO/08	Ausente	E2 - 60 ± 20	E2 - 33 ± 16
				EE2 < LD	EE2 < LD
				E1 < LD	E1 < LD
TORRINHA	9.641	15 JULHO/08	Ausente	E2 - < LQ	E2 < LD
				EE2 < LD	EE2 < LD
				E1 < LD	E1 < LD

* Informações de precipitação pluviométrica em SÃO PAULO (2008d).

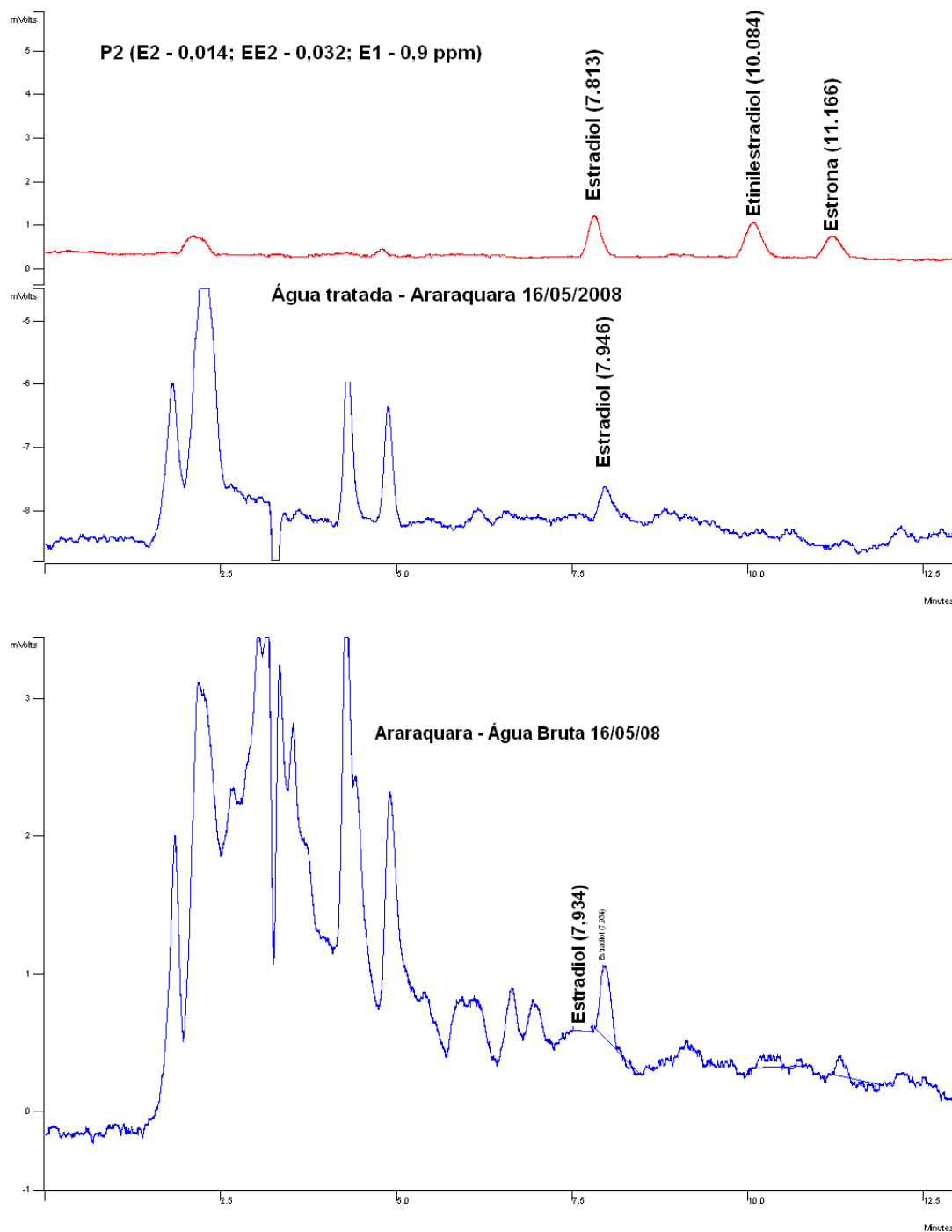


Figura 41 – Cromatogramas HPLC/Flu para extratos de água bruta, água tratada e uma solução padrão dos estrógenos.

Quanto aos estrógenos em água de rio, aqui representados pelas amostras coletadas à entrada das ETA, é esperado que no período de chuvas, os contaminantes orgânicos em geral possam estar mais diluídos nos corpos d'água, no entanto, nem sempre isso pode ser observado, justificado pela baixa

solubilidade dos estrógenos, apresentados na Tabela 3. Outro fator importante a ser considerado é que em áreas rurais onde há criação de suínos e bovinos próximos aos mananciais pode ocorrer lixiviação do esterco aumentando a concentração de estrógenos nesses corpos d'água.

Nas amostras da ETA da Fonte de Araraquara, coletadas de novembro/06 a maio/07, foi possível a quantificação apenas de estradiol (E2) em três das oito amostras coletadas. As três amostras são caracterizadas por terem sido obtidas em datas com baixa ou nenhuma precipitação nas 24 horas que antecederam a coleta. Esta característica também está presente nas amostras obtidas na entrada de outras ETA inseridas neste estudo e para as quais foi possível a quantificação de estradiol: Brotas, Lençóis Paulista e São Carlos.

Segundo Relatório da Qualidade das Águas Interiores da CETESB (SÃO PAULO, 2008e) foi verificada toxicidade crônica à *Ceriodaphnia dubia* nos pontos (TIET 02500 - Ponte na rodovia SP-255 que liga São Manuel a Jaú, a jusante do Res. de Barra Bonita no município de Lençóis Paulista em maio) - e (JPEP 03500 - Ponte na rodovia SP-255, no trecho que liga Jaú a Boa Esperança do Sul no município de Barra Bonita em agosto), onde foram observados efeitos tóxicos, nos pontos mencionados e que não foram correlacionados com os resultados das análises químicas efetuadas, sendo associado à ocorrência de tais efeitos a outras substâncias não avaliadas. Com base nos resultados dessa pesquisa, onde foram verificadas grandes concentrações de estrógenos e alquilfenóis em efluentes de ETE sendo lançados nesses corpos d'água podemos inferir esses efeitos tóxicos a esses contaminantes não monitorados por legislação até o momento.

No relatório da CETESB sobre Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 2008e) são apresentadas algumas análises sobre a qualidade das águas da bacia que devem ser correlacionadas nesse estudo.

Nos pontos do Rio Jacaré-Guaçu (JCGU 03400 - Ponte na rodovia SP-255, no trecho que liga Boa Esperança do Sul a Araraquara no município de Araraquara. e JCGU 03900 - Ponte na rodovia SP-304, no trecho que liga Ibitinga a Itajú no município de Bariri), ambos à jusante da cidade de Araraquara, ocorreram variações no estado trófico ao longo do ano e a média

anual indicou estado mesotrófico. Nestes dois pontos constatou-se, em alguns meses, valores de coliformes termotolerantes acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) para corpos d'água doce da Classe 3 (4.000 NMP/100mL), indicando presença de esgoto doméstico (SÃO PAULO, 2008e).

Com relação ao ponto do Rio Lençóis (LENS 02500 - Na Rua Quinze de Novembro, 1111, na captação do município de Lençóis Paulista.), à jusante da cidade de Lençóis Paulista, a média das duas amostragens anuais indicou tratar-se de ambiente eutrófico. No mês de maio, o valor de coliformes termotolerantes esteve acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 para corpos d'água doce enquadrados na Classe 2 (1.000 NMP/100mL), sugerindo entrada de esgoto doméstico (SÃO PAULO, 2008e).

Considerando a expressiva fonte poluidora oriunda da carga orgânica (Tabela 46) e da concentração de estrógenos e alquilfenóis (Tabela 40, Tabela 42 e Tabela 44) remanescentes dos efluentes das ETE desses municípios que chegam aos mananciais da bacia, foi trabalhado um mapa de localização dos pontos de captações superficiais e lançamentos na UGRHI-13 para uma melhor visualização da contaminação potencial dos corpos hídricos da Bacia – **ANEXO 2**. Nesse mapa estão destacados os pontos críticos, ou seja, captação superficial de uso público à jusante do lançamento.

No **ANEXO 2** - Mapa de Captações Superficiais e Lançamentos na UGRHI-13 são identificados e destacados, através de círculos, quatro (04) Pontos Críticos, onde existe captação superficial de uso público à jusante do lançamento, nos municípios de Araraquara, Jaú, Lençóis Paulista e São Carlos, o que nos revela uma preocupação quanto a qualidade da água que esta sendo utilizada para abastecimento público.

Esse mapa tem com objetivo mostrar todos os pontos de lançamento de efluentes sanitário e ou industrial e os pontos de captação superficial, especialmente de uso público, com isso, é possível definir algumas áreas que oferecem um maior risco potencial de poluição. Neste contexto sugere-se a necessidade de desencadear alguns estudos complementares, tais como, uso e ocupação do solo, análises de ocorrência e dinâmica dos estrógenos e detergentes (entre outros alteradores endócrinos) ao longo desses corpos d'água, entre outros que possam melhor elucidar essa temática.

Tabela 46 - Tabela da Carga Orgânica Poluidora de Origem doméstica (kg DBO dia⁻¹).

Município	Atendimento %		Eficiên- cia	Carga Poluidora (kg DBO dia ⁻¹)		Corpo Receptor
	Coleta	Trat.		Potencial	Remanes- cente	
Araraquara	97	100	84	10271	1902	Ribeirão Cruzes
Areiópolis	100	100	91	479	43	Cor. Areia Branca
Bauru Boa	96	0	-	18793	18793	Rio Bauru
Esperança do Sul	98	100	78	674	159	Rio Boa Esp.
Bocaina	100	100	74	542	142	Cor. Bocaina
Brotas	90	100	81	1088	295	Rio Jacaré- Pepira
Itaju	100	100	86	107	15	Cor. Boa Vista de Baixo
Itirapina	95	100	83	751	159	Cor. Água Branca
Jaú	100	85	99	6614	1048	Rio Jaú
Lençóis Paulista	100	0	-	3242	3242	Rio Lençóis
Nova Europa	98	100	84	421	74	Rio Itaqueré
São Carlos	96	0	-	11447	11447	Rio Monjolinho
Torrinha	100	0	-	452	452	Cor. Talo, Rib. Pinheirinho e Cachoerinha
Trabiju	90	100	96	69	9	Rio Boa Esperança

Fonte: (SÃO PAULO, 2008e).

Segundo dados sobre carga orgânica poluidora de origem doméstica, apresentados no relatório de qualidade das águas interiores pela CETESB, Tabela 46, todas as ETE estudadas apresentaram eficiência acima de 74% na remoção da matéria orgânica expressa em (kg DBO dia⁻¹), nem sempre esses valores não correspondem aos informados pelas ETE.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ausência de dados sobre a eficiência das estações de tratamento de água e esgoto na eliminação de estrógenos no país e a importância do estudo dessas moléculas pela capacidade impactante sobre o meio e saúde humana, motivou esse trabalho que avaliou a eficiência de estações de tratamento de água - ETA e esgoto doméstico - ETE na eliminação de estrógenos naturais (17- β -estradiol, estrona,) e sintéticos (17- α -etinilestradiol), na UGRHI-13.

Foram realizadas 64 coletas no período de maio de 2006 a julho de 2008 sem nenhum obstáculo oferecido pelas gerências das ETA e ETE, foi estabelecida uma relação de cooperação e cordialidade com todos os departamentos de água e esgoto inseridos neste trabalho.

Foram feitas coletas em ETE de dez cidades: Araraquara, Areiópolis, Bueno de Andrada, Boa Esperança, Bocaina, Brotas, Itirapina, Jaú, Nova Europa e Trabiju. Também foram coletadas amostras nas ETA das cidades de Araraquara, Bauru, Brotas, Itaju, Jaú, Lençóis Paulista, São Carlos e Torrinha.

Foi observado que as ETA possuem diferentes características estruturais, algumas sofisticadas e outras muito simples, no entanto é empregado o mesmo princípio para o tratamento de água. No tocante às ETE estudadas na bacia, existem três modelos de tratamento: lodo ativado por batelada, empregado apenas por duas cidades, lagoas de estabilização (aeradas e sedimentação), utilizada em Araraquara e lagoas de estabilização do tipo Australiano (anaeróbias e facultativas) utilizadas pelas demais cidades.

Com base nos parâmetros analíticos de validação do método, desenvolvido em conjunto com LOPES, 2007 e SOUZA, 2008 apresentou confiabilidade conforme requisitos da literatura preconizados pela ANVISA, e pelo INMETRO.

Os resultados obtidos indicam que o sistema de lodo ativado por batelada utilizado em algumas ETE da UGRHI-13 foi mais eficiente na eliminação dos estrógenos. No entanto, uma avaliação criteriosa e cuidadosa deve ser feita antes de se eleger um sistema de tratamento de efluentes domésticos, mesmo as ETE que utilizam lodo ativado por batelada, como a de Jaú e Bueno de Andrada, onde apresentaram uma maior remoção da carga

orgânica 99% e maior remoção dos estrógenos acima de 95% é preciso considerar a grande quantidade de logo gerado e o destino final destes.

Foram quantificados estrógenos nas concentrações na ordem de milhares, centenas e dezenas de nanogramas por litro (ppt) de estradiol e estrona em afluentes e efluentes de ETE, indicando que eles passam por alguns tratamentos praticamente de forma inalterada. Sendo que a estrona foi o estrógeno presente em maior concentração tanto nos afluentes quanto nos efluentes das ETE.

A eficiência observada nas ETE amostradas, neste trabalho, quanto à eliminação dos estrógenos foi: estradiol de 21 a 96 %; etinilestradiol e estrona eficiência de 11 a 100%.

Com base nesse estudo, foi possível avaliar a eficiência das ETE e ETA na eliminação dessas moléculas e, por conseguinte, quantificar estrógenos em efluentes de ETE que são lançados nos mananciais da UGRHI-13, bem como avaliar a qualidade desses mananciais em relação aos micro-poluentes estudados quando chegam às ETA.

Os resultados obtidos mostraram que o tema é muito complexo não é simples fazer uma correlação direta como, por exemplo, entre maior número de habitantes maior concentração de estrógenos nas ETE. É fundamental considerar alguns aspectos, tais como: susceptibilidade e importância do corpo hídrico receptor dos efluentes; localização do município; tamanho do emissário, distância que os efluentes sanitários percorrem até a ETE porque pode haver fatores de diluição e degradação; disponibilidade hídrica do município e percepção e valorização destas questões pelo poder público.

Os testes de estrogenicidade (RYA) realizados no laboratório do grupo do Prof. Dr. Benjamin Piña do CSIC Barcelona, indicam que os alquilfenóis são majoritariamente responsáveis pela estrogenicidade das amostras. Estes e outros testes de estrogenicidade deverão ser repetidos com um número maior de amostras da UGRHI-13 para que as conclusões possam ser mais robustas. Também deverão ser efetuadas análises de alquilfenóis em amostra de ETA e ETE desta bacia.

A concentração de estrógenos que estão chegando aos corpos d'água da UGRHI-13 é bastante preocupante porque segundo a literatura já é capaz de produzir efeitos sobre a biota aquática. Além do mais considerando uma

demanda crescente de águas em todo o mundo, para atender as necessidades humanas e industriais como consequência do processo acelerado de urbanização, logo esses mananciais que recebem o esgoto tratado, serão utilizados para abastecimento público.

Mesmo sendo quantificado estrógenos em poucas amostras de água tratada, já é bastante preocupante essa possível exposição de crianças e pessoas ao longo da vida à substâncias capazes de interferir nos sistemas endócrino e reprodutivo, o que pode vir a ser considerado um problema de saúde pública.

Reitera-se a necessidade de investimentos no tratamento dos esgotos domésticos em Bauru e Lençóis Paulista, uma vez que a carga orgânica remanescente desses municípios representa uma expressiva fonte poluidora.

Espera-se que os resultados dessa pesquisa possam subsidiar ações do Plano da Bacia Hidrográfica Tietê-Jacaré, no sentido de inserir esses contaminantes na legislação brasileira e subsidiar as políticas públicas na otimização da gestão de recursos hídricos, bem como, que este estudo provoque discussões em outras áreas do conhecimento e oriente no planejamento de políticas públicas no tocante ao tema.

7 REFERÊNCIAS

ALBIS, K. L.; MARA, D. D. Research on waste stabilization ponds in the United Kingdom: initial results from pilot-scale facultative ponds. **Water Science & Technology**, v. 48, n. 2, p. 1-7, 2003.

ANDERSEN, H. R.; ANDERSSON, A. M.; ARNOLD, S. F.; AUTRUP, H.; BARFOED, M.; BERESFORD, N. A.; BJERREGAARD, P.; CHRISTIANSEN, L. B.; GISSEL, B.; HUMMEL, R.; JORGENSEN, E. B.; KORSGAARD, B.; LEGUEVEL, R.; LEFFERS, H.; McLACHLAN, J.; MOLLER, A.; NIELSEN, J. B.; OLEA, N.; OLES-KARASKO, A.; PAKDEL, F.; PEDERSEN, K. L.; PEREZ, P.; SKAKKEBOEK, N. E.; SONNENSCHNEIN, C.; SOTO, A. M.; SUMPTER, J. P.; THORPE, S. M.; GRANDJEAN, P. Comparison of Short-term estrogenicity tests for identification of hormones-disrupting chemicals. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, p. 89-108, 1999.

ANDREU, V.; FERRER, E.; RUBIO, J. L.; FONT, G.; PICO, Y. Quantitative determination of octylphenol, nonylphenol, alkylphenol ethoxylates and alcohol ethoxylates by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-mass spectrometry in soils treated with sewage sludges. **Science of the Total Environment**, v. 378, p. 124-129, 2007.

ARCEIVALA, S. J. Simple water treatment methods aerated lagoons, oxidation ditches, stabilization ponds in warm and temperate climates, Middle East Technical University, Ankara, Turquia. In: MENDONÇA, S. R. **Lagoas de estabilização e aeradas mecanicamente**: novos conceitos. Rio de Janeiro: Sindicato Nacional dos Editores de Livros, 1990.

AURIOL, M.; FILALI-MEKNASSI, Y.; ADAMS, C. D.; TYAGI, R. D. Natural and synthetic hormone removal using the horseradish peroxidase enzyme: temperature and pH effects. **Water Research**, v. 40, p. 2847-2856, 2006.

AURIOL, M.; FILALI-MEKNASSI, Y.; ADAMS, C. D.; TYAGI, R. D.; NOGUEROL, T. N.; PIÑA, B. Removal of estrogenic activity of natural and synthetic hormones from a municipal wastewater: efficiency of horseradish peroxidase and laccase from *Trametes versicolor*. **Chemosphere**, v. 70, p. 445-452, 2008.

AZEVEDO, D. A.; LACORTE, S.; VIANA, P.; BARCELÓ, D. Occurrence of Nonylphenol and Bisphenol-A in surface waters from Portugal. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.12, p. 532-537, 2001.
BARONTI, C.; CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; DI-CORCIA, A.; GENTILI, A.; SAMPERI, R. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 24, p. 5049-5066, 2000.

BEAUSSE, J. Selected drugs in solid matrices a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, p. 753-761, 2004.

BELFROID, A. C. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. **The Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 101-108, 1999.

BENTO, A. P. **Tratamento de esgoto doméstico em lagoas de estabilização com suportes para o desenvolvimento de perifiton - biofilme**. 2005. 196 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

BENTO, A. P.; LAPOLLI, F. R.; SARTORATO, J.; RIBEIRO, L. F. Wastewater treatment using stabilization ponds: Florianópolis experience, South Brazil. In: INTERNACIONAL CONFERENCE ON WASTE STABILISATION PONDS, 5 th, 2002, Auckland. **Proceedings...** Auckland, 2002. p. 679-684.

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

BLÁNQUEZ, P.; GUIEYSSE, B. Continuous biodegradation of 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol by *trametes versicolor*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 459-462, 2008.

BOWMAN, J. C.; READMAN, J. W.; ZHOU, J. L. Sorption of the natural endocrine disruptors, Oestrone and 17 β β -oestradiol in the aquatic environment. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 25, p. 63-67, 2003.

BRANCO, S. M. **Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária**. 2. ed. São Paulo: CETESB, 1986.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá providências. **Resolução n. 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 13 out. 2008.

CALDWELL, D. J.; MASTROCCO, F.; HUTCHINSON, T. H.; LANGE, R.; HEIJERICK, D.; JANSSEN, C.; ANDERSON, P. D.; SUMPTER, J. P. Derivation of an aquatic predicted no-effect concentration for the synthetic hormone, 17 α -ethynyl estradiol. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 7046-7054, 2008.

CAMPOS, N.; STUDART, T. **Gestão das águas** : princípios e práticas. Porto Alegre: ABRH, 2003. 220 p.

CARGOUET, M.; PERDIZ, D.; MOUATASSIM-SOUALI, A.; TAMISIER-KAROLAK, S.; LEVI, Y. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). **Science of the Total Environment**, v. 324, n 1-3, p. 55-66, 2004.

CARLSEN, E.; GIWERCMAN, A.; KEIDING, N.; SKAKKEBAEK, N. E. Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. **British Medical Journal**, v. 305, n. 6854, p. 609-613, 1992.

CARSON, R. L. **Primavera silenciosa**. Lisboa: Pórtico, 1966. 359 p.

CESPEDES, R.; LACORTE, S.; RALDUA, D.; GINEBREDÁ, A.; BARCELO, D.; PIÑA, B. Distribution of endocrine disruptors in the Llobregat River basin (Catalonia, NE Spain). **Chemosphere**, v. 61, n. 11, p. 1710-1719, 2005.

CESPEDES, R.; PETROVIC, M.; RALDUA, D.; SAURA, U.; PIÑA, B.; LACORTE, S.; VIANA, P.; BARCELO, D. Integrated procedure for determination of endocrine-disrupting activity in surface waters and sediments by use of the biological technique recombinant yeast assay and chemical analysis by LC-ESI-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, n. 3, p. 697-708, 2004.

CHEN, C-Y.; WEN, T-Y.; WANG, G-S.; CHENG, H-W.; LIN, Y-H.; LIEN, G-W. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, v. 378, p. 352-365, 2007.

CHEN, J.; LICHWA, J.; SNEHOTA, M.; MOHANTY, S.; RAY, C. Determination of hormones and non-ionic surfactant degradation products in small-volume aqueous samples from soil columns using LC-ESI-MS-MS and GC-MS. **Chromatographia**, v. 64, p.413-418, 2006.

COLDHAM, N. G.; DAVE, M.; SIVAPATHASUNDARAM, S.; McDONNELL, D. P.; CONNOR, C.; SAUER, M. J. Evaluation of a recombinant yeast cell estrogen screening assay. **Environmental Health Perspectives**, v. 105, p. 734-742, 1997.

COSTA, T. B. **Desempenho de reator em batelada sequencial - RBS com enchimento escalonado no tratamento de esgoto sanitário doméstico**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

- CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 105-126, 1999.
- D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; MANCINI, R.; MASTROPASQUA, R.; NAZZARI, M.; SAMPERI, R. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **The Science of the Total Environment**, v. 302, p. 199-209, 2003.
- DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent.1. Chemical fractionation and *in vitro* biological screening. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 11, p. 1549-1565, 1998.
- DING, W. H.; TZING, S. H. Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. **Journal of Chromatography A**, v. 824, p. 79-90, 1998.
- EUROPEAN UNIAO (1999). Community Strategy for Endocrine Disrupters - A Range of Substances Suspected of Interfering with the Hormone System of Humans and Wildlife (COM(1999) 706 final), Brussels, 17-12-1999. Belgium, **Commission of the European Communities**, 1999.
- FERGUSON, P. L.; IDEN, C. R.; BROWNWELL, B. J. Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 2428-2435, 2001.
- FERNANDEZ, M. P.; BUCHANAN, I. D.; IKONOMOU, M. G. Seasonal variability of the reduction in estrogenic activity at a municipal WWTP. **Water Research**, v. 42, p. 3075-3081, 2008.
- FERNANDEZ, M. P.; NOGUEROL, T. N.; LACORTE, S.; BUCHANAN, I.; PIÑA, B. Toxicity identification fractionation of environmental estrogens in waste water and sludge using gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry and recombinant yeast assay. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.393, p. 957-968, 2009.
- FRANCOTTE, E.; DAVATZ, A.; RICHERT, P. Development and validation of chiral high-performance liquid chromatographic methods for the quantitation of valsartan and of the tosylate of valinebenzyl ester. **Journal of Chromatography B**, v. 686, p. 77-83, 1996.
- FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS. **Perfil ambiental do estado de São Paulo**. São Paulo, 1999. 1 CD-ROM.

FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS. **Informações dos municípios paulista /perfil da população**. Disponível em: <http://www.seade.gov.br/produtos/imp/index.php?page=consulta&action=loc_list>. Acesso em: 1 out. 2008a.

FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISES DE DADOS. **População feminina por faixa etária nos últimos 4 anos**. Disponível em: <http://www.seade.gov.br/produtos/imp/index.php?page=consulta&action=var_list&busca=Sexo>. Acesso em: 1 out. 2008b.

GABET, V.; MIÈGE, C.; BADOS, P.; COQUERY, M. Analysis of estrogens in environmental matrices. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1113-1131, Dec. 2007.

GARCÍA-REYERO, N.; GRAU, E.; CASTILLO, M.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D.; PIÑA, B. Monitoring of endocrine disruptors in surface waters by the yeast recombinant assay. **Environmental and Toxicological Chemistry**, v. 20, p. 1152-1158, 2001.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas**: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

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

GIGER, W.; BRUNNER, P. H.; SCHAFFNER, C. 4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from non-ionic surfactants. **Science**, v. 225, p. 623-625, 1984.

GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A.; ASUERO, A. G. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. **Talanta**, v. 48, p. 729-736, 1999.

GREEN, S.; CHAMBON, P. The estrogen receptor: from perception to mechanism. In: PARKER, M. G. (Ed.). **Nuclear hormone receptors**. London: Academic Press, 1991. p. 15-38.

HARRIS, D. C. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: _____ . **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LCT, 2005. Cap. 25, p. 595-627.

JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H.; GUIMARÃES, L. F. L. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Ed. UNICAMP, 2006. Cap. 9, p. 273-398.

JOBLING, S. J.; SUMPTER, J. P. Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout hepatocytes. **Aquatic Toxicology**, v. 27, p. 361-372, 1993.

JOBLING, S.; SHEAHAN, D.; OSBORNE, J. A.; MATTHIESSEN, P.; SUMPTER, J. P. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 15, p. 194- 202, 1996.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. **The Science of the Total Environment**, v. 256, n. 2-3, p. 163-173, 2000.

JONKERS, N.; KNEPPER, T. P.; DE VOOGT, P. Aerobic biodegradation studies of nonylphenol ethoxylates in river water using liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 335-340, 2001.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995. 720 p.

JORGEN, V.; THOMSEN, M.; CARLSEN, L. Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. **The Science of The Total Environment**, v. 296, p. 105-116, 2002.

KELLNER, E.; PIRES, E. C. **Lagoas de estabilização**: projeto e operação. Rio de Janeiro: ABES, 1998. 244 p.

KOLPIN, W. D.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 1202-1211, 2002.

KONE, D.; BRISSAUD, F.; VASEL, J. L. State of art of facultative ponds in Western África: removal performances and design criteria. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WASTE STABILIZATION PONDS; INTERNATIONAL CONFERENCE ON WETLAND SYSTEMS, 9th, 2004, Avignon. **Proceedings...**, Avignon, 2004. 1 CD-ROM.

KÖNIG, A. Biologia de lagoas de estabilização. In: MENDONÇA, S. R. **Lagoas de estabilização e aeradas mecanicamente**: novos conceitos. João Pessoa: ABES, 1990. 388 p.

KÖRNER, W.; HANF, V.; SCHULLER, W.; CHRISTOPH, K.; METZGER, J.; HAGENMAIER, H. Development of a sensitive E-screen assay for quantitative analysis of estrogenic activity in municipal sewage plant effluents. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 33-48, 1999.

KOYUNCU, I.; ARIKAN, O. A.; WIESNER, M. R.; RICE, C. Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 309, p. 94-101, 2008.

KUCH, H. M.; BALLSCHMITER, K. Determination of endocrine disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 15, p. 3201-3206, 2002.

LAGANÀ, A.; BACALONI, A.; DE LEVA, I.; FABERI, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 501, n. 1, p. 79-88, 2004.

LAI, K. M.; JOHNSON, K. L.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 18, p. 3890-3894, 2000.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida**. São Carlos: Rima, 2004. p. 4-7.

LARSSON, D. G. J.; ADOLFSSON-ERICI, M.; PARKKINEN, J.; PETTERSSON, M.; BERG, A. H.; OLSSON, P.-E.; FÖRLIN, L. Ethinylloestradiol - an undesired fish contraceptive? **Aquatic Toxicology**, v. 45, p. 91-97, 1999.

LEE, H. B.; LIU, D. Degradation of 17 β -estradiol and its metabolites by sewage bacteria. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 134, p. 353-368, 2002.

LEE, J.; LEE, B. C.; RA, J. S.; CHO, J.; KIM, I. S.; CHANG, N. I.; KIM, H. K.; KIM, S. D. Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. **Chemosphere**, v. 71, p. 1582-1592, 2008.

LEGLER, J.; DENNEKAMP, M.; VETHAAK, A. D.; BROUWER, A.; Koeman, J. H.; VAN BURG, B.; MURK, A. J. Detection of estrogenic activity in sediment-associated compounds using *in vitro* reporter gene assays. **The Science of The Total Environment**, v. 293, p. 69-83, 2002.

LEUSCH, F. D. L.; VAN DEN HEUVEL, M. R.; CHAPMAN, H. F.; GOONERATNE, S. R.; ERIKSSON, A. M. E.; TREMBLAY, L. A. Development of methods for extraction and *in vitro* quantification of estrogenic and androgenic activity of wastewater samples. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C. Toxicology & Pharmacology*, v. 143, p. 117-126, 2006.

LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.; PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. **Science of the Total Environment**, v. 367, p. 544-558, 2006.

LOPES, G. L. **Estudo sobre a ocorrência de estrógenos em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal – SP**. 2007. 122 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

LU, J.; JIN, Q.; HE, Y.; WU, J. Biodegradation of nonylphenol polyethoxylates under Fe(III)-reducing conditions. **Chemosphere**, v. 69, p. 1047-1054, 2007.

MARA, D. D.; ALABASTER, G. P.; PEARSON, H. W.; MILLS, S. W. **Waste stabilization ponds: a design manual for eastern Africa**. London: Lagoon Technology International, 1992. 121 p.

MATSUMOTO, K.; TSUKAHARA, Y.; UEMURA, T.; TSUNODA, K.; KUME, H.; KAWASAKI, S.; TADANO, J.; MATSUYA, T. Highly sensitive time-resolved fluorometric determination of estrogens by high-performance liquid chromatography using a β -diketonate europium chelate. **Journal of Chromatography B**, v. 773, p. 135-142, 2002.

MAYNARD, H. E.; OUKI, S. K.; WILLIAMS, S. C. Tertiary Lagoons: a review of removal mechanisms and performance. **Water Research**, v. 33, n. 7, p. 1-13, 1999.

McGOWIN, A. E.; ADOM, K. K.; OBUBUAFO, A. K. Screening of compost for PAHs and pesticides using static subcritical water extraction. **Chemosphere**, v. 45, p. 857-864, 2001.

MENDONÇA, S. R. **Lagoas de estabilização e aeradas mecanicamente: novos conceitos**. Rio de Janeiro: Sindicato Nacional dos Editores de Livros, 1990. 388 p.

NAKAMURA, M.; NAGOYA, H.; HIRAI, T. Nonylphenol induces complete feminization of the gonad in genetically controlled all-male amago salmon. **Fisheries Science**, v. 68, p. 1387-1389, 2002.

NOGUEROL, T. N.; BORONAT, S.; JARQUE, S.; BARCELÓ, D.; PIÑA, B. Detection of hormone receptor ligands in yeast by fluorogenic methods. **Talanta**, v. 69, p. 351-358, 2006.

PESSÔA, C. A.; JORDÃO, E. P. **Tratamento de esgotos domésticos**. 2. ed. Rio de Janeiro: ABES-BNH, 1982. v. 62, n. 2.

- POTTER, T. G.; KOOPMAN, B. E.; SVORONOS, S. A. Optimization of a periodic biological process for nitrogen removal from wastewater. **Water Research**, v. 30, n. 1, p. 142-152, 1996.
- QUEDNOW, K.; PÜTTMANN, W. Endocrine disruptors in freshwater streams of Hesse, Germany: changes in concentration levels in the time span from 2003 to 2005. **Environmental Pollution**, v. 152, p. 476-483. 2008.
- QUIRÓS, L.; CÉSPEDES, R.; LACORTE, S.; VIANA, P.; RALDÚA, D.; BARCELÓ, D.; PINA, B. Detection and evaluation of endocrine-disruption activity in water samples from portuguese rivers. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, p. 389-395, 2005.
- RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais a bacia do rio Atibaia**. 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- RAQUET, G. H.; SOEF, A.; DELGENÈS, N.; BALAGUER, P. Removal of the endocrine disrupter nonylphenol and its estrogenic activity in sludge treatment processes. **Water Research**, v. 41, p. 2643-2651, 2007.
- REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.
- RENNER, R. European bans on surfactant trigger transatlantic debate. **Environmental Science Technology**, v. 31, p. A316-A320, 1997.
- RIBANI, M.; BOTTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. T.; BARCELÓ, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography, A**, v. 1045, p. 85-92, 2004.
- SALANITRO, J. P.; DIAZ, L. A. Anaerobic biodegradability testing of surfactants. **Chemosphere**, v. 30, p. 813-830, 1995.
- SÃO PAULO (Estado). **Sistema integrado de gerenciamento de recursos hídricos de São Paulo**: informações do plano de bacia. Disponível em: <<http://www.sigrh.sp.gov.br>>. Acesso em: 19 set. 2007.

SÃO PAULO. (Estado). Comitê da Bacia Hidrográfica do Tietê-Jacaré - CBH-TJ. **Relatório Zero**: diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a elaboração do Plano da Bacia hidrográfica do Tietê- Jacaré. Relatório Final n. 40.674, 2000. 528 p. 1 CD-ROM.

SÃO PAULO. (Estado). Comitê da Bacia Hidrográfica do Tietê-Jacaré - CBH-TJ. **Plano de bacia da unidade de gerenciamento de recursos hídricos do Tietê/Jacaré (UGRHI 13)**. Relatório Final n. 340/08, 2008a. 1 CD-ROM.

SÃO PAULO (Estado). Defesa Civil do Estado de São Paulo. **Informações de precipitação pluviométrica**. Disponível em: <<http://www.defesacivil.sp.gov.br/meteorologia.asp>>. Acesso em: 1 out. 2008b.

SÃO PAULO (Estado). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade das águas Interiores no estado de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/publicacoes.asp>>. Acesso em: 28 nov. 2008c.

SCOTT, M. J.; JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1508, p. 235-251, 2000.

SERVOS, M. R.; BENNIE, D. T.; BURNISON, B. K.; JURKOVIC, A.; McINNIS, R.; NEHELI, T.; SCHNELL, A.; SETO, P.; SMYTH, S. A.; TERNES, T. A. Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 336, p. 155-170, 2005.

SILVA, S. A.; MARA, D. D. **Tratamentos biológicos de águas residuárias**: lagoas de estabilização. Rio de Janeiro: ABES, 1979. 140p.

SNYDER, S. A.; KEITH, T. L.; VERBRUGGE, D. A.; SNYDER, E. M.; GROSS, T. S.; KANNAN, K.; GIESY, J. P. Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. **Environmental Science and Technology**, v. 33, p. 2814-2820, 1999.

SOLÉ, M.; LOPEZ DE ALDA, M.; CASTILLO, M.; PORTE, C.; LADEGAARD-PEDERSEN, K.; BARCELÓ, D. Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalanian area (NE Spain). **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 24, p. 5076-5083, 2000.

SOUZA, J. B. G. **Estudo da ocorrência de tetraciclinas e estrógenos em água superficial, subterrânea e esgoto tratado na cidade de Campo Grande (MS)**. 2008. 155 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

SOTO, A. M.; JUSTICIA, H.; WRAY, J. W.; SONNENSCHNEIN, C. Para-nonylphenol - an estrogenic xenobiotic released from modified polystyrene. **Environmental Health Perspectives**, v. 92, p.167-173, 1991.

STAPLES, C. A.; WILLIAMS, J. B.; BLESSING, R. L.; VARINEAYU, P. T. Measuring the biodegradability of nonylphenol ether carboxylates, octylphenol ether carboxylates and nonylphenol. **Chemosphere**, v. 38, p. 2029-2039, 1999.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R-D.; 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. 225, p.135-141, 1999.

TAN, B. L. L.; HAWKER, D. W.; MÜLLER, J. F.; LEUSCH, F. D. L.; TREMBLAY, L. A.; CHAPMAN, H. F. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. **Environment International**, v. 33, p. 654-669, 2007.

TASHIRO, Y.; TAKAHIRA, K.; NAKANISHI, Y. Improved application of recombinant yeast assays on environmental samples by size exclusion chromatography. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 6, n. 6, p. 546-551, 2004.

TERNES, T. A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 419-434, 2001.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 91-99, 1999.

THIBAUT, R.; DEBRAUWER, L.; RAO, D.; CRAVEDI, J. P. Disposition and metabolism of $[3H]^{4-n}$ -Nonylphenol in rainbow trout. **Marine Environmental Research**, v. 46, p. 521-524, 1998.

TOLLS, J.; SAMS, P. K.; SIJM, D. T. H. M. Surfactant bioconcentration - a critical review. **Chemosphere**, v. 29, p. 693-717, 1994.

VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS, G. O. **O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicação para projeto e operação**. Campina Grande: Ed. UFPB, 1999. 472 p.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: UFMG; 1996. v. 2, 211 p.

VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. Belo Horizonte: UFMG, 1997. v. 4, 416 p.

WANG, S.; HUANG, W.; FANG, W.; HE, J.; ZHANG, Y. On-line coupling of solid-phase extraction to high-performance liquid chromatography for determination of estrogens in environment. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, p. 194-201, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. International Programme on Chemical Safety. **Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors**. Disponível em:
< http://www.who.int/ipcs/publications/new_issues/endocrine_disruptors/en/>.
Acesso em: 20 jan. 2009.

XIAO, X-Y.; McCALLEY, D. V.; McEVOY, J. Analysis of estrogens in river water and effluents using solid phase extraction and gas chromatography – negative chemical ionisation mass spectrometry of pentafluorobenzoyl derivatives. **Journal of Chromatography A**, v. 963, n. 1, p. 195-204, 2001.

YING, G-G.; BRIAN, W.; RAI, K. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. **Environment International**, v. 28, p. 215-226, 2002.

ANEXOS

ANEXO 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS CORPOS D'ÁGUA DOCES SEGUNDO RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05.

DA CLASSIFICAÇÃO DOS CORPOS DE ÁGUA

Art.3º As águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade.

Parágrafo único. As águas de melhor qualidade podem ser aproveitadas em uso menos exigente, desde que este não prejudique a qualidade da água, atendidos outros requisitos pertinentes.

Seção I -Das Águas Doces

Art. 4º As águas doces são classificadas em:

I - Classe especial: águas destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
- c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II - Classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA Nº 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III - Classe 2: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;

- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) à aqüicultura e à atividade de pesca.

IV - Classe 3: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário; e
- e) à dessedentação de animais.

V - Classe 4: águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação; e
- b) à harmonia paisagística.

Seção I

Das Disposições Gerais

Art. 7º Os padrões de qualidade das águas determinados nesta Resolução estabelecem limites individuais para cada substância em cada classe.

Art. 8º O conjunto de parâmetros de qualidade de água selecionado para subsidiar a proposta de enquadramento deverá ser monitorado periodicamente pelo Poder Público.

**ANEXO 2 - MAPA DE CAPTAÇÕES SUPERFICIAIS E LANÇAMENTOS NA
UGRHI - TIETÊ JACARÉ**