

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUIMICA
CAMPUS DE ARARAQUARA**



PAULO ALEXANDRE PIMENTEL

**ESTUDO DA VARIAÇÃO TEMPORAL DA PRESENÇA DE
ESTRÓGENOS EM DUAS ETE DO ESTADO DE SÃO PAULO.**

ARARAQUARA – SP
2014

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUIMICA
CAMPUS DE ARARAQUARA**



PAULO ALEXANDRE PIMENTEL

**ESTUDO DA VARIAÇÃO TEMPORAL DA PRESENÇA DE
ESTRÓGENOS EM DUAS ETE DO ESTADO DE SÃO PAULO.**

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

Orientadora: Prof^a. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir dos Santos

ARARAQUARA – SP
2014

FICHA CATALOGRÁFICA

P644e	<p>Pimentel, Paulo Alexandre</p> <p>Estudo da variação temporal da presença de estrógenos em duas ETE do Estado de São Paulo / Paulo Alexandre Pimentel. – Araraquara : [s.n], 2014</p> <p>118 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: Mary Rosa Rodrigues de Marchi</p> <p>Coorientador: Ademir dos Santos</p> <p>1. Química ambiental. 2. Esgoto sanitário. 3. Tratamento de efluente. 4. Alterador endócrino.</p> <p>I. Título.</p>
-------	---

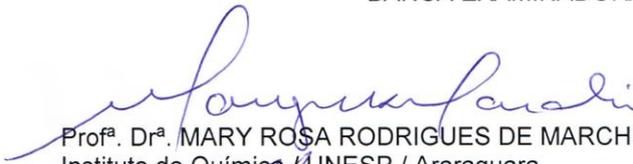
Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

PAULO ALEXANDRE PIMENTEL

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

Araraquara, 24 de janeiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª. Dr.ª. MARY ROSA RODRIGUES DE MARCHI (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



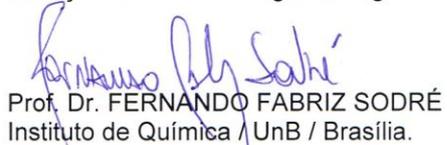
Prof. Dr. ALBERTO JOSÉ CAVALHEIRO
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



Prof.ª. Dr.ª. CAROLINA LOURENCETTI
Instituto Federal de São Paulo / IFSP / Matão.



Dr.ª. LAUDICÉIA GIACOMETTI LOPES
Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Jaboticabal / SAAEJ / Jaboticabal.



Prof. Dr. FERNANDO FABRIZ SODRÉ
Instituto de Química / UnB / Brasília.

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

DADOS PESSOAIS

Nome: Paulo Alexandre Pimentel

e-mail: papimentel@ymail.com

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2009 – 2014 Doutorado em Química Analítica (Arar.) (Conceito CAPES 7).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 2004 - 2006 Mestrado em Agronomia (Energia na Agricultura).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 1999 - 2001 Especialização em Engenharia de Produção.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 1998 - 1999 Graduação em Bacharelado em Química.
Universidade do Sagrado Coração, USC, Bauru, Brasil.
- 1995 - 1997 Graduação em Licenciatura em Química.
Universidade do Sagrado Coração, USC, Bauru, Brasil.

Formação complementar

- 2011 - 2012 Curso em Currículo e Prática Docente. 300 horas. Escola de Formação e Aperfeiçoamento dos Professores do Estado de São Paulo "Paulo Renato Costa Souza".
Secretaria da Educação do Estado de São Paulo, SEE, Brasil.
- 2010 - 2010 Curso de curta duração em Construindo Sempre.
Secretaria da Educação do Estado de São Paulo, SEE, Brasil.
- 2007 - 2007 Extensão universitária em Planejamento e Gestão de Resíduos.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 2007 - 2007 Extensão universitária em Planejamento Experimental.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 2006 - 2006 Curso de curta duração em Professor representante.
Diretoria Regional de Ensino de Botucatu, DE, Brasil.

- 2005 - 2005 Curso de curta duração em Metodologia de Ensino. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
- 2004 - 2005 Curso de curta duração em Ensino Médio em Rede. Diretoria Regional de Ensino de Botucatu, DE, Brasil.
- 2001 - 2001 Curso de curta duração em Tecnologia Básica de Fabricação de Cervejas. SENAI - Departamento Regional do Rio de Janeiro, SENAI/DR/RJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- 2000 - 2000 Curso de curta duração em Fermento, Fermentação e Maturação na Cerveja. SENAI - Departamento Regional do Rio de Janeiro, SENAI/DR/RJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- 1997 - 1997 Curso de curta duração em Tecnologia Educacional. SENAI - Departamento Regional de São Paulo, SENAI/DR/SP, São Paulo, Brasil.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

- 2012 - Atual SESI – Serviço Social da indústria.
Vínculo: Celetista; Enquadramento funcional: Professor de Química;
Carga horaria: 24; Regime: Parcial.
- 2008 - Atual Preve Objetivo de Ensino - OBJETIVO.
Vínculo: Celetista; Enquadramento funcional: Professor de Química;
Carga horaria: 06; Regime: Parcial.
- 2002 - Atual Escola Estadual Prof. Pedro Augusto Barreto – SEE.
Vínculo: Servidor público, Enquadramento funcional: Professor de Química; Carga horária: 10; Regime: Parcial.
- 1997 – 2002 Cervejaria Belco SA - BELCO.
Vínculo: Celetista formal, Enquadramento funcional: Gerente de Produção, Carga horária: 44; Regime: Dedicção Exclusiva.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. PIMENTEL, P. A., PACCOLA, A. A. Análise físico-química e energética do resíduo da terra diatomácea usada na filtração de Cerveja. Energia na Agricultura (UNESP. Botucatu. Impresso). , v.22, p.69 - 80, 2007.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. PIMENTEL, P. A., PACCOLA, A. A. Determinação do potencial de poluição e análise físico-química do resíduo da terra diatomácea usada na filtração de cerveja In: Simpósio de Engenharia de Produção, 2008, Bauru. XV SIMPEP, 2008.

DEDICATÓRIA

Aos meus avós: João de Mesquita (in memoriam) e Lazara Pedroso de Mesquita (in memoriam)...obrigado pela educação e por estar ao meu lado em todas as adversidades, mesmo distante.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos recebidas...

Aos meus pais: Paulo Djalma Pimentel e Maria Isabel de Mesquita.

Ao meu padrasto e madrasta: Agnaldo Benedito de Oliveira e Maria Ines Félix.

A minha esposa: Patricia Carrara Pimentel pelo apoio, presença e compreensão nos momentos que tive que ficar ausente.

A minha filha: Gabriela Carrara Pimentel pelo carinho e amor.

A Prof^a Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi por ter me aceito em seu grupo sem conhecer-me, nem ter qualquer referência.

Ao Prof. Dr. André Henrique Rosa e suas valiosas contribuições dadas na qualificação.

Ao Prof. Altair Benedito Moreira e suas valiosas contribuições dadas na qualificação.

Ao Prof. Dr. Júlio Cesar Rocha e ao Dr. Ademir dos Santos.

A todos da minha família.

A Secretaria de Educação do Estado de São Paulo em especial a Diretoria de Ensino de Botucatu – Renata, Eliana, Terezinha e Clotildes responsáveis pela auxílio bolsa Doutorado.

A todos os colegas do GRESCO.

Meu muito obrigado em especial aos amigos Guilherme, Eduardo, Flávio, Elissandro; e amigas Lucy, Claudia, Claudinha, Dayana que estiveram presentes em vários momentos do desenvolvimento desse trabalho.

Ao apoio de todas as empresas de Tratamento de Esgoto, que nos apoiaram fornecendo amostras para este estudo, sem essa valiosa contribuição esse estudo seria inviabilizado.

Aos amigos e colegas de trabalho do SESI CE 228; CE 300; e CE 439 pela expectativa e torcida.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram neste trabalho.

Muito obrigado...

“É melhor lançar-se à luta em busca do triunfo, mesmo expondo-se ao insucesso, do que ficar na fila dos pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, por viverem nessa penumbra cinzenta de não conhecer vitória e nem derrota”

Franklin D. Roosevelt

RESUMO

Nos últimos anos os contaminantes emergentes presentes nos esgotos sanitários em concentrações da ordem de ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$ tem despertado interesse na comunidade científica por apresentar potencial para exercer efeitos adversos em humanos e animais. Dentre os contaminantes emergentes presentes nos esgotos sanitários, podemos citar os estrógenos naturais (17β -estradiol, estrona, estriol) e sintético (17α -etinilestradiol) os quais têm sido motivo de preocupação devido a grande quantidade lançada diariamente no ambiente, via esgotos sanitários tratados ou não. Devido à existência de poucos estudos publicados na literatura sobre a eficiência das estações de tratamentos de efluentes brasileiras na remoção dos estrógenos naturais e sintéticos, motivou a realização desta pesquisa em duas cidades do estado de São Paulo, que serão chamadas de cidade A e cidade B, ambas pertencentes às UGRHI 9 Mogi-Guaçu e a UGRHI 13 Tietê-Jacaré. Na ETE – cidade B o esgoto bruto é tratado através do Sistema Cíclico de Lodos Ativados, por batelada; e na ETE cidade A, o esgoto bruto é tratado através de um sistema misto, utilizando a tecnologia de Digestor Anaeróbio de Fluxo Ascendente e complementado com um pós-tratamento através de lagoas facultativas. A determinação dos estrógenos foi efetuada por método otimizado e validado que inclui SPE (C18) para extração e pré-concentração dos analitos em amostras de esgoto sanitário bruto e tratado (250 mL) e análise por HPLC/FLU. A exatidão apresentou valores médios acima de 71% para 17β estradiol (E2); 78% para 17α etinilestradiol (EE2); e 80% para estrona (E1), com precisão menor ou igual a 15% para as amostras fortificadas. Os limites de quantificação foram 32 ng L^{-1} para E2; 100 ng L^{-1} para EE2; e $3,2\ \mu\text{g L}^{-1}$ para E1, para ambas as matrizes estudadas. O estudo ambiental incluiu a amostragem do esgoto sanitário bruto e tratado das ETE cidade A e cidade B, durante nove meses. As concentrações encontradas para esgoto sanitário bruto situaram-se entre $312\text{-}2966\text{ ng L}^{-1}$ para E2; $116\text{-}1309\text{ ng L}^{-1}$ para EE2; e $16\text{-}168\ \mu\text{g L}^{-1}$ para E1; enquanto que para o esgoto sanitário tratado as concentrações ficaram entre $95\text{-}1591\text{ ng L}^{-1}$ para E2; $155\text{-}4540\text{ ng L}^{-1}$ para EE2; e $5\text{-}80\ \mu\text{g L}^{-1}$ para E1. Nesse estudo a eficiência média observada nas ETE amostradas foi da ordem de 46-90% para E2; 47-73% para EE2; e 21-84% para E1. Comparando-se os valores aqui obtidos com os reportados na literatura, para diversos países, nota-se que são mais elevados. Concluiu-se também que o aumento da pluviosidade, causava diminuição na concentração dos estrógenos; e a ETE que opera com a tecnologia de Digestor Anaeróbio de Fluxo Ascendente, seguido de pós tratamento apresentou eficiência satisfatória na taxa de remoção dos alteradores endócrinos naturais e sintético para esse estudo. É importante ressaltar que, antes de eleger a melhor tecnologia de tratamento, devem-se levar em consideração outros aspectos, como condições operacionais da ETE, características do esgoto sanitário, distâncias percorridas entre as estações elevatórias e as ETE, dentre outros.

Palavras-chave: Estrógenos. Esgoto Sanitário. Eficiência de ETE.

ABSTRACT

In recent years emerging contaminants in sewage at concentrations of the order of ng L^{-1} or $\mu\text{g L}^{-1}$ has aroused interest in the scientific community by presenting potential to cause adverse effects in humans and animals. Among the emerging contaminants in sewage, we can mention the natural estrogens (17 β -estradiol, estrone, estriol) and synthetic (17 α -ethinylestradiol) which have been of concern because of the large amount released daily into the environment sewage treated or not. Due to the limited studies on the efficiency of Brazilian wastewater treatment plants in the removal of natural and synthetic estrogens, motivated this research in two cities in the state of São Paulo, which will be called the city A and city B, both belonging to UGRHI 9 Mogi-Guaçu and UGRHI 13 Tietê-Jacaré. In the ETE city B raw sewage is treated Cyclic Activated Sludge System, batch; and the ETE city A, raw sewage is treated through a mixed system, using the technology of Upflow Anaerobic Digester and complemented with a treatment by facultative lagoons. The determination of estrogens was performed by optimized and validated method including SPE (C18) for the extraction and pre-concentration of analytes in samples of raw sewage and treated (250 mL) and analysis by HPLC/FLU. The accuracy showed average values over 71% for E2, 78% for EE2, and 80% for E1 with less than or equal to 15% precision for spiked samples. The limits of quantification were 32 ng L^{-1} for E2; 100 ng L^{-1} for EE2; and $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$ for E1, for all matrices investigated. The environmental study includes sampling of raw sewage and treated the WWTP city A and city B for nine months. The concentrations found in raw sewage ranged from $312\text{-}2966 \text{ ng L}^{-1}$ for E2; $116\text{-}1309 \text{ ng L}^{-1}$ for EE2; and $16\text{-}168 \mu\text{g L}^{-1}$ for E1; whereas the treated sewage for the concentrations ranged from $95\text{-}1591 \text{ ng L}^{-1}$ for E2; $155\text{-}4540 \text{ ng L}^{-1}$ for EE2 and $5\text{-}80 \mu\text{g L}^{-1}$ for E1. In this study the average efficiency observed in WWTP was sampled approximately 46-90% for E2; 47-73% for EE2; and 21-84% for E1. Comparing the values obtained here with those reported in the literature, for many countries, it is noted that are higher. Also it was found that increasing the rainfall would decrease the concentration of estrogens; and the WWTP operating with technology Upflow Anaerobic Digester, followed by post treatment showed satisfactory efficiency in removal rate of natural and synthetic endocrine disrupters for this study. Importantly, before you choose the best treatment technology must take into consideration other aspects such as operating conditions of the WWTP, the wastewater characteristics, distances between aerial and ETE, among others.

Keywords: Estrogens. Sanitary Sewage. Efficiency of ETE.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Lagoa de estabilização para tratamento de esgoto sanitário.	20
Figura 2 – Etapas do tratamento de esgoto sanitário	26
Figura 3 – Tratamento de esgotos sanitários do Estado de São Paulo.	27
Figura 4 – Sistema endócrino.	31
Figura 5 – Mecanismo dos alteradores endócrinos.	32
Figura 6 – Estrutura química dos estrógenos naturais e sintético inseridos nesta tese.	34
Figure 7 – Hidrólise de um glicuronídeo formando estrona livre.	38
Figura 8 – Rotas de transporte dos alteradores endócrinos naturais (E1, E2 e E3) e sintético (EE2).	40
Figura 9 – Mapa esquemático da URGHI-9 e sua localização no estado.	51
Figura 10 – Fluxograma ETE cidade A. As letras indicam as imagens apresentadas na Figura 11.	53
Figura 11 – ETE cidade A.	54
Figura 12 – Mapa esquemático da URGHI-13 e sua localização no estado.	55
Figura 13 – Fluxograma ETE cidade B. As letras indicam as imagens apresentadas na Figura 14.	57
Figura 14 – ETE cidade B.	58
Figura 15 – Sequência da extração em fase sólida no preparo das amostras esgotos sanitários para análise.	66
Figura 16 – Cromatograma HPLC – FLU de padrões de estriol (1) ($t_{min}= 8,93$; 100 ng mL^{-1}); 17β -estradiol (2) ($t_{min}= 13,24$; 100 ng mL^{-1}); 17α -etinilestradiol (3) ($t_{min}= 14,50$; 100 ng mL^{-1}); e estrona (4) ($t_{min}= 15,13$; $10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$).	68
Figura 17 – Gráfico de linearidade: (a) Estrona; (b) Estradiol; (c) Estriol; (d) Etinilestradiol; (e) Etinilestradiol.	69
Figura 18 – Curva analítica: (a) Estrona; (b) Estradiol; (c) Estriol; (d) Etinilestradiol; (e) Etinilestradiol.	71
Figura 19 – Cromatograma HPLC-FLU (a) mistura padrão; (b) branco; (c) testemunha e (d) amostra enriquecida com $1,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (esgoto sanitário bruto de ETE) para E3, E2 e EE2; e $140 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para E1.	78

Figura 20 – Cromatograma HPLC-FLU (a) mistura padrão; (b) branco; (c) testemunha e (d) amostra enriquecida com $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (esgoto sanitário tratado de ETE) para E3, E2 e EE2; e $140 \mu\text{g L}^{-1}$ para E1.	79
Figura 21 – Concentração do alterador endócrino E2: esgoto bruto (a) e esgoto tratado (b).	80
Figura 22 – Concentração do alterador endócrino EE2: esgoto bruto (a) e esgoto tratado (b).	82
Figura 23 – Concentração do alterador endócrino E1: esgoto bruto (a) e esgoto tratado (b).	83
Figura 24 – Eficiência mensal na remoção para os alteradores endócrinos.	84
Figura 25 – Frequência pluviosidade mensal.	87
Figura 26 – Intensidade pluviométrica mensal em função da concentração do alterador endócrino E2 para esgoto sanitário tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.	88
Figure 27 – Intensidade pluviométrica mensal em função da concentração do alterador endócrino EE2 para esgoto sanitário tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.	90
Figura 28 – Intensidade pluviométrica mensal em função da concentração do alterador endócrino E1 para as ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.	91
Figura 29 – Variação da concentração dos alteradores endócrinos E2 (a); EE2 (a); e E1.(c) no esgoto sanitário bruto das ETE cidade B e cidade A, durante todo o período de amostragem.	93
Figura 30 – Variação da concentração dos alteradores endócrinos E2 (a); EE2 (a); e E1.(c) no esgoto sanitário tratado das ETE cidade B e cidade A, durante todo o período de amostragem.	95
Figura 31 – Influência da sazonalidade na concentração do alterador endócrino E2 para o esgoto sanitário bruto e tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.	97
Figura 32 – Influência da sazonalidade na concentração do alterador endócrino EE2 para esgoto sanitário bruto e tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.	98
Figura 33 – Influência da sazonalidade na concentração do alterador endócrino E1 para esgoto bruto e tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.	100

TABELAS

Tabela 1 – Alguns Contaminantes Emergentes.	28
Tabela 2 – Mecanismo de ação dos alteradores endócrinos.	33
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos estrógenos classificadas como alteradores endócrinos.	36
Tabela 4 – Excreção diária (μg) per capita de estrogênios por humanos.	37
Tabela 5 – Estimativa da carga poluidora anual em kg de estrogênios lançado no meio ambiente por seres humanos, no Brasil.	38
Tabela 6 – Concentrações de alteradores endócrinos detectados em esgotos domésticos.	42
Tabela 7 – Logaritmo do coeficiente de distribuição sólido-líquido ($\log K_d$) de alguns micro contaminantes relevantes presentes em matrizes sólidas em sistema de lodos ativados.	47
Tabela 8 – Remoção de alguns alteradores endócrinos em diferentes sistemas de tratamento de esgoto sanitário.	48
Tabela 9 – Usos da água na UGRHI 9 Mogi-Guaçu.	50
Tabela 10 – Características dos municípios em estudo, quanto a coleta e tratamento de esgoto sanitário.	59
Tabela 11 – Soluções padrão mistas com diferentes concentrações, em acetonitrila.	60
Tabela 12 – Condições cromatográficas.	61
Tabela 13 – Níveis de fortificação para o estudo de recuperação em fase sólida utilizando esgoto sanitário de ETE.	62
Tabela 14 – Condições de condicionamento e extração com amostras acidificadas.	63
Tabela 15 – Desempenho do sistema analítico para HPLC/FLU.	73
Tabela 16 – Resultados do estudo de recuperação.	75
Tabela 17 – Limites de detecção e quantificação do método.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE – Alterador endócrino

ACN – Acetonitrila

Aging – Interação entre a matriz e o analito

ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária

ANOVA – Análise de Variância

CASS – Cyclic Activated Sludge System

CIAGRO – Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas

Clean-up – Retirada de impurezas

CV – Coeficiente de Variação.

C18 – Octadecil silano

DAFA – Digestor Anaeróbico de Fluxo Ascendente

DBO – Demanda Bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda Química de oxigênio

E1 – Estrona

E2 – 17 β -Estradiol

E3 – Estriol

EE2 – 17 α -Etinilestradiol

ETE – Estação de tratamento de esgoto

GRESKO – Grupo de Estudos em Saúde Ambiental e Contaminantes Orgânicos

HPLC/FLU – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Fluorescência

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

K_{ow} – coeficiente de partição octanol-água

K_d – coeficiente de distribuição

MeOH – Metanol

RAFA – Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente

Strata-X – Poliestireno-Divinilbenzeno-Pirrolidona

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

S_w – coeficiente de solubilidade

SPE – Extração em fase sólida

TDH – Tempo de Detenção Hidráulica

UGRHI – Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

Sumário

CAPITULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1 – INTRODUÇÃO	17
2 – DEFINIÇÃO DE ESGOTO SANITÁRIO	18
3 – SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO	19
3.1 – Lagoa de estabilização	19
3.2 – Lodo ativado	22
3.3 – Filtros biológicos	22
4 – ETAPAS DO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO	23
4.1 – Tratamento preliminar	23
4.2 – Decantação primária	24
4.3 – Tratamento secundário ou biológico	24
4.4 – Tratamento terciário ou avançado	25
5 – ESGOTAMENTO SANITÁRIO E LEGISLAÇÃO	26
6 – CONTAMINANTES EMERGENTES	28
6.1 – O sistema endócrino	31
6.2 – Estrógenos Naturais e Sintéticos	33
6.3 – Propriedades físicas e químicas dos estrógenos	35
6.4 – Esgoto sanitário como fonte de estrógenos para o ambiente	36
6.5 – Ocorrências dos alteradores endócrinos no ambiente	39
6.6 – Efeitos dos alteradores endócrinos	44
6.7 – Dinâmica dos estrógenos no esgoto sanitário	44
7 – OBJETIVOS	49
7.1 – Objetivo geral	49
7.2 – Objetivos específicos	49

CAPÍTULO II – CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO	50
1 – UNIDADE DE GERENCIAMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS MOGI-GUAÇU – UGRHI 9	50
1.1 – Características da cidade A	52
2 – UNIDADE DE GERENCIAMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS TIETÊ-JACARÉ UGRHI 13	54
2.1 – Características da cidade B	56
CAPÍTULO III – ESTUDO ANALÍTICO	60
1 – Preparo das soluções estoques	60
2 – Condições cromatográficas para o sistema HPLC/FLU	61
3 – Estudo de recuperação – esgoto sanitário enriquecido com padrões	61
4 – Estratégia de Amostragem	63
4.1 – Amostragem	64
4.2 – Preparo das amostras ambientais	64
5 – Análise estatística dos dados	66
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
1 – ESTUDO ANALÍTICO	68
1.1. Validação do método analítico para análise de estrógenos em amostras de ETE (afluente e efluente) utilizando HPLC – FLU.	68
1.2. Estudo do desempenho do método para análise de estrógenos, incluindo SPE + HPLC/Flu	73
2 – ESTUDO AMBIENTAL	80
3 – CONCLUSÕES	102
CAPÍTULO V – PERSPECTIVAS FUTURAS	103
REFERÊNCIAS	104
APÊNDICE	112
ANEXO	116

CAPITULO I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 – INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico, a expansão industrial aliada ao avanço tecnológico trouxe como consequência quadros de contaminação da atmosfera, do solo e dos recursos hídricos. Muitos fármacos, antissépticos, produtos de higiene pessoal, produtos de limpeza domésticos, defensivos agrícolas, produtos veterinários, entre outros trouxeram benefícios para o nosso dia a dia, e contribuindo de forma significativa para a melhoria da qualidade de vida dos seres humanos. Após o uso, essas substâncias podem atingir os recursos hídricos via esgoto sanitário tratado ou não, e como consequência apresentar potencial efeito sobre a biota, humano e animais, os chamados contaminantes emergentes.

Nesse grupo de contaminantes estão incluídos os fármacos de diversas classes, substâncias utilizadas em produtos de limpeza e higiene pessoal, compostos aplicados na produção de resinas e plásticos, além de hormônios naturais e sintéticos.

Dentre os contaminantes emergentes presentes no esgoto sanitário podemos citar os estrógenos naturais como o 17β -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3); e o sintético 17α -etinilestradiol (EE2) pertencente à classe dos alteradores endócrinos.

A preocupação com os contaminantes emergentes presentes no ambiente em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} tem aumentado expressivamente na comunidade científica, devido às evidências de distúrbios prejudiciais ao sistema reprodutivo de seres humanos e animais.

Pouco se sabe do destino dessas substâncias nos sistemas de tratamentos de esgotos sanitários constituídos de reatores anaeróbios seguidos de unidades de pós-tratamento com lagoas de estabilização. Nesses tipos de configuração, os estrógenos naturais e sintéticos podem apresentar degradação e rotas de transportes diferenciados daquelas observadas nos sistemas de lodos ativados. No Brasil, país de clima tropical tem se uma grande aplicabilidade dos sistemas anaeróbios com pós-tratamento, tornando-se importante a avaliação do

comportamento dos estrógenos naturais e sintéticos nessas unidades, de forma a atuar como uma medida de minimização dos efeitos no ambiente aquático e dos riscos à saúde pública.

Como são raras as pesquisas que relacionaram parâmetros operacionais e físico-químicos com a remoção dos estrógenos em ETE, e considerando a necessidade de criar novos parâmetros para avaliar a eficiência dos processos utilizados nos diferentes sistemas de tratamentos de esgotos, motivou a realização desta pesquisa em duas Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos, a Mogi-Guaçu (UGRHI – 9) e Tietê-Jacaré (URGHI – 13).

A UGRHI-9 é composta por 38 municípios, sendo que 15 municípios não possuem sistemas de tratamento de esgoto; e 11 municípios tratam parcialmente. A carga poluidora orgânica remanescente é de 49705 kg de DBO₅/dia que são lançados nos corpos hídricos desta UGRHI. Já a UGRHI-13 é composta por 34 municípios, dos quais 16 municípios não possuem sistemas de tratamento de esgoto. Dos 18 municípios restantes, 3 tratam parcialmente os esgotos sanitários. A carga orgânica remanescente é da ordem de 53807 kg de DBO₅ lançados diariamente nos corpos hídricos desta UGRHI (CETESB, 2009).

2 – DEFINIÇÃO DE ESGOTO SANITÁRIO

Esgoto é o termo para caracterizar os despejos provenientes dos diversos usos da água, como o doméstico, comercial, industrial, agrícola, e em estabelecimentos públicos e outros, enquanto esgoto sanitário são os despejos líquidos constituídos de esgotos domésticos e industriais lançados na rede pública e água de infiltração (BRAGA et al., 2005).

A parcela mais significativa dos esgotos sanitários provêm, principalmente, de residências e edificações públicas e comerciais que concentram aparelhos sanitários, lavanderias e cozinhas. Apesar de variarem em função dos costumes e condições socioeconômicas das populações, os esgotos têm características bem definidas. Resultantes do uso da água pelo homem em função dos seus hábitos higiênicos e de suas necessidades fisiológicas, os esgotos domésticos compõem-se, basicamente, das águas de banho, urina, fezes, restos de comidas, sabões, detergentes e águas de lavagem (BRAGA et al., 2005).

A composição dos esgotos domésticos é de aproximadamente 99,9% de água e 0,1% de sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, e microorganismos, esta pequena fração é responsável pela necessidade de tratamento dos esgotos (VON SPERLING, 1996).

O tratamento de esgotos consiste na remoção de poluentes e o método a ser utilizado depende das características físicas, químicas e biológicas do esgoto sanitário (SABESP, 2013).

A ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) é a unidade operacional do sistema de esgotamento sanitário, que através de processos físicos, químicos e/ ou biológicos, removem as cargas poluentes dos esgotos sanitários domésticos ou industriais, devolvendo ao ambiente o produto final, efluente tratado, em conformidade com os padrões exigidos pela legislação ambiental.

Uma estação de tratamento de efluente tem por objetivo, reduzir a carga contaminante dos esgotos sanitários, a um nível compatível com o corpo receptor, ou seja, de modo que o efluente final tratado possa ser absorvido, sem provocar a degradação do meio e riscos à saúde do homem. Os mecanismos de remoção não seguem um padrão, uma vez que a sua contribuição relativa depende das propriedades físico-químicas dos micropoluentes, da origem e composição da água residual, bem como dos parâmetros operacionais do sistema de tratamento de água residual (AZEVEDO, 2008 apud CHAMBEL, 2011, pág. 47; ROQUE, 2009).

3 – SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO

3.1 – Lagoa de estabilização

As lagoas de estabilização apresentam um excelente desempenho quanto à eficiência de remoção de matéria orgânica, nutrientes, coliformes fecais e vem sendo muito utilizadas, por oferecer baixos custos de implantação e manutenção (COSTA e MEDRI, 2002).

Dependendo da área disponível, topografias do terreno, grau de eficiência desejado, podem ser empregadas os sistemas de lagoas de estabilização destinadas a remoção da matéria orgânica (FEC, 2004 apud SOUZA, 2005 pág. 11). São indicados para as condições brasileiras devido ao clima favorável, suficiente

disponibilidade de área, operação simples e à utilização de poucos equipamentos (SANTA CATARINA, 2013).

A Figura 1 apresenta a imagem de um sistema de tratamento utilizando lagoas de estabilização destinadas à remoção da matéria orgânica para esgoto sanitário.

Figura 1 – Lagoa de estabilização para tratamento de esgoto sanitário.



Fonte: Google imagem (2013).

As lagoas de estabilização podem ser classificadas em quatro tipos (SANTA CATARINA, 2013; SABESP, 2013):

✓ **Lagoas anaeróbias:** São lagoas com profundidades da ordem de 3 a 5 metros, cujo objetivo é minimizar ao máximo a presença de oxigênio para que a estabilização da matéria orgânica ocorra estritamente em condições anaeróbias. O tratamento ocorre em duas etapas. Na primeira, as moléculas da matéria orgânica são quebradas e transformadas em estruturas mais simples. Já na segunda, a matéria orgânica é convertida em metano, gás carbônico e água. A eficiência nesse tipo de sistema poderá atingir até 60% na remoção de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) dependendo da temperatura.

✓ **Lagoas facultativas:** São lagoas com profundidade de 1,5 a 3 metros. Neste tipo de lagoa ocorrem dois processos distintos: aeróbios e anaeróbios (com e sem a presença de oxigênio). As condições aeróbias são mantidas nas camadas superiores das águas, enquanto as condições anaeróbias predominam em camadas próximas ao fundo da lagoa onde a matéria orgânica tende a sedimentar. Embora parte do oxigênio necessário para manter as camadas superiores aeróbias seja fornecida pelo ambiente externo, a maior parte vem da fotossíntese das algas, que crescem naturalmente em águas com grandes quantidades de nutrientes e energia da luz solar. As bactérias que vivem nas lagoas utilizam o oxigênio produzido pelas algas para oxidar a matéria orgânica. Um dos produtos finais desse processo é o gás carbônico, que é utilizado pelas algas na sua fotossíntese.

✓ **Lagoas de maturação:** São lagoas com profundidades de 0,8 a 1,5 metros, que possibilitam a complementação de qualquer outro sistema de tratamento de esgoto. Sua principal função é remover patogênicos (bactérias e vírus) devido a boa penetração de radiação solar, elevado pH e elevada concentração de oxigênio dissolvido.

✓ **Lagoa aerada:** o processo necessita de oxigênio e a profundidade das lagoas varia de 2,5 a 4,0 metros. Os aeradores servem para garantir oxigênio no meio e manter os sólidos bem separados do líquido (em suspensão). A qualidade do esgoto que vem da lagoa aerada não é adequada para lançamento direto, pelo fato de conter uma grande quantidade de sólidos. Por isso, são geralmente seguidas por outras lagoas, quando a separação dessas partículas pode ocorrer.

3.2 – Lodo ativado

É um processo biológico onde o esgoto sanitário bruto, na presença de oxigênio dissolvido, agitação mecânica e pelo crescimento e atuação de microorganismos específicos, formam flocos denominados lodos ativados ou lodos biológicos. Essa fase do tratamento objetiva a remoção de matéria orgânica biodegradável presente nos esgotos. Após essa etapa, a fase sólida é separada da fase líquida em outra unidade operacional denominada decantador. O lodo ativado separado retorna para o processo ou é retirado para tratamento específico ou destino final (SANTA CATARINA, 2013; SABESP, 2013).

Este processo de tratamento de esgotos apresenta algumas vantagens, porque exige pouca área para implantação, tem maior eficiência no tratamento e maior flexibilidade de operação; e as desvantagens são custo operacional elevado, controle laboratorial diário e operação mais delicada (SANTA CATARINA, 2013).

3.3 – Filtros biológicos

Filtros biológicos são unidades de tratamentos de esgotos destinados as oxidações biológicas das matérias orgânicas remanescentes dos decantadores. O efluente do decantador é aspergido continuamente sobre um leito de pedras justapostas entre as quais o ar pode circular. O ambiente ecológico desempenhado pelo filtro biológico tem como condicionantes a matéria orgânica, luz, oxigênio, temperatura e pH. O leito de pedras, atravessado por líquido contendo matéria orgânica e os outros fatores acima citados, propicia o desenvolvimento de microorganismos aeróbios. A variabilidade dos fatores de oxigenação também permite desenvolvimento anaeróbio resultando uma alternância de condições que permite a predominância de organismos facultativos. As populações microbianas nos leitos dos filtros biológicos são principalmente bactérias heterotróficas formadoras da zooglea, são consumidoras da matéria orgânica predominante e por isso considerada os principais agentes primários da purificação (SANTA CATARINA, 2013).

4 – ETAPAS DO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO

Pode-se então, separar o tratamento de esgoto sanitário em 4 níveis: tratamento preliminar; tratamento primário; tratamento secundário; e tratamento terciário ou pós-tratamento. Cada um deles tem, respectivamente, o objetivo de remover os sólidos suspensos (materiais grosseiros, areia), remover os sólidos dissolvidos, a matéria orgânica, e remover os nutrientes e organismos patogênicos (causadores de doenças).

No nível preliminar são utilizadas grades, peneiras ou caixas de areia para reter os resíduos maiores e impedir que haja danos às próximas unidades de tratamento, ou até mesmo, para facilitar o transporte do efluente.

No tratamento primário são sedimentados os sólidos em suspensão que vão se acumulando no fundo do decantador formando o lodo primário que depois é retirado para dar continuidade ao processo.

Em seguida, no tratamento secundário, os microorganismos irão se alimentar da matéria orgânica convertendo-a em gás carbônico e água. E no terceiro e último processo, também chamado de fase de pós-tratamento, são removidos os poluentes específicos como os micronutrientes e patogênicos. Isso quando se deseja que o efluente tenha qualidade superior, ou quando o tratamento não atingiu a qualidade desejada.

O tratamento convencional para o esgoto sanitário doméstico é um processo dividido em três etapas: tratamento preliminar; tratamento primário, onde tem a decantação primária; e tratamento secundário que consiste geralmente de um tratamento biológico. O tratamento preliminar inclui normalmente o gradeamento, tanque para retirada de areia e caixa de gordura (BIRKETT e LESTER, 2003).

4.1 – Tratamento preliminar

O gradeamento é o tratamento preliminar, e envolve a separação inicial do esgoto sanitário bruto através de barras paralelas para remover sólidos de maiores dimensões. Nessa etapa, uma pequena quantidade de material orgânico putrescível é removida nesta fase e geralmente, depositada em aterro ou incinerada. A remoção de micropoluentes orgânicos é muito reduzida nesta fase (CHAMBEL, 2011).

4.2 – Decantação primária

O esgoto sanitário doméstico depois de passar pelo tratamento preliminar segue para o tratamento primário, onde os sólidos em suspensão são separados da fase líquida e removidos nos decantadores primários. Nesta fase os alteradores endócrinos podem ser removidos por adsorção nos sólidos, que sob a ação da força da gravidade formam o lodo primário. O grau de remoção dos alteradores endócrinos depende da remoção dos sólidos em suspensão, que é controlada pelas características de sedimentação e/ ou flotação das partículas (a sua densidade, tamanho e capacidade de floculação); e da carga hidráulica (CHAMBEL, 2011).

Existe uma relação entre a remoção de sólidos no tratamento primário e a remoção dos alteradores endócrinos. Outro parâmetro utilizado em sistemas de biomassa em suspensão (lodo ativado) a ser considerado é a relação com a idade do lodo, que consiste numa medida do tempo que os microrganismos permanecem dentro do sistema de tratamento. Sabe-se que remoção de compostos orgânicos pode ser influenciada pela temperatura e o teor de sólidos no efluente. Uma quantidade significativa de compostos hidrofóbicos, incluindo os alteradores endócrinos, é removido da superfície do decantador primário e adsorvido na biomassa em suspensão antes do tratamento secundário (BIRKETT e LESTER, 2003; ROSA, 2008).

4.3 – Tratamento secundário ou biológico

O tratamento secundário ou biológico apresenta várias tecnologias com princípios de funcionamento semelhantes, podendo envolver processos de biodegradação anaeróbios e os processos com sistemas aeróbios intensivos que se destacam a biomassa (microrganismos) em suspensão (lodo ativado), e por biomassa fixa que utiliza leitos percoladores; biodiscos e/ ou discos biológicos (CHAMBEL, 2011).

A remoção dos alteradores endócrinos no tratamento secundário é realizada via processos de adsorção destes poluentes aos flocos microbiológicos e consequente remoção do lodo secundário por processos de degradação biológica e

transformação química durante a aeração (BIRKETT e LESTER, 2003; ROSA, 2008).

4.4 – Tratamento terciário ou avançado

Vários autores afirmam que a remoção dos alteradores endócrinos não ocorre no tratamento convencional do esgoto sanitário na ETE, dessa forma tem sido estudado e desenvolvido novas técnicas para tratar o esgoto sanitário, a fim de minimizar ou mesmo evitar a entrada dos alteradores endócrinos nos recursos hídricos (BILA e DEZOTTI, 2007; ROQUE, 2009).

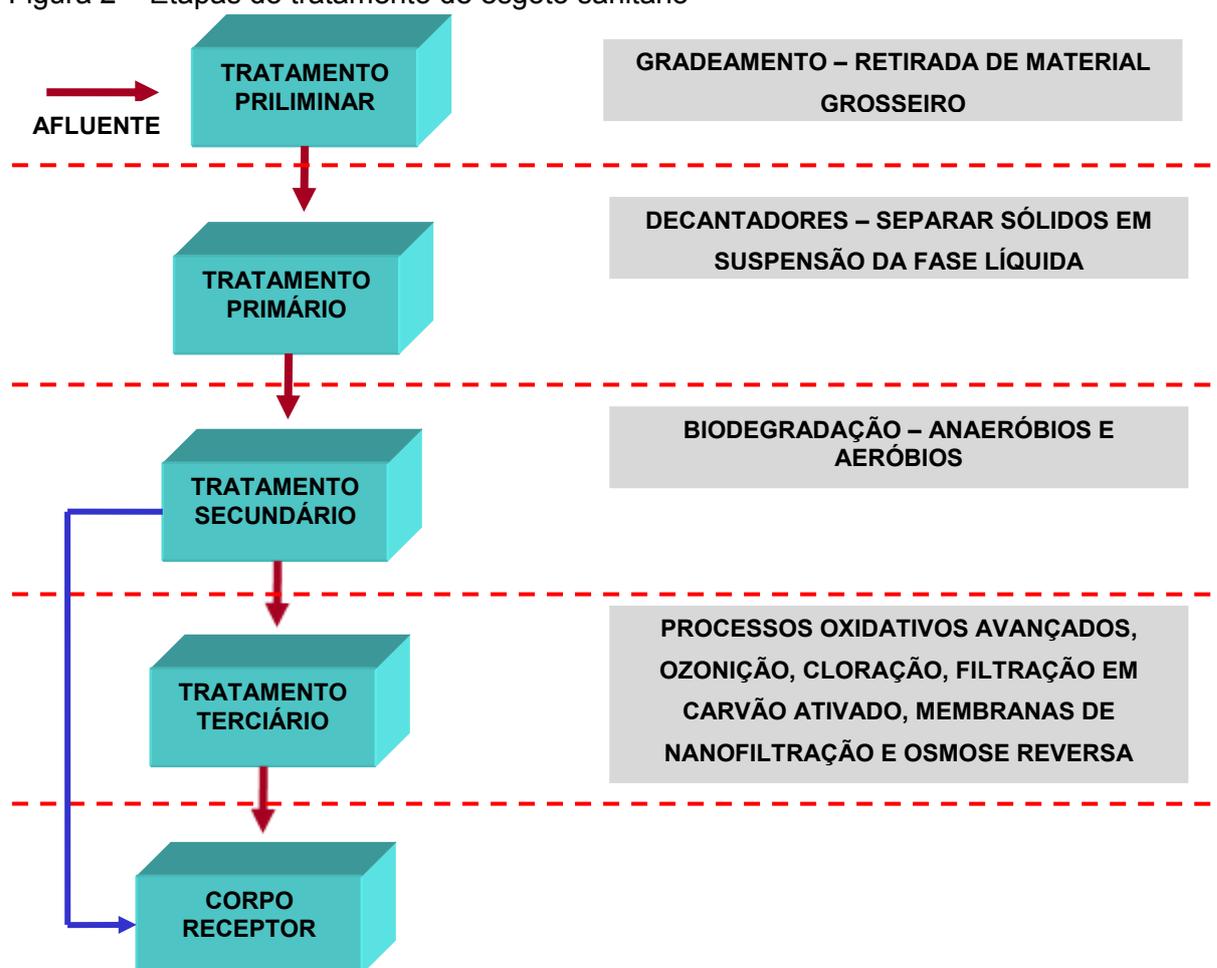
Os processos oxidativos têm ganhado especial importância e atenção como complemento ao tratamento convencional do esgoto sanitário doméstico. A presença dos alteradores endócrinos nas estações de tratamento de esgotos sanitários e em fontes de água potável demonstra que é necessária uma avaliação dos processos de tratamento envolvidos com a eficiência de remoção dessas substâncias. Os processos oxidativos e a ozonização são tecnologias bastante promissoras para a oxidação dos alteradores endócrinos no tratamento de água e esgoto sanitário. Outros tratamentos também foram investigados na remoção dos alteradores endócrinos em sistemas aquáticos, como cloração, filtração em carvão ativado, processos com membranas de nanofiltração e osmose reversa (BILA e DEZOTTI, 2007).

Estudos indicam que os estrogênios são rapidamente oxidados com as baixas doses de ozônio que são usadas em estações de tratamento de água potável, alcançando altas remoções (> 97%). Contudo, em alguns estudos, apesar da atividade estrogênica ter diminuído consideravelmente, uma estrogenicidade residual permaneceu, provavelmente, devido aos subprodutos de oxidação (BILA e DEZOTTI, 2007).

O sistema de filtro biológico em conjunto com o óxido de manganês (MnO_2) alcançou a remoção de 81,7% de atividade estrogênica do 17α -etinilestradiol em solução aquosa (RUDDER et al., 2004, apud BILA e DEZOTTI, 2007, pag. 663).

A Figura 2 apresenta o fluxograma das etapas do tratamento de esgoto sanitário.

Figura 2 – Etapas do tratamento de esgoto sanitário



5 – Esgotamento Sanitário e Legislação

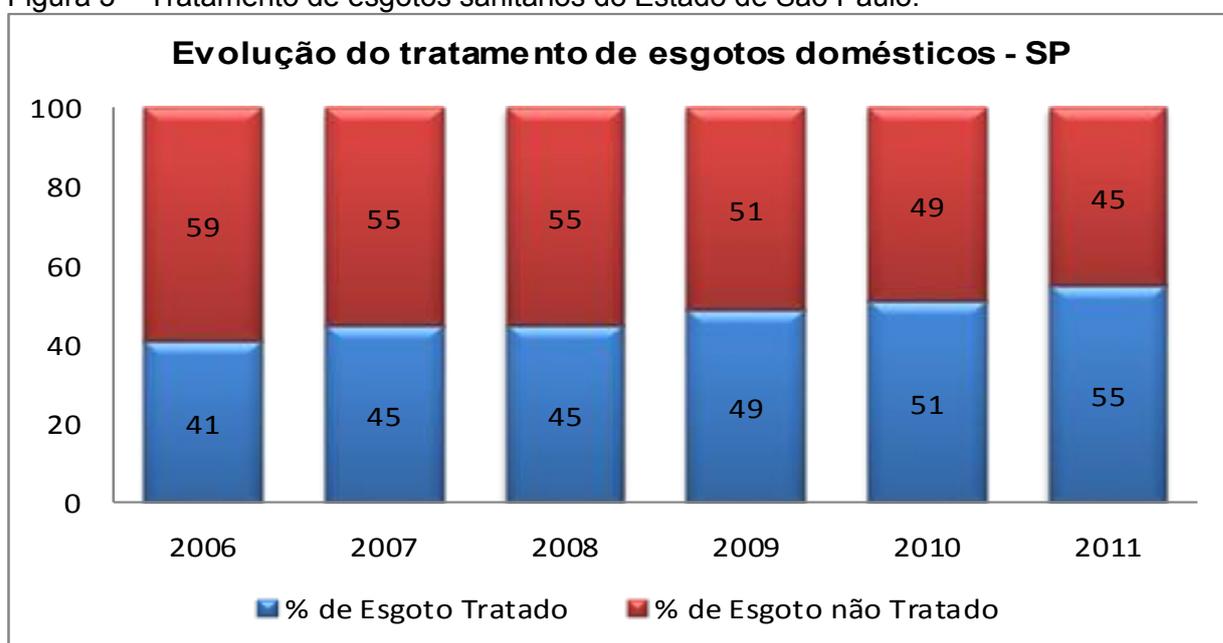
Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (ProSaB) realizada em 2008, no Brasil, somente 28,5% dos municípios apresentam sistema de tratamento de esgoto doméstico, sendo apenas 68,8% do volume coletado recebe tratamento impactando negativamente na qualidade dos recursos hídricos.

Na região Sudeste a situação é um pouco melhor, onde 95,1% dos municípios têm serviço de coleta de esgoto, porém apenas 48,4% recebem tratamento. No estado de São Paulo 78,4% dos municípios possuem serviço de tratamento de esgoto (IBGE, 2008).

O aumento da porcentagem da população atendida pelos serviços de coleta e tratamento de esgotos é fundamental para a melhoria da qualidade das águas e o desenvolvimento sustentável.

As empresas de saneamento vêm trabalhando no sentido de universalizar o tratamento dos esgotos domésticos, e em 2011, verificou-se que houve a implantação e operação de novas Estações de Tratamento de Esgotos, contribuindo de forma significativa para o aumento do percentual de tratamento dos esgotos sanitários no Estado de São Paulo, atingindo o índice global de 55%, conforme aponta a Figura 3. Nos últimos 5 anos houve um acréscimo de 14% da população com tratamento de seus esgotos sanitários trazendo benefícios à saúde da população.

Figura 3 – Tratamento de esgotos sanitários do Estado de São Paulo.



Fonte: elaborado pelo autor, baseado em Cetesb (2011).

Segundo o Relatório Qualidade das Águas Superficiais 2011, destaca que a coleta e o tratamento de esgotos no Estado de São Paulo atingiu o percentual de 88% da população, sendo que nos municípios de menor porte esse percentual normalmente atinge 95% no mínimo (CETESB, 2011).

No Brasil, devem ser consideradas, basicamente, as normas que tratam da classificação dos corpos d'água em função dos usos preponderantes e do estabelecimento de padrões de qualidade da água para consumo humano. Estas normas estão mais diretamente relacionadas a questão da relevância da presença dos alteradores endócrinos no ambiente e, conseqüentemente, na água.

Muitos contaminantes emergentes ainda não são contemplados em legislações ambientais ao redor do mundo. Apenas alguns compostos isolados vêm sendo regulamentados, embora a grande maioria ainda permaneça sem definições legais quanto sua presença em diferentes matrizes. Hoje existem cerca de 800 substâncias do tipo que são consideradas “contaminantes emergentes” da água – isto é, que aparecem no líquido, mas não são controladas por leis ou regulamentos (JARDIM, 2013).

6 – CONTAMINANTES EMERGENTES

Os contaminantes emergentes podem ser definidos, em termos gerais, como “substâncias químicas, de ocorrência natural ou antrópica, ou qualquer microrganismo que não é normalmente controlado no ambiente, mas que tem potencial para entrar no ambiente e causar efeitos adversos ecológicos e (ou) sobre a saúde humana, sendo estes efeitos conhecidos ou suspeitos” (USGS, 2012).

Para Matamoros et al. (2012), um contaminante emergente pode ser definido como uma substância cuja ocorrência ou relevância no ambiente foi constatada recentemente, sendo que seus efeitos não são conhecidos. Este grupo de contaminantes tem sido dividido em diversas classes como forma de direcionar estudos e tomadas de decisão. Algumas das classes investigadas são os fármacos, os produtos de higiene pessoal, os plastificantes, os surfactantes, pesticidas, entre outros.

A tabela 1 mostra alguns contaminantes emergentes conhecidos ou suspeitos de alterar o sistema endócrino, bem como suas aplicações.

Tabela 1 – Alguns Contaminantes Emergentes.

Compostos	Aplicação
Bisfenol A	Plastificante
Atrazina	Herbicida
Cafeína	Estimulante
Triclosan	Agente Antibacteriano
Amoxicilina	Antibiótico

Tabela 1 – Continuação.

Compostos	Aplicação
Diclofenaco	Anti-inflamatório
Diazepan	Antidepressivo
Acetaminofeno	Analgésico
Atenolol	Anti-hipertensivo
Alquilfenóis etoxilados	Detergentes industriais e domésticos
17 α -etinilestradiol	Anticoncepcional
Estriol	Hormônio
Estradiol	Hormônio
Estrona	Hormônio

Dentre estes, destaca-se um grupo específico de compostos químicos caracterizados pela capacidade de simular ou alterar a atividade hormonal de seres humanos e de outros animais presentes no ambiente, são denominados genericamente de alteradores endócrinos (AE) devido à capacidade de desregular o sistema endócrino. Essas substâncias mimetizam a ação de hormônios naturais, inibindo-os ou alterando as funções regulares normais dos sistemas imunológico, nervoso e endócrino (CASTRO, 2002). Essas substâncias são encontradas no ambiente em concentrações da ordem de ng L⁻¹ a μ g L⁻¹ (BILA 2005; BILA e DEZOTTI, 2007).

De acordo com a Environmental Protection Agency (1997), um alterador endócrino é definido como um “agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural do organismo, os quais são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ ou comportamento dos organismos”.

Segundo a Commission of the European Communities (2012a), os alterador endócrinos podem: danificar diretamente um órgão endócrino; alterar diretamente a função de um órgão endócrino; interagir com um receptor de hormônios ou, alterar o metabolismo de um hormônio em um órgão endócrino.

Para o Programa Internacional de Segurança Química, em conjunto com o Japão, os EUA, o Canadá, a OECD e a União Europeia adotou a seguinte definição: Um desregulador endócrino é uma substância ou um composto exógeno que altera uma ou várias funções do sistema endócrino e têm, conseqüentemente, efeitos adversos sobre a saúde num organismo intacto, sua descendência, ou (sub) populações (COMMISSION..., 2012b).

O conceito alterador endócrino engloba mais do que apenas estrógenos ambientais deve incluir qualquer agente que prejudique em qualquer aspecto todo o sistema endócrino. Os alteradores endócrinos são produtos naturais ou sintéticos químicos que imitam a ação dos hormônios, tendo efeitos antagônicos ou agônicos (Environmental Protection Agency, 1997).

Para o Programa Internacional de Segurança Química (International Program on Chemical Safety – IPCS) um alterador endócrino é “toda substância ou mistura exógena capaz de assumir idêntica função de um hormônio natural nos seres vivos ou inibir o funcionamento normal da mesma, alterando a função do sistema endócrino e conseqüentemente causar efeitos adversos em um organismo saudável, ou em seus descendentes, ou sub populações” (DAMSTRA et al., 2002).

Segundo Bila e Dezotti, (2007), alguns autores entendem como desreguladores endócrinos somente as substâncias que interagem com sítios receptores de hormônios, enquanto outros entendem como qualquer substância que cause desequilíbrio, interferência ou alteração no sistema endócrino, independentemente se atua diretamente no sítio receptor ou não.

Entretanto, em todas elas existe um ponto em comum: trata-se de uma substância química que pode interferir de forma positiva ou negativa no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos.

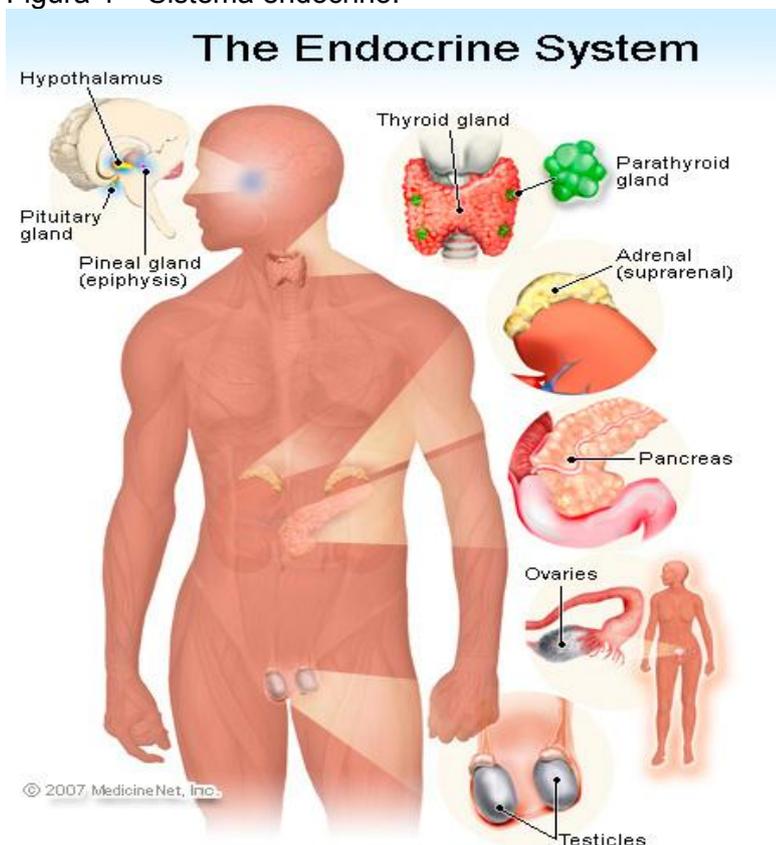
No sentido de contextualizar e permitir ao leitor uma melhor compreensão do assunto abordado, bem como auxiliar na interpretação dos resultados apresentados, os contaminantes emergentes presentes no esgoto sanitário, objeto de estudo dessa tese, são os estrógenos naturais 17β -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3); e o sintético 17α -etinilestradiol (EE2), pertencentes à classe dos alteradores endócrinos.

6.1 – O sistema endócrino

O sistema endócrino é composto por um mecanismo complexo que coordena e regula a comunicação entre células, constituído por combinações de glândulas e hormônios, sendo responsável pelas funções biológicas normais como reprodução, desenvolvimento embrionário, crescimento e metabolismo (NOGUEIRA, 2003). Os hormônios após serem sintetizados pelas glândulas são excretados na corrente sanguínea e transportados até os órgãos onde atuam (SODRÉ, et al. 2007).

A Figura 4 mostra a distribuição de diversas glândulas pertencentes ao sistema endócrino humano.

Figura 4 – Sistema endócrino.



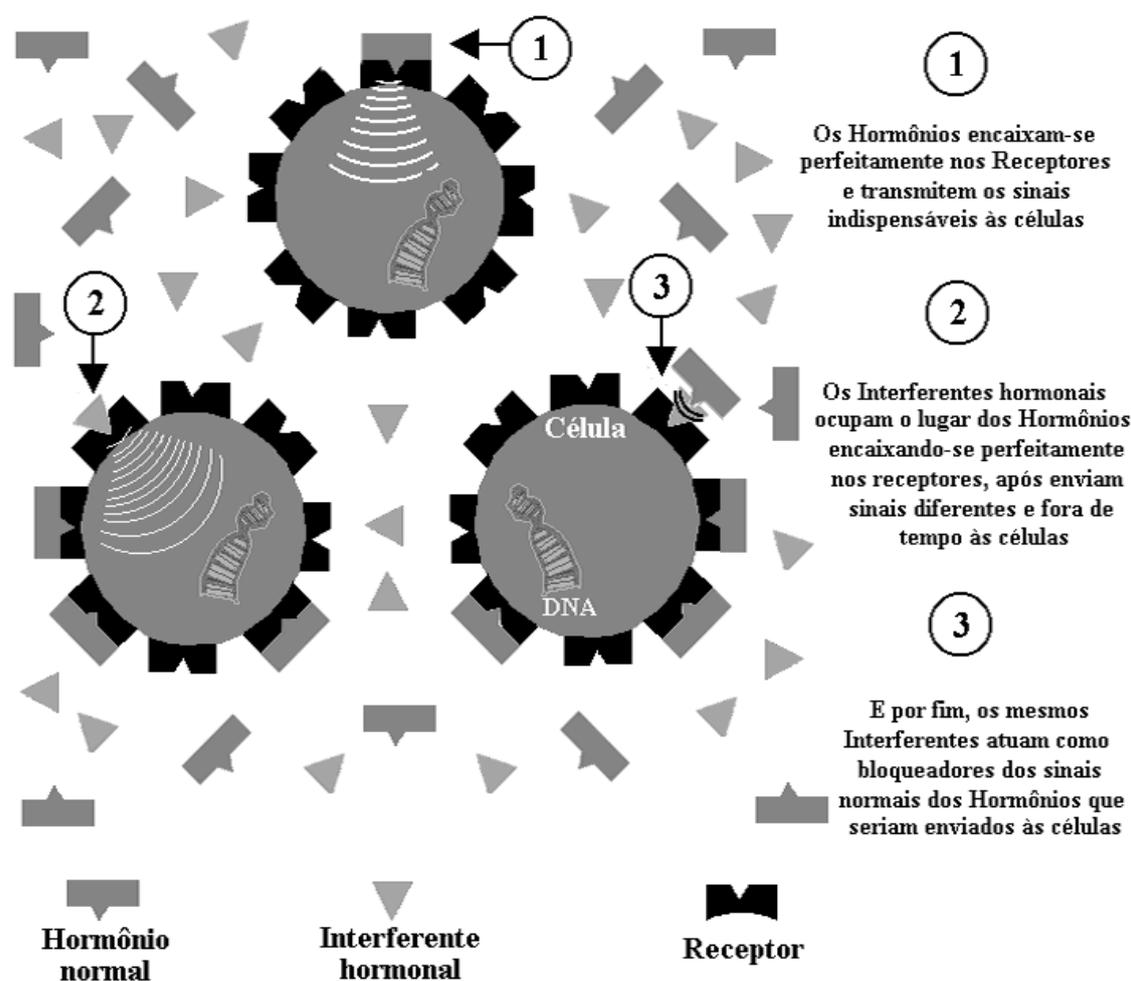
Fonte: Google Imagem (2011).

Os hormônios são mensageiros químicos que respondem pela comunicação entre diferentes tipos de células, as quais identificam os hormônios através de receptores que são estruturas proteicas especializadas em reconhecimento molecular (SIMMONDS, 1992 apud REIS FILHO, 2006 p. 817). Depois da aproximação e interação (hormônio-receptor) ocorre uma série de reações

bioquímicas, levando a respostas biológicas específicas. A desregulação endócrina pode ocorrer quando os alteradores endócrinos interagem com os receptores de hormônios, alterando a resposta padrão do sistema endócrino (BIRKETT e LESTER, 2003).

Na Figura 5 são mostrados dois mecanismos de atuação dos alteradores endócrinos.

Figura 5 – Mecanismo dos alteradores endócrinos.



Fonte: Google imagem (2012).

Na Tabela 2 são mostrados vários mecanismos de ação dos alteradores endócrinos. O mecanismo de ação dos alteradores endócrinos com o hormônio receptor pode ocorrer por meio de bloqueio, pela mimetização, estimulação ou inibição da produção hormonal natural (BIRKETT e LESTER, 2003).

Tabela 2 – Mecanismo de ação dos alteradores endócrinos.

Mecanismo de ação	Definição
Mimetizar	Um alterador endócrino pode ligar-se ao receptor de um hormônio e enviar mensagens aos genes receptores. Mensagens enviadas no momento impróprio ou superprodução de mensagens têm efeitos adversos em funções biológicas.
Simular	Alguns alteradores endócrinos são capazes de simular a formação de mais receptores de hormônios nas células, levando a amplificação de sinais.
Bloquear	Pela ocupação do receptor na célula, alguns alteradores endócrinos são capazes de bloquear o hormônio natural, impedindo que sua função seja exercida. Isso pode aumentar ou diminuir o efeito dependendo se o bloqueador é mais ou menos potente do que o hormônio que está sendo bloqueado.
Destruir	Podem destruir o hormônio ou a capacidade do hormônio de executar a sua função, alterando sua estrutura direta ou indiretamente, fazendo com que o hormônio não se encaixe no sítio receptor.

Fonte: Birkett e Lester (2003).

A especificidade na ação de hormônios faz com que sejam necessárias concentrações muito pequenas destas substâncias na corrente sanguínea para que a resposta esperada seja conseguida. Esses hormônios possuem um elevado potencial de ação e os receptores celulares não se ligam exclusivamente aos hormônios, sendo capazes de interagir com outras moléculas orgânicas presentes na corrente sanguínea (SODRÉ, et al. 2007).

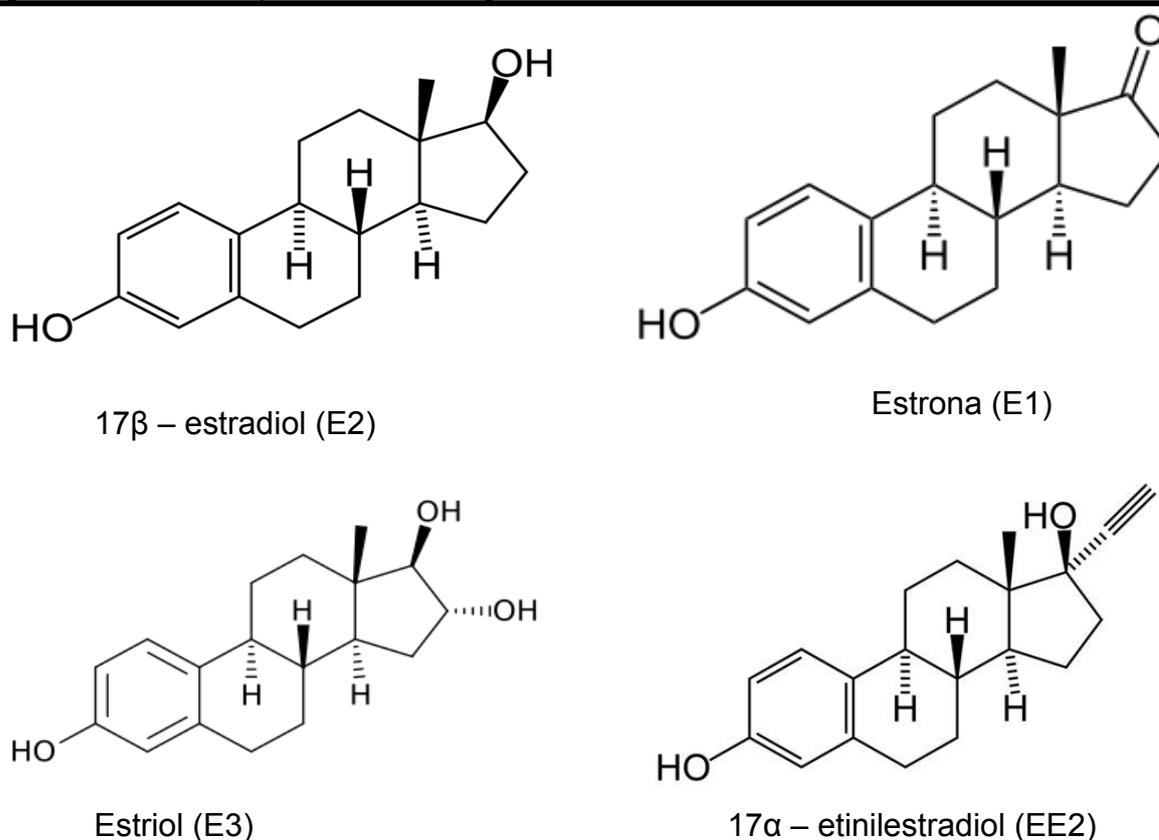
6.2 – Estrógenos Naturais e Sintéticos

Os estrógenos 17β -estradiol (E2), estrona (E1) e estriol (E3) são os principais estrógenos naturais, responsáveis pela formação das características femininas e o 17α -etinilestradiol (EE2) é o principal estrógeno sintético, encontrado nas pílulas anticoncepcionais e aplicado nas terapias de reposição hormonal e métodos contraceptivos.

Os hormônios citados anteriormente possuem a melhor conformação reconhecida pelos receptores e, portanto, resultam em respostas máximas, sendo considerados como responsáveis pela maioria dos efeitos adversos desencadeados pela disposição no ambiente (JOHNSON e SUMPTER, 2001).

As estruturas químicas dos estrogênios 17β -estradiol (E2), estrona (E1), estriol (E3) e 17α -etinilestradiol (EE2) são mostradas na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura química dos estrógenos naturais e sintético inseridos nesta tese.



Fonte: Google Imagem (2011).

O 17β -estradiol (E2) é o principal hormônio humano. O estrógeno (E2) possui 18 carbonos com um anel fenólico que é o componente estrutural responsável pela alta afinidade em ligar-se ao receptor de estrogênio e iniciar a resposta estrogênica (HUBER et al., 2003). Assim processos que sejam capazes de alterar o anel fenólico tendem a ser efetivos na remoção do seu potencial estrogênico. Esse hormônio é responsável pela formação das características femininas, comportamento sexual, ciclo menstrual e ovulação. (NOGUEIRA, 2003; TAPIERO et al., 2002).

Comparando-se as estruturas químicas dessas substâncias, observa-se a semelhança desses estrogênios. Porém a única diferença está no anel de cinco membros, uma vez que na estrutura de 17α -etinilestradiol existe a presença de um grupo etinil e de uma hidroxila ligada a esse anel, enquanto que para 17β -estradiol só existe uma hidroxila ligada ao anel de cinco membros. Pode-se verificar que o anel fenólico está presente nas duas estruturas, o qual é responsável pelo encaixe no sítio receptor, podendo, portanto, elucidar atividade estrogênica.

Os estrogênios sintéticos geralmente são mais estáveis em água do que os estrogênios naturais e possuem alto potencial estrogênico (JOHNSON e SUMPTER, 2001). O 17α -etinilestradiol é muito mais resistente à biodegradação em estações de tratamento de esgoto sanitário do que os estrogênios naturais devido à presença do grupo etinil (CARGOUËT et al. 2004).

6.3 – Propriedades físicas e químicas dos estrógenos

Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas dos estrogênios naturais estrona (E1), 17β -estradiol (E2), estriol (E3); e do estrogênio sintético 17α -etinilestradiol (EE2) de interesse dessa pesquisa.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos estrógenos classificadas como alteradores endócrinos.

Parâmetros	Estrona (E1)	17β-Estradiol (E2)	17α-Etinilestradiol (EE2)	Estriol (E3)
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₁₈ H ₂₄ O ₃
Massa molar g mol ⁻¹	270,4	272,4	296,4	288,4
Solubilidade mg L ⁻¹ 20 °C (S _w)	13	13	4,8	13
Pressão de vapor mmHg	2,3 x 10 ⁻¹⁰	2,3 x 10 ⁻¹⁰	4,5 x 10 ⁻¹¹	6,7 x 10 ⁻¹⁵
Log K _{ow}	3,43	3,1	4,15	2,81
Constante de sorção K _{oc}	4882	3300	4770	1944
pKa	10,3 – 10,8	10,5 – 10,7	10,4	10,3
Meia – vida (dias)	2 – 3	2 – 3	4 – 6	----

Ying et al (2002), Lai et al (2000); Silva, Otero, Esteves, (2012).

6.4 – Esgoto sanitário como fonte de estrógenos para o ambiente

Os alteradores endócrinos são excretados diariamente como metabólitos polares e conjugados através da urina e fezes, e seguem para a rede coletora de esgotos sanitários, chegando às ETE para tratamento parcial ou total atingindo em seguida o meio ambiente. O lançamento do esgoto sanitário bruto ou mesmo processados são as principais vias de contaminação do ambiente aquático, seja pelo déficit de infra-estrutura em saneamento, seja pela falta de tecnologia adequada, ou mesmo pela ineficiência operacional das estações de tratamento. Esses estrógenos possuem meia-vida relativamente curta, conforme os dados da tabela 3, mas são continuamente introduzidos no ambiente, o que lhes confere um caráter de persistência.

Em relação ao potencial para a presença dos alteradores endócrinos nos esgotos sanitários e meio ambiente, uma informação bastante útil refere-se a quantidade de estrogênios excretados diariamente pelos seres humanos, mostrando a relevância desta fonte, portanto a estimativa diária per capita em µg de estrogênios

excretadas por homens e mulheres citada por Johnson, Belfroid e Harvey. (2000) estão sumarizadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Excreção diária (μg) per capita de estrogênios por humanos.

Parâmetros	Estrona (E1)	17 β -estradiol (E2)	17 α -etinilestradiol (EE2)	Estriol (E3)
Homens	3,9	1,6	-	1,5
Mulheres menstruando	8,0	3,5	-	4,8
Mulheres na menopausa	4,0	2,3	-	1
Gestantes	600	259	-	6000
Mulheres métodos contraceptivos	-	-	35	-

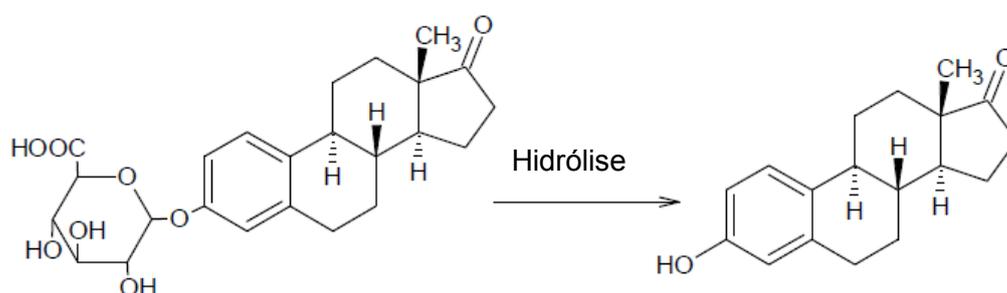
Fonte: Johnson, Belfroid e Harvey (2000).

Segundo Tapiero et al. (2002), a produção de estrogênios por homens e mulheres varia em função de fatores como gênero, idade e ciclo reprodutivo. Mulheres produzem e excretam mais estrogênios do que os homens e a produção mais intensa ocorrem durante a fase fértil e tende a diminuir no período pós-menopausa. A maioria dos estrogênios naturais tem vida curta e não acumulam nos tecidos. Por outro lado, estrogênios sintéticos como 17 α -etinilestradiol (EE2) e dietilstilbestrol (DES) são mais estáveis e permanecem no corpo por mais tempo do que os estrogênios naturais.

Os alteradores endócrinos são excretados de um organismo na forma biológica de conjugados de sulfatos e glicuronídeos (GOMES, SCRIMSHAW, LESTER, 2009). Os alteradores endócrinos conjugados não possuem atividade biológica direta, porém, uma grande proporção presente no esgoto sanitário é provavelmente hidrolisada pelas bactérias fecais (*Escherichia coli*), que sintetizam uma grande quantidade de enzimas β glicorinidase nas redes coletoras antes de alcançar as estações de tratamento de esgotos (COLEMAN et al., 2004; BARONTI et al., 2000). Os alteradores endócrinos conjugados na forma de glicuronídeos é são mais fáceis a degradação biológica no esgoto sanitário do que os estrogênios sulfatados (D'ASCENZO et al., 2003).

A conversão de compostos químicos em conjugados é um método utilizado pelos organismos para auxiliar na solubilização e excreção de substâncias pouco solúveis em água, como é o caso dos alteradores endócrinos naturais e sintéticos. Um glicuronídeo é produzido pela ligação do ácido glicurônico a qualquer outra substância via ligação glicosídica. A Figura 7 exemplifica a hidrólise de um glicuronídeo da estrona, formando o alterador endócrino livre (GOMES, SCRIMSHAW, LESTER, 2009).

Figure 7 – Hidrólise de um glicuronídeo formando estrona livre.



Fonte: Gomes, Scrimshaw e Lester (2009).

A Tabela 5 mostra uma estimativa da carga poluidora anual dos estrógenos naturais estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e o estradiol (E3); e o estrógeno sintético 17 α -etinilestradiol (EE2), lançado no meio ambiente apenas pelos seres humanos (MIERZWA e AQUINO, 2009).

Tabela 5 – Estimativa da carga poluidora anual em kg de estrogênios lançado no meio ambiente por seres humanos, no Brasil.

Parâmetros	CARGA POLUIDORA ANUAL - kg			
	Estrona (E1)	17 β -estradiol (E2)	17 α -etinilestradiol (EE2)	Estriol (E3)
Homens acima de 12 anos	87,70	35,98	----	33,73
Mulheres entre 12 e 49 anos	147,28	64,43	225,52*	88,37
Mulheres acima de 49 anos	21,18	12,18	----	4,30
Total	256,16	112,59	225,52	126,40
[] nos esgotos domésticos – ng L ⁻¹	38,18	16,78	33,61	18,84

* Considerado que apenas 35% das mulheres utilizam anticoncepcionais. Fonte: Mierzwa e Aquino (2009).

Porém esses estrógenos naturais e sintéticos, em particular o 17 α -etinilestradiol (EE2), devido ao uso cada vez maior de pílulas anticoncepcionais, resulta em uma maior preocupação, uma vez que vêm sendo detectados em efluentes das estações de tratamento de esgoto domésticos, em águas superficiais e sub-superficiais, em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , denotando a ineficiência das ETE na retirada destes contaminantes (BILA e DEZOTTI, 2003).

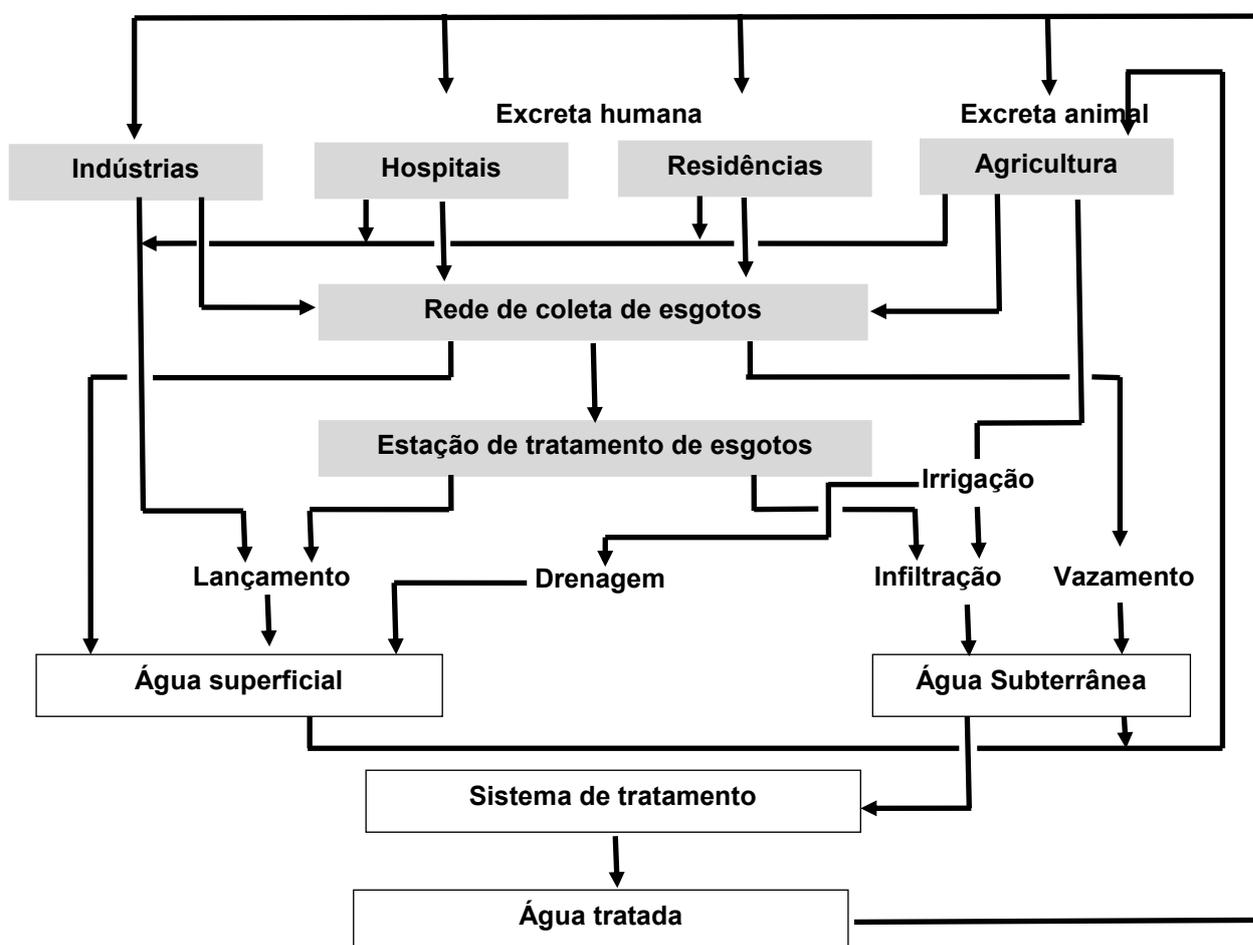
6.5 – Ocorrências dos alteradores endócrinos no ambiente

Fontes pontuais são definidas como entradas diretas dos poluentes no ambiente, sendo facilmente identificadas e diagnosticadas, o que torna possível estabelecer medidas de controle, ou mesmo ações que visem orientar os responsáveis pelo descarte de resíduos que não se enquadram à legislação vigente. Estas fontes estão associadas ao descarte de efluentes a partir das estações de tratamento de efluentes industriais, estações de tratamento de esgoto sanitário, fossas sépticas e ao próprio esgoto bruto (SODRÉ, et al. 2007).

Ao contrário das fontes pontuais, as fontes difusas, são aquelas cuja origem não pode ser facilmente identificada. Emissões difusas ocorrem em áreas extensas e, associadas à chuva e ao escoamento superficial que dela resulta, chegando aos corpos de água de forma intermitente. Contribuem para o aporte de contaminantes de maneira difusa, a lixiviação de compostos do solo e a drenagem de águas pluviais em ambientes rurais e urbanos. As fontes difusas podem afetar direta ou indiretamente a qualidade dos mananciais, porém a sua contribuição é muito pequena quando comparadas às fontes pontuais que são as principais responsáveis pela presença de diversos contaminantes no ambiente (SODRÉ, et al. 2007).

A Figura 8 mostra representação esquemática das possíveis rotas de transporte para os contaminantes emergentes pertencentes a classe dos alteradores endócrinos, os estrógenos naturais estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e o estradiol (E3); e o estrógeno sintético 17 α -etinilestradiol (EE2) para os mananciais.

Figura 8 – Rotas de transporte dos alteradores endócrinos naturais (E1, E2 e E3) e sintético (EE2).



Fonte: Adaptado de Mierzwa e Aquino (2009).

O destaque dado aos sistemas de coleta e tratamento de esgotos é justificado pelo fato da maioria das substâncias químicas, utilizadas no dia-a-dia, ter como destino final os esgotos, de maneira direta ou indireta (MIERZWA e AQUINO, 2009).

No ambiente, essas substâncias são encontradas nas águas superficiais e de subsolo, sedimentos marinhos, solo, efluentes, lodo biológico das ETE e água potável. São continuamente introduzidos no ambiente em concentrações detectáveis e podem afetar a qualidade da água, a saúde dos ecossistemas e, potencialmente, impactar o suprimento de água potável. Os efluentes de ETE são importantes fontes de lançamento de substâncias estrogênicas no ambiente aquático (BILA e DEZOTTI, 2007).

O lançamento de esgoto sanitário nos corpos receptores sem tratamento, ou parcialmente tratados, ainda é a principal causa da poluição dos recursos hídricos. Toneladas de substâncias sintéticas e naturais são lançadas anualmente no meio ambiente, das quais, um número considerável é de alteradores endócrinos. Além de serem associados aos efeitos no sistema endócrino, alguns são também persistentes, lipofílicos, bioacumulativos e tem baixa pressão de vapor, o que facilita a dispersão e difusão no ambiente (BILA e DEZOTTI, 2007).

A Tabela 6 apresenta um resumo sobre as concentrações dos alteradores endócrinos naturais estrona (E1), 17β -estradiol (E2) e o estradiol (E3); e o alterador endócrino sintético 17α -etinilestradiol (EE2) encontrados nos esgotos sanitários de ETE de diferentes países.

Tabela 6 – Concentrações de alteradores endócrinos detectados em esgotos domésticos.

Analito	Local	Esgoto Sanitário		Referências
		Bruto	Tratado	
		ng L ⁻¹		
E2	Alemanha	15	n.d.	Ternes, et al. (1999)
	Brasil	21	n.i.	
	Canadá	n.i.	6	
	Noruega – Oslo	12	< 3	Thomas, et al (2007)
	Brasil – Campo Grande	n.i.	< 3	Souza, 2008
	França	n.i.	13-28	Muller, et al (2008)
	Brasil – Jaú	690	102	Moura, 2009
	Suécia	3,2	< 1,6	Zorita, et al. (2009)
	Austrália	n.i.	1,37-6,35	Ying, et al. (2009)
	Japão	5,8-12	< 5	Hashimoto & Murakami (2009)
	USA	n.i.	< 2	Nelson, et. al. (2011)
	Coréia	17	n.a.	Sim, et al. (2012)
	Canadá - Ottawa	24,7-66,9	26,7	Atkinson, et al (2012)
	Canadá - Cornwall	< LDM	< LDM	
	China	7,4-32,7	1,9	Ye, et. al. (2012).
E1	Alemanha	27	9	Ternes, et al. (1999)
	Brasil	40	n.i.	
	Canadá	n.i.	3	
	Noruega – Oslo	25	3	Thomas, et al (2007)
	Brasil – Campo Grande	n.i.	< 500	Souza (2008)
	França	n.i.	6-119	Muller, et al (2008)
	Brasil – Jaú	33737	955	Moura (2009)
	Suécia	14,5	3	Zorita, et al. (2009)
	Austrália	----	9,12-32,22	Ying, et al. (2009)
	Japão	21-68	0,6-80	Hashimoto e Murakami (2009)
	USA	----	3-6	Nelson, et. al. (2011)
	Espanha - Alicante	< 130	< 0,6	Cases, et al. (2011)
	Coréia	13-52	1-79	Sim, et al. (2012)
	Canadá - Ottawa	35-104	11,2-370	Atkinson, et al (2012)
	Canadá - Cornwall	13,1-29,3	16-22,9	
China	42,2-110,7	3,8-30,4	Ye, et. al. (2012).	

Tabela 6 – Continuação.

Analito	Local	Esgoto Sanitário		Referências
		Bruto	Tratado	
		ng L ⁻¹		
EE2	Alemanha	n.i.	1	Ternes, et al. (1999)
	Canadá	n.i.	9	
	Noruega – Oslo	< 3	< 3	Thomas, et al (2007)
	Brasil – Campo Grande	n.i.	< 3	Souza, 2008
	França	n.i.	20	Muller, et al (2008)
	Brasil – Jaú	180	100	Moura, 2009
	Suécia	< 10	< 10	Zorita, et al. (2009)
	Austrália	---	0,11-1,20	Ying, et al. (2009)
	Espanha – Alicante	< 11	< 11	Cases, et al. (2011)
	USA	---	< 2	Nelson, et. al. (2011)
	Canadá - Ottawa	1,3	0,6	Atkinson, et al (2012)
	Canadá - Cornwall	0,5-5,7	1-9,8	
	China	8,6-40,9	n.d.	Ye, et. al. (2012).
	E3	Noruega – Oslo	128	< 3
França		n.i.	19-111	Muller, et al (2008)
Coréia		46-1130	160-273	Sim, et al. (2012)
China		126,9-845,6	7,7-11	Ye, et. al. (2012)

n.d. – não detectado; n.i. – não informado.

E1 = estrona ; E2 = 17 β estradiol; EE2 = 17 α etinilestradiol; E3 = estriol

LDM = limite de detecção do método

Analisando as informações da Tabela 6 é possível verificar que a presença dos contaminantes emergentes pertencentes a classe dos alteradores endócrinos nos esgotos sanitários é uma realidade, mesmo nos países que dispõem de infraestrutura adequada de coleta e tratamento de esgoto doméstico.

Os dados apresentados demonstram a relevância dessa nova classe de contaminantes, conhecidos como alteradores endócrinos, destacando-se a importância do desenvolvimento de pesquisas específicas sobre procedimentos analíticos para a sua identificação e quantificação; e sobre a capacidade das tecnologias de tratamento atualmente utilizadas para a sua remoção, visando melhorar o funcionamento de estações de tratamento de esgotos e fazendo com que as mesmas reduzam a concentração de contaminantes emergentes no efluente, diminuindo os riscos potenciais de ocasionar efeitos adversos na biota.

6.6 – Efeitos dos alteradores endócrinos

Estudos descritos na literatura mostram que concentrações muito baixas destes estrógenos têm provocado efeitos alarmantes no processo de reprodução e desenvolvimento de organismos, principalmente os aquáticos com menor capacidade de depuração.

Segundo Olea et al. (2002), a exposição aos alteradores endócrinos é capaz de alterar o equilíbrio hormonal, podendo hipoteticamente apresentar efeitos adversos a saúde humana e a população de animais, tais como o aumento de certos tipos de câncer, mal formações e disfunções reprodutivas, algumas formas de neurotoxicidade ou incapacidade de resposta imunológica.

Para a Environmental Protection Agency (1997) esses estrógenos são suspeitos de provocar desenvolvimento de algumas doenças como câncer, desenvolvimento sexual anormal, redução de fertilidade masculina, alteração na tireóide, distúrbios nas funções do ovário, na fertilização dos óvulos e na gravidez.

6.7 – Dinâmica dos estrógenos no esgoto sanitário

Para compreender o destino dos estrógenos nas estações de tratamento de esgotos sanitários, deve ser feita uma avaliação dos principais mecanismos de remoção, das configurações do sistema de tratamento, condições ambientais e dos parâmetros operacionais das unidades de tratamento (IWA, 2010 apud AQUINO, BRANDT, CHERNICHARO, 2013; p 192). O comportamento e destino dos alteradores endócrinos e seus metabólitos no esgoto sanitário não é completamente conhecido. A distribuição dos alteradores endócrinos nas estações de tratamento de esgotos sanitários e no ambiente é determinada pelas propriedades físicas e químicas e pelas condições ambientais específicas do local (YING, et al. 2002).

Das propriedades físicas e químicas mostradas na Tabela 3 (pag. 36), devem ser evidenciado a solubilidade em água (S_w) e o coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$). Esses parâmetros são relevantes para as destinações dos estrógenos no ambiente (SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012). Observa-se que esses estrogênios são compostos orgânicos hidrofóbicos e de baixa volatilidade com pressões de vapor entre $2,3-6,7 \times 10^{-15}$ (YING et al. 2002). Portanto, é de se esperar

que a sorção no solo, sedimento e/ ou lodo biológico seja um fator significativo para reduzir a concentração desses estrógenos na fase aquosa (LAI et al., 2000).

No tratamento do esgoto sanitário, dois processos de eliminação podem ocorrer (SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012):

- ✓ **Sorção** que é um processo físico-químico onde ocorre o fenômeno de transferência de massa no qual moléculas passam de uma fase fluída e tornam-se associadas a uma fase sólida. Para compostos orgânicos pode ser dividida em: adsorção, que é relacionada à interface entre as fases; e absorção que é quando as moléculas penetram na fase sólida.
- ✓ **Biodegradação** que é um processo biológico pelo qual os organismos microbianos, através da ação metabólica ou enzimática, transformam ou alteram a estrutura dos químicos introduzidos no ambiente.

Para os alteradores endócrinos no sistema de tratamento biológico as interações dos grupos alifáticos e aromáticos dos poluentes presentes na fase líquida com a membrana celular lipofílica dos microrganismos presentes na biomassa do lodo ou com as frações lipídicas constituintes nos sólidos em suspensão. A lipofilicidade ou hidrofobicidade é a principal propriedade dos alteradores endócrinos que determina a sua capacidade de absorção nas matrizes sólidas presentes nas estações de tratamento de esgotos sanitários, sendo estimada pelo coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) (SUÁREZ et al., 2008).

É possível que durante o tratamento biológico, parte desses alteradores endócrinos fique retida no lodo biológico, pois compostos orgânicos com coeficientes de partição octanol/água com valores menores do que dez ($\log K_{ow} < 10$) são hidrofóbicos, podendo ocorrer, conseqüentemente, bioconcentração (OLEA et al., 2002; JOHNSON e SUMPTER, 2001; ANDERSEN et al., 2005; SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012).

Os poluentes com elevados coeficientes de distribuição (K_d) apresentam maior possibilidade de sorver no sedimento do que permanecer na fase aquosa (JEPSEN et al., 1995; ZHAO and LANG, 1996; JEPSEN and LICK, 1999 apud RA et al., 2008, p185). Também é reportado na literatura que a capacidade de sorção das partículas em suspensão é influenciada pelo pH e força iônica do meio, assim como

a hidrofobicidade dos compostos orgânicos (JAFVERT et al., 1990; JACOBSEN et al., 1996 apud RA et al., p185; SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012). A hidrofobicidade é um fator que influencia no destino e toxicidade dos compostos orgânicos em ambientes aquáticos (RA et al., 2008).

Para o alterador endócrino 17 α -etinilestradiol (log K_{ow} 4,15), a sorção no lodo ativado desempenha um papel importante na sua remoção dos efluentes de ETE. A degradação no lodo não parece ser significativa. Como consequência, 17 α -etinilestradiol ocorre no lodo das estações de tratamento de efluentes, onde concentrações de 17 ng g⁻¹ foram reportadas (TERNES et al., 2002).

Quando um composto orgânico estiver presente, principalmente na fase aquosa, o processo de biodegradação é sugerido como o mais importante na sua eliminação durante o tratamento de esgoto sanitário. Essa biodegradação pode ocorrer de modo aeróbio ou anaeróbio. A decomposição biológica dos alteradores endócrinos aumenta com o aumento no tempo de detenção hidráulica e com a idade do lodo, durante o tratamento utilizando lodos ativados no processo (KREUZINGER et al., 2004).

Em alguns casos os valores log K_{ow} e p K_a são inadequados para se estimar os mecanismos de sorção nas matrizes sólidas presentes nos esgotos sanitários. Portanto, o uso do coeficiente de distribuição sólido-líquido (log K_d) é mais adequado por estar embasado em estudos experimentais (TERNES et al., 2004), alguns valores de log K_d já foram reportados na literatura (TERNES et al., 2004; SUÁREZ et al., 2008).

O coeficiente de distribuição sólido-líquido não depende somente das propriedades da molécula, mas também das características dos sólidos presentes no esgoto sanitário. Segundo Ternes et al. (2004), é necessário determinar o coeficiente de distribuição sólido-líquido para cada tipo de matriz encontrada nos diversos tipos de sistemas de tratamento de esgoto.

Os valores de log $K_d \leq 2,0$ indicam uma tendência quase nula para a sorção dos alteradores endócrinos; log K_d compreendido entre 2,0 e 2,7 indica baixa tendência para a sorção destes compostos; enquanto valores superiores a 2,7 demonstram alta tendência de sorção (TERNES et al., 2004).

A Tabela 7 mostra os valores do coeficiente de distribuição sólido-líquido para as partículas presentes em esgotos sanitários, quando utilizado lodo ativado no sistema de tratamento.

Tabela 7 – Logaritmo do coeficiente de distribuição sólido-líquido ($\log K_d$) de alguns micro contaminantes relevantes presentes em matrizes sólidas em sistema de lodos ativados.

	$\log K_d$		
	Lodo primário	Lodo ativado	Lodo digerido
Estrona (E1)	----	2,4 – 2,9	2,4 – 2,6
17 β -estradiol (E2)	----	2,4 – 2,8	2,4 – 2,5
17 α -etinilestradiol (EE2)	2,4	2,5 – 2,8	2,3 – 2,6

Fonte: Suárez et al., (2008).

A eficiência de eliminação durante o tratamento nas ETE são principalmente baseados em medições das concentrações dos alteradores endócrinos nos afluentes e efluentes das ETE, variam de acordo com o dimensionamento e tecnologia de tratamento; tempo de detenção hidráulica; sazonalidade; e da eficiência ETE.

A Tabela 8 apresenta a eficiência na remoção dos alteradores endócrinos em diferentes ETE, de acordo com o reportado na literatura, sendo possível constatar que a eficiência na remoção dos alteradores endócrinos é bastante variável.

Tabela 8– Remoção de alguns alteradores endócrinos em diferentes sistemas de tratamento de esgoto sanitário.

Sistema	Referência	Detalhes do estudo	Eficiência de remoção
Filtros Biológicos Percoladores	Ternes et al. (1999)	FBP tratando esgoto doméstico Amostragem simples coletadas 8, 12 e 18 h	E1 67%; E2 92%; EE2 64%
	Jiang et al. (2005)	FBP tratando esgoto sanitário Amostragem simples	E1 50%; E2 81 %
Lagoas de estabilização	Servos et al. (2005)	Duas lagoas aeradas facultativas tratando esgoto doméstico Equivalente populacional 2.000 e 6.500 hab Amostragem simples	E1 94%; E2 97%
	Servos et al. (2005)	Lagoa anaeróbia tratando esgoto doméstico Equivalente populacional 1.600 hab Amostragem simples	E1 96%; E2 98%
	Ying et al. (2008)	Dez lagoas de estabilização em série (2 anaeróbias + 1 aerada de mistura completa + 7 facultativas) tratando esgoto doméstico Equivalente populacional 3.300 hab Amostras compostas em 24 h	E1 1%; E2 47%; EE2 25%
	Ying et al. (2008)	Seis lagoas de polimento tratando efluente de sistema de Lodos Ativados Equivalente populacional 1.300.000 hab Amostras compostas em 24 h	E1 3%; E2 32%; EE2 32%
	Froehner et al. (2011)	Quatro lagoas de estabilização em série (1 anaeróbia + 1 facultativa + 3 polimento) tratando esgoto doméstico na Cidade de Curitiba - Brasil Equivalente populacional = 580.000 hab Amostragem simples	E1 100%; E2 57%; EE2 99%

7 – OBJETIVOS

7.1 – Objetivo geral

Contribuir para a avaliação da ocorrência de estrógenos e da eficiência de Estações de Estações de Tratamento de Esgoto na remoção destes compostos

7.2 – Objetivos específicos

- ✓ Validar método para análise de estrógenos naturais (estrone, 17β -estradiol e estriol) e o sintético (17α -etinilestradiol) em amostras de esgoto bruto e tratado;

- ✓ Avaliar a ocorrência destas moléculas em ETE do Estado de São Paulo com diferentes sistemas de tratamento;

- ✓ Avaliar a taxa de remoção desses contaminantes através do processo de tratamento realizado nas estações de tratamento de esgoto estudadas e investigar a influência da sazonalidade.

CAPÍTULO II – CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO

1 – Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos Mogi-Guaçu – UGRHI 9

De acordo com relatório anual da CETESB (2009), a 9ª Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos Mogi-Guaçu (UGRHI 9 Mogi-Guaçu) é composta por 38 municípios abrigando quase 4% da população do estado. Os principais cursos d'água da UGRHI 9 Mogi-Guaçu são os rios Mogi-Guaçu, Peixe e Jaguari-Mirim. A área de drenagem da UGRHI 9 Mogi-Guaçu é da ordem de 15.004 km², com vazão média de 199 m³/s. Os principais usos da água da UGRHI – 9 Mogi-Guaçu são mostrados na Tabela 9. A atividade econômica da UGRHI 9 Mogi-Guaçu têm se destacado no setor primário com a agropecuária enquanto o setor secundário com o agronegócio e turismo.

Tabela 9 – Usos da água na UGRHI 9 Mogi-Guaçu.

Categoria de uso	Demanda m ³ /s
Urbano	3,79
Industrial	27,83
Irrigação	8,61
Total	40,23

Fonte: CETESB (2009).

A UGRHI 9 Mogi-Guaçu coleta 95% do tratamento do esgoto sanitário produzido, porem apenas 37% do esgoto sanitário gerado é tratado, sendo o restante lançados “in natura” nos corpos receptores de água (CETESB, 2009).

A Figura 9 mostra o mapa esquemático da UGRHI 9 Mogi-Guaçu e sua localização no estado de São Paulo.

1.1 – Características da cidade A

A cidade A possui 71662 habitantes, sendo 36868 mulheres e 34794 homens, (IBGE, 2011a). As principais atividades econômicas do município é a agricultura, agroindústria, comércio e prestações de serviços. A cidade A apresenta 97% de atendimento nos serviços de saneamento, com índice tratamento de 97% dos esgotos sanitário gerado, com eficiência de 89%; sua carga poluidora é de 3714 (potencial) e 589 (remanescente) kg DBO/dia, tendo como corpo receptor o córrego de classe 2, segundo Relatório de qualidade das águas interiores no estado de São Paulo, (CETESB, 2009).

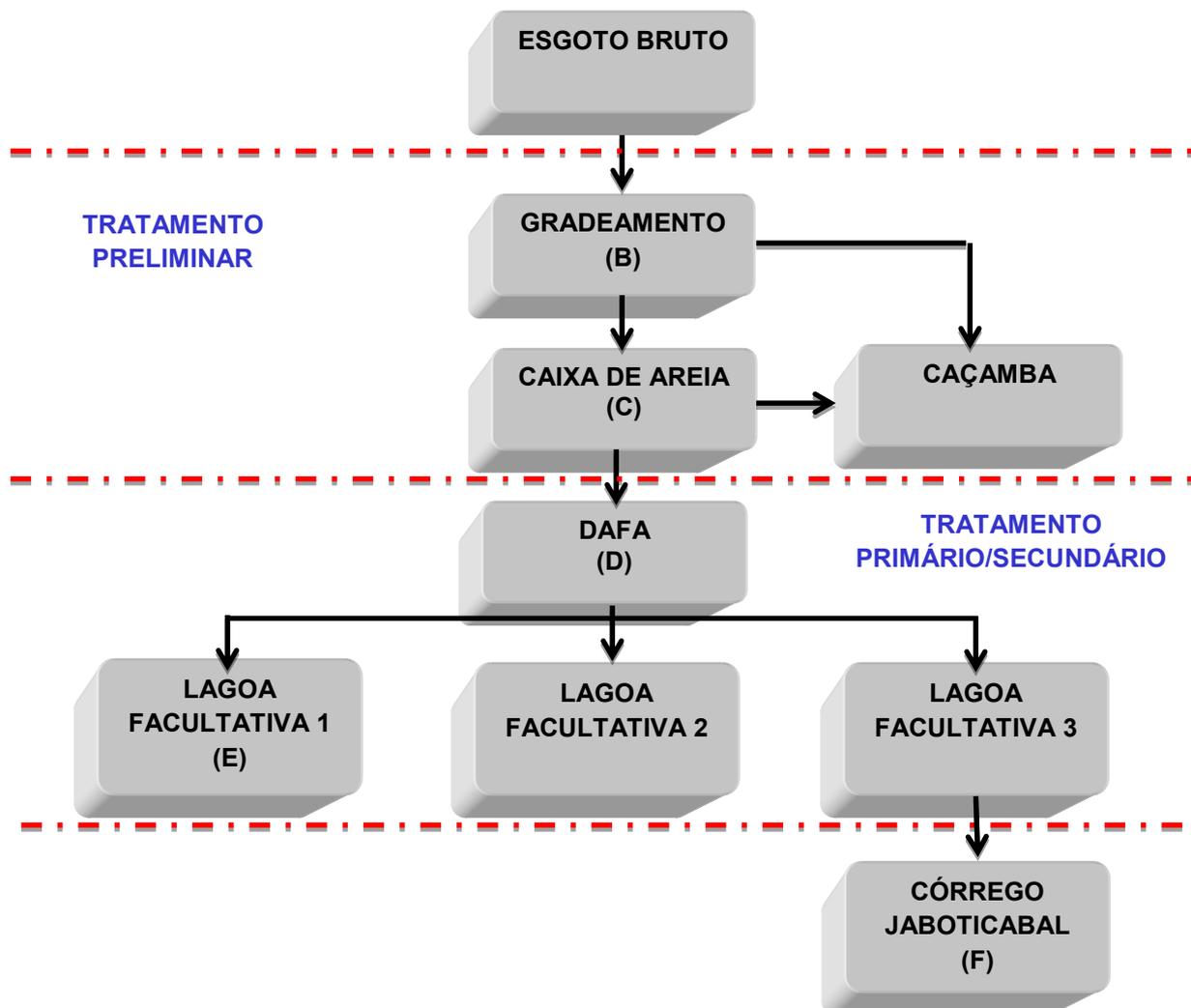
O sistema de tratamento de esgoto doméstico da cidade A, foi projetado para tratar esgotos domésticos através de um sistema misto (Anaeróbio – Aeróbio), utilizando a tecnologia de Digestor Anaeróbio de Fluxo Ascendente (DAFA) e complementado com um pós-tratamento através de três Lagoas Facultativas. A concepção do processo adotado é inovadora e tem sido adotada em diversas cidades brasileiras com bons resultados de eficiência.

O tratamento do esgoto sanitário passa pelas seguintes fases:

- ✓ Fase Preliminar: remoção dos resíduos sólidos através de gradeamento mecânico.
- ✓ Fase Primária: remoção da carga orgânica em que as bactérias realizam a digestão anaeróbica (livre de oxigênio).
- ✓ Fase Secundária (pós-tratamento): as lagoas facultativas finalizam o processo e removem os organismos coliformes.

A Figura 10 apresenta as fases do sistema de tratamento do esgoto sanitário utilizado pela ETE cidade A.

Figura 10 – Fluxograma ETE cidade A. As letras indicam as imagens apresentadas na Figura 11.



O tempo de detenção hidráulica da estação de tratamento de esgoto da cidade B é de 21 dias, e a vazão média é da ordem de 250 L s^{-1} . A ETE coleta e trata 97% do esgoto sanitário com eficiência de acima de 95% na remoção de matéria orgânica (Informação pessoal, 2012).

A Figura 11 mostra as fotografias do sistema de tratamento utilizado pela ETE cidade A.

Figura 11 – ETE cidade A.



ETE – cidade A. a) entrada do esgoto bruto; b) sistema de gradeamento; c) caixa de areia; d) DAFA; e) lagoa facultativa; f) emissário. Fonte: autor, Agosto de 2012.

2 – Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos Tietê-Jacaré UGRHI 13

Segundo CETESB (2009), a 13ª Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos Tietê/Jacaré (UGRHI 13 Tietê-Jacaré) é composta por 34 municípios abrigando mais de 3% da população do estado. Os principais cursos d'água são os rios Tietê (da barragem de Barra Bonita até a barragem de Ibatinga), Jacaré-Pepira e Jacaré-Guaçu; englobando os reservatórios de Bariri, Ibatinga e Lobo. A área de drenagem da UGRHI 13 Tietê-Jacaré é da ordem de 11.779 km², com vazão média de 97 m³/s. Os principais usos da água da UGRHI 13 Tietê/Jacaré são mostrados na Tabela 9. A atividade econômica da UGRHI 13 Tietê/Jacaré tem se destacado pelos setores sucroalcooleiro, agroindústria e industrial.

Tabela 9 – Usos da água na UGRHI 13 Tietê-Jacararé.

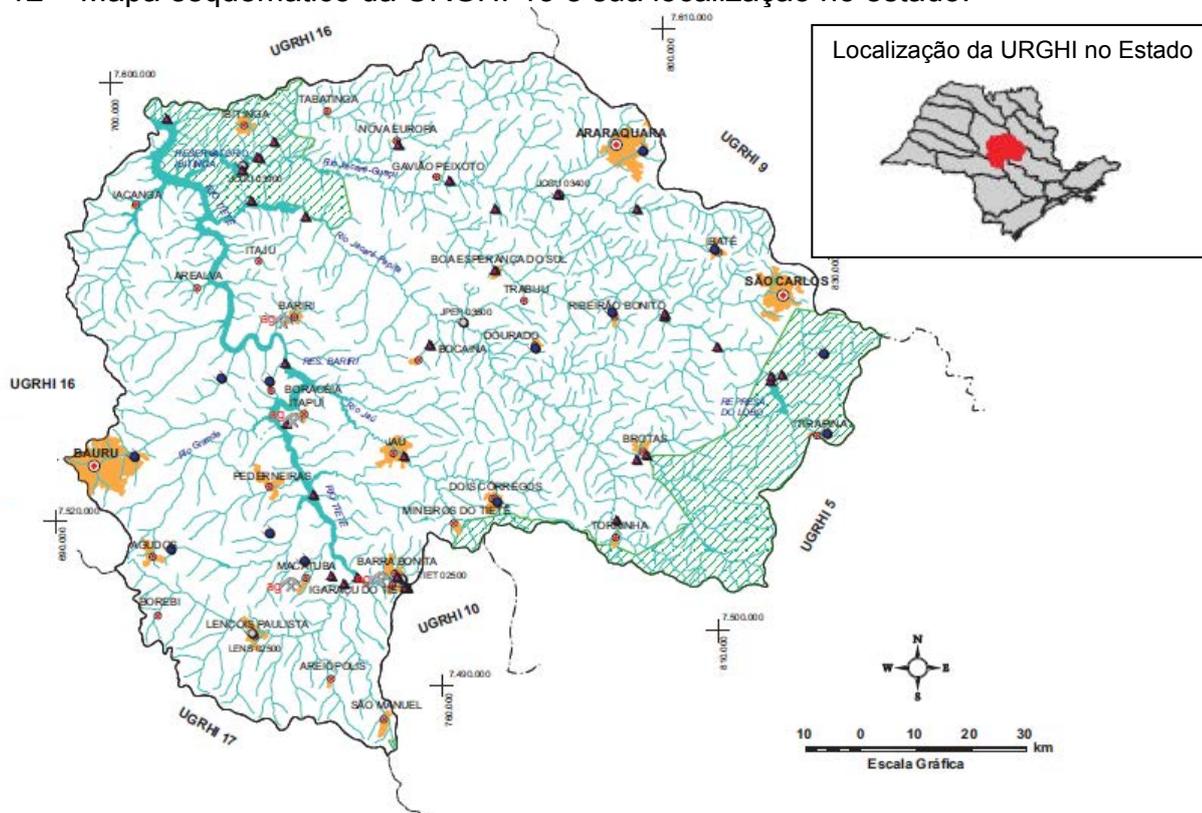
Categoria de uso	Demanda m ³ /s
Urbano	4,53
Industrial	7,55
Irrigação	10,61
Total	22,69

Fonte: CETESB (2009).

A UGRHI 13 Tietê-Jacararé coleta 94% do tratamento do esgoto sanitário produzido, porem apenas 35% do esgoto sanitário gerado é tratado, sendo o restante lançados “in natura” nos corpos receptores de água (CETESB, 2009).

A Figura 12 mostra o mapa esquemático da UGRHI 13 Tietê-Jacararé e sua localização no estado de São Paulo.

Figura 12 – Mapa esquemático da UGRHI-13 e sua localização no estado.



Fonte: Comitpecj (2014b)

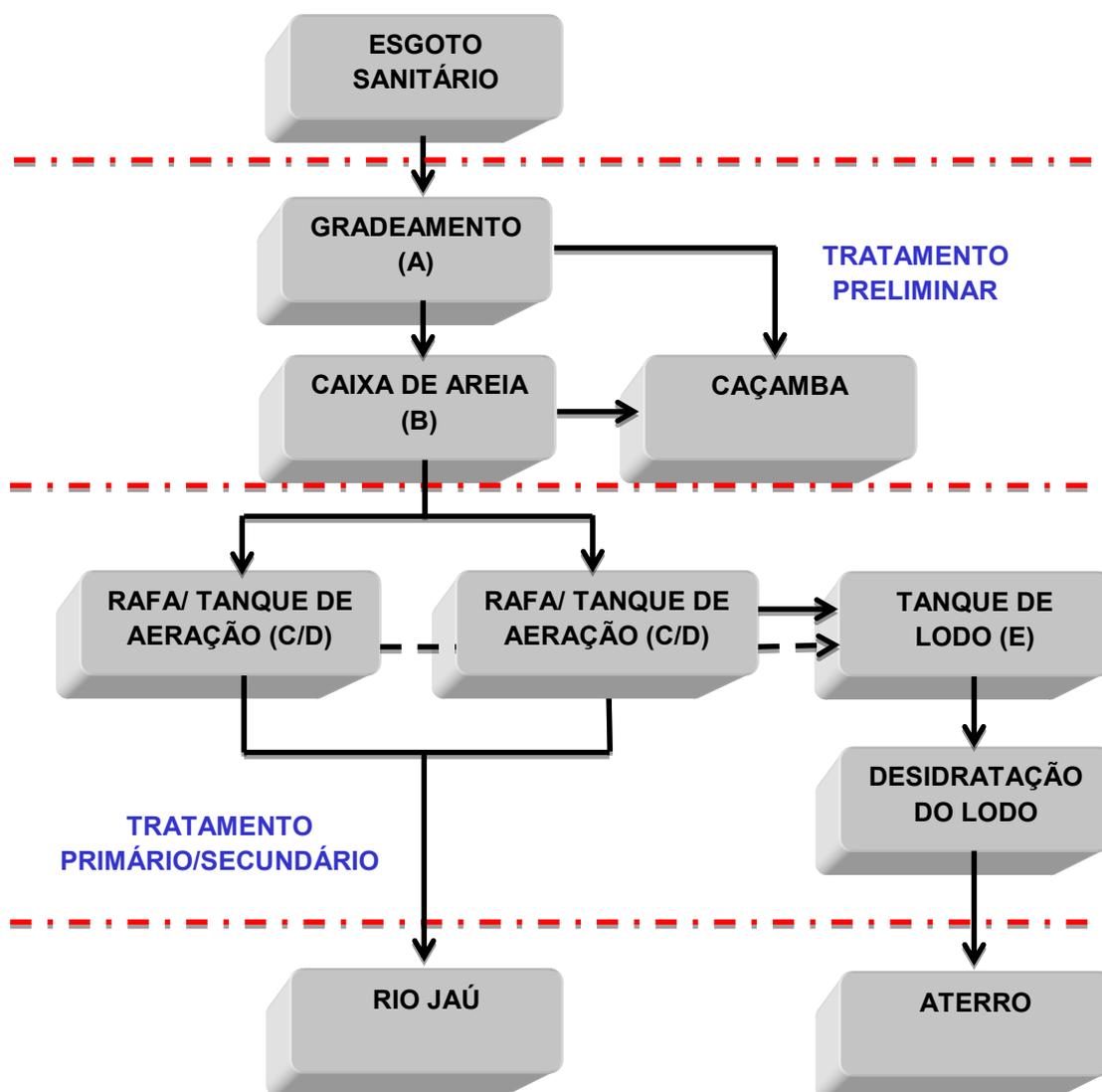
2.1 – Características da cidade B

Segundo o censo demográfico realizado em 2010, a cidade B possui 131040 habitantes, sendo 66826 mulheres e 64214 homens, (IBGE, 2011b). A indústria de calçados e agroindústria canavieira são as principais atividades econômicas do município. A cidade A apresenta 100% de atendimento nos serviços de saneamento, em contrapartida apenas 85% dos esgotos sanitários recebe tratamento com uma eficiência de 98%, sua carga poluidora é de 6892 (potencial) e 1151 (remanescente) kg DBO/dia, tendo como corpo receptor o rio Jaú, segundo Relatório de qualidade das águas interiores no estado de São Paulo, (CETESB, 2009).

O sistema de tratamento de esgoto sanitário da cidade B, utiliza a tecnologia inovadora denominada CASS - Cyclic Activated Sludge System: Sistema Cíclico de Lodos Ativados, por batelada, o sistema garante maior eficiência operacional, redução de área ocupada quando comparada as estações convencionais, além de minimizar a emissão de odores; sendo um tratamento biológico, este sistema de tratamento permite a remoção de até 95% da carga biológica de poluição dos esgotos.

O fluxograma apresentado na Figura 13 mostra as fases do sistema de tratamento do esgoto sanitário utilizado pela ETE cidade B.

Figura 13 – Fluxograma ETE cidade B. As letras indicam as imagens apresentadas na Figura 14.



A vazão média de trabalho da estação de tratamento de efluente da cidade B é da ordem de 355 a 400 L seg⁻¹, com tempo de detenção hidráulica de aproximadamente de 6 horas. A ETE Jaú coleta e trata 100% do esgoto sanitário com eficiência de acima de 95% na remoção da matéria orgânica (Informação pessoal, 2013).

A Figura 14 mostra as fotografias do sistema de tratamento utilizado pela ETE cidade B.

Assistente de Laboratório da ETE cidade B.

Figura 14 – ETE cidade B.



ETE – cidade B. a) entrada do esgoto bruto/ sistema de gradeamento; c) RAFA/ AERADOR; d) esgoto tratado; e) tanque de lodo. Fonte: autor, Agosto de 2012.

A Tabela 10 apresenta as características gerais dos municípios que foram incluídos neste estudo, bem como a população atendida pela coleta e tratamento de esgoto sanitário por Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos, o Índice de Coleta e Tratabilidade de Esgotos da População Urbana e destaca o desempenho do sistema de tratamento dos esgotos dos municípios.

Tabela 10 – Características dos municípios em estudo, quanto a coleta e tratamento de esgoto sanitário.

UGRHI	Município	População IBGE 2010		Atendimento (%)		Eficiência	Carga Poluidora (kg DBO/dia)		ICTM*	Corpo Receptor
		Total	Urbana	Coleta	Tratamento	(%)	Potencial	Remanescente		
9	Cidade A	71.989	69.844	97	97	91,1	3.772	537	9,91	Classe 2
13	Cidade B	132.493	128.351	100	100	90	6.931	693	9,80	Classe 2

*ICTM - Índice de Coleta e Tratabilidade de Esgotos da População Urbana de Municípios.

Fonte: Cetesb (2011).

O ICTM pode ser estimado utilizando a equação (3) proposta pela Cetesb (2011):

Equação (3): $ICTM = 0,015 C + 0,0015 T + 0,065 E + D + Q$ sendo:

C = % da população urbana atendida por rede de coleta de esgotos;

T = % da população urbana com esgoto tratado;

E = Eficiência global de remoção de carga orgânica, que é: $(0,01C * 0,01T * 0,01N) * 100$;

N = % de remoção da carga orgânica pelas ETEs;

D = zero se destinação de lodos e resíduos de tratamento for inadequada e 0,2 se for adequada;

Q = zero se efluente desenquadrar a classe do corpo receptor ou existir lançamento direto ou indireto de esgotos não tratados. Será atribuído o valor de 0,3 se o efluente não desenquadrar a classe do corpo receptor

CAPITULO III – ESTUDO ANALÍTICO

1 – Preparo das soluções estoques

Para o preparo das soluções estoques foram utilizados padrões sólidos dos hormônios estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2) e estriol (E3) adquiridos da Sigma-Aldrich. Em seguida, foram preparadas soluções estoques individuais de concentração nominal 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para estrona (E1) e 500 ng mL^{-1} para o 17 β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2) e estriol (E3) na razão massa do padrão por volume de acetonitrila para cada um dos analitos de interesse. A partir da solução estoque foram preparadas soluções padrão de trabalho, contendo os quatro analitos, em diferentes concentrações obtidas por diluição conforme Tabela 11, de modo a adequar-se à sensibilidade do sistema cromatográfico a ser utilizado. Cada uma das soluções mistas foi analisada em triplicata.

Tabela 11 – Soluções padrão mistas com diferentes concentrações, em acetonitrila.

Pontos	Concentração			
	Estrona - E1 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Estradiol - E2	Estriol - E3	17 α – Etinilestradiol - EE2 ng mL^{-1}
P1	0,2	2,0	2,0	2,0
P2	0,4	4,0	4,0	4,0
P3	0,8	8,0	8,0	8,0
P4	1,25	12,5	12,5	12,5
P5	2,5	25,0	25,0	25,0
P6	5,0	50,0	50,0	50,0
P7	8,0	80,0	80,0	80,0
P8	10,0	100,0	100,0	100,0
P9	15,0	150,0	150,0	150,0
P10	20,0	200,0	200,0	200,0
P11	25,0	250,0	250,0	250,0
P12	30,0	300,0	300,0	300,0
P13	35,0	350,0	350,0	350,0
P14	40,0	400,0	400,0	400,0
P15	45,0	450,0	450,0	450,0
P16	50,0	500,0	500,0	500,0

2 – Condições cromatográficas para o sistema HPLC/FLU

As condições cromatográficas utilizadas neste trabalho foram adaptadas de método anteriormente utilizado neste grupo de pesquisa (Zocolo, 2010), sendo feitas algumas modificações na fase móvel e na forma de eluição, devido ao uso de uma coluna de maior comprimento do que no método original. As condições cromatográficas estão sumarizadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Condições cromatográficas.

Equipamento	Cromatógrafo à líquido VARIAN LC 920, com detector de fluorescência.
Coluna	C18 Gemini (Phenomenex, 4,6 mm de diâmetro, 250 mm de comprimento e tamanho de partículas de 5 µm).
Temperatura	30°C
Fase Móvel	Modo gradiente Água/ Acetonitrila 50:50 até 5min., 40:60 até 15min., 0:100 até 17min. Vazão 1 mL min ⁻¹
Volume de injeção	20 µL (injeção automática)
Deteção	230 nm (excitação) e 306 nm (emissão).

Considerando-se que o sistema analítico utilizado (HPLC/Flu) inclui a detecção por uma técnica espectrofotométrica, deve-se avaliar o desempenho do mesmo de tempos em tempos, uma vez que a resposta será dependente do tempo de uso da lâmpada (xenônio) do detector.

Para a determinação analítica dos hormônios, extração em fase sólida e para as análises ambientais foram utilizadas as condições cromatográficas descritas na Tabela 12.

3 – Estudo de recuperação – esgoto sanitário enriquecido com padrões

Para o estudo de desempenho do método foram utilizadas amostras de esgoto sanitário da entrada e saída do esgoto sanitário de ETE para maior semelhança da amostra testemunha com as amostras de interesse de estudo ambiental. Foram coletados 4 litros de amostras dos afluentes e efluentes dos esgotos sanitários em garrações de vidro âmbar acidificado com ácido acético 1% (v/v) e preservados sob-refrigeração em caixas isotérmicas com gelo comercial

durante o transporte até o laboratório do IQ/UNESP em Araraquara.

As amostras de esgotos sanitários (entrada/saída) foram filtradas para a retirada do material em suspensão em filtro de fibra de vidro Boeco de 1,2 µm de poro. Em seguida, fortificadas pela adição de 1000 µL de uma solução padrão de trabalho de concentração adequada para a fortificação pretendida. As fortificações foram feitas utilizando 250 mL do esgoto sanitário de entrada e saída, todas em triplicata e em seis níveis de concentração, conforme Tabela 13.

Após a fortificação esperou-se aproximadamente 4 horas para interação do analito de interesse com a matriz, sempre mantendo a amostra sob refrigeração (aproximadamente 10 °C) e na ausência de luz.

Em seguida as amostras, em triplicata, foram submetidas à extração por SPE utilizando cartuchos C18 previamente condicionados (Bond Elut, 500 mg/ 6 mL). Este processo foi acompanhado de uma amostra testemunha (esgoto sanitário entrada e saída sem adição dos analitos), e de um branco (solventes passados pelo cartucho, sem amostra).

Tabela 13 – Níveis de fortificação para o estudo de recuperação em fase sólida utilizando esgoto sanitário de ETE.

Nível de Fortificação	E3	E2	EE2	E1	
	ng L ⁻¹			µg L ⁻¹	
ENTRADA	01	32	32	32	3,2
	02	100	100	100	10
	03	320	320	320	32
	04	600	600	600	60
	05	1000	1000	1000	100
	06	1400	1400	1400	140
SAÍDA	01	32	32	32	3,2
	02	100	100	100	10
	03	320	320	320	32
	04	600	600	600	60
	05	1000	1000	1000	100
	06	1400	1400	1400	140

Os cartuchos SPE (C18) foram condicionados com 3 mL de metanol e 3 mL de água milli-Q; em seguida foram passados 250 mL de amostra filtrada anteriormente com vazão de 3 mL/min. Em seguida, os cartuchos foram lavados com 3 mL de MeOH/H₂O (1:9, v/v). Os analitos foram eluídos com 6 mL de ACN/MeOH (50:50 v/v), o eluato foi seco sob fluxo brando de nitrogênio (N₂) e o extrato re-constituído em 1000 µL de acetonitrila e submetido a análise por HPLC/FLU nas condições cromatográficas citadas na Tabela 12.

As condições utilizadas para o condicionamento dos cartuchos e extração com amostras acidificadas foram as utilizadas pelo Dr. Guilherme Julião Zocolo (2010) com algumas modificações conforme Tabela 14.

Tabela 14 – Condições de condicionamento e extração com amostras acidificadas.

	Zocolo 2010 (matriz água de rio)	Este trabalho
	Strata – X (Phenomenex, 200 mg/6mL)	C18 – Agilent (Phenomenex, 500 mg/ 6 mL)
Condicionamento	3 mL MeOH	3 mL MeOH
Equilíbrio	3 mL água	3 mL água Milli-Q
Amostra	1000 mL	250 mL
Limpeza	3 mL MeOH/ H ₂ O (1:9)	3 mL MeOH/ H ₂ O (1:9)
Secagem a vácuo	2 min	2 min
Eluição	6 mL ACN/MeOH (50:50)	6 mL ACN/MeOH (50:50)
Secagem do extrato	Fluxo brando N ₂	Fluxo brando N ₂
Re-constituído	350 µL de MeOH	1000 µL de ACN

4 – Estratégia de Amostragem

A amostragem é o passo mais importante dentro do contexto da obtenção do resultado final, visto que, feita inadequadamente, a análise quantitativa ou qualitativa torna-se irrelevante do ponto de vista analítico.

Considerando que o esgoto sanitário possui características peculiares durante o dia e/ ou noite, foi padronizado o horário das coletas entre 7-12 horas para que pudesse representar com fidelidade os resultados amostrados. A logística é

outro fator importante a ser considerado para a estratégia de amostragem, devendo levar em conta o custo, a distância entre as cidades, a preservação das amostras e o processo de pré-concentração. Optou-se por coletar em um dia a ETE cidade B e a ETE cidade A em dia diferente porém não superiores a cinco dias de diferença entre as coletas.

As coletas de esgotos sanitários para as diferentes ETE tiveram início no mês de Setembro de 2012 e finalizado no mês de Agosto de 2013 com frequência mensal totalizando 36 amostras coletadas, perfazendo 108 extrações por SPE e analisadas em triplicatas.

4.1 – Amostragem

Foram coletados 4 litros de amostras esgoto sanitário bruto e tratado em garrações de vidro âmbar e preservadas sob refrigeração em caixas isotérmicas com gelo comum. Durante o transporte até o laboratório do IQ/UNESP, onde foram armazenados sob refrigeração (10 °C). Os frascos para armazenamento das amostras (garrações de vidro âmbar, 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) tríplice lavagem com água potável da torneira; c) tríplice lavagem com água destilada; d) tríplice lavagem com água ultrapura (Milli-Q); e) lavagem com acetona; f) secagem em estufa a 50°C. Foram utilizados coletores (PVC - Cloreto de Polivinila, garrafas de PET ou aço inoxidável) fornecidos pelas ETE ou levados do laboratório. Todas as coletas foram instantâneas.

4.2 – Preparo das amostras ambientais

Para determinar os estrógenos: estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2) e o estriol (E3) presentes nos esgotos sanitários domésticos de entrada e saída, as matrizes foram submetidas ao processo de filtração em papel de filtro de fibra de vidro Boeco de 1,2 μ m de poro para remoção de material em suspensão; a extração em fase sólida (SPE) foi realizada em cartucho C18 (Agilent,

500 mg/ 6mL), previamente condicionados com 3 mL de metanol e 3 mL de água milli-Q; em seguida foram passados 250 mL de amostras filtradas anteriormente. Os cartuchos foram lavados com 3 mL de MeOH/H₂O (1:9, v/v). Os analitos foram eluídos com 6 mL de ACN/MeOH (50:50 v/v), os eluatos foram secos sob fluxo brando de nitrogênio (N₂) e os extratos reconstituídos em 1000 µL de acetonitrila e submetidos a análise por HPLC/FLU nas condições cromatográficas citadas na tabela 15. Todas as amostragens e análises cromatográficas foram realizadas em triplicatas.

A SPE envolve basicamente quatro etapas: (1) condicionamento do cartucho (fase sólida onde os analitos serão sorvidos): uso de solvente adequado para disponibilizar os sítios ativos e para ajustar as forças dos solventes de eluição com o solvente da amostra; (2) extração dos analitos da amostra: passagem da amostra através do cartucho; (3) lavagem do cartucho para eliminar possíveis interferentes e (4) eluição dos analitos de interesse: passagem de solvente específico através do cartucho para subsequente análise.

É mostrado, na Figura 15, o arranjo experimental utilizado para a realização da extração em fase sólida utilizando esgoto sanitário.

Figura 15 – Sequência da extração em fase sólida no preparo das amostras esgotos sanitários para análise.



Arranjo experimental: (a) suporte para filtração; (b) amostra de esgoto sanitário; (c) cartuchos C-18; (d) cartuchos C-18 conectado ao reservatório amostral; (e) manifold conectado nos cartuchos C-18; (f) clean up.

5 – Análise estatística dos dados

Visando a possibilidade de comparar entre as medidas de tendência central dos grupos de dados amostrais obtidos neste trabalho, foram realizados testes estatísticos de hipótese por meio do software Microsoft Excel®. Esta análise estatística tem como objetivo dar suporte a discussão dos resultados obtidos nesse estudo.

Como os dados estatísticos para esta pesquisa não seguiram uma distribuição próxima a normal, foram utilizados testes estatísticos não paramétricos, que são mais apropriados para distribuição de dados assimétricos. Foi considerado o nível de significância de 5% para os testes.

Para verificar se houve diferença significativa na concentração dos alteradores endócrinos em função da sazonalidade, foi utilizado o teste t (não pareado). Para esse estudo foi feito de forma independente a comparação entre o período de maior e menor intensidade pluviométrica (seca e chuva) para entrada e saída das ETE estudadas.

A fim de examinar se houve diferença significativa na concentração dos alteradores endócrinos de uma determinada unidade de tratamento de esgoto sanitário, foi utilizado o teste estatístico ANOVA (Fator único) para amostras independentes. Nesse estudo foi feito a comparação dos grupos de dados das concentrações dos estrógenos na entrada e saída das ETE estudadas.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

1 – Estudo Analítico

1.1. Validação do método analítico para análise de estrógenos em amostras de ETE (afluente e efluente) utilizando HPLC – FLU.

A Figura 16 apresenta o cromatograma de separação obtida para os padrões de hormônios injetados em concentrações de $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ para estrona (E1) e 100 ng mL^{-1} para o 17β -estradiol (E2), 17α -etinilestadiol (EE2) e estriol (E3) no sistema cromatográfico, verificando uma adequada separação para os hormônios citados.

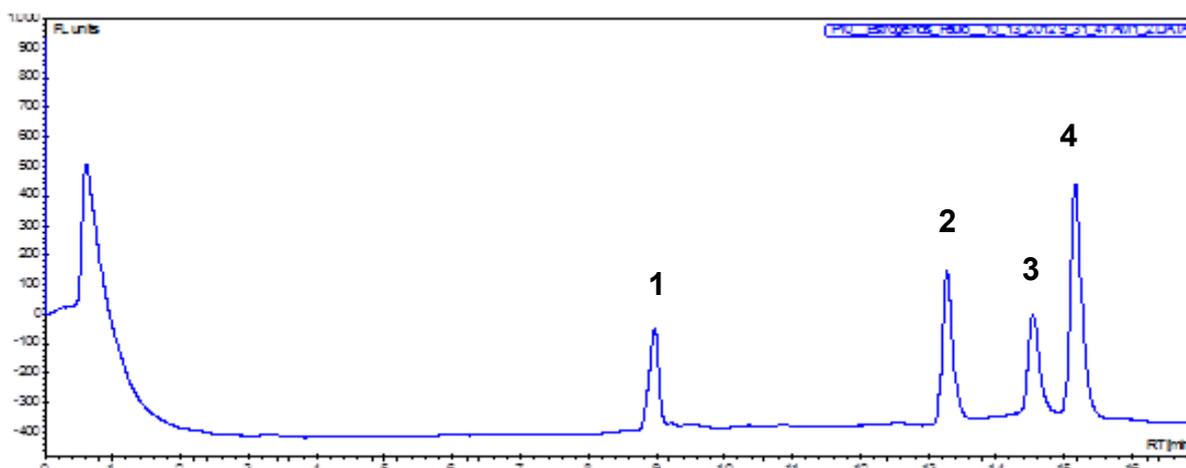


Figura 16 – Cromatograma HPLC – FLU de padrões de estriol (1) ($t_{\text{min}}= 8,93$; 100 ng mL^{-1}); 17β -estradiol (2) ($t_{\text{min}}= 13,24$; 100 ng mL^{-1}); 17α -etinilestadiol (3) ($t_{\text{min}}= 14,50$; 100 ng mL^{-1}); e estrona (4) ($t_{\text{min}}= 15,13$; $10 \mu\text{g mL}^{-1}$).

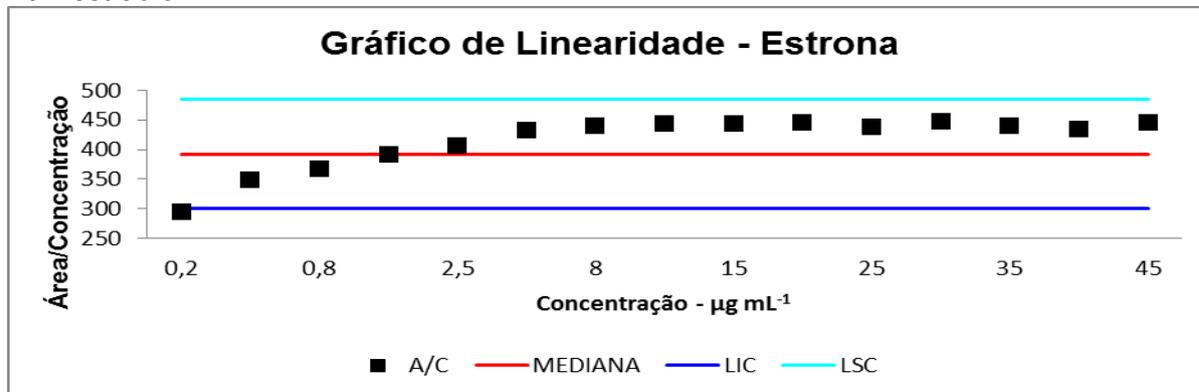
Os gráficos de linearidade foram obtidos a partir do “Teste de Huber” onde devem ser excluídos os pontos anômalos (Valente, 2012), utilizando o seguinte procedimento:

- ✓ Dividiu-se as áreas obtidas de E1, E2, EE2 e E3 pelas correspondentes concentrações, para plotar a curva de linearidade – (A/C em função da C).
- ✓ Calculou-se a mediana das razões A/C.
- ✓ Calculou-se as diferenças absolutas entre as A/C e mediana.
- ✓ Obteve-se a mediana dessas diferenças absolutas (Med).

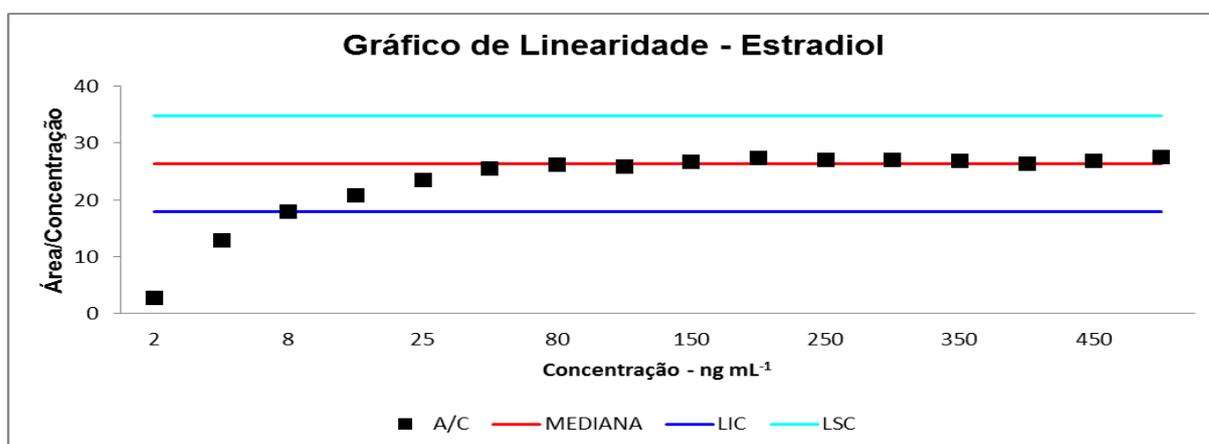
- ✓ Foram estabelecidos o Limite Inferior de Confiança (LIC) e o Limite Superior de Confiança (LSC) utilizando a fórmula $LIC = LSC = Mediana \pm K * Med$, onde K é um fator que pode variar de 2 a 8, este fator determina a rigidez com que os dados são desprezados.
- ✓ Rejeita-se as A/C de valores fora do LIC e LSC, conseqüentemente, as áreas correspondentes a elas;
- ✓ Aplica-se a regressão linear as médias das áreas não rejeitadas e concentrações para obter uma equação para a curva analítica.

A Figura 17 (a,b,c,d,e) apresenta o gráfico de linearidade da resposta do detector de fluorescência para: (a) E1 na faixa de trabalho de 0,2 a 45 $\mu\text{g mL}^{-1}$; (b) E2 na faixa de trabalho de 2 a 500 ng mL^{-1} ; (c) E3 na faixa de trabalho de 2 a 450 ng mL^{-1} ; (d) EE2 na faixa de trabalho de 2 a 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$; (e) EE2 na faixa de trabalho de 100 a 450 ng mL^{-1} .

Figura 17 – Gráfico de linearidade: (a) Estrona; (b) Estradiol; (c) Estriol; (d) Etinilestradiol; (e) Etinilestradiol.

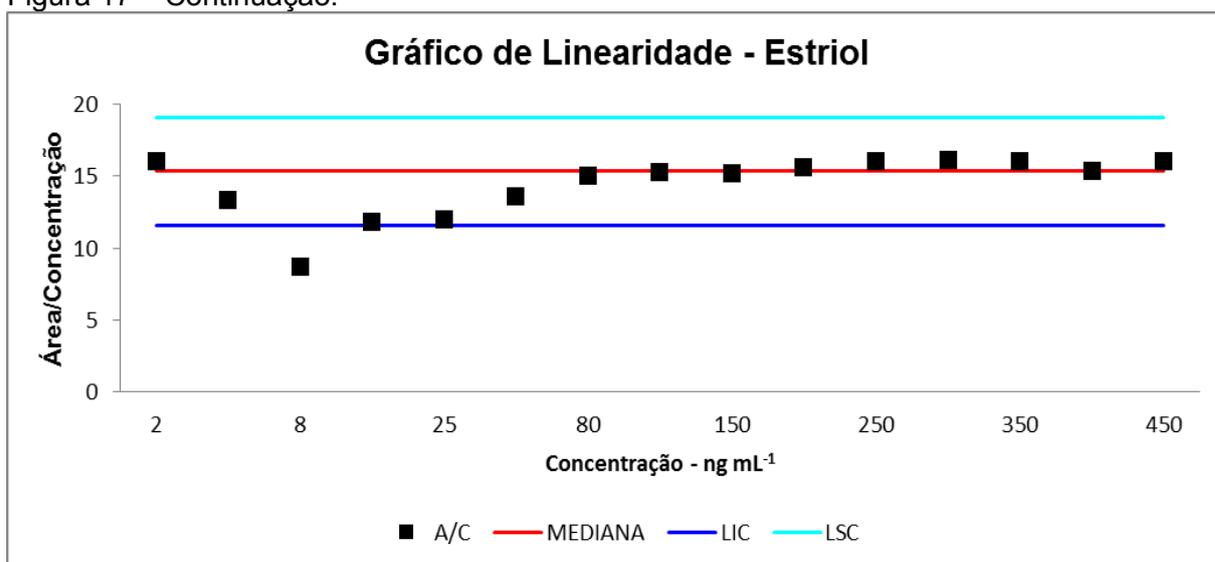


(a)

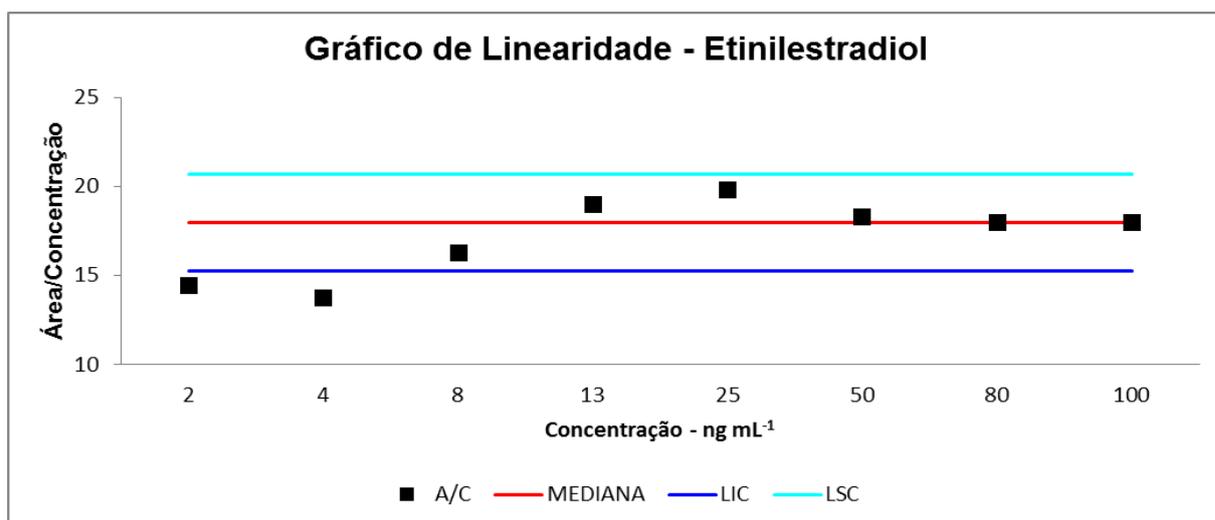


(b)

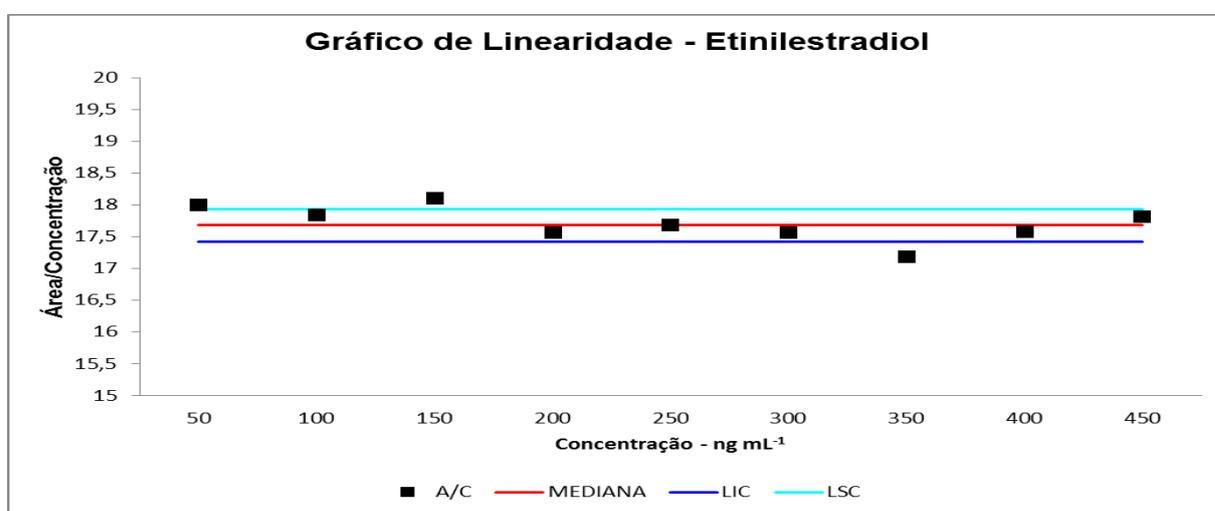
Figura 17 – Continuação.



(c)



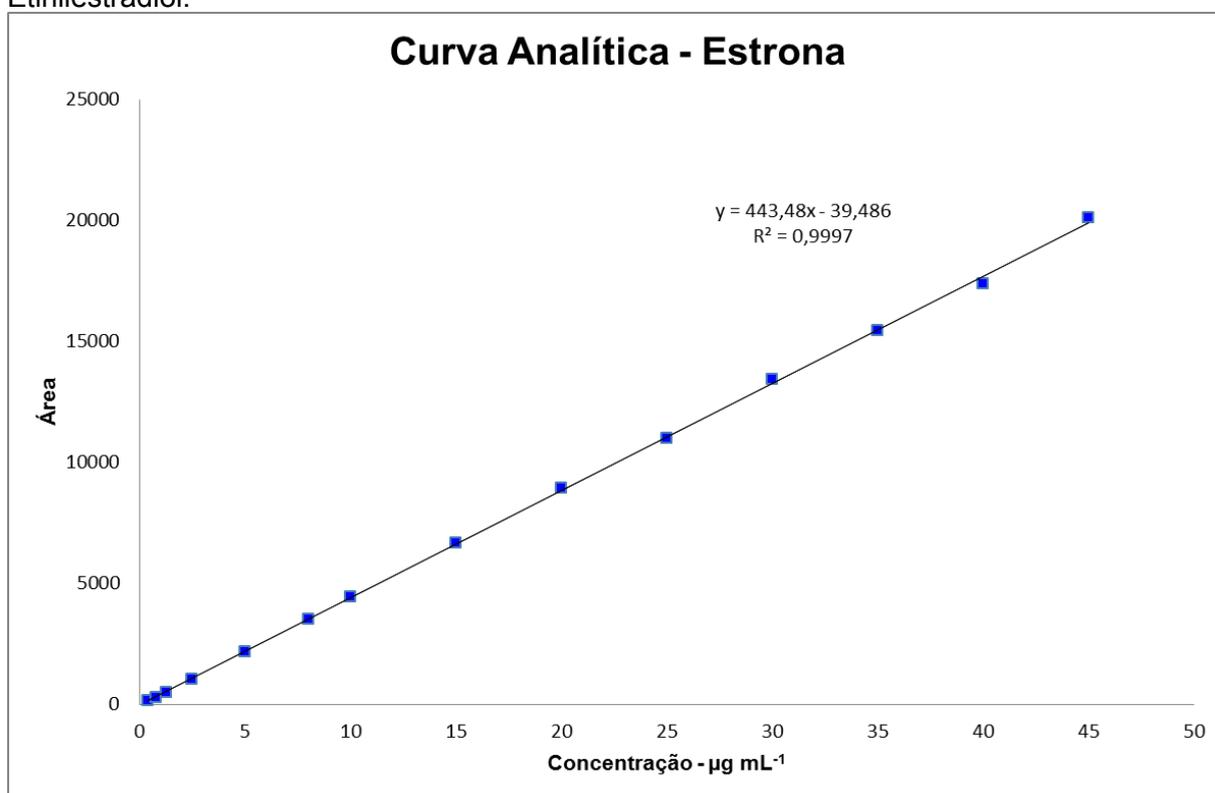
(d)



(e)

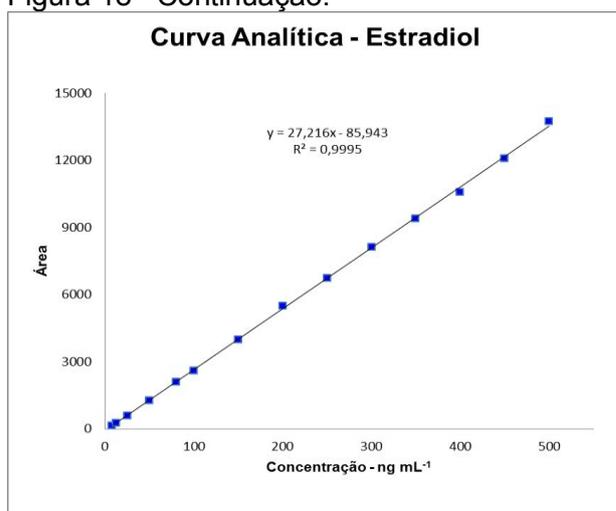
Dessa forma os pontos situados entre os LIC e LSC pertencem ao intervalo linear dinâmico e devem ser utilizados para a construção da curva analítica. A Figura 18 (a,b,c,d,e) apresenta a curva analítica: (a) E1 apenas o primeiro ponto ($0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$) foi excluído na construção da curva analítica; (b) E2 os dois primeiros pontos (2 ng mL^{-1} e 4 ng mL^{-1}) foram excluídos na construção da curva analítica; (c) E3 quatro pontos (2 ng mL^{-1} ; 8 ng mL^{-1} ; 400 ng mL^{-1} ; e 500 ng mL^{-1}) foram excluídos na construção da curva analítica; (d) EE2 os dois primeiros pontos (2 ng mL^{-1} e 4 ng mL^{-1}) foram excluídos na construção da curva analítica; (e) EE2 apenas o primeiro ponto (50 ng mL^{-1}) foi excluído na construção da curva analítica.

Figura 18 – Curva analítica: (a) Estrona; (b) Estradiol; (c) Estriol; (d) Etinilestradiol; (e) Etinilestradiol.

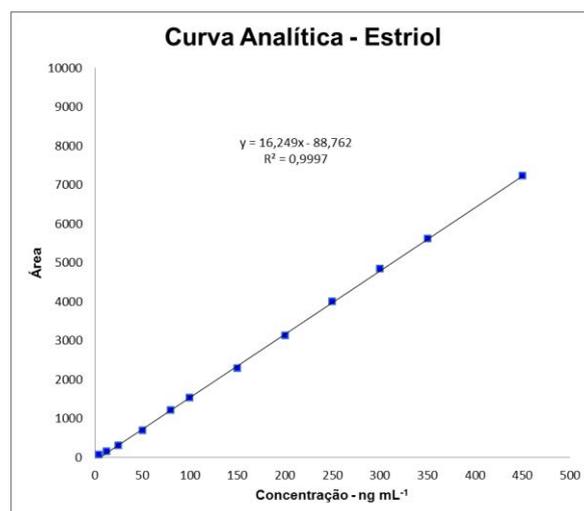


(a)

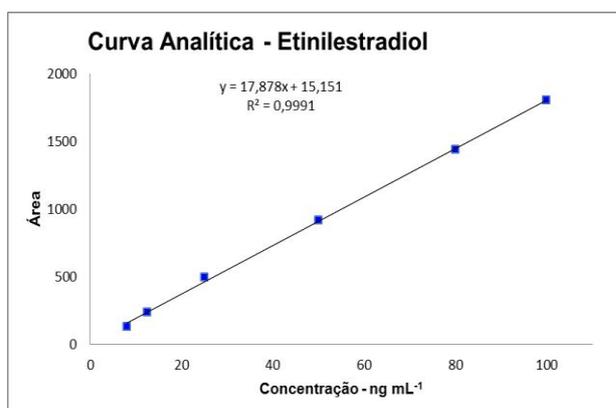
Figura 18– Continuação.



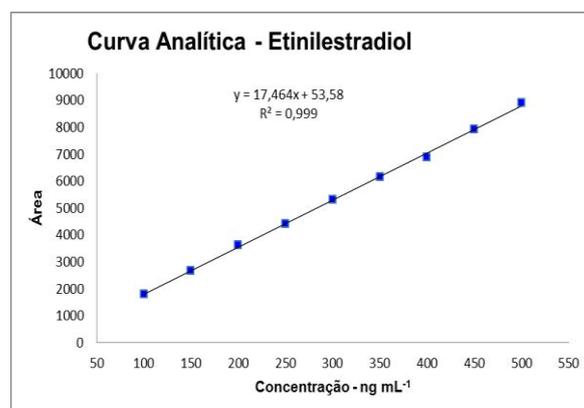
(b)



(c)



(d)



(e)

A capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais a concentração do analito, enquadrados em faixa analítica especificada pode ser demonstrada pelo coeficiente de correlação da curva analítica (VALENTE, 2012).

Para as curvas analíticas dos estrógenos E1, E2, E3 e EE2 podemos atestar que há linearidade no método cromatográfico devido ao coeficiente de correlação próximo de 1 (um). O coeficiente de correlação (r^2) permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 (um), menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados e nesse sentido obtivemos para todas as cinco curvas $r^2 > 0,99$.

A partir dos gráficos de linearidade foi possível obter o LD e o LQ, determinados a partir da rejeição de anômalos. O LD do equipamento foi estipulado como sendo a menor concentração fora do intervalo de linearidade, enquanto o LQ do equipamento foi a menor concentração dentro do intervalo de linearidade. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o sistema cromatográfico HPLC/FLU para os hormônios E1, E2, EE2 e E3 foram calculados a partir do teste de Huber (Valente, 2012) e são apresentados, na Tabela 15.

Tabela 15 – Desempenho do sistema analítico para HPLC/FLU.

Parâmetros	ANALITO				
	ng mL ⁻¹				µg mL ⁻¹
	E3	E2	EE2	EE2*	E1
Intervalo de linearidade	4 a 450	8 a 500	8 a 100	100 a 500	0,4 a 45
Equação da curva analítica	$y = 16,249x - 88,762$	$y = 27,216x - 85,943$	$y = 17,878x + 15,151$	$y = 17,464x + 53,58$	$y = 443,48x - 39,486$
Coefficiente de correlação (r ²)	0,9997	0,9995	0,9991	0,999	0,9997
Coefficiente do fator de resposta (K)	2	3	2	2	2
Limite de detecção (LD _{eq})	2	2	2	----	0,2
Limite de quantificação (LQ _{eq})	4	8	8	----	0,4

*O EE2 apresenta dois intervalos de linearidade, portanto foram construídas duas curvas analíticas.

1.2. Estudo do desempenho do método para análise de estrógenos, incluindo SPE + HPLC/Flu

A exatidão de um método analítico é expressa como a concordância entre o valor encontrado e o obtido pelo método em estudo, em relação ao valor aceito como verdadeiro ou de referência (LANÇAS, 2004). A validação analítica pode ser obtida pela análise de um material de referência certificado similar a matriz de interesse com uma concentração dos analitos em estudo próximo a faixa de concentrações que são esperadas nas amostras de interesse.

Não existindo tal material de referência, como é o caso neste estudo (esgoto sanitário entrada e saída), é permitido a utilização de amostras testemunha fortificada com os analitos de interesse (RIBANI et al.,2004).

Considerando como critério de aceitação a recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão menor ou igual 20%, (ANVISA, 2003).

Segundo Ribani (2004) dependendo da complexidade analítica e da amostra, este valor pode ser de 50 a 120%, com precisão de até 15%, enquanto para Brito et al., (2003), a recuperação do analito em função da concentração fortificada deve ficar compreendida entre 40 e 120% com precisão de até 20%.

A exatidão do método foi estimada pelo fator de recuperação (R), que é definido como a quantidade do analito adicionado à amostra, que é extraída e quantificada e/ ou a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico (BRITO et al., 2003). A recuperação foi calculada da seguinte maneira:

$$Recuperação(\%) = \left(\frac{A_1 - A_2}{A_3} \right) \times 100$$

Onde:

- ✓ A_1 é a concentração determinada na matriz fortificada;
- ✓ A_2 é a concentração determinada na matriz isenta de fortificação;
- ✓ A_3 é a concentração adicionada à matriz fortificada.

A Tabela 16 mostra os resultados do estudo de recuperação, precisão e exatidão ($n = 3$) obtidas para o sorvente C18, na matriz de esgoto da ETE Cidade A fortificada com padrões de estrona (E1), 17β -estradiol (E2), 17α -etinilestradiol (EE2) e estriol. As concentrações de fortificação estão indicadas na Tabela 14 (pág. 56).

Tabela 16 – Resultados do estudo de recuperação.

		Recuperação (R) e coeficiente de variação (CV), %					
		E2		EE2		E1	
		R	CV	R	CV	R	CV
AFLUENTE	01	71	15	78	17	80	15
	02	72	6	86	3	80	6
	03	81	9	85	9	84	7
	04	83	12	85	13	80	13
	05	82	3	84	2	79	3
	06	83	8	82	6	82	6
EFLUENTE	01	55	15	70	14	88	12
	02	54	16	71	14	74	15
	03	62	14	70	13	72	13
	04	71	12	67	12	54	14
	05	62	15	67	15	47	15
	06	66	15	70	13	58	14

Considerando como critério de aceitação com recuperação compreendida entre 50 e 120% e precisão menor ou igual a 15%, para amostras fortificadas, verifica-se que as médias de recuperação desse trabalho para os analitos E2, EE2 e E1 no afluente do esgoto sanitário após a extração por SPE, clean up, eluição e reconstituição apresentou valores médios acima de 71; 78 e 80% respectivamente.

Não foi possível a recuperação do E3 em nenhum dos níveis de fortificação para esse trabalho, isso pode estar associado a menor interação deste analito com a fase estacionária do SPE, caracterizada por interagir por força de van der Waals, o que favorece a retenção de analitos menos polares, sendo o E3 o mais polar dos 4 estrógenos analisados.

No estudo de recuperação Ternes, et al. (1999) obteve valores médios de recuperação para efluente de esgoto sanitário da ordem de 82, 76 e 76% para E1, EE2 e E2 respectivamente com precisão que variou entre 0-14%. Enquanto Carballa et al. (2004), obteve recuperações de 84% para o E1; 80% para E2; e 82% para o EE2.

Miège, et al. (2009) cita recuperações para afluente e efluente de esgotos sanitários valores entre 84-115% para E1; 96~105% para EE2; e 95-103% para E2, com precisão menor 22%. Os valores médios de recuperação para o esgoto tratado variou entre para 76-95% para E1; 74-134% para EE2; 74-134% para E2, com precisão entre 1-13%. Para o esgoto bruto a recuperação média foi de 71% para E1; 63% para E2, com precisão menor do que 8% (MOURA, 2009). As recuperações para um estudo realizado na China por Zhou (2010) variou entre 91,7-105,2 para E1; 95-96,3% para E2; 89,5-94% para o E3; e 71,2-91,3% para o EE2. As recuperações para os três estrógenos no efluente foi de 96% para o E1; 90% para o E2; e 87% para EE2 (YING, et al. 2009).

Verifica-se que os valores obtidos no ensaio de recuperação para este trabalho, estão de acordo com os reportados na literatura para os analitos E1, EE2 e E2 estudado nessa dissertação.

O limite de detecção (LD) pode ser estimado a partir dos resultados do estudo de recuperação, utilizando as equações 1 e 2 propostas por Thier e Zeumer (1987) são apresentadas a seguir:

$$\text{Eq. 1 } LD = \frac{2 \times t_{f,95} \times S_{com}}{S} \quad \text{Eq. 2 } S_{com} = \sqrt{\frac{(m-1)S_A^2 + (n-1)S_B^2}{m+n-2}}$$

onde:

S_A – desvio padrão estimado a partir do estudo de recuperação com o menor nível de fortificação.

S_B – desvio padrão obtido com a aplicação do método à amostra controle.

m – número de repetições da aplicação do método à amostra com menor nível de fortificação.

n – número de repetições da aplicação do método à amostra controle.

f – número de graus de liberdade, estimado por $m + n - 2$.

S – sensibilidade do aparelho.

O limite de quantificação do método foi definido como a menor concentração da amostra fortificada para os analitos que apresentar recuperação entre 50~120% e precisão menor do que 15% (Brito et al., 2003). Desta maneira, a partir do estudo de recuperação foi possível obter o limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método para amostras de esgotos sanitários. Os resultados referentes aos LD e LQ do método estão na Tabela 17.

Tabela 17 – Limites de detecção e quantificação do método.

	Analitos	LD _{método}	LQ _{método}
Afluente	E2	16 ng L ⁻¹	32 ng L ⁻¹
	EE2	20 ng L ⁻¹	100 ng L ⁻¹
	E1	2 µg L ⁻¹	3,2 µg mL ⁻¹
Efluente	E2	16 ng L ⁻¹	32 ng L ⁻¹
	EE2	84 ng L ⁻¹	100 ng L ⁻¹
	E1	2 µg L ⁻¹	3,2 µg L ⁻¹

A Figura 19 mostra um exemplo dos cromatogramas obtidos no estudo de recuperação para o esgoto sanitário bruto: (a) mistura padrão; (b) branco; (c) testemunha e (d) amostra enriquecida com 1,4 µg L⁻¹ para E3, E2 e EE2; e 140 µg L⁻¹ para E1.

Na Figura 20 apresenta um exemplo dos cromatogramas obtidos no estudo de recuperação para o esgoto sanitário tratado: (a) mistura padrão; (b) branco; (c) testemunha e (d) amostra enriquecida com 1,4 µg L⁻¹ para E3, E2 e EE2; e 140 µg L⁻¹ para E1.

Figura 19 – Cromatograma HPLC-FLU (a) mistura padrão; (b) branco; (c) testemunha e (d) amostra enriquecida com $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (esgoto sanitário bruto de ETE) para E3, E2 e EE2; e $140 \mu\text{g L}^{-1}$ para E1.

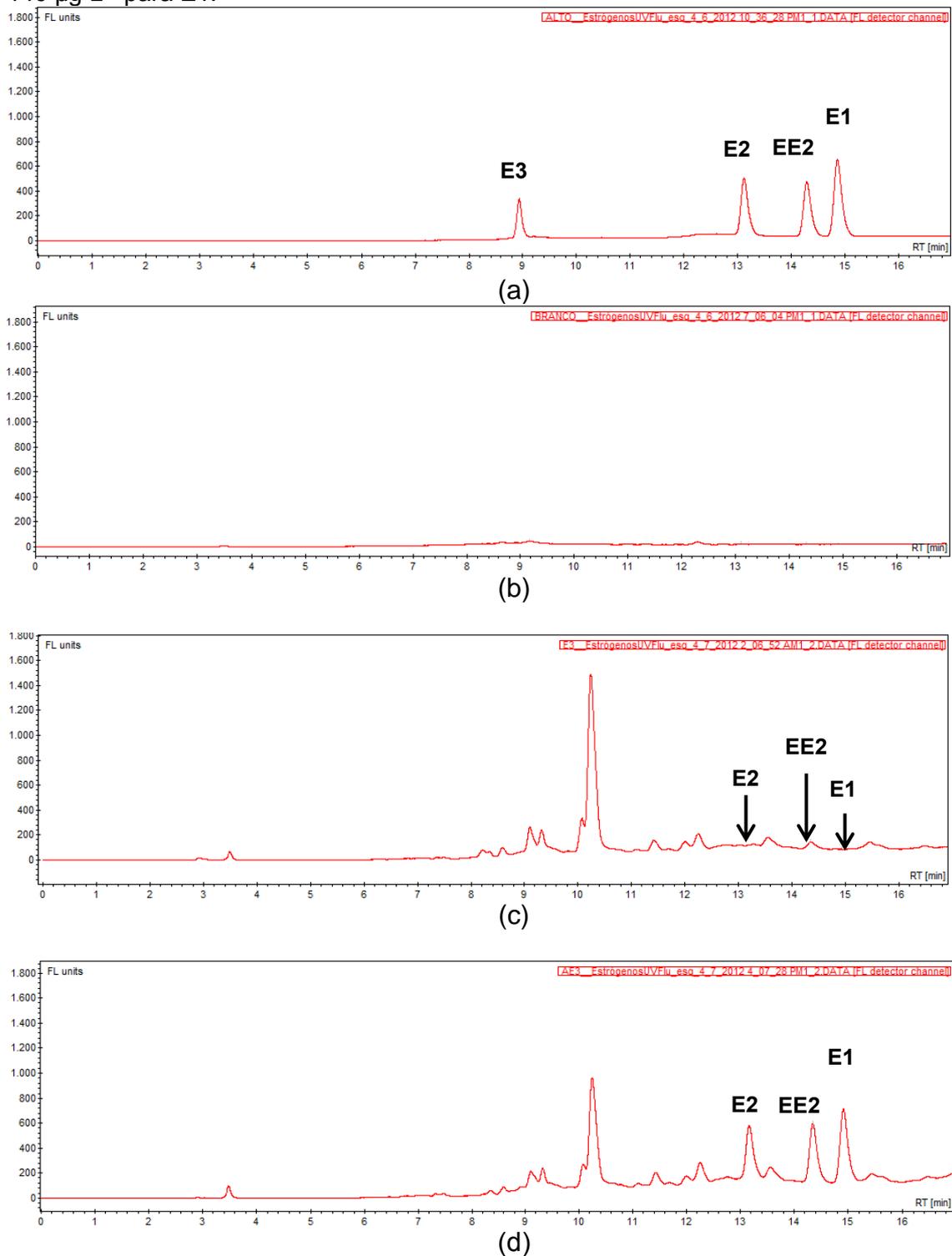
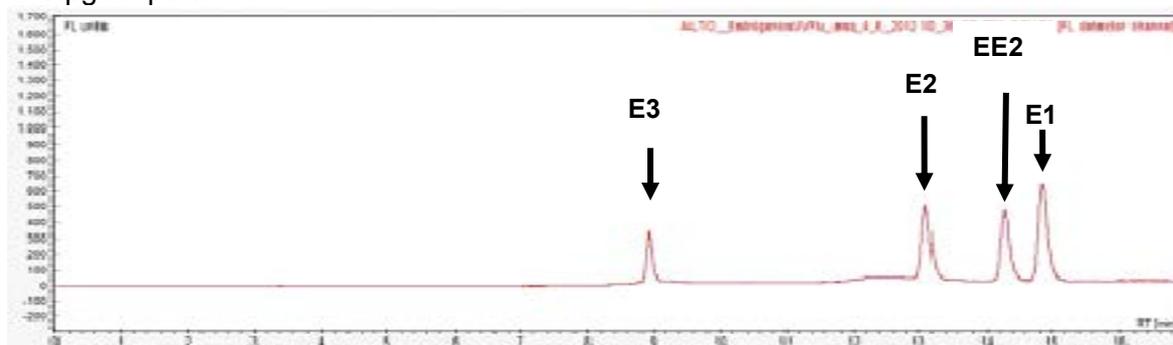
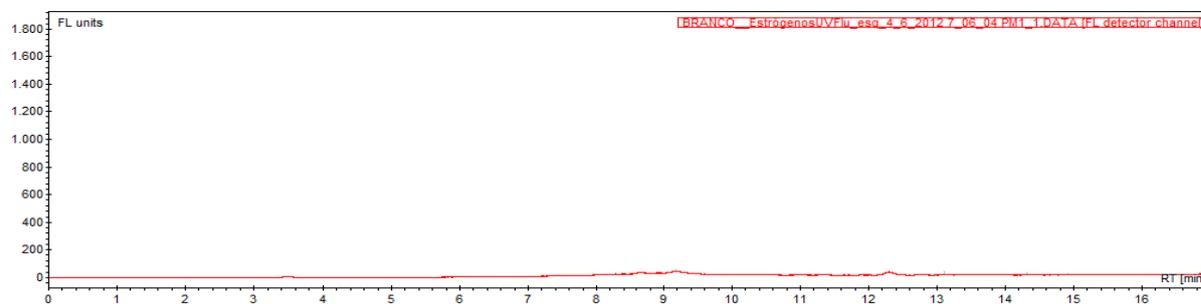


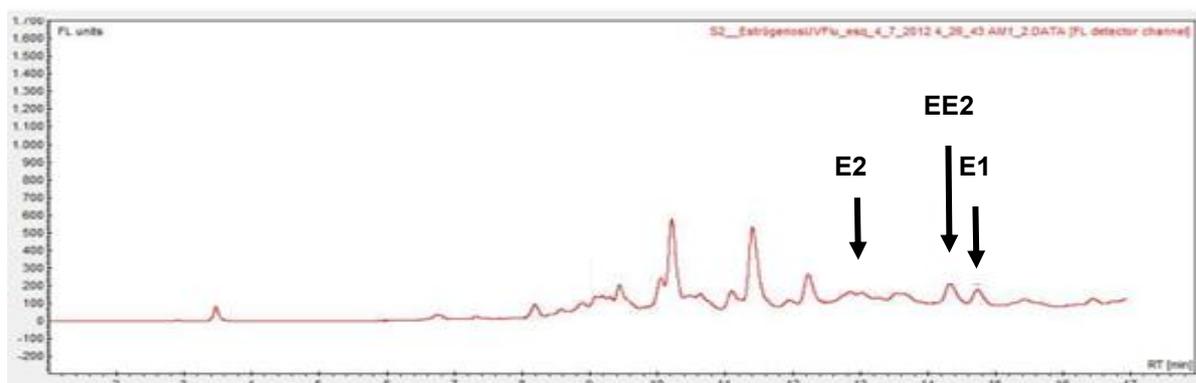
Figura 20 – Cromatograma HPLC-FLU (a) mistura padrão; (b) branco; (c) testemunha e (d) amostra enriquecida com $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (esgoto sanitário tratado de ETE) para E3, E2 e EE2; e $140 \mu\text{g L}^{-1}$ para E1.



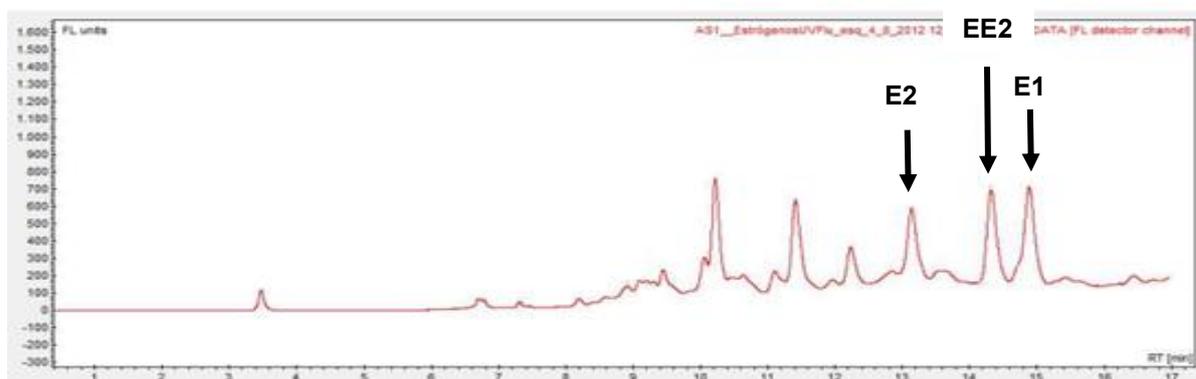
(a)



(b)



(c)



(d)

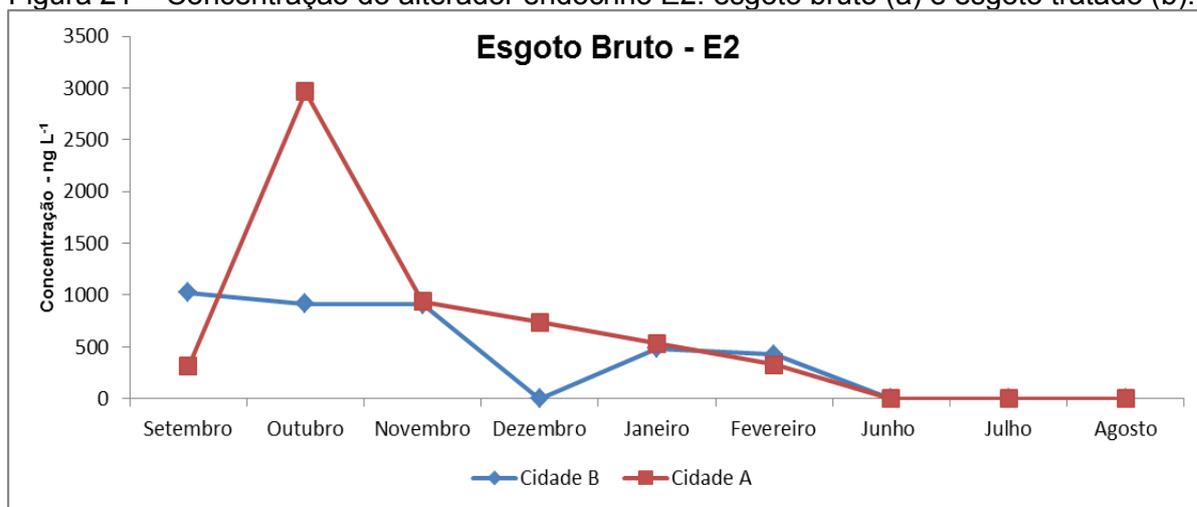
Nas condições experimentais apresentadas na Figura 19 (c), a extração não apresenta interferentes na região de eluição dos hormônios estudados, denotando a seletividade específica do método; para o E3 ocorre um pico muito próximo do tempo de eluição deste hormônio. Para que houvesse a comparação dos valores de recuperação injetou-se uma mistura de padrão nos seis níveis de fortificação. Também foi injetada a amostra testemunha dos esgotos sanitários para que houvesse a garantia de que o método possui adequada seletividade.

2 – Estudo Ambiental

Os resultados apresentados referem-se às amostras analisadas nas ETE das Unidades de Gerenciamento Recursos Hídricos Mogi/Guaçu (UGRHI 9) e Tietê/Jacaré (UGRHI 13). Foi observado que as ETE possuem princípios de tratamentos semelhantes, porém características estruturais diferentes para tratar os esgotos sanitários domésticos. Nas ETE estudadas foi observada a utilização de dois modelos de tratamento: reator anaeróbio complementado com três lagoas de estabilização do tipo Australiana na cidade A e Sistema Cíclico de Lodos Ativados por Batelada na cidade B.

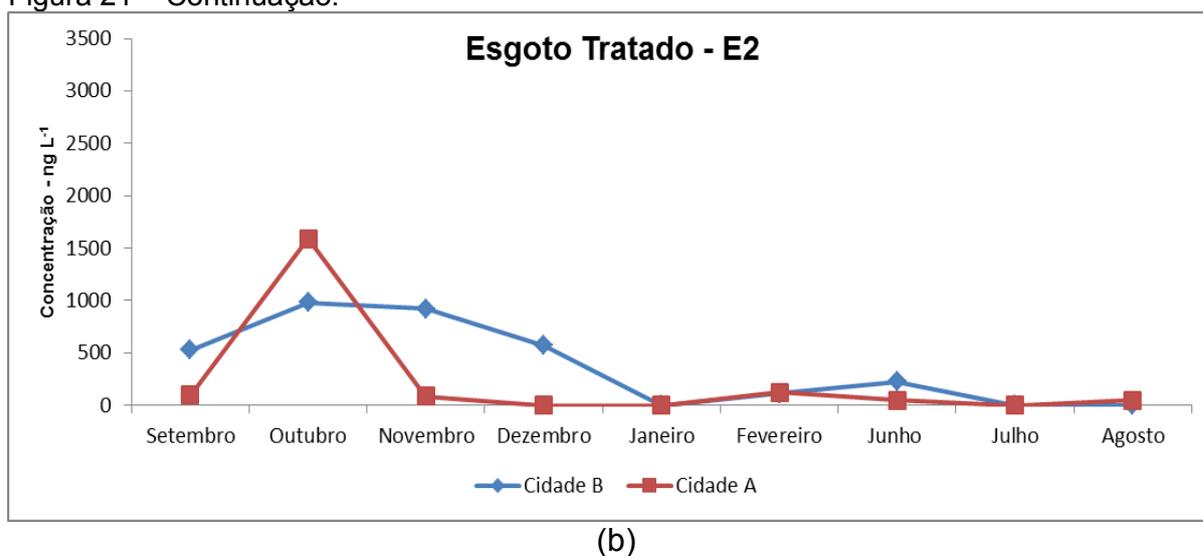
A Figura 21 apresenta a concentração do alterador endócrino E2 das ETE cidade A e cidade B para o afluente (a) e efluente (b).

Figura 21 – Concentração do alterador endócrino E2: esgoto bruto (a) e esgoto tratado (b).



(a)

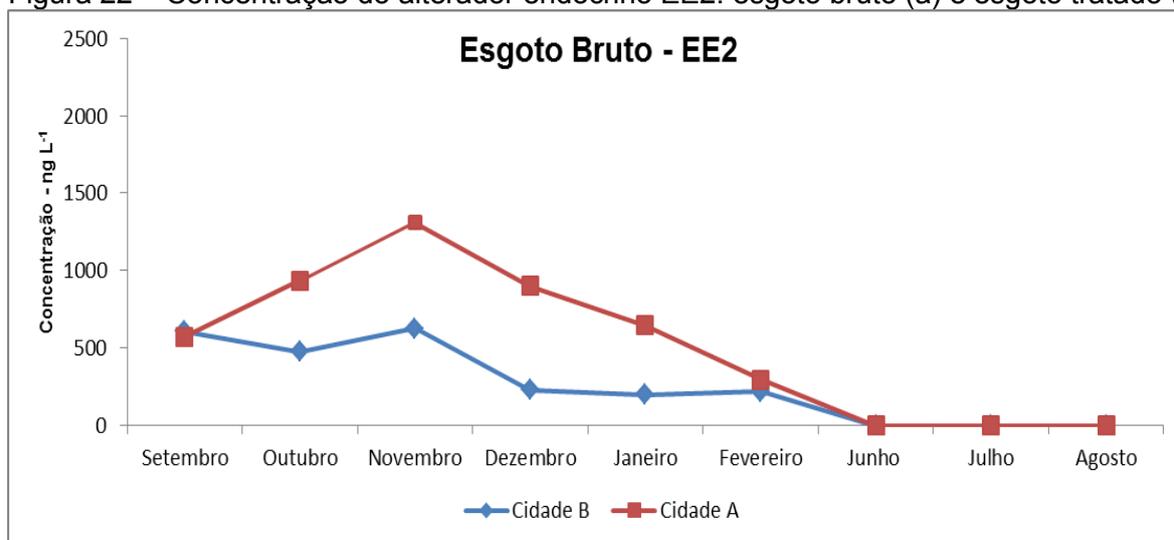
Figura 21 – Continuação.



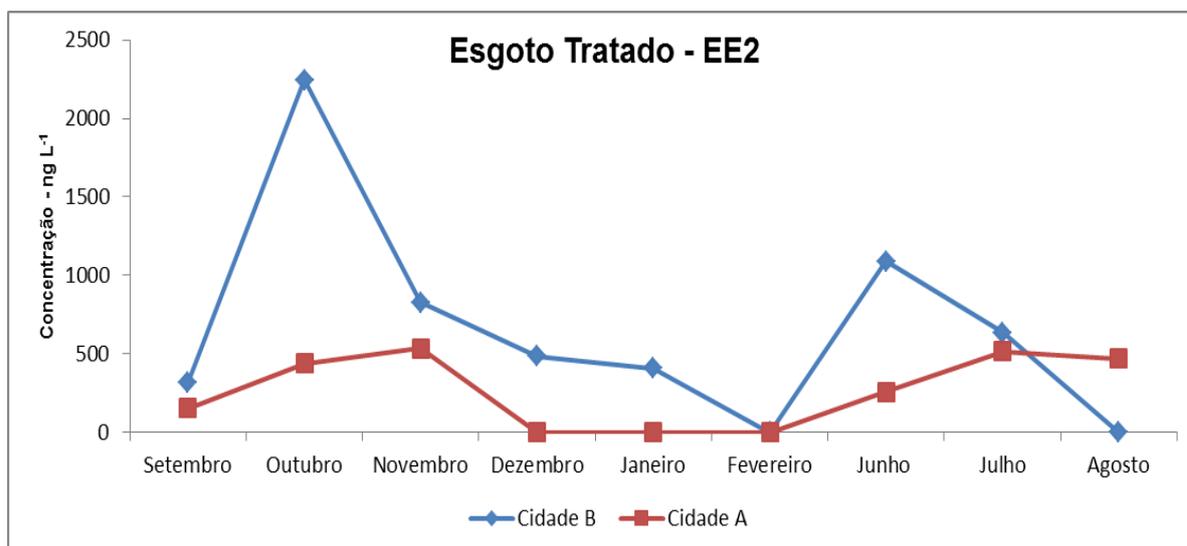
A Figura 21 (a) mostra o menor valor médio observado e quantificável para o alterador endócrino E2 no esgoto bruto foi de 312 ng L⁻¹, enquanto o maior valor foi de 2966 ng L⁻¹, ambas para ETE cidade A nos meses de setembro e outubro. Para o efluente (Figura 21b), o menor e maior valor observado para o alterador endócrino E2 foi de 41 ng L⁻¹ e 1591 ng L⁻¹ para ETE cidade A nos meses de junho e outubro, respectivamente. Analisando a tabela 6, os valores obtidos nesse estudo foram maiores do que os reportados na literatura.

A Figura 22 apresenta a concentração do alterador endócrino EE2 nas ETE cidade A e cidade B para o esgoto bruto (a) e esgoto tratado (b).

Figura 22 – Concentração do alterador endócrino EE2: esgoto bruto (a) e esgoto tratado (b).



(a)



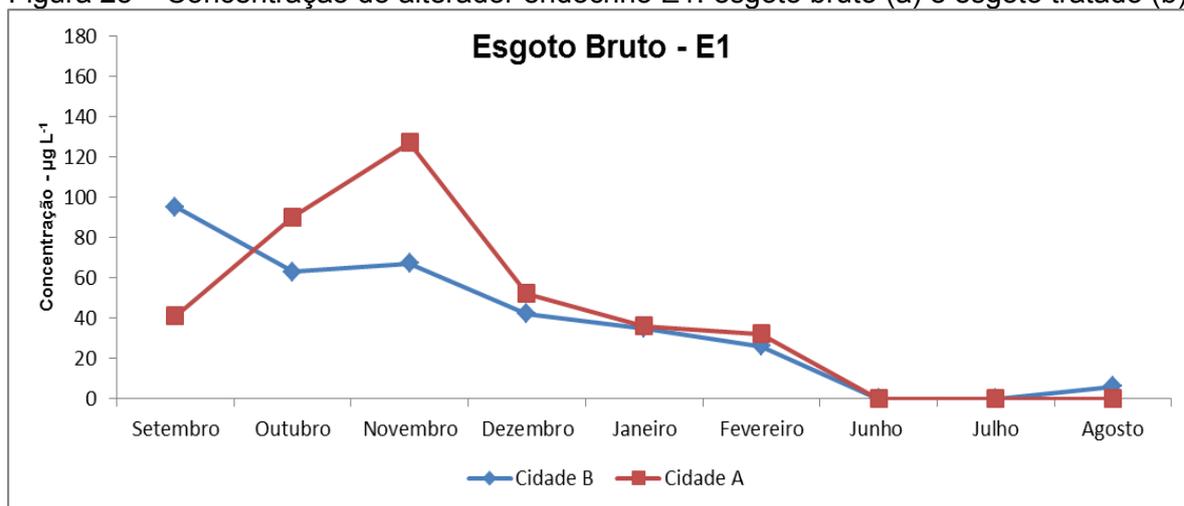
(b)

A Figura 22 (a) apresenta o menor valor médio observado para o alterador endócrino EE2 no esgoto sanitário bruto foi de 201 ng L⁻¹ para ETE cidade B no mês de janeiro, enquanto o maior valor observado foi de 1309 ng L⁻¹ para ETE cidade A mês de novembro. Para o esgoto sanitário tratado (Figura 22b), o menor valor observado para o alterador endócrino EE2 foi de 155 ng L⁻¹ para ETE cidade A no mês de setembro e o maior valor observado do alterador endócrino EE2 foi de 2243 ng L⁻¹ para ETE cidade B no mês de outubro. Moura (2009) cita valor de 180 ng L⁻¹ para esgoto sanitário bruto e de 100 ng L⁻¹ para o esgoto sanitário tratado no mês de julho de 2008, enquanto esse trabalho no mês de julho obteve para o esgoto sanitário bruto, valor menor do que limite de detecção (< LD) e para o esgoto

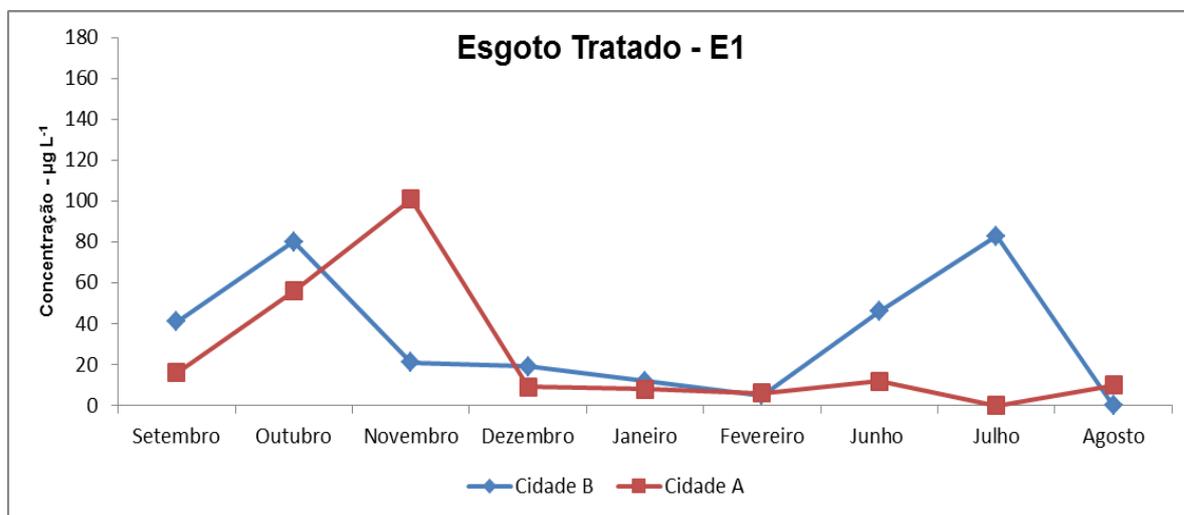
sanitário tratado o valor médio observado foi de 636 ng L^{-1} . Os valores obtidos nesse estudo foram maiores do que os reportados na literatura.

A Figura 23 apresenta a concentração do estrógeno E1 nas ETE cidade A e cidade B para o esgoto bruto (a) e esgoto tratado (b).

Figura 23 – Concentração do alterador endócrino E1: esgoto bruto (a) e esgoto tratado (b).



(a)



(b)

A Figura 23 (a) mostra o menor valor médio observado para o estrógeno E1 no esgoto sanitário bruto foi da ordem de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ para ETE cidade B no mês de agosto e o maior valor foi de $127 \mu\text{g L}^{-1}$ para ETE cidade A no mês de novembro. No esgoto sanitário tratado (Figura 23b), o menor valor observado do estrógeno E1 foi

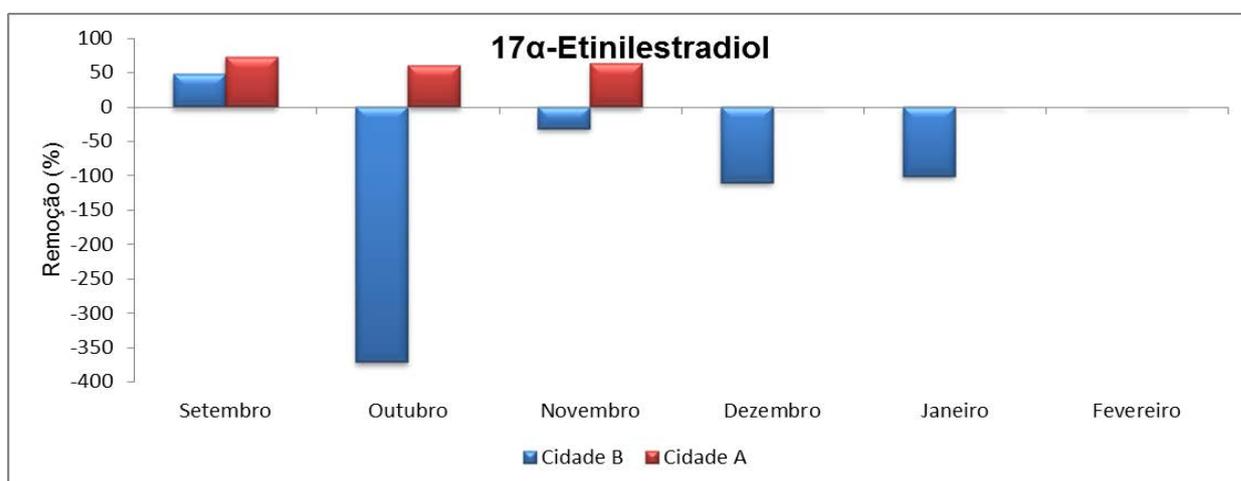
de 5 ng L^{-1} para ETE cidade B no mês de fevereiro e o maior valor foi de $101 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para ETE cidade A no mês de novembro. Observando os valores da tabela 5 é notória uma diferença da ordem de milhares para os reportados na literatura para as diferentes ETE estudadas em diferentes países.

A Figura 24 (a,b) apresenta a eficiência na remoção dos alteradores endócrinos para as diferentes ETE estudadas.

Figura 24 – Eficiência mensal na remoção para os alteradores endócrinos.

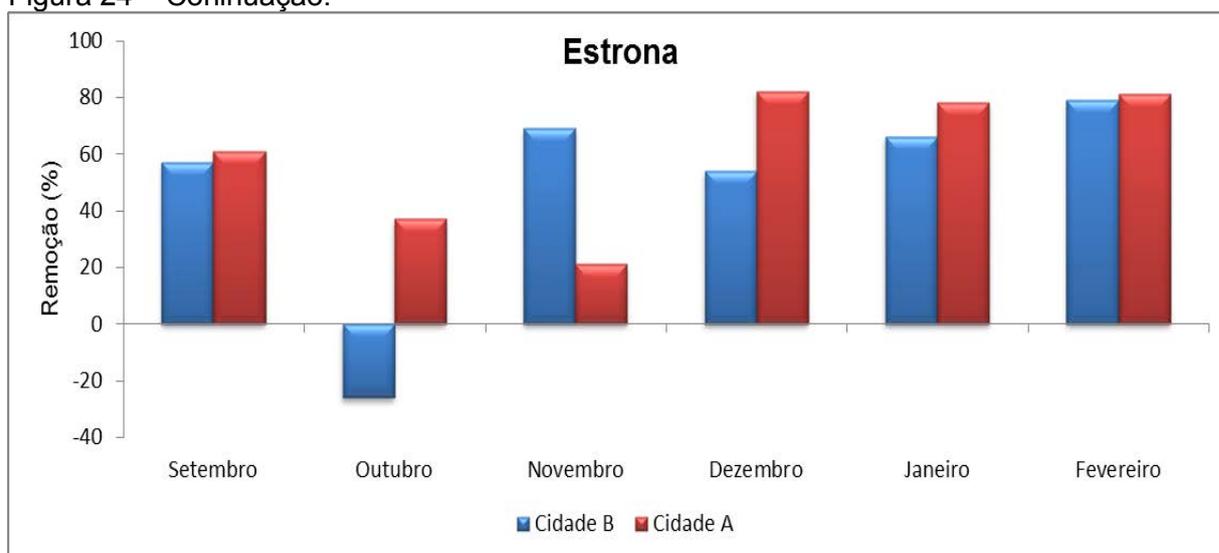


(a)



(b)

Figura 24 – Coninuação.



(c)

A eficiência média observada na remoção dos alteradores endócrinos (Figura 24 a,b) para as ETE amostradas variam nessa tese de (7)-90% para E2; (371)-73% para EE2; e (26)-82% para E1, onde os valores entre parênteses denotam aumento na concentração dos alteradores endócrinos para o esgoto sanitário tratado. A taxa de remoção dos alteradores endócrinos observada por Ternes et al. (1999) na ETE Penha (RJ) no filtro biológico foi de 67% para E1; 92% para E2; e 64% para EE2; enquanto no tanque aerador a taxa de remoção para E1, E2 e EE2 foram respectivamente de 83%, 99,9%, e 78%. O sistema utilizado pela ETE Penha consiste de três etapas: tratamento preliminar seguido de tanque aerador (71% de vazão) e alternativamente em paralelo um filtro biológico (29% vazão) e no final da planta um ponto de clarificação.

Na ETE Frankfurt, Alemanha, Ternes et al. (1999) encontrou valores na taxa de remoção no esgoto sanitário tratado de 64% para E2; e para E1 e EE2, houve aumento de concentração do alterador endócrino na esgoto sanitário tratado. Essa diferença na taxa de remoção dos alteradores endócrinos é atribuída às baixas temperaturas na Alemanha (-2 °C) quando comparado com a temperatura (acima de 20 °C) no Brasil durante o período de amostragem. O sistema de tratamento utilizado pela ETE Frankfurt consiste de um tratamento preliminar, tanque aerador com adição de cloreto de ferro II para eliminação de fosfato e no final sistema de clarificação.

Para as dez ETE amostradas por Ye, et al. (2012) citam valores acima de 85% na taxa de remoção para E3, E1 e EE2. O sistema de tratamento secundário é biológico para remoção dos compostos orgânicos e nutrientes com desidratação mecânica para o lodo ou vala de oxidação, seguido de desinfecção por irradiação de UV, Cl_2 ou ClO_2 .

Para Moura (2009), a eficiência observada nas ETE amostradas em 10 cidades pertencente a UGRHI 13 Tietê-Jacaré foi de 21-96% para E2; e para EE2 e E1 a eficiência foi de 11-100%. Os sistemas de tratamento das ETE estudadas variam do mais simples como o sistema australiano formado por lagoa anaeróbica seguida de lagoa facultativa ao sistema mais sofisticado de tratamento por batelada com lodo ativado.

Em Pequim, Fan et al. (2011) observaram uma taxa de remoção no tanque de aeração de 52% para E3, enquanto a concentração dos alteradores endócrinos E1 e E2 aumentaram em 33% e 47% respectivamente. O sistema de tratamento consiste em gradeamento; tanque aeróbico; tanque anaeróbico; e tanque decantador.

É possível observar na Figura 24 (a) um aumento na concentração do alterador endócrino E2 no esgoto sanitário tratado da ETE cidade B de 7% para o mês de outubro de 2012 e de 1% para o mês de novembro de 2012. Na ETE cidade B (Figura 24b) para o alterador endócrino sintético EE2 observou-se um aumento na concentração, da ordem de 371% (out. 2012); 32% (nov. 2012); 110% (dez. 2012); e 101% (jan. 2013). Enquanto na figura 27 (c) verifica-se um aumento na concentração do alterador endócrino E1 de 26% (out. 2012) para ETE cidade B.

Uma possível hipótese para o aumento na concentração dos alteradores endócrinos observado nessa tese para o esgoto sanitário tratado da ETE cidade B esteja atribuída aos alteradores endócrinos que chegam até a estação de tratamento de esgoto na forma de conjugados e são hidrolisadas por bactérias fecais *Escherichia coli* durante o processo de tratamento do esgoto sanitário bruto. Outra possibilidade para o aumento na concentração dos alteradores endócrinos no esgoto sanitário tratado esteja relacionada ao TDH da ETE cidade B que é de 6 horas. Segundo Brandt (2013), quanto maior o TDH, assim como maior idade do lodo, possibilita um maior tempo para a biodegradação e para a sorção dos compostos.

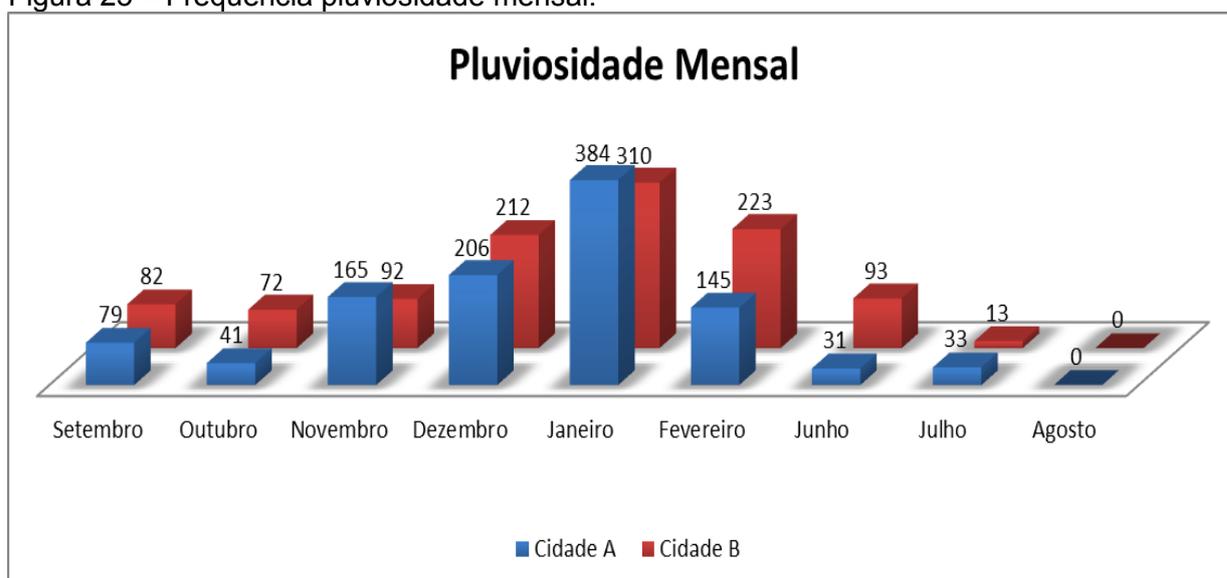
Na ETE cidade A com TDH de vinte e um dias (21 dias), os valores observados na taxa de remoção dos alteradores endócrinos dos esgotos sanitários tratados foram de 46-90 % para o E1; 61-73 % para o EE2; e 21-82 % para E1 não ocorrendo o aumento na concentração dos alteradores endócrinos.

No Canadá as estações operadas com TDH superior a 27 horas ou idade do lodo superior a 35 dias apresentaram eficiências de remoção do alterador endócrino E1 e E2 bem superiores àquelas verificadas em plantas operadas com TDH menores e idade do lodo entre 2-5 dias (SERVOS, et al. 2005).

Segundo Clara et al. (2005), lodo com idade superior a 10 dias apresenta uma boa remoção dos alteradores endócrinos E1, E2 e E3. As taxas de remoção foram superiores a 80%, enquanto EE2 apresentou valores entre 20-100% em sistemas de tratamento de esgoto utilizando lodos ativados e biorreator com membranas. Para ETE operadas com idade do lodo abaixo desse valor crítico, é esperado que as concentrações nos efluentes fossem da mesma ordem de grandeza que as concentrações dos afluentes ou que a remoção seja de acordo com a capacidade de sorção dos compostos.

Na Figura 25 são apresentadas as pluviosidades mensais para as cidades A e B durante o período de amostragem.

Figura 25 – Frequência pluviosidade mensal.



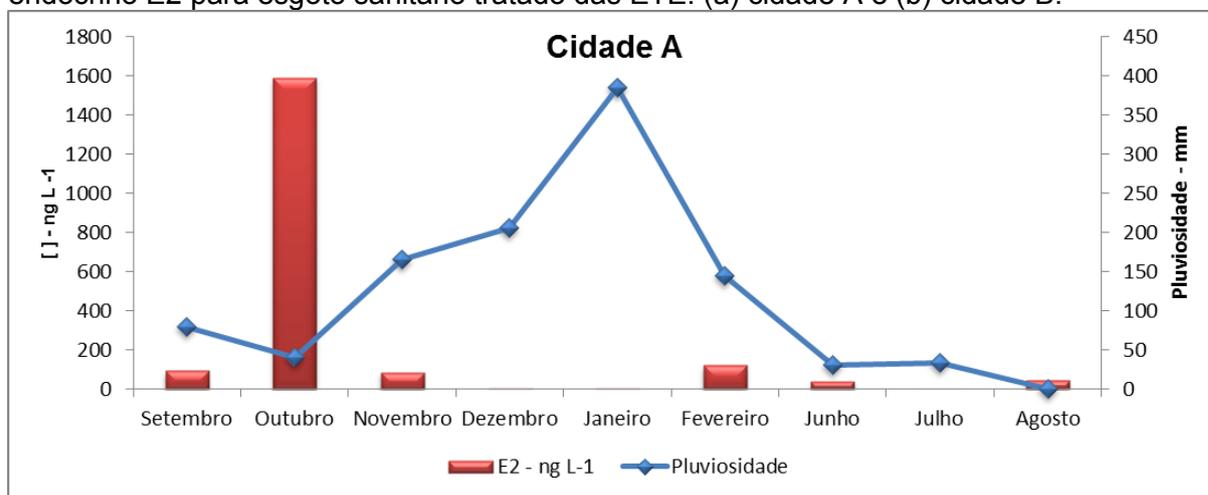
Fonte: elaborado pelo autor, baseado em Ciiagro (2013).

Os dados de pluviosidade mensal foram obtidos no Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas (CIIAGRO, 2013), visando correlacionar o período de chuva e/ ou seca com aumento ou diminuição da concentração dos estrógenos nas ETE amostradas. A pluviosidade mensal para a cidade A ficou entre 0-384 mm e a cidade B apresentou pluviosidade entre 0-310 mm.

Para o estudo da correlação intensidade pluviométrica em função da concentração de estrógenos, este trabalho foi dividido em duas estações predominantes, a chuvosa e a seca. De acordo com a Agritempo (2013), o estado de São Paulo apresenta duas épocas distintas quanto ao regime de chuvas: uma estação seca, compreendendo os meses de março a setembro (outono – inverno); e uma estação chuvosa compreendendo os meses de setembro a março (primavera – verão).

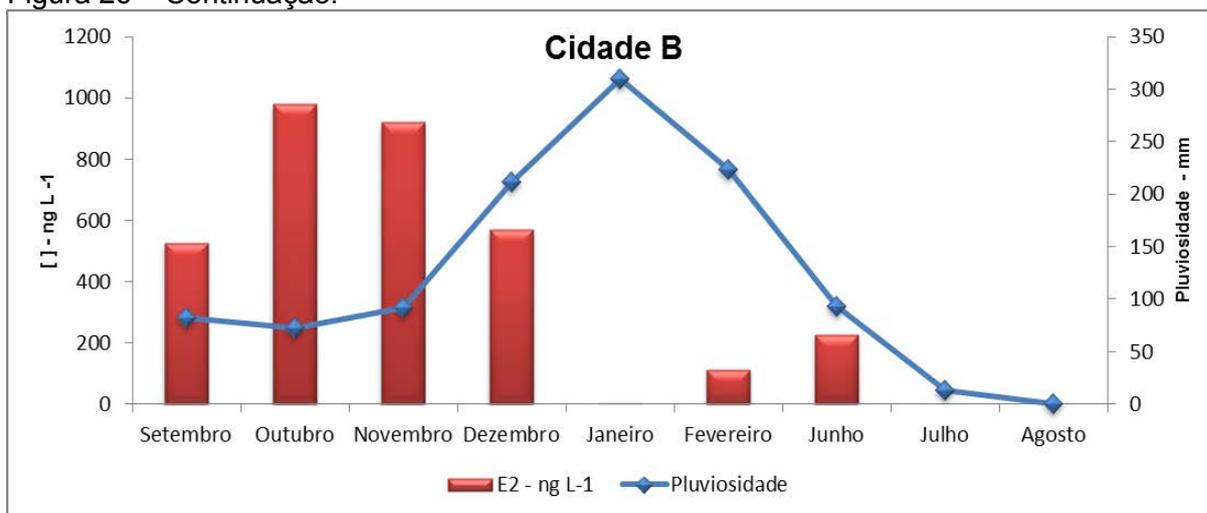
A Figura 26 apresenta a correlação intensidade da pluviosidade mensal em função da concentração do alterador endócrino E2 para os esgotos domésticos tratados das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.

Figura 26 – Intensidade pluviométrica mensal em função da concentração do alterador endócrino E2 para esgoto sanitário tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.



(a)

Figura 26 – Continuação.



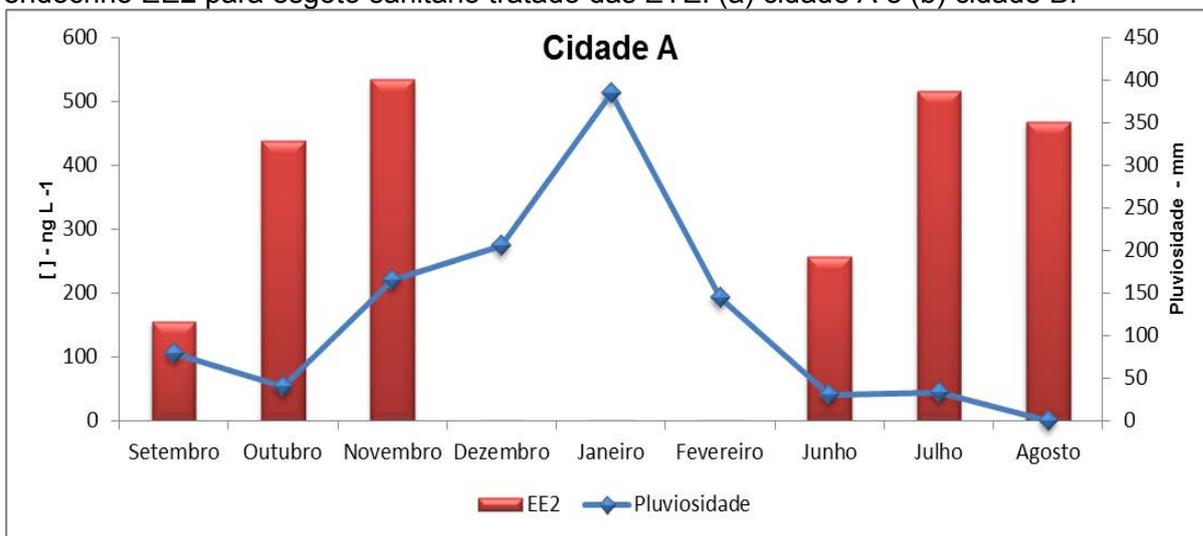
(b)

Analisando os resultados obtidos (Figura 26 a,b), para o estrógeno E2 no esgoto sanitário tratado, no mês de janeiro é possível observar maior intensidade pluviométrica, da ordem de 310 mm para ETE cidade B e 384 mm para ETE cidade A. Esse aumento na intensidade pluviométrica teve como consequência a diminuição na concentração do alterador endócrino E2. Uma possível hipótese para a diminuição da concentração do E2 deve-se a diluição do esgoto sanitário tratado, uma vez que as ETE estudadas apresentam sistemas de tratamentos diferentes requerendo áreas de instalação diferentes, o que pode propiciar áreas de maiores escoamentos superficiais, consequentemente diminuindo a concentração dos alteradores endócrinos.

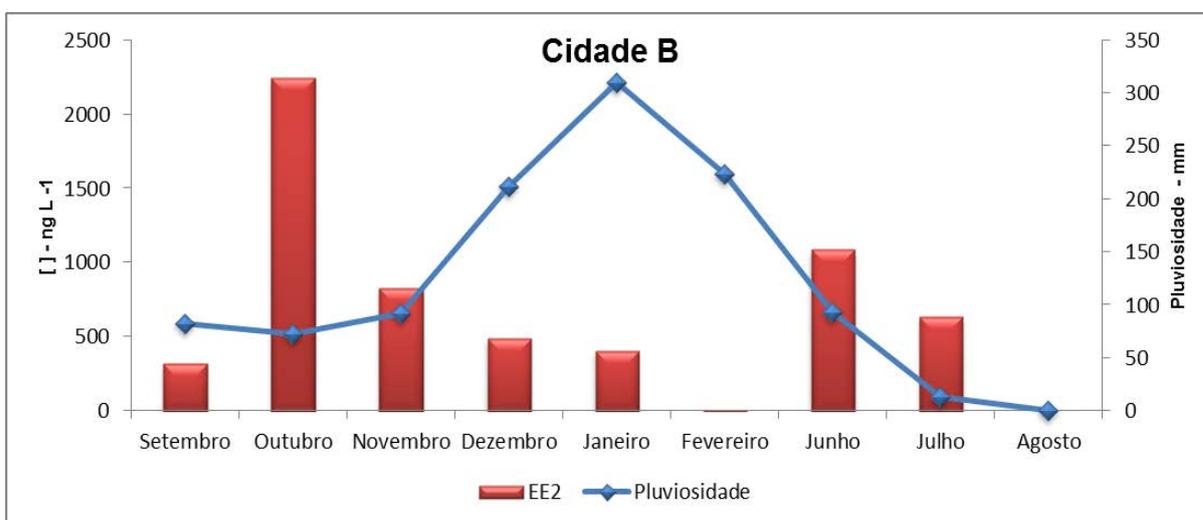
Para os meses de junho, julho e agosto, período baixa intensidade pluviométrica para esse estudo é possível verificar a diminuição do alterador endócrino E2 nas ETE amostradas. Possivelmente essa diminuição na concentração do alterador endócrino E2 esteja atribuída ao aumento da concentração dos sólidos totais em suspensão, contribuindo para a transferência de massa da fase líquida para a fase sólida. No mês de agosto a ETE cidade B não apresentou o analito E2, enquanto a ETE cidade A apresentou concentração média de 47 ng L⁻¹. Para os meses de setembro, outubro e novembro foram possíveis observar valores de 527 ng L⁻¹; 981 ng L⁻¹; e 921 ng L⁻¹, respectivamente para a concentração do alterador endócrino E2 na ETE cidade B onde a intensidade pluviométrica foi menor quando comparado com os três meses subsequentes.

A Figura 27 apresenta a correlação da intensidade pluviométrica mensal em função da concentração de alterador endócrino EE2 para as ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.

Figure 27 – Intensidade pluviométrica mensal em função da concentração do alterador endócrino EE2 para esgoto sanitário tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.



(a)



(b)

Na Figura 27 (a) para o alterador endócrino EE2, na ETE cidade A observa-se entre os meses de dezembro, janeiro e fevereiro, com maior intensidade pluviométrica a concentração do estrógeno EE2 foi menor do que o limite de detecção (< LD). Porém para os meses considerados de seca para esse trabalho

(set./out./nov. e jun./jul./ago.) a concentração do alterador endócrino EE2 variou entre 155-533 ng L⁻¹ para ETE cidade A. Para ETE cidade B a concentração do alterador endócrino nos meses de dezembro e janeiro considerado de maior intensidade pluviométrica, foi de 486 ng L⁻¹ e 406 ng L⁻¹, respectivamente. Para o mês de fevereiro não foi possível obter resultado da análise devido a não resposta cromatográfica.

A ETE cidade A possui sistemas de tratamento secundário diferente quando comparado com a ETE cidade B. Na ETE cidade A o tratamento secundário é composto de três lagoas de estabilização com 1,5 Km de comprimento, enquanto a ETE cidade B apresenta um tanque de aeração com dimensões bem menores. Como a ETE cidade A apresenta maior área de drenagem consequentemente possui maior diluição na concentração do alterador endócrino EE2, quando comparado com ETE cidade B.

É possível observar para o período de menor intensidade pluviométrica que a concentração do alterador endócrino EE2 para ETE Jaboticabal variou de 155-533 ng L⁻¹, enquanto a variação do alterador endócrino EE2 variou de 318-2243 ng L⁻¹.

A Figura 28 apresenta a correlação intensidade pluviométrica mensal em função da concentração do alterador endócrino E1 para as ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.

Figura 28 – Intensidade pluviométrica mensal em função da concentração do alterador endócrino E1 para as ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.

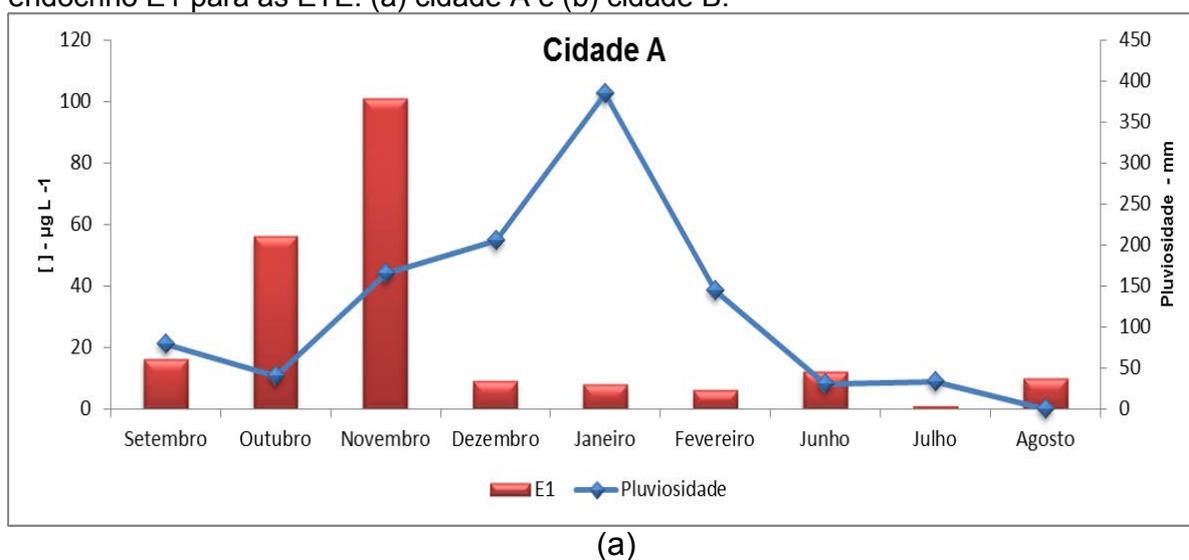
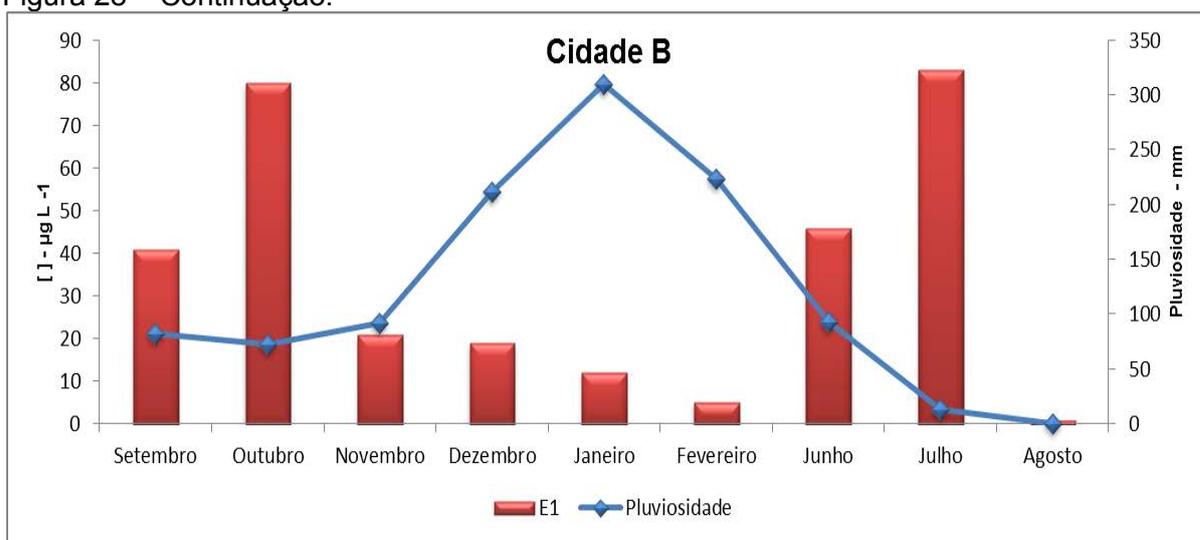


Figura 28 – Continuação.



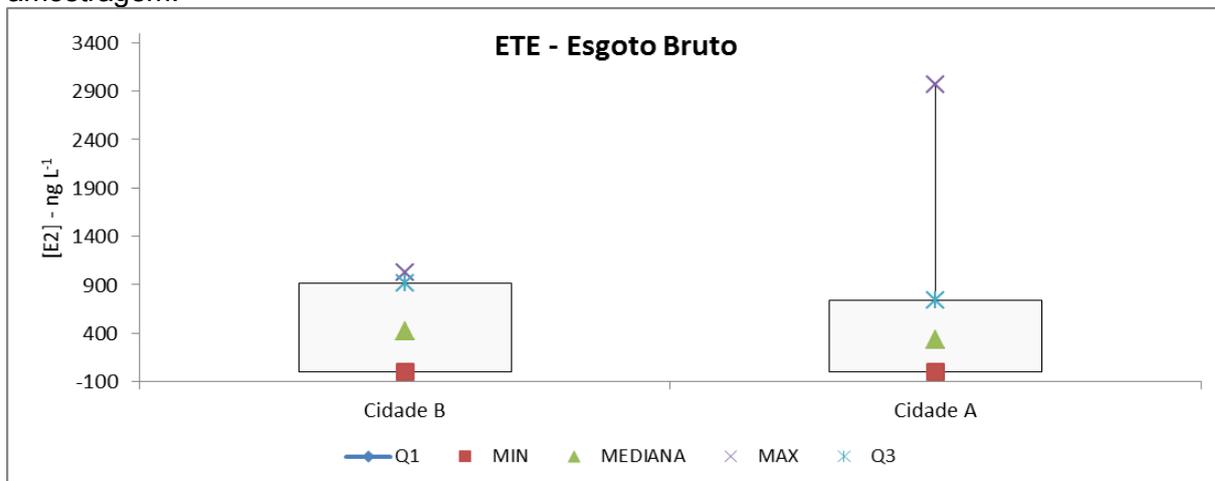
(b)

Analisando os resultados obtidos na Figura 28 (a,b) para o estrógeno E1, observa-se que nos meses de maior intensidade pluviométrica (dezembro, janeiro e fevereiro) o alterador endócrino E1 está presente no esgoto sanitário tratado na ETE cidade B em concentrações de 19 ng L⁻¹; 12 ng L⁻¹; e 5 ng L⁻¹, enquanto na ETE cidade A obteve valores de 9 ng L⁻¹; 8 ng L⁻¹; e 6 ng L⁻¹. Para os meses considerados de estiagem os valores do alterador endócrino E1 variou entre 16-101 ng L⁻¹ para ETE cidade A, enquanto para ETE cidade B variou de 21-83 ng L⁻¹. Para os meses de setembro, outubro e novembro, período baixa intensidade pluviométrica é possível verificar maior concentração do alterador endócrino E1 nas ETE amostradas. Valores menores que o limite de detecção (< LD) foi observado no mês de julho para a ETE cidade A e no mês de agosto para ETE cidade B.

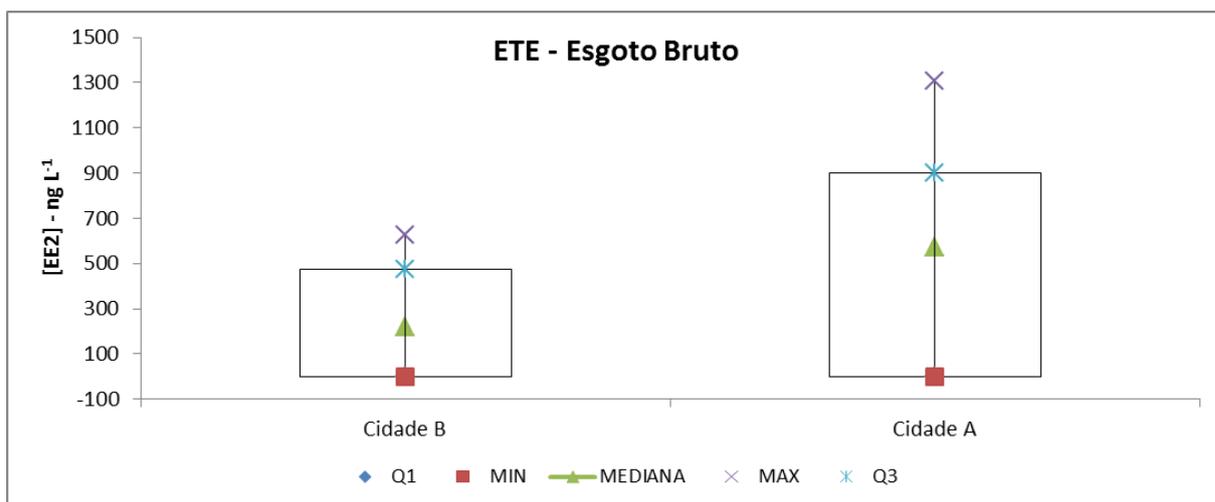
Essa constante do alterador endócrino E1 nas ETE estudadas se deve ao fato da conversão do alterador endócrino E3 para o alterador endócrino E1, outro fator que deve ser levado em consideração é que a excreção por mulheres se dá na forma do alterador endócrino E1 o que possivelmente mantém a constante. Os valores obtidos para o alterador endócrino E1 estão na ordem de milhares acima dos valores reportados na literatura.

A Figura 29 (a,b,c) apresenta a variação de concentração dos alteradores endócrinos avaliados neste estudo para os esgotos sanitários domésticos bruto das ETE cidade A e cidade B (mediana, percentis 25% e 75% e extremos mínimos e máximos) onde: (a) E2; (b) EE2; e (c) E1.

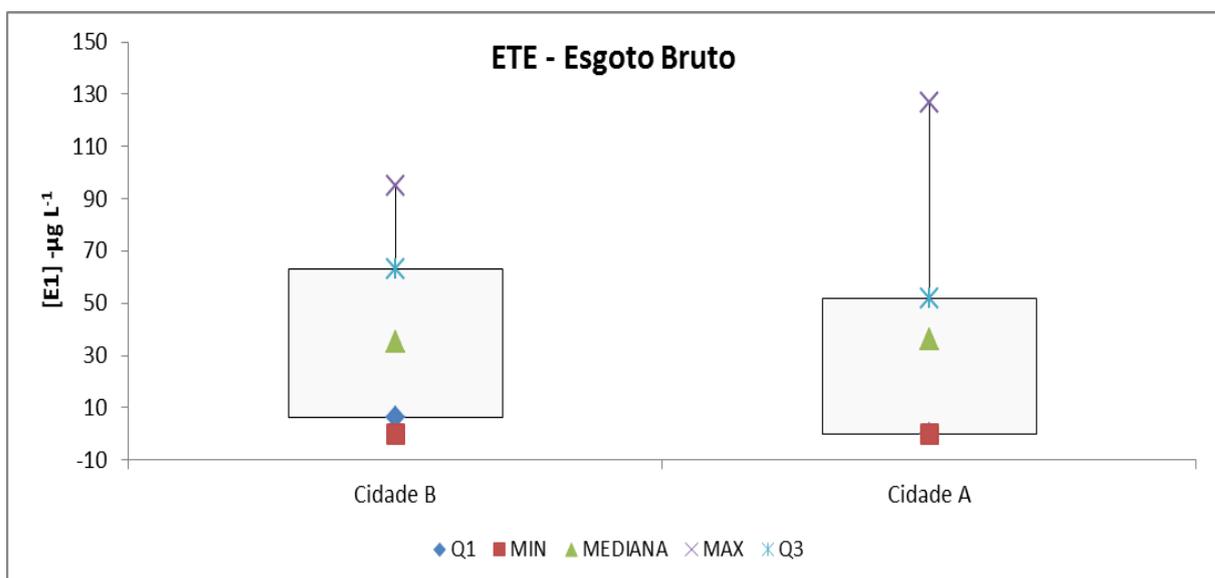
Figura 29 – Variação da concentração dos alteradores endócrinos E2 (a); EE2 (a); e E1.(c) no esgoto sanitário bruto das ETE cidade B e cidade A, durante todo o período de amostragem.



(a)



(b)



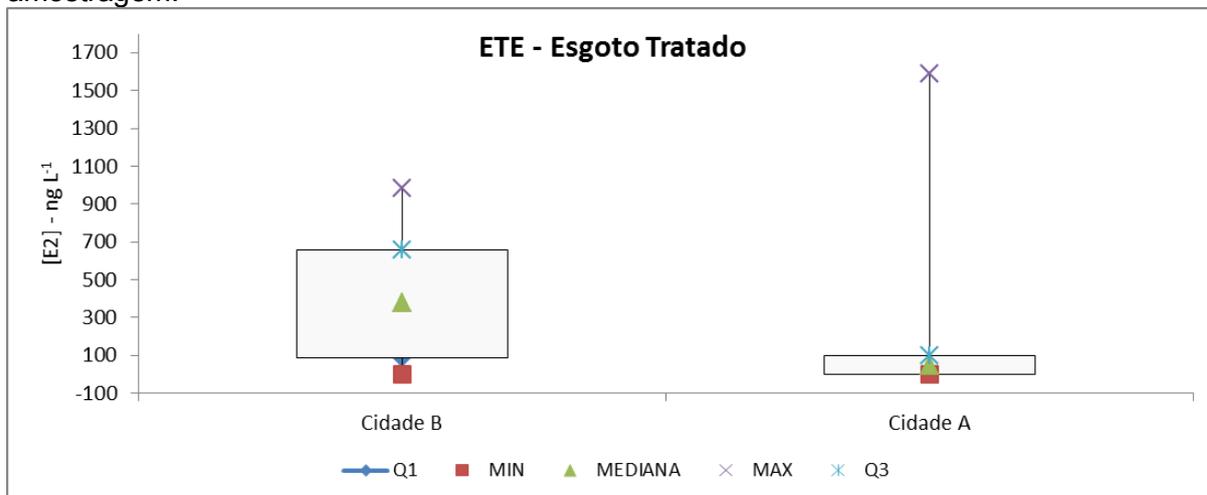
(c)

Na Figura 29 (a) observa-se que a concentração mediana foi de 424 ng L⁻¹ para o alterador endócrino E2 para ETE cidade B e 328 ng L⁻¹ para a ETE cidade A. Na figura 29 (b) a concentração mediana do alterador endócrino EE2 foi de 574 ng L⁻¹ para ETE cidade A e de 220 ng L⁻¹ para ETE cidade B. Na figura 32 (c) a concentração mediana para o alterador endócrino E1 foi de 35 µg L⁻¹ para ETE cidade B e para ETE cidade B foi de 36 µg L⁻¹.

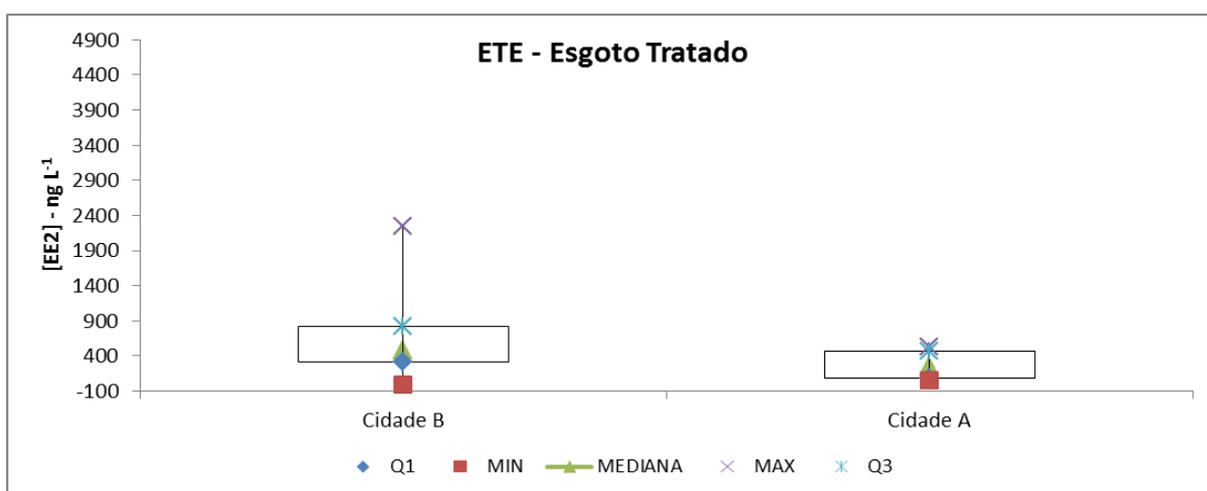
No estudo estatístico é possível verificar que não houve diferença significativa entre as concentrações dos alteradores endócrinos (E2, EE2 e E3) presentes nos esgotos domésticos bruto nas ETE cidade B e cidade A para essa tese a um nível de significância de 5% (ANOVA – Fator Único).

A Figura 30 (a,b,c) apresenta a variação de concentração dos alteradores endócrinos avaliados neste estudo para os esgotos sanitários tratados das ETE cidade B e cidade A (mediana, percentis 25% e 75% e extremos mínimos e máximos) onde: (a) E2; (b) EE2; e (c) E1.

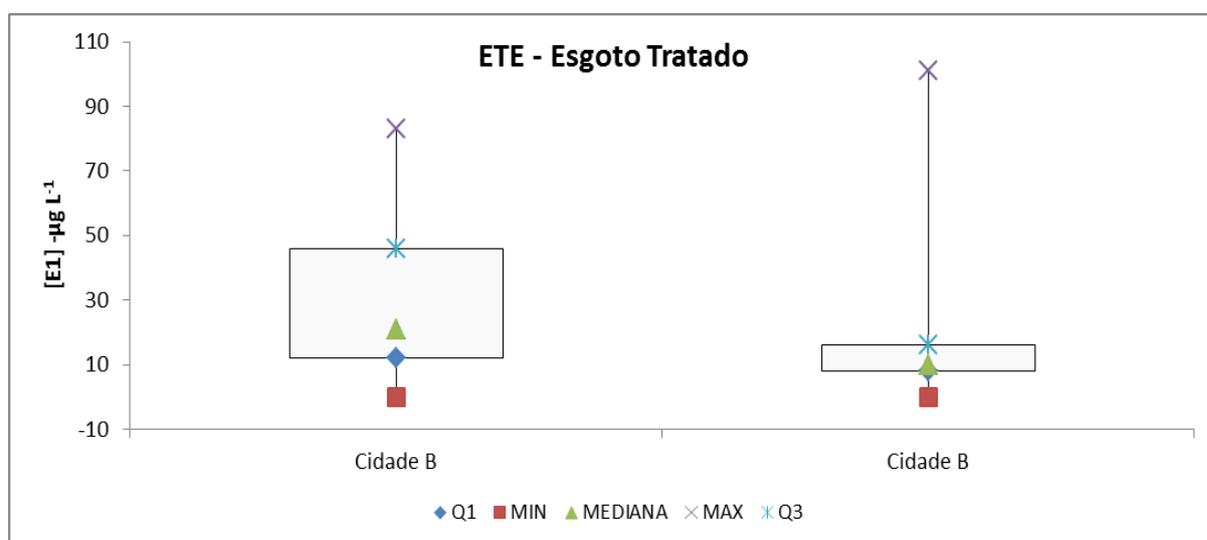
Figura 30 – Variação da concentração dos alteradores endócrinos E2 (a); EE2 (a); e E1.(c) no esgoto sanitário tratado das ETE cidade B e cidade A, durante todo o período de amostragem.



(a)



(b)



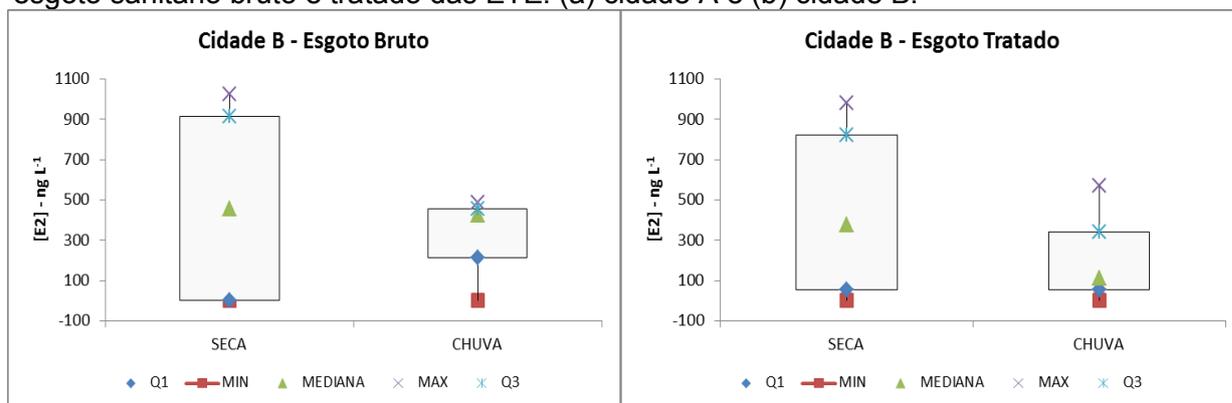
(c)

Para esse estudo verifica-se na Figura 30 (a) que a concentração mediana foi de 377 ng L^{-1} para o alterador endócrino E2 para ETE cidade B e 45 ng L^{-1} para a ETE cidade A. Na figura 30 (b) a concentração mediana do alterador endócrino EE2 foi de 256 ng L^{-1} para ETE cidade A e de 486 ng L^{-1} para ETE cidade B. Na figura 32 (c) a concentração mediana para o alterador endócrino E1 foi de $21 \mu\text{g L}^{-1}$ para ETE cidade B e para ETE cidade A foi de $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

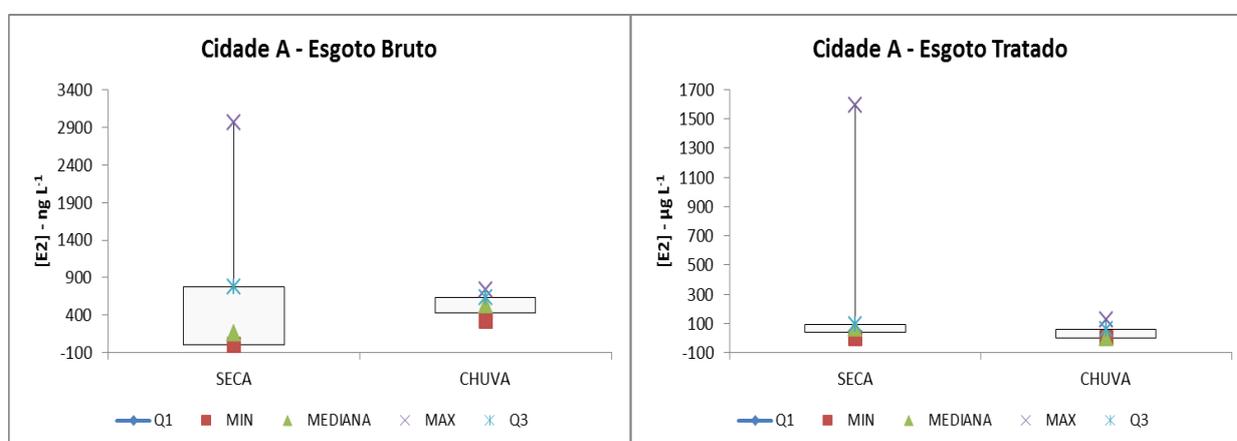
Os resultados descritos na Figura 30 (a,b,c) indicam que os alteradores endócrinos (E2, EE2 e E1) não foram totalmente removidos após tratamento convencional dos esgotos sanitários domésticos, estando presentes nos efluentes em diferentes concentrações para as ETE estudadas. No estudo estatístico é possível verificar que não houve diferença significativa entre as concentrações dos alteradores endócrinos (E1, EE2 e E3) nos esgotos sanitários tratado para as ETE cidade B e cidade A nessa tese a um nível de significância de 5% (ANOVA – Fator único).

A Figura 31 (a,b) apresenta as medianas, percentis (25% e 75%) e extremos (máximo e mínimo) para o alterador endócrino E2 durante o período de seca e chuva para os esgotos sanitários bruto e tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.

Figura 31 – Influência da sazonalidade na concentração do alterador endócrino E2 para o esgoto sanitário bruto e tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.



(a)



(b)

Na Figura 31 (a) é possível observar que concentração mediana do alterador endócrino E2 para o esgoto bruto da ETE cidade B durante o período de seca foi de 456 ng L^{-1} , enquanto que, para o período de chuva foi de 424 ng L^{-1} , apresentando concentrações medianas próximas. Para o esgoto tratado a concentração mediana no período de seca foi de 376 ng L^{-1} e para o período de chuva foi de 113 ng L^{-1} . Essa diferença de concentração para o esgoto tratado evidencia a possível hipótese que, durante o período de chuva houve diluição do estrógeno E2 na ETE.

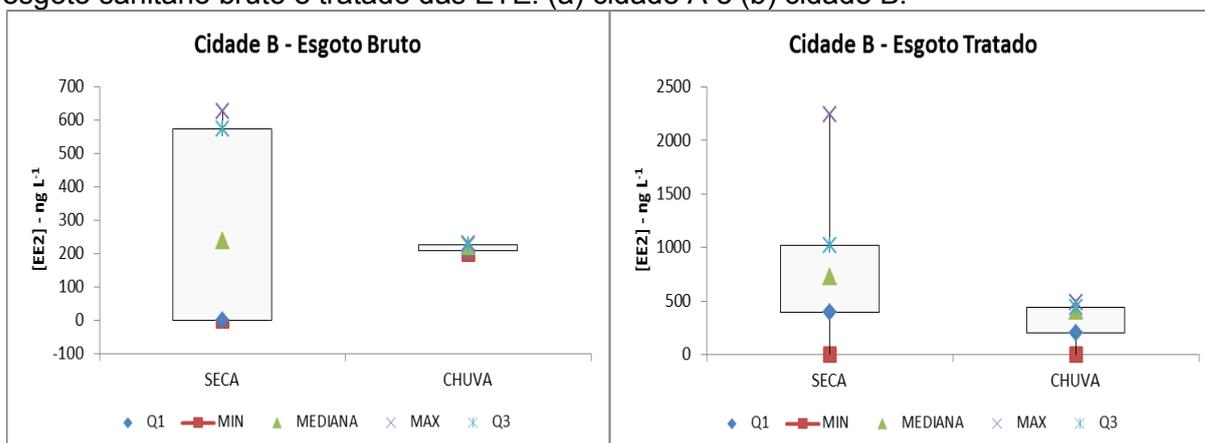
A Figura 31 (b) apresenta concentração mediana do estrógeno E2 para o esgoto bruto da ETE cidade A no período de seca da ordem de 156 ng L^{-1} e no período de chuva da ordem de 532 ng L^{-1} . O esgoto tratado apresentou no período de estiagem concentração mediana de 67 ng L^{-1} enquanto no período de maior

intensidade pluviométrica a concentração foi menor do que o limite de detecção (< LD) evidenciando diluição do estrógeno E2.

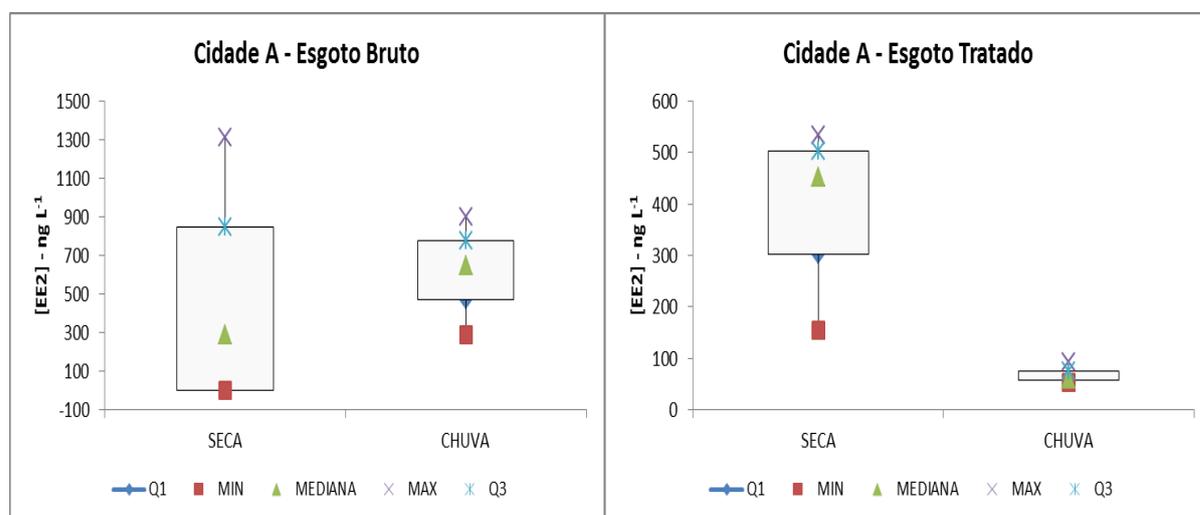
No estudo estatístico não rejeitou a hipótese nula e afirma-se que não houve diferença significativa na concentração mediana entre o período de seca e chuva para o alterador endócrino E2 para o esgoto bruto e tratado para essa tese a um nível de significância de 5% (Test T não pareado).

A Figura 32 (a,b) apresenta as medianas, percentis (25% e 75%) e extremos (máximo e mínimo) para o alterador endócrino EE2 durante o período de seca e chuva para os esgotos sanitários bruto e tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.

Figura 32 – Influência da sazonalidade na concentração do alterador endócrino EE2 para esgoto sanitário bruto e tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.



(a)



(b)

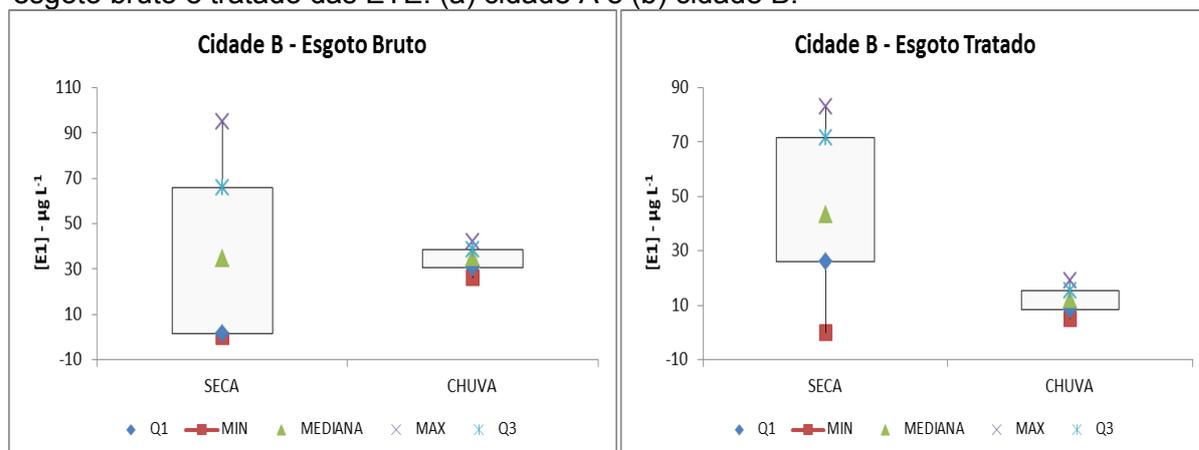
Na Figura 32 (a) é possível observar que concentração mediana do alterador endócrino EE2 para esgoto bruto da ETE cidade B durante o período de seca foi de 238 ng L⁻¹, enquanto para o período de chuva foi de 220 ng L⁻¹, não apresentando diferença na concentração mediana, indicando que entre o emissário e a ETE não ocorreu diluição do estrógeno EE2. No esgoto tratado da ETE cidade B a concentração mediana no período de seca foi de 731 ng L⁻¹ e no período de chuva foi de 406 ng L⁻¹, essa diferença de concentração caracteriza uma possível hipótese de diluição do estrógeno EE2 na ETE durante o tratamento do efluente.

A Figura 32 (b) apresenta concentração mediana do alterador endócrino EE2 para o esgoto bruto da ETE cidade A no período de seca e chuva da ordem de 287 ng L⁻¹ e 647 ng L⁻¹, respectivamente. O esgoto sanitário tratado da ETE apresentou concentração mediana de para o alterador endócrino EE2 de 453 ng L⁻¹ na época de seca e 60 ng L⁻¹ para o período de chuva evidenciando a diluição do alterador endócrino no período de chuva.

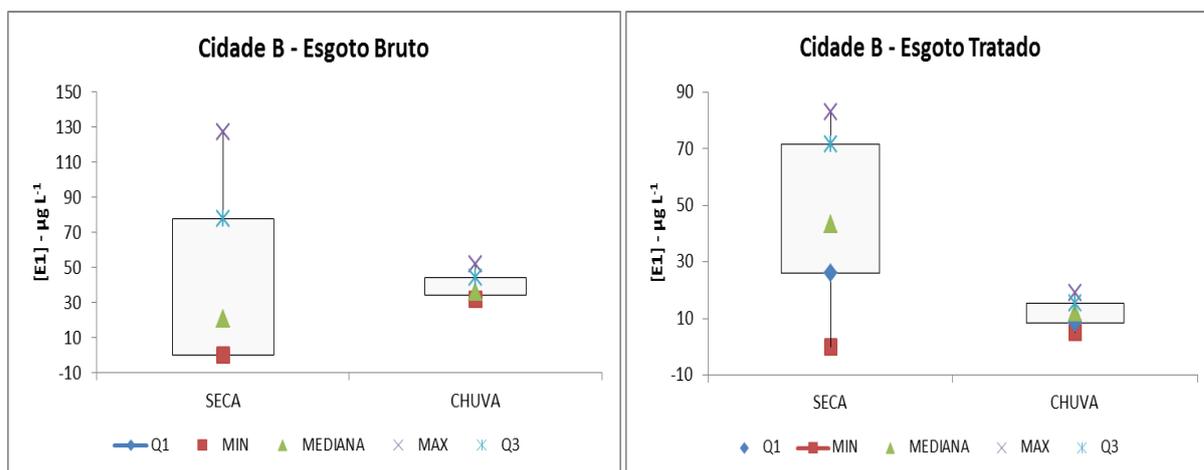
No estudo estatístico foi rejeitada a hipótese nula e afirma-se que existe diferença significativa entre o período de seca e chuva para o alterador endócrino EE2 para o esgoto sanitário tratado da ETE cidade A a um nível de significância de 5% (Test T não pareado) para essa tese.

A Figura 33 (a,b) apresenta as medianas, percentis (25% e 75%) e extremos (máximo e mínimo) para o alterador endócrino E1 durante o período de seca e chuva para os esgotos domésticos bruto e tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.

Figura 33 – Influência da sazonalidade na concentração do alterador endócrino E1 para esgoto bruto e tratado das ETE: (a) cidade A e (b) cidade B.



(a)



(b)

Verifica-se na Figura 33 (a) concentração mediana do alterador endócrino E1 para esgoto bruto no período de estiagem e chuva para ETE cidade B foi da ordem de 35 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para o esgoto tratado da ETE cidade B a concentração mediana do alterador endócrino E1 no período de seca foi de 44 $\mu\text{g L}^{-1}$ e no período de chuva foi de 12 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Na Figura 33 (b) a concentração mediana do alterador endócrino E1 para o esgoto bruto para a ETE cidade A no período de seca e chuva foi da ordem de 21 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 36 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Para o esgoto tratado da ETE cidade A a concentração mediana foi de 14 $\mu\text{g L}^{-1}$ para época de seca e 8 $\mu\text{g L}^{-1}$.

No estudo estatístico não rejeitou a hipótese nula e afirma que não houve diferença significativa entre o período de seca e chuva para o alterador endócrino E1 para o esgoto doméstico bruto e tratado para essa tese a um nível de significância de 5% (Test T não pareado).

3 – CONCLUSÕES

Essa tese apresenta importantes contribuições, que podem ser divididas em analíticas e ambientais.

Do ponto de vista analítico, o método para determinação dos alteradores endócrinos em esgotos sanitário bruto e tratado de ETE, incluindo extração por SPE (C18) seguido da análise por HPLC-Flu, foi validado, sendo que os limites de detecção e quantificação foram adequados para o estudo ambiental pretendido.

Do ponto de vista ambiental, foi possível confirmar a hipótese inicial do trabalho de que os alteradores endócrinos naturais e sintéticos estão presentes nos diferentes sistemas de tratamento de esgotos.

A ETE que opera com a tecnologia de Digestor Anaeróbio de Fluxo Ascendente, seguido de pós tratamento apresentou eficiência satisfatória na taxa de remoção dos alteradores endócrinos naturais e sintético para esse estudo. É importante ressaltar que, antes de eleger a melhor tecnologia de tratamento, deve-se levar em considerações outros aspectos, como condições operacionais da ETE, características do esgoto sanitário, distâncias percorridas entre as estações elevatórias e as ETE, dentre outros.

Para o estudo da sazonalidade foi possível concluir que houve diferença entre o período de estiagem e chuva na concentração mediana do esgoto bruto e esgoto tratado para as diferentes ETE.

Dos dados obtidos durante os nove meses (9 meses) de amostragem mensal, em duas ETE do estado de São Paulo, conclui-se que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) nas concentrações encontradas para os alteradores endócrinos E1, E2 e EE2 estudados, nos dois sistemas de tratamento. As concentrações encontradas neste trabalho foram mais elevadas do que as reportadas na literatura, para outros países.

CAPÍTULO V – PERSPECTIVAS FUTURAS

Este estudo contribuiu para quantificar as concentrações dos alteradores endócrinos em esgoto sanitário bruto e tratado em duas unidades de tratamento com sistemas diferentes. Como esse estudo não foi suficiente para estimar a parcela dos alteradores endócrinos que foram sorvidos nos sólidos ou que foram biodegradados é necessário desenvolver um estudo de balanço de massa a fim de quantificar os alteradores endócrinos presentes nas matrizes sólidas na entrada e saída de cada sistema, inclusive do lodo de descarte gerado nas ETE.

Considerando poucos dados existentes sobre a eficiência das estações de tratamento de esgoto sanitário e o panorama brasileiro, são necessários estudos mais abrangentes a fim de otimizar os processos existentes, além da necessidade de investimentos e implantação de novas tecnologias de tratamento de esgoto sanitário para reduzir e/ou eliminar os alteradores endócrinos das ETE, não esquecendo de levar em conta a viabilidade técnica e econômica.

Os alteradores endócrinos estão associados a impactos ambientais e riscos a saúde humana e animais quando os mesmos são expostos em concentrações traços (ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$). Desta forma há necessidade da geração de dados sobre a ocorrência e dispersão ambiental destas substâncias para que possam fomentar ações nas diferentes UGRHI, no sentido de inserir os alteradores endócrinos na legislação brasileira e subsidiar políticas públicas na gestão dos padrões de emissões dos esgotos sanitários.

Se um alterador endócrino não é detectado em determinada amostra, isso não quer dizer que o composto em estudo não está ausente, devido aos limites de detecção dos métodos analíticos utilizados. Dessa forma são necessário mais estudos para diminuir as concentrações detectadas e quantificadas. Além disso, são necessários ensaios biológicos rápidos e de baixo custo que devem ser propostos para avaliar os riscos associados aos alteradores endócrinos nos efluentes das ETE e nos corpos d'água receptores destes efluentes.

REFERÊNCIAS

- AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITARIA. **Guia de validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 18 nov. de 2012.
- ANDERSEN, H. R. et al. Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment. **Chemosphere**, v. 61, p. 139-146, 2005.
- AQUINO, S. F., BRANDT, E. M.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p 187-204, 2013.
- ATKINSON, S. K. et al. The occurrence of steroidal estrogens in south-eastern Ontario wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 119-125, 2012.
- BARONTI, C. et al. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 24, p. 5059-5066, 2000.
- BILA, D. M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -Estradiol pelo processo de ozonização**. 2005. 281 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes**. Boca Raton: CRC Press, 2003. 295 p.
- BRAGA, O. et al. **Introdução à engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 318 p.
- BRANDT, E. M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores uasb seguidos de pós-tratamento)**. 2012. 128 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos/ Saneamento) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-46, 2003.

CARBALLA, M. et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v. 38, p. 2918-2926, 2004.

CARGOUËT, M. et al. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). **Total Environment**, v. 324, p. 55- 66, 2004.

CASES, V. et al. Endocrine disrupting compounds: a comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. **Desalination**, v. 272, p. 240-245, 2011.

CASTRO, C. M. B. Perturbadores endócrinos ambientais: uma questão a ser discutida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 7, n. 1, p. 4-5, 2002.

CENTRO INTEGRADO DE INFORMAÇÕES AGROMETEOROLÓGICAS. **Balanco hídrico semanal**. Disponível em: <<http://www.ciiagro.sp.gov.br/ciiagroonline/Listagens/BH/LBalancoHidricoLocal.asp>>. Acesso em: 01 set. 2013.

CHAMBEL, J. H. M. **Contribuição para o estudo da remoção em ETAR de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol no tratamento biológico**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente/ Engenharia Sanitária) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

CLARA, M. et al. The solids retention time-a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. **Water Research**, v.39, p. 97-106, 2005.

COLEMAN, H. M. et al. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. **Water Research**, v 38, p. 3233-3240, 2004.

COMITE DE BACIAS. **UGRHI 09 Mogi-Guaçu**. Disponível em: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/PERH/04-07_UGRHI-09.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2014a.

COMITE DE BACIAS. **UGRHI 13 Tietê-Jacaré**. Disponível em: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/PERH/04-07_UGRHI-13.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2014b.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **Community strategy for endocrine disrupters**. Disponível em: < <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:1999:0706:FIN:EN:PDF>>. Acesso em: 20 dez. 2012a.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **On the implementation of the "Community Strategy for Endocrine Disrupters" - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife (COM (1999) 706), (COM (2001) 262) and (SEC (2004) 1372)**. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/sec_2007_1635.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2012b.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO.

Tratamento de esgoto sanitário. Disponível em:

<<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=49>>. Acesso em: 24 nov. 2013.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo – Série relatórios 2008.** São Paulo, 2009. 528 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo – Série relatórios 2011.** São Paulo, 2011. 356 p.

COSTA, R. H. R.; MEDRI, W. Modelling and optimisation of stabilization ponds system for the treatment of swine wastes: organic matter evolution. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.45, n. 3, p. 385-392, 2002.

DAMSTRA, T. et al. **Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors; international programme on chemical safety.** Geneva: World Health Organization, 2002. 515 p.

D'ASCENZO, G. et al. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **Science of Total Environmental**, v. 302, p. 199-209, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis**, EPA/630/R-96/012. Washington, DC, 1997. 111 p.

FAN, Z. et al. Behaviors of glucocorticoids, androgens and progestogens in a municipal sewage treatment plant: comparison to estrogens. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 2725-2733, 2011.

FROEHNER, S. et al. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 216, p. 463- 471, 2011.

GOMES, R. L.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Fate of conjugated natural and synthetic steroid estrogens in crude sewage and activated sludge batch studies. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 3612-3618, 2009.

GOOGLE IMAGENS. **The endocrine system.** Disponível em: <www.google.com.br> Acesso em: 28 jun. 2011.

GOOGLE IMAGENS. **Interferentes hormonais.** Disponível em: <www.google.com.br>. Acesso em: 28 mar. 2012.

GOOGLE IMAGENS. **Lagoas de estabilização.** Disponível em: <www.google.com.br>. Acesso em: 06 nov. 2013.

HASHIMOTO, T.; MURAKAMI, T. Removal and degradation characteristics of natural and synthetic estrogens by activated sludge in batch experiments. **Water Research**, v. 43, p. 573-582, 2009.

HUBER, M. M. et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environmental Science Technololy**., v.37, p.1016-1024, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Jaboticabal-Síntese das informações**. Disponível em: <idades.ibge.gov.br>. Acesso em: 06 out. 2011a.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Jaú-Síntese das informações**. Disponível em: <idades.ibge.gov.br>. Acesso em: 06 out. 2011b.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2008 – Série relatórios 2008**. Rio de Janeiro, 2010. Sem paginação.

JARDIM, W. F. **Água de vinte capitais tem contaminantes emergentes**. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/unicamp/ju/576/agua-de-20-capitais-tem-contaminantes-emergentes>>. Acesso em: 25 nov. 2013.

JIANG, J. Q. et al. Occurrence and treatment trials of endocrine disrupting chemicals (EDCs) in wastewaters. **Chemosphere**, v. 61, p. 544-550, 2005.

JIN, S. R. et al. The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds. **Environmental International**. v. 34, p. 184-192, 2008.

JOHNSON, A. C.; SUMPTER, J. P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. **Environmental Science Technololy**, v. 35, p. 4697-4703, 2001.

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

JOHNSON, I.; HARVEY, P. W. Approaches to the assessment of toxicity data with endpoints related to endocrine disruption. **Journal of Applied Toxicology**. v. 22, p. 241-247, 2002.

KREUZINGER, N. et. al. Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. **Water Science and Technology**, v. 50 p. 149-156, 2004.

LAI, K. M. et al. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. **Environmental Science Technololy**, v. 34, p. 3890-3894, 2000.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Rima, 2004. 64 p.

LEITE, G. S.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas *tandem* em alta resolução. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 734-738, 2010.

MATAMOROS, V. et al. Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. **Chemosphere**, v. 88, p. 1083-1089, 2012.

MIÈGE, C. et al. Method validation for the analysis of estrogens (including conjugated compounds) in aqueous matrices. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 237-244, 2009.

MIERZWA, J. C.; AQUINO, S. F. Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano In: PÁDUA, V. L. **Contaminantes orgânicos presentes em microquantidades em mananciais de água para abastecimento público**. Rio de Janeiro: ABES, 2009. v. 1, cap. 2, p. 44-73.

MOURA, J. A. **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)**. 2009. 188 f. Tese (Doutorado em Química/ Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

MULLER, M. et al. Chemical and biological analysis of endocrine-disrupting hormones and estrogenic activity in an advanced sewage treatment plant. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 8, p. 1649-1658, 2008.

NELSON, E. D. et al. Diurnal variability of pharmaceutical, personal care product, estrogen and alkylphenol concentrations in effluent from a tertiary wastewater treatment facility. **Environmental Science & Technology**. v. 45, p. 1228-1234, 2011.

NOGUEIRA, J. M. F. Desreguladores endócrinos - efeitos adversos e estratégias para monitorização dos sistemas aquáticos. **Boletim Sociedade Portuguesa de Química**, p. 65-71, 2003.

OLEA, N. et. al. Perspectivas en disrupción endócrina. **Debate**, v. 16, p. 250-256, 2002.

RA, J. S. et. al. The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds. **Environmental International**, v. 34, p. 184-192, 2008.

REIS FILHO, R. W. et al. Hormônios sexuais estrogênos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

RIBANI, M. et al. Validação de métodos cromatográficos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROQUE, A. L. R. R. **Remoção de compostos farmacêuticos persistentes das águas efeitos no ambiente e na saúde humana**. 2009. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente/ Engenharia Sanitária) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

ROSA, R. M. R. **Contribuição para o estudo de compostos desreguladores endócrinos (EDC) em estações de tratamento de águas residuais (ETAR): estudo da remoção de EDC numa ETAR com tratamento terciário**. 2008. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente/ Engenharia Sanitária) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2008.

SANTA CATARINA. Companhia Catarinense de Água e Saneamento. **Tipos de tratamento de esgoto**. Disponível em: <<http://www.casan.com.br/menu-conteudo/index/url/ete-estacao-de-tratamento-de-esgotos-sanitarios#0>>. Acesso em: 24 nov. 2013.

SERVOS, M. R. et al. 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, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review. **Environmental Pollution**, v. 165, p. 38-58, 2012.

SIM, J. W. et al. Assessment of fates of estrogens in wastewater and sludge from various types of wastewater treatment plants. **Chemosphere**, v. 82, p. 1448-1453, 2012.

SODRÉ, F. F. et al. Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. **Caderno Temático**, v. 6, p. 27, 2007.

SOUZA, I. F. **Caracterização da qualidade de efluente e a possível utilização do resíduo como fonte energética**. 2005. 127 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2005.

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.

SUÁREZ, S. et.al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Environmental Science Biotechnology**, v. 7, p. 125-138, 2008.

TAPIERO, H.; NGUYEN-BA, G.; TEW, K. D. Estrogens and environmental estrogens. **Biomedicine Pharmacotherapy**, v. 56, p. 36-44, 2002.

TERNES, T. A. et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada, and Brazil. **The Science of Total Environment**, v. 225, n. 1/2, p. 81-90, 1999.

TERNES, T. A. et al. Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 3498-3504, 2002.

TERNES, T. A., et al. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. **Water Research**, v. 38, p. 4075-4084, 2004.

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide residue analysis**. New York: Verlag Chemie, 1987. 433 p.

THOMAS, K. V. et al. Estrogen receptor (ER) agonists and androgen receptor (AR) antagonists in effluents from Norwegian North Sea oil production platforms. **Elsevier**. v. 54, p 277-283, 2007.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Emerging contaminants In the environment**. Disponível em: <<http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index.html>>. Acesso em: 28 dez. 2013.

VALENTE, L. P. V.; AUGUSTO, F.; RIEDO, C. R. F. **Análise quantitativa por cromatografia**. Disponível em: < <http://chemkeys.com/br/2003/10/17/analise-quantitativa-por-cromatografia/>>. Acesso em: 18 nov. 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 243 p.

WARING, R. H.; HARRIS, R.M. Endocrine disrupters: a human risk. **Molecular and Cellular Endocrinology**. v. 244, p. 2-9, 2005.

YE, X. et al. Occurrence and removal of endocrine-disrupting chemicals in wastewater treatment plants in the Three Gorges Reservoir area, Chongqing, China. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 14, p. 2204-2211, 2012.

YING, G.; KOOKANA, R. S.; KUMAR, R. Fate of estrogens and xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 87-94, 2008.

YING, G. G. et al. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 545-551, 2002.

YING, G. G. et al. Occurrence and implications of estrogens and xenoestrogens in sewage effluents and receiving waters from South East Queensland. **Science of the Total Environment**. v. 407, p. 5147-5155, 2009.

ZHOU, H. et al. Behaviour of selected endocrine-disrupting chemicals in three sewage treatment plants of Beijing, China. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 161, p. 107-121, 2010.

ZOCOLO, G. J. **Ocorrência de isoflavonas de soja no ambiente e correlação com atividade estrogênica**: estudo de caso da região de Dourados (MS). 2010. 185 f. Tese (Doutorado em Química/ Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

ZORITA, S. et. al. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. **Science of Total Environmental**, v. 407, p. 2760-2770, 2009.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Concentração e eficiência médias obtidas nas diferentes ETE estudadas para os estrógenos E1, E2 e EE2.

EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE ESTROGÊNOS									
ANALITOS									
	E2 (ng L ⁻¹)			EE2 (ng L ⁻¹)			E1 (µg L ⁻¹)		
	Afluente	Efluente	Eficiência (%)	Afluente	Efluente	Eficiência (%)	Afluente	Efluente	Eficiência (%)
Setembro de 2012									
Cidade B (24)	1023**	527**	49	606**	318	48	95**	41	57
Cidade A (22)	312	96	69	574**	155	73	41	16	61
Outubro de 2012									
Cidade B (08)	917**	981**	(7)	476	2243**	(371)	63**	80**	(26)
Cidade A (08)	2966**	1591**	46	936**	438	61	90**	56**	37
Novembro de 2012									
Cidade B (27)	911**	921**	(1)	627**	826**	(32)	67**	21	69
Cidade A (24)	935**	87	90	1309**	533**	63	127**	101**	21
Dezembro de 2012									
Cidade B (19)	n.a.	572**	-----	231	486	(110)	42	19	54
Cidade A (19)	738**	n.a.	-----	902**	< LQ	-----	52**	9	82
Janeiro de 2013									
Cidade B (15)	485	n.a.	-----	201	406	(101)	35	12	66
Cidade A (15)	532**	n.a.	-----	647**	< LD	-----	36	8	78

Apêndice A – Continuação.

EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE ESTROGÊNOS									
ANALITOS									
	E2 (ng L ⁻¹)			EE2 (ng L ⁻¹)			E1 (µg L ⁻¹)		
	Afluente	Efluente	Eficiência (%)	Afluente	Efluente	Eficiência (%)	Afluente	Efluente	Eficiência (%)
Fevereiro de 2013									
Cidade B (22)	424	113	73	220	n.a.	----	26	5	79
Cidade A (23)	328	123	63	290	< LD	----	32	6	81
Junho de 2013									
Cidade B (28)	< LD	225	----	< LD	1090**	----	< LD	46	----
Cidade A (22)	< LD	41	----	< LD	256	----	< LD	12	----
Julho de 2013									
Cidade B (04)	< LD	< LD	----	< LD	636**	----	< LD	83	----
Cidade A (04)	< LD	< LD	----	< LD	516**	----	< LD	< LD	----
Agosto de 2013									
Cidade B (20)	< LD	< LD	----	< LD	< LD	----	6	< LD	----
Cidade A (24)	< LD	47	----	< LD	468	----	< LD	10	----

() dia da amostragem;

n.a. – não foi possível a análise;

Valores de recuperação entre parêntesis denotam que a concentração do estrógeno foi maior na saída do que na entrada da ETE

** valores estimados – acima do intervalo de linearidade.

APÊNDICE B – Concentração mínima e máxima obtida nas diferentes ETE estudadas para os estrógenos E1, E2 e EE2.

CONCENTRAÇÃO MÍNIMA E MÁXIMA DE ESTROGÊNIOS						
ANALITOS						
	E2 (ng L ⁻¹)		EE2 (ng L ⁻¹)		E1 (µg L ⁻¹)	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Cidade B						
Setembro (24/2012)	935-1083	480-542	567-627	259-347	91-100	40-43
Outubro (08/2012)	861-980	882-1369	457-511	1999-3309	56-113	69-116
Novembro (27/2012)	896-974	896-930	614-657	769-869	66-69	20-22
Dezembro (19/2012)	-----	554-610	223-246	467-539	41-47	16-22
Janeiro (15/2013)	459-602	-----	182-201	273-438	30-41	11-13
Fevereiro (22/2013)	233-446	94-138	220-331	-----	17-34	3,4-9
Junho (28/2013)	-----	215-236	-----	1013-1141	-----	45-49
Julho (04/2013)	-----	-----	-----	636	-----	83
Agosto (20/2013)	-----	-----	-----	-----	6-8	
Cidade A						
Setembro (22/2012)	288-336	76-102	548-581	128-166	40-43	14-17
Outubro (08/2012)	2897-3029	970-1767	913-1024	369-555	84-90	49-57
Novembro (24/2012)	865-1100	79-103	1178-1616	441-536	123-143	94-116
Dezembro (19/2012)	627-842	-----	776-1063	79-115	43-63	8-11
Janeiro (15/2013)	411-699	-----	495-852	29-98	31-52	4-9
Fevereiro (23/2013)	275-414	70-143	236-387	30-85	28-39	5-6
Junho (22/2013)	-----	41-47	-----	207~294	-----	11-13
Julho (04/2013)	-----	-----	-----	410-590	-----	-----
Agosto (24/2013)	-----	43-48	-----	468-577	-----	9-22

ANEXO

ANEXO A – Parâmetros físico químico ETE cidade B – Média Mensal.

ETE – cidade B	pH		DBO		DQO		Sólidos Sedimentáveis Totais		Pluviosidade Total
	Esgoto	Tratado	Esgoto	Tratado	Esgoto	Tratado	Esgoto	Tratado	
Set./ 2012	6,91	7,26	269	25	437	60	147	28	82
Out./ 2012	6,78	7,18	241	22	414	71	141	26	72
Nov./ 2012	6,80	7,20	235	19	402	55	161	27	92
Dez./ 2012	6,84	7,22	230	11	393	42	140	27	212
Jan./ 2013	7,00	7,29	162	6	346	28	123	18	310
Fev./ 2013	6,96	7,23	160	9	340	29	178	24	223
Jun./ 2013	7,02	7,14	164	13	381	47	135	21	93
Jul./ 2013	7,05	7,20	221	12	476	47	144	13	13
Ago./ 2013	7,30	7,63	256	12	472	56	142	19	0

Análises físicas, químicas e pluviosidade monitorada pela ETE cidade B - Informação pessoal, setembro de 2013.

Assistente de Laboratório da ETE cidade B.

ANEXO B – Parâmetros físico químico ETE cidade A – Média Mensal.

ETE – cidade A	pH		DBO		DQO		Sólidos Sedimentáveis Totais		Pluviosidade Total
	Esgoto	Tratado	Esgoto	Tratado	Esgoto	Tratado	Esgoto	Tratado	
Set./ 2012	7,6	7,74	191	57	294	73	374	94	79
Out./ 2012	7,6	7,74	155	64,5	300	80	728	466	41
Nov./ 2012	7,6	7,74	439	55,8	844	240	836	432	165
Dez./ 2012	7,6	7,74	370	60	798	356	328	367	206
Jan./ 2013	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	384
Fev./ 2013	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	145
Jun./ 2013	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	31
Jul./ 2013	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	33
Ago./ 2013	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	0

n.i. – não informado.

Análises físicas, químicas e pluviosidade monitorada pela ETE cidade A - Informação pessoal, setembro de 2013.

Técnico de Saneamento da ETE cidade A.