

25º. Encontro Técnico AESABESP

REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO DE ESGOTO

Igor Cardoso Pescara⁽¹⁾

Candidato a doutor em Química Analítica na Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Wilson F. Jardim

Pesquisador associado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Endereço⁽¹⁾: Cidade Universitária Zeferino Vaz, s/n, Instituto de Química, Bloco i, sala 155. – Barão Geraldo - Campinas – São Paulo - CEP: 13083-970 - Brasil - Tel: +55 (19) 3521-3037 - Fax: +55 (19) 3521-3135 - e-mail: igorpscara@iqm.unicamp.br .

RESUMO

A defasagem do sistema de saneamento brasileiro provoca o surgimento de diferentes problemas sociais e ambientais. Um exemplo destes problemas é a degradação da qualidade dos mananciais por meio do lançamento de esgoto bruto e de efluentes de ETE nos corpos d'água. Assim, a ineficiência na remoção de contaminantes tóxicos pelas ETE provoca a contaminação do corpo receptor e, conseqüentemente, prejudica o uso futuro desta água. Neste trabalho buscou-se verificar a remoção de contaminantes emergentes pelos processos convencionais de tratamento empregados por ETE em operação. Dos 16 contaminantes estudados foi possível quantificar até 6 no esgoto bruto. De acordo com os resultados, verificou-se que os tratamentos não removeram ATZ e BPA, removeram parcialmente TCS, E1 e E3, e apresentaram maiores taxas de remoção para CAF. Também observou-se que o tratamento anaeróbico foi a etapa que apresentou maior taxa de remoção para estes compostos.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção, contaminantes emergentes, ETE.

INTRODUÇÃO

O sistema de saneamento básico brasileiro ainda requer grande atenção, uma vez que em 2008 alguns municípios continuavam sem rede pública de abastecimento de água. Aproximadamente 35 milhões de pessoas, cerca de 20% da população brasileira, não eram atendidas por rede coletora de esgoto (IBGE, 2010). Dos municípios que eram atendidos por rede de abastecimento de água, a maior parte (87,2%) recebia água totalmente tratada, porém 6,6% dos municípios eram abastecidos com água sem qualquer tratamento. Para o sistema de esgotamento sanitário, existia rede de coleta em 55,2% dos municípios do país, contudo, somente 28,5% destes municípios realizavam algum tratamento no esgoto gerado, representando aproximadamente 70% do volume coletado (IBGE, 2010). De acordo com o relatório publicado pelo Instituto Trata Brasil (ITB), que avalia a situação das 100 maiores cidades brasileiras, o sistema de saneamento básico em 2011 apresentava um melhor cenário.

O tratamento de esgoto normalmente é realizado por meio de processos biológicos, os quais já ocorrem de forma natural nos corpos d'água e são conhecidos como fenômeno de depuração. Nas estações de tratamento (ETE) procura-se a incorporação de tecnologias que aumentem a eficiência e a taxa de conversão da matéria orgânica em produtos inertes (Von Sperling, 1996). Assim, emprega-se a combinação de processos físicos (primário), químicos e biológicos (secundário), podendo ser incorporada uma etapa de polimento (terciário) para a remoção dos poluentes do esgoto (Tchobanoglous *et al.*, 2002).

O lançamento de efluentes de ETE é apontado como a principal via de contaminação de corpos aquáticos (Pessoa *et al.*, 2012; Jelic *et al.*, 2011). No Brasil, aproximadamente 10% dos municípios abastecem a população com água captada em mananciais que receberam o aporte de esgoto tratado ou bruto (IBGE, 2010). Dentro desta perspectiva, a possível ineficiência de remoção de contaminantes pelos processos empregados nas estações de tratamento de água pode expor a população à substâncias tóxicas, como, por exemplo, os contaminantes emergentes (Lopes *et al.*, 2008).

Os contaminantes emergentes (CE) são substâncias naturais ou sintéticas, que não são legisladas e que recentemente têm sido encontrados no ambiente em concentrações que podem comprometer a vida selvagem e/ou a saúde humana. Estes contaminantes não compreendem apenas as substâncias recentemente sintetizadas, mas também compostos endógenos ou exógenos que passaram a ser detectados recentemente, devido ao avanço da instrumentação analítica (Schriks *et al.*, 2010). Dentre os grupos de compostos que podem ser classificados como contaminantes emergentes, podem-se citar hormônios (endógenos e sintéticos), fármacos, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, nanopartículas, entre outros (USEPA, 2010). A maior preocupação quanto a estes contaminantes é que não se sabe os possíveis efeitos crônicos à biota e aos seres humanos quanto à exposição a estas substâncias.

Alguns contaminantes emergentes, devido a sua estrutura química, podem perturbar o ideal funcionamento do sistema endócrino, tanto de seres humanos quanto de outros seres vivos, uma vez que estes compostos podem ser reconhecidos como hormônios ou podem ativar ou desativar os sítios receptores celulares, e são denominados interferentes endócrinos (IE) (Burkhardt-Holm *et al.*, 2010; Pessoa *et al.*, 2012).

OBJETIVO

Investigar a ocorrência de 16 contaminantes emergentes nas etapas de tratamento convencional de esgoto e avaliar a capacidade de remoção destes CE pelos processos empregados por diferentes ETE em operação nas cidades de Campinas-SP e São José do Rio Preto-SP.

MATERIAIS E MÉTODOS

• COMPOSTOS-ALVO

Os compostos avaliados neste trabalho foram os hormônios endógenos estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), testosterona (TTN), progesterona (PROG) e mestranol (MEE), os hormônios sintéticos 17 α -etinilestradiol (EE2), dietilestilbestrol (DES) e levonorgestrel (NGT), os produtos de uso industrial bisfenol A (BPA), fenolftaleína (PhPh), n-nonilfenol (nNP), n-octilfenol (nOP) e triclosan (TCS), o fármaco cafeína (CAF) e o pesticida atrazina (ATZ).

• AMOSTRAGEM

✓ ÁREAS DE ESTUDO

Neste trabalho foram avaliadas a estação de tratamento de esgoto da cidade de São José do Rio Preto (SP), operada pelo Serviço Municipal de Água e Esgoto (SeMAE) e as estações Anhumas, Capivari, Piçarrão e Samambaia da cidade de Campinas (SP), operadas pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento (SANASA).

A seleção das ETE para este trabalho foi realizada buscando-se contemplar diferentes tipos de tratamento e maiores vazões. A Tabela 01 resume as principais informações sobre as ETE avaliadas. Com exceção da estação Samambaia, as demais ETE utilizam o tratamento anaeróbio com fluxo ascendente, e as estações SeMAE e Anhumas são as que apresentam maiores vazões nominais. A ETE Samambaia possui o maior tempo de detenção hidráulica global e as ETE SeMAE e Capivari lançam o seu efluente em mananciais.

Tabela 01 – Informações sobre as ETE avaliadas

Estação de tratamento	Tratamento	Vazão nominal (L s ⁻¹)	Tempo de detenção hidráulico (h)	Corpo Receptor
SeMAE	RAFA, lodos ativados e desinfecção	1600	22	Rio Preto
Anhumas	RAFA e físico-químico	1200	15,4	Ribeirão Anhumas
Capivari	RAFA, câmara anóxica, reator aeróbio e desinfecção	86	42	Rio Capivari
Piçarrão	RAFA e reator aeróbio	556	20,5	Ribeirão Piçarrão
Samambaia	Lagoa aerada	150	48	Ribeirão Samambaia

RAFA – Reator anaeróbio de fluxo ascendente

✓ LIMPEZA DE VIDRARIA

Para eliminar possíveis contaminações foram seguidos procedimentos de técnicas limpas para análise de traços. Inicialmente os materiais usados na determinação de contaminantes emergentes foram separados daqueles de uso comum. Os materiais e as vidrarias foram lavados com água corrente e detergente, seguido de 15 repetições de enxague, sendo cinco com água corrente, cinco com água destilada e cinco com água desionizada. A água remanescente foi removida com alíquotas de álcool etílico 98% e os traços orgânicos foram removidos com alíquotas de acetona ultrapura. O material não-volumétrico, tais como frascos de coleta, funis, tubos de ensaio, entre outros, foram aquecidos em mufla a 400°C por 4 horas, para eliminar os resíduos orgânicos. Para o material volumétrico, após a lavagem com água corrente e detergente, empregou-se uma etapa de submersão em solução 10% (v/v) de Extran® alcalino (Merck) por pelo menos 48 horas. Para remover os resíduos da solução de Extran®, realizou-se 10 enxagues com água destilada e desionizada, seguido de alíquotas de álcool e acetona.

✓ PROCEDIMENTO DE COLETA

As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar, com capacidade para 1,0 litro, previamente limpos conforme procedimento descrito. Inicialmente os frascos foram ambientados com três alíquotas da amostra, e em seguida realizou-se a coleta de forma que os frascos fossem preenchidos completamente, evitando o aprisionamento de ar. Em seguida, os frascos foram selados com papel alumínio e depois fechados. Durante o transporte as amostras foram mantidas em caixas térmicas contendo gelo e, no laboratório, foram preservadas em refrigerador a 4°C por até 48 horas.

Os pontos amostrais nas estações foram escolhidos de acordo com o acesso físico possível, e os cronogramas de coletas nas estações foram montados respeitando-se os tempos de detenção hidráulica de cada etapa. Assim, procurou-se amostrar de forma representativa o mesmo esgoto até o final do tratamento.

Na Tabela 02 são informados os tempos aguardados para a coleta nas ETE estudadas, com exceção a ETE Samambaia, onde se respeitou um período de 48 h entre a coleta da amostra pós-gradamento e a coleta da amostra do efluente tratado.

Tabela 02 – Programa de coleta nas etapas das ETE segundo o tempo de detenção hidráulica

ETE SeMAE		ETE Anhumas		ETE Capivari		ETE Piçarrão	
Ponto	Tempo (h) [*]	Ponto	Tempo (h) [*]	Ponto	Tempo (h) [*]	Ponto	Tempo (h) [*]
<i>Bruto</i>	0	<i>Bruto</i>	0	<i>Bruto</i>	0	<i>Bruto</i>	0
<i>Anaeróbio</i> [†]	8	<i>Gradeamento</i> [†]	0,5	<i>Gradeamento</i> [†]	0,5	<i>Gradeamento</i> [†]	0,5
<i>Aeróbio</i> [†]	16	<i>Anaeróbio</i> [†]	12,8	<i>Anaeróbio</i> [†]	20	<i>Anaeróbio</i> [†]	13
<i>Decantador</i> [†]	21,5	<i>Efluente</i>	15,4	<i>Aeróbio</i> [†]	31	<i>Aeróbio</i> [†]	18
<i>Efluente</i>	22			<i>Decantador</i> [†]	38,5	<i>Efluente</i>	20,5
				<i>Efluente</i>	42		

^{*} Tempo após a coleta do primeiro ponto

[†] Ponto localizado na saída do processo

✓ PREPARO DE AMOSTRA

Inicialmente as amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm. Após a etapa de filtração, os compostos-alvo foram concentrados pela técnica de extração em fase sólida (SPE) empregando cartuchos Oasis HLB (Waters®), contendo 500 mg de sorvente hidrofílico-lipofílico. Os cartuchos foram previamente condicionados com alíquotas de 5,0 mL de metanol e 5,0 mL de água desionizada. Em seguida, as amostras de água (1,0 L) e de esgoto (100 mL) foram submetidas ao processo de extração a uma vazão de 5,0 mL min⁻¹.

Após a percolação da amostra, o volume remanescente no cartucho foi eliminado por meio de um fluxo brando de gás N₂ 4,0. A eluição foi realizada com o auxílio de um manifold (PrepSep – Fisher Scientific), sendo os compostos-alvo recuperados por meio da adição de 6,0 mL de metanol para cada cartucho sob vácuo de 2 kPa. O solvente foi evaporado até securo sob fluxo de nitrogênio e, finalmente, o resíduo foi solubilizado em 1,0 mL de uma solução H₂O:MeOH (70:30, v/v) contendo 0,01% (v/v) de hidróxido de amônio.

• ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A determinação dos compostos-alvo foi realizada por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas sequencial (LC-MS/MS). O cromatógrafo utilizado foi um equipamento *Agilent* (modelo 1200) equipado com injetor automático e câmara termostaticada para a coluna analítica. A quantificação foi feita em um espectrômetro de massas *Agilent* modelo 6410B, equipado com uma fonte de ionização *electrospray* (ESI) e analisador do tipo triplo quadrupolo.

A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna Zorbax C₁₈ (3,5 µm, 30 x 2,1 mm), mantida a 30°C, com uma fase móvel composta por: (A) uma solução aquosa 0,01% (v/v) de NH₄OH e (B) uma solução metanólica 0,01% (v/v) de NH₄OH. A vazão da fase móvel foi mantida constante em 0,3 mL min⁻¹ e o gradiente empregado, em termos de fração de (B), iniciou-se em 30% com um aumento gradativo até 70% em 3 minutos, em seguida a fração de (B) alcançou 100% em 3 minutos e assim foi mantida por mais 4 minutos. Após cada análise, a coluna foi recondicionada por 5 minutos com a fase móvel na condição inicial, 30% de (B), totalizando um tempo de análise de 15 minutos.

A ionização dos analitos foi realizada concomitantemente nos modos positivo e negativo e a identificação foi feita pelo monitoramento de reações múltiplas (MRM), sendo avaliadas por pelo menos duas transições entre íon precursor e íon produto. Os parâmetros utilizados para a identificação dos analitos se encontram resumidos na Tabela 03.

Tabela 03 – Parâmetros empregados para a identificação dos compostos-alvo.

Composto	Modo	IP ^a m/z	Frag. ^b (V)	Quantificação		Confirmação 1		Confirmação 2	
				m/z	EC ^c (V)	m/z	EC ^c (V)	m/z	EC ^c (V)
ATZ	Positivo	216,2	100	174,1	15	103,9	15	132,1	15
BPA	Negativo	227,0	110	132,9	25	210,9	30	-	-
CAF	Positivo	195,1	110	138,1	15	110,1	20	69,1	20
DES	Negativo	267,2	130	222,0	30	237,1	25	251,1	15
E1	Negativo	269,0	100	144,9	30	182,9	35	143,0	40
E2	Negativo	271,0	90	144,9	30	183,0	35	143,0	40
E3	Negativo	287,0	110	170,9	30	144,9	35	143,0	40
EE2	Negativo	295,0	100	144,9	30	158,9	30	143,0	40
MEE	Positivo	311,2	110	121,1	20	91,1	50	159,2	05
NGT	Positivo	313,3	130	91,2	60	109,1	20	77,2	60
nNP	Negativo	219,0	120	106,0	15	119,0	35	-	-
nOP	Negativo	205,0	120	106,0	15	132,0	25	-	-
PhPh	Negativo	317,1	90	93,1	05	272,2	15	180,2	20
PROG	Positivo	315,3	130	97,2	15	109,1	25	79,2	50
TCS	Negativo	287,0	70	35,1	05	37,1 [†]	05	-	-
TTN	Positivo	289,3	130	97,1	20	109,1	25	79,1	40

^a Íon Precursor

^b Fragmentador

^c Energia de Colisão

[†] Íon Precursor 289,0

RESULTADOS

• SÃO JOSÉ DO RIO PRETO

Na primeira campanha amostral realizada na ETE gerida pelo SeMAE, a estação se encontrava em fase de pré- operação. Assim, alguns dos processos não estavam completamente equacionados ou em operação. Neste período, por exemplo, o efluente não sofria desinfecção.

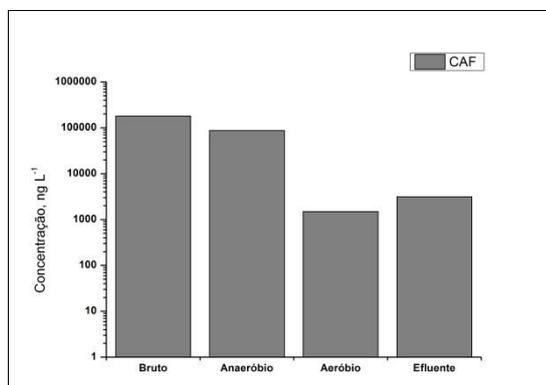


Figura 01 – Concentração de cafeína nos pontos amostrais da ETE SeMAE. As amostras foram coletadas na saída de cada processo, exceto para o esgoto bruto e efluente tratado, sendo respeitado o tempo de detenção hidráulico médio de cada etapa.

Dos 16 compostos avaliados em todas as amostras, apenas a cafeína foi encontrada em concentrações acima do limite de quantificação. Na Figura 01 estão apresentados os resultados de cafeína encontrados para as amostras coletadas. Observa-se que o esgoto bruto continha $1,8 \times 10^5$ ng L⁻¹ de cafeína e, após a passagem através do reator anaeróbio, a concentração foi reduzida a $8,7 \times 10^4$ ng L⁻¹, correspondendo a uma remoção de 51,7%. Na saída do reator aeróbio foram encontrados $1,5 \times 10^3$ ng L⁻¹ de cafeína, demonstrando uma contribuição do processo para a remoção do composto. A concentração de cafeína encontrada na amostra do efluente tratado foi $3,1 \times 10^3$ ng L⁻¹. Esse aumento da concentração em relação ao encontrado no processo anterior pode ter ocorrido por diferentes razões, como flutuações na vazão do efluente, possível dessorção do composto dos materiais particulados, entre outras (Ort *et al.*, 2010). Este mesmo comportamento foi observado para outros compostos além da cafeína em diferentes campanhas realizadas.

Nesta primeira campanha foi observada uma diminuição de mais de 98% entre a concentração de cafeína encontrada no esgoto bruto e no efluente tratado. De acordo com os resultados, os processos anaeróbio e aeróbio apresentaram a mesma eficiência de remoção da cafeína presente no esgoto. Esta remoção global está de acordo com os valores encontrados por Froehner *et al.* (2011) para três ETE da cidade de Curitiba.

A remoção dos CE pode ser dada por diferentes maneiras, sendo que os mecanismos dependem das propriedades físico-químicas dos compostos. Como exemplo de mecanismos de remoção podem-se citar: sorção em sedimentos, conforme o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), biodegradação por via anaeróbia ou aeróbia, fotodegradação, entre outros (Lopes *et al.*, 2008). Em um trabalho realizado no estado do Texas, EUA, os autores observaram que a concentração de cafeína na fase aquosa do esgoto diminuía ao longo do tratamento. Também foi verificado que não houve uma transferência significativa de cafeína para o lodo (Karnjanapiboonwong *et al.*, 2011). Tendo em vista as informações de solubilidade (20 g L⁻¹), pressão de vapor ($4,6 \times 10^{-11}$ atm) e K_{ow} da cafeína (0,81), estes resultados indicam que o processo de remoção deste composto é a degradação (OECD, 2003).

Na segunda campanha realizada na ETE SeMAE, a estação apresentava todos as operações em funcionamento. Nesta campanha foi possível quantificar cinco dos compostos avaliados (BPA, E1, TCS, CAF e ATZ) no esgoto bruto, como pode ser observado na Figura 02.

A flutuação encontrada para o BPA pode ser resultado da dinâmica do composto entre o material particulado e a fase aquosa. Devido sua solubilidade em água (300 mg L⁻¹), o BPA pode estar adsorvido à matéria orgânica do meio (Shareef *et al.*, 2006). No trabalho realizado por Froehner *et al.* (2011), os autores encontraram remoções de BPA acima de 90% em ETE que empregavam diferentes tratamentos aeróbios e anaeróbios. No entanto, os resultados encontrados não evidenciam a remoção de BPA pela ETE SeMAE.

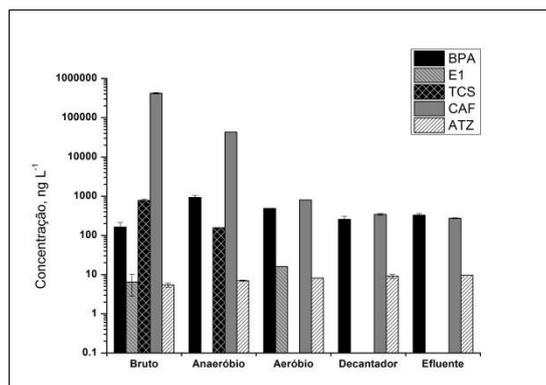


Figura 02 – Concentração dos compostos-alvo nos pontos amostrais da ETE SeMAE. As amostras foram coletadas na saída de cada processo, exceto para o esgoto bruto e efluente tratado, sendo respeitado o tempo de detenção hidráulico médio de cada etapa.

O comportamento observado para E1 pode ser consequência das baixas concentrações nas amostras, que se encontram próximas do LQ do método. Outra possibilidade é que, após o tratamento no reator anaeróbio, o E1 foi removido para valores inferiores ao LQ e, em seguida, os micro-organismos do reator aeróbio converteram as espécies conjugadas de E1 e outros hormônios em E1 livre (Richardson e Fulton, 2009). Em sequência, a carga de E1 do efluente do reator aeróbio pode ter sido removida por adsorção no lodo presente nos decantadores, uma vez que o K_{ow} do E1 (891,3) indica características hidrofóbicas para este composto (Karnjanapiboonwong *et al.*, 2011; Cítulski e Farahbakhsh, 2010).

Para TCS a concentração inicial no esgoto bruto foi de 784 ng L^{-1} , no efluente do reator anaeróbio foram encontrados 156 ng L^{-1} e nas demais amostras não foi possível quantificar este composto. Estes valores indicam uma remoção de aproximadamente 80% no reator anaeróbio e >95% no reator aeróbio, totalizando uma remoção global >99%. O TCS apresenta um alto coeficiente K_{ow} , $5,7 \times 10^4$, demonstrando a tendência em manter-se adsorvido à fase orgânica do meio. Karnjanapiboonwong *et al.* (2011) apontaram que o principal mecanismo de remoção de triclosan é pela adsorção no lodo, e que o processo de degradação é mínimo.

Nesta segunda campanha, as concentrações de CAF encontradas foram: $4,2 \times 10^5 \text{ ng L}^{-1}$ no esgoto bruto, $4,3 \times 10^4 \text{ ng L}^{-1}$ no efluente do reator anaeróbio, 800 ng L^{-1} no efluente do reator aeróbio, 340 ng L^{-1} na saída dos decantadores e 270 ng L^{-1} no esgoto tratado. A concentração de CAF observada no esgoto bruto nesta campanha foi aproximadamente o dobro da concentração encontrada na campanha anterior. Para este ensaio foi encontrado uma remoção de aproximadamente 90% no reator anaeróbio. Nas demais etapas do tratamento foram observadas as seguintes remoções proporcionais: 98% para o reator aeróbio, 57% para a clarificação e 20% para a desinfecção. A remoção global alcançada foi >99,9%, sendo um valor superior ao encontrado na primeira campanha, apesar da maior concentração de CAF no esgoto bruto. A contribuição da degradação química pelo processo de desinfecção foi relativamente baixa, frente às demais etapas do tratamento. A baixa degradação de cafeína pelo processo de desinfecção é relatada por outros autores (Huerta-Fontela *et al.*, 2008). O efluente tratado apresentou uma concentração de CAF cerca de 10 vezes menor que o efluente tratado da primeira campanha. Estes resultados podem ser consequência da otimização dos processos da estação.

A remoção de atrazina não foi observada para nenhum dos processos. De acordo com suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água (33 mg L^{-1}), pressão de vapor ($3,8 \times 10^{-10} \text{ atm}$) e K_{ow} (512,8) poderia ser esperado uma remoção por adsorção no lodo da ETE (Martinazzo *et al.*, 2011). Outros autores sugerem que uma das tecnologias de melhor custo/benefício para a remoção de atrazina em esgoto é a biodegradação, a qual pode ocorrer em diferentes compartimentos, como solo, sedimento, lodo, entre outros (Baghapour *et al.*, 2013). Também sugerem-se que alguns micro-organismos utilizam a atrazina como fonte de carbono e nitrogênio, mesmo em meios contendo ureia e fosfato de amônio (Baghapour *et al.*, 2013).

Por outro lado, também foi demonstrado que a atrazina pode apresentar um tempo de meia-vida superior a 4 anos para alguns solos, superior a 14 anos para águas superficiais e até 20 anos para águas subterrâneas (Baghapour *et al.*, 2013). Estas informações demonstram que a atrazina pode persistir no ambiente na ausência de mecanismos adequados para a remoção deste composto.

• CAMPINAS

Os resultados encontrados para os ensaios realizados nas ETE geridas pela Sanasa se encontram resumidos na Figura 03. Para as quatro ETE foram encontradas concentrações semelhantes nas amostras de esgoto bruto e naquelas coletadas após o tratamento primário, gradeamento e desarenação, o que indica, como esperado, que o tratamento físico não contribuiu para a remoção dos compostos avaliados. Dos 16 contaminantes avaliados, seis foram encontrados em concentrações quantificáveis, são eles: bisfenol A, estrona, triclosan, estriol, cafeína e atrazina.

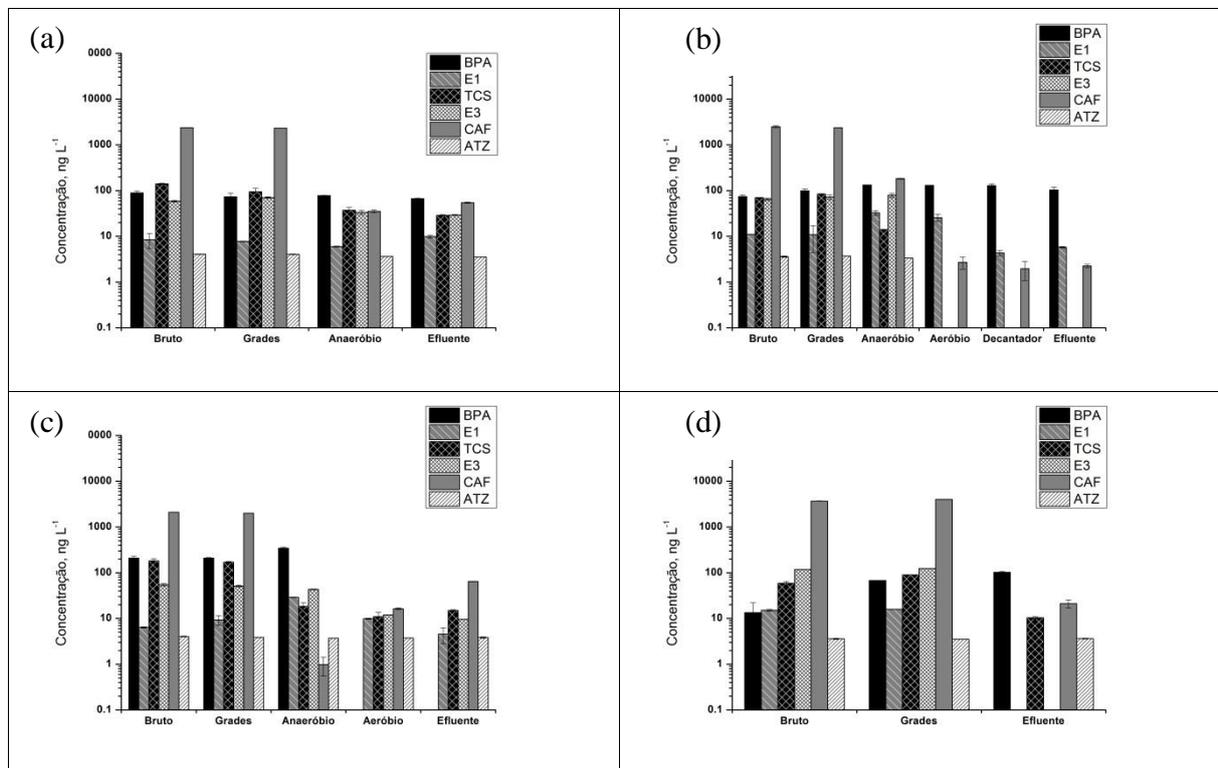


Figura 03 – Concentração dos compostos-alvo nas etapas das ETE (a) Anhumas, (b) Capivari, (c) Piçarrão e (d) Samambaia. As amostras foram coletadas na saída de cada processo, exceto para o esgoto bruto e efluente tratado.

✓ BISFENOL A

Na ETE Anhumas (Figura 03a), os resultados para bisfenol A apresentaram uma variação média de aproximadamente 10%. Para algumas amostras este foi o erro observado entre duas replicatas. Também foi encontrada uma flutuação nos resultados de BPA na ETE Capivari, (Figura 03b). Estas variações podem ser ocasionadas por possíveis liberações deste composto pelo material particulado ou pela conversão entre compostos não avaliados neste estudo (Lopes *et al.*, 2008). Frente a estes resultados, considera-se que as condições dos tratamentos empregados nestas estações não foram eficientes para a remoção de BPA. Já para a ETE Piçarrão (Figura 03c), a concentração de bisfenol A entre o esgoto bruto e pós-gradeamento manteve-se constante em aproximadamente 210 ng L^{-1} . Após o tratamento anaeróbio, houve um aumento de 140 ng L^{-1} na concentração, o que pode ser ocasionado pelo contato com lodo que apresentasse uma concentração elevada de BPA ou pela variação de vazão. Uma remoção de 98% foi observada para o tratamento aeróbio, estando as concentrações de BPA do efluente do reator aeróbio e esgoto tratado abaixo do limite de quantificação. Já para a ETE Samambaia, observou-se um aumento na concentração de BPA ao longo do tratamento.

✓ ESTRONA

Os resultados para E1 na ETE Anhumas indicam que não ocorreu remoção, tendo em vista que as concentrações encontradas nas amostras se mantiveram constantes. Na ETE Capivari, a concentração de E1 aumentou após a passagem do efluente pelo reator anaeróbio, indo de 11 ng L^{-1} para 32 ng L^{-1} . O mesmo foi observado para a ETE Piçarrão, onde a concentração do afluente do reator anaeróbio era $9,0 \text{ ng L}^{-1}$ e no

efluente 29 ng L⁻¹. Este fenômeno pode ocorrer quando o hormônio em sua forma conjugada (metabólito excretado) é convertido na sua forma originalmente ativa (Racz e Goel, 2010). Desta maneira, possíveis compostos conjugados de estrona podem ter sido convertidos à E1, fazendo com que a concentração deste composto aumentasse.

Após o tratamento aeróbio da ETE Capivari, observou-se que a concentração de E1 no efluente mantinha-se aproximadamente constante. Na etapa de clarificação foi verificada uma remoção de 83% do composto. Para a ETE Piçarrão foi encontrada uma remoção de 66% de E1 após o tratamento aeróbio e nas demais etapas a concentração de E1 manteve-se constante. Um dos mecanismos citados para a remoção de E1 por ETE é a adsorção na matéria orgânica, uma vez que o coeficiente K_{ow} para estrona é 891. Assim, a redução da carga de E1 pelo tratamento aeróbio pode ser ocasionada tanto pela mineralização quanto pela adsorção ao lodo (Racz e Goel 2010; Karnjanapiboonwong *et al.*, 2011). Também foi observado na ETE Capivari que o processo de desinfecção não contribuiu para a remoção de E1, uma vez que a concentração das amostras manteve-se constante. Este resultado é coerente com a bibliografia, pois estudos apontam a cloração como ineficiente para a remoção de alguns contaminantes (Racz e Goel 2010).

Na ETE Samambaia a concentração de E1 no afluente da lagoa aerada era 16 ng L⁻¹ e no efluente tratado a concentração ficou abaixo do limite de quantificação do método. Assim, empregando-se o limite de quantificação de E1 do método (5,0 ng L⁻¹) e a concentração do afluente da lagoa, calculou-se uma remoção de ≥73%. No tratamento empregando lagoas, a remoção de estrogênios pode ser dada por biodegradação, adsorção em lodos, como também pode ocorrer degradação fotoquímica (Lopes *et al.*, 2008). Pessoa *et al.* (2012) realizaram um estudo no qual foi avaliada a eficiência de remoção de estrona, 17β-estradiol, 17β-estradiol-17-acetato (E2-17A) e 17α-etinilestradiol em ETE do tipo lagoas de estabilização localizada na cidade de Fortaleza/CE. A remoção observada para E1 variou de 19,7 a 100%, para E2 foi calculada apenas em uma campanha, 50,8%, para E2-17A foi 100% e o EE2 não foi detectado em nenhuma amostra.

✓ TRICLOSAN

Na ETE Anhumas foram encontrados 141 ng L⁻¹ de TCS no esgoto bruto e 29 ng L⁻¹ no efluente tratado, o que corresponde a uma remoção global de cerca de 80%. Entre as amostras do gradeamento e do efluente do RAFA ocorreu uma redução de 57 ng L⁻¹ na concentração. Em seguida, as concentrações de TCS nas amostras do efluente do RAFA e do efluente do tratamento físico-químico (esgoto tratado) foram aproximadamente iguais.

Na ETE Capivari, a amostra pós-gradeamento continha 84 ng L⁻¹ de TCS, o efluente do reator anaeróbio apresentou uma concentração de 14 ng L⁻¹ e, após o tratamento aeróbio, a concentração do composto manteve-se abaixo do limite de quantificação. Estes resultados indicam uma remoção de 83% pelo tratamento anaeróbio, ≥64% pelo tratamento aeróbio e 94% de remoção global.

Nas amostras da ETE Piçarrão, a concentração de TCS no esgoto pós-gradeamento foi de 170 ng L⁻¹ e no efluente do RAFA foi de 18 ng L⁻¹, observando-se uma remoção de 89% durante o tratamento anaeróbio. Em seguida, as concentrações de TCS encontradas para as amostras do efluente do reator aeróbio e tratado foram 11 e 15 ng L⁻¹, respectivamente. Estes resultados indicam que após a remoção ocorrida no RAFA, os demais processos de tratamento não apresentaram eficiência de remoção de TCS.

No caso da ETE Samambaia, observou-se um aumento na concentração de TCS de 59 ng L⁻¹ para 90 ng L⁻¹ após a etapa de gradeamento. Como descrito anteriormente, este fenômeno pode ser ocasionado pela liberação de TCS do material particulado, fazendo com que a concentração do composto aumentasse na fase líquida do esgoto. Em seguida, após o tratamento na lagoa aerada, a concentração de TCS no esgoto tratado foi de 10 ng L⁻¹, correspondendo a uma remoção de 88,9%.

Os resultados demonstram que as maiores taxas de remoção de TCS ocorreram principalmente nos reatores anaeróbios, com exceção da ETE Samambaia. O tratamento físico-químico empregado na ETE Anhumas se apresentou ineficiente para a remoção de TCS. O processo de cloração não pode ser avaliado, uma vez que não foi possível quantificar TCS nas amostras pré e pós-desinfecção. Na ETE Samambaia não há etapa de tratamento anaeróbio, contudo, o maior tempo de detenção hidráulico (48 h) pode ter contribuído para que a taxa de remoção se aproximasse das outras ETE (Pessoa *et al.*, 2012).

✓ ESTRÍOL

Na ETE Anhumas, as concentrações de estríol determinadas nas amostras pós-gradamento, efluente do RAFA e efluente do tratamento físico-químico foram 70 ng L^{-1} , 33 ng L^{-1} e 29 ng L^{-1} , respectivamente. Diferentemente de E1, os resultados evidenciam a remoção de 52,8% pelo reator anaeróbio e nenhuma remoção pelo tratamento físico-químico. A solubilidade para os dois hormônios em água é a mesma (13 mg L^{-1}) e o coeficiente de partição (K_{ow}) para E3 é 281 (Machatha e Yalkowsky, 2005; Ying e Kookana, 2005). Estas características indicam que a taxa de remoção de E1 por adsorção na matéria orgânica seria maior que a taxa de remoção de E3. Contudo, estudos apontam que durante o processo de degradação pode ocorrer a conversão entre alguns hormônios, podendo obter-se como produto o E1, e este por sua vez é então mineralizado (Cao *et al.*, 2008). Assim, isso poderia explicar a ineficiência de remoção de E1 e a remoção de E3 durante o tratamento, pois a carga de E1 pode ter sido renovada durante as etapas de tratamento a partir de E3 e outras espécies.

Já para a ETE Capivari, não se observou uma remoção pelo tratamento anaeróbio. Somente após o tratamento aeróbio, a concentração de E3 passou de 79 ng L^{-1} para um valor menor que o limite de quantificação do método. As amostras do decantador e do efluente tratado não apresentaram concentrações quantificáveis de E3. Logo, calculou-se uma taxa de remoção global de $\geq 93,7\%$, sendo o tratamento aeróbio o principal responsável pela remoção.

Assim como na ETE Capivari, não verificou-se a remoção de E3 pelo tratamento anaeróbio na ETE Piçarrão. O tratamento aeróbio produziu uma taxa de remoção de 72%, reduzindo a concentração de E3 de 43 ng L^{-1} para 12 ng L^{-1} . A etapa de clarificação não contribuiu para a remoção do composto e o efluente tratado apresentou $9,0 \text{ ng L}^{-1}$ de E3.

O tratamento empregando lagoa aerada da ETE Samambaia foi capaz de remover 96% de estríol, reduzindo a concentração de 124 ng L^{-1} a valores menores que o limite de quantificação. Deste modo, verifica-se que na ETE Anhumas foi onde se observou a menor remoção global de E3 (58,6%) em comparação com as demais ETE. O tratamento anaeróbio foi o responsável por toda a remoção de E3 observada na ETE Anhumas, evidenciando que o tratamento físico-químico não foi eficiente na remoção de estrogênios. As demais ETE apresentaram remoção apenas pelo tratamento aeróbio.

✓ CAFEÍNA

Os resultados encontrados na ETE Anhumas para CAF correspondem a uma remoção de 98% pelo tratamento biológico, passando a concentração de cafeína no afluente de $2,3 \times 10^3 \text{ ng L}^{-1}$ para 35 ng L^{-1} no efluente do RAFA. Após o tratamento físico-químico ocorreu um aumento em 19 ng L^{-1} na concentração de CAF no efluente tratado.

O esgoto pós-gradamento da ETE Capivari apresentou uma concentração de $2,4 \times 10^3 \text{ ng L}^{-1}$ de CAF e no efluente do RAFA foram encontrados 182 ng L^{-1} do composto, correspondendo uma taxa de remoção de 92,3%. Após o tratamento aeróbio a concentração de CAF foi reduzida a $3,0 \text{ ng L}^{-1}$, e esta concentração manteve-se constante para as demais etapas do tratamento. Então, verificou-se uma taxa de remoção de 98,3% para o tratamento aeróbio e nenhuma contribuição das etapas de clarificação e desinfecção para a remoção de CAF, sendo estes resultados semelhantes aos encontrados para a ETE SeMAE. Assim, a taxa global de remoção de cafeína na ETE Capivari foi de 99,9%, sendo os tratamentos anaeróbio e aeróbio os responsáveis pela eficiência.

Uma taxa de remoção global de CAF de 96,8% foi encontrada na ETE Piçarrão. No RAFA foi observada uma remoção de aproximadamente toda a cafeína presente no afluente, $2,0 \times 10^3 \text{ ng L}^{-1}$. A partir do efluente do RAFA a concentração de cafeína aumentou gradualmente até chegar a 64 ng L^{-1} no esgoto tratado.

Na ETE Samambaia foi observada uma remoção de 99,5% de CAF, passando a concentração do esgoto pós-gradamento de $4,0 \times 10^3 \text{ ng L}^{-1}$ para 21 ng L^{-1} no efluente tratado. Este resultado indica uma taxa de remoção próxima àquelas observadas nas outras ETE.

✓ ATRAZINA

Os resultados encontrados para ATZ mostram que as ETE avaliadas não foram eficazes na remoção deste composto. Foi observada uma constância na concentração de atrazina entre as amostras, com exceção da ETE Capivari na qual após o tratamento aeróbio a concentração de ATZ manteve-se abaixo do limite de quantificação. Estes resultados são concordantes com aqueles observados na ETE SeMAE.

Baixas taxas de remoções de atrazina e de outros pesticidas da classe das triazinas foram encontradas em estações da Espanha (Köck-Schulmeyer *et al.*, 2013). Neste trabalho foram avaliadas três ETE, dentre elas, uma das estações apresentava etapa de tratamento físico-químico e de desinfecção. Assim como a ETE Anhumas, o tratamento físico-químico não foi eficiente. Não foi possível observar a eficiência da remoção de ATZ pelo processo de desinfecção na ETE Capivari, mas, assim como na ETE SeMAE, a etapa de desinfecção também não foi eficiente na remoção de ATZ na ETE espanhola. Os autores sugerem que a persistência do composto e eventuais aumentos na concentração podem ser causados por efeito de matriz e conversão entre espécies.

Alguns trabalhos indicam remoções de atrazina no ambiente e em estações de tratamento, contudo, outras pesquisas encontram baixas remoções de atrazina e outros pesticidas em estações de tratamento convencionais (Baghapour *et al.*, 2013; Martinazzo *et al.*, 2011; Bianchi *et al.*, 2006; Morasch *et al.*, 2010). O emprego de processos oxidativos avançados (POA) pode ser utilizado para a conversão de atrazina a ácido cianúrico (Bianchi *et al.*, 2006; Oturan *et al.*, 2012).

• EFICIÊNCIA DAS ETE

A comparação de eficiência de remoção de contaminantes pelas ETE pode ser feita utilizando os resultados de cafeína encontrados em cada estação avaliada (Froehner *et al.*, 2011). Na Figura 04 estão resumidos os resultados de cafeína da segunda campanha da ETE SeMAE e das demais estações de Campinas.

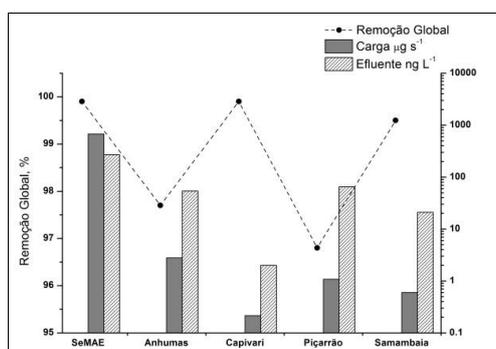


Figura 04 – Dados de remoção global, remoção de carga (calculada pela vazão média de cada estação) e de concentração final no efluente de cafeína.

As ETE SeMAE, Capivari e Samambaia foram as estações que apresentaram taxas de remoção global de cafeína maiores que 99%. No entanto, a ETE SeMAE removeu uma carga aproximadamente 600 vezes maior que a carga média removida pelas ETE de Campinas. Por outro lado, a concentração de cafeína no efluente tratado da ETE SeMAE foi aproximadamente 5 vezes maior que aquelas encontradas para as ETE de Campinas. Assim, verifica-se que em São José do Rio Preto o esgoto apresentava maiores concentrações de cafeína e, apesar de a estação de tratamento remover uma maior carga do composto, o efluente lançado continha uma concentração de cafeína de 273 ng L⁻¹.

Dentre as ETE de Campinas, a estação Anhumas removeu a maior carga de cafeína, e a estação Capivari foi aquela que lançava a menor concentração de cafeína no corpo receptor. A ETE Piçarrão apresentou a menor taxa de remoção global, a segunda maior remoção de carga e a maior concentração de cafeína no efluente tratado, 64 ng L⁻¹.

Os parâmetros relacionados com a eficiência de remoção de CE em ETE não são bem conhecidos. Ainda existem discussões sobre quais são as espécies de micro-organismos responsáveis pela remoção de micropoluentes nos tratamentos biológicos (Pessoa *et al.*, 2012). No entanto, apontam-se como fatores importantes as propriedades físico-químicas do contaminante, tempo de detenção hidráulico de cada processo,

concentração de biomassa dispersa no reator, entre outros (Pessoa *et al.*, 2012; Cao *et al.*, 2008; Huerta-Fontela *et al.*, 2008). Outro aspecto frequentemente discutido é a formação de produtos da degradação dos hormônios, os quais também podem apresentar atividade biológica (Lopes *et al.*, 2008).

Os resultados encontrados indicam que nas ETE avaliadas os tratamentos empregados são capazes de remover alguns compostos, porém observa-se que outros poluentes são persistentes. O tratamento biológico foi o responsável pelas maiores remoções encontradas, em particular os processos anaeróbios. O tratamento físico-químico não foi capaz de remover concentrações significativas dos compostos-alvo. Esta ineficiência do processo físico-químico é concordante com a bibliografia (Huerta-Fontela *et al.*, 2008; Bolong *et al.*, 2009) São sugeridas como tecnologias alternativas para a remoção de CE: o uso de carvão ativado, ozonização, fotodegradação por UV, micro e ultrafiltração e processos oxidativos avançados (POA) (Snyder *et al.*, 2007; Racz e Goel, 2010; Acero *et al.*, 2010).

CONCLUSÃO

Verificou-se que o tratamento primário das ETE não foi capaz de remover os compostos-alvo encontrados no esgoto bruto. Também foi visto que, para alguns casos, os processos empregados para o tratamento do esgoto não foram capazes de remover determinados compostos avaliados, como bisfenol A, atrazina e triclosan. Isto aponta a necessidade de melhorias no sistema de tratamento, tais como a implantação de processos oxidativos avançados e tecnologias de membrana. Apesar das ETE avaliadas empregarem tratamentos convencionais, em alguns casos, compostos como estrona, estriol foram removidos a níveis abaixo do limite de quantificação, identificando-se o tratamento aneróbio como o mais eficiente. Por outro lado, a cafeína foi o composto encontrado em concentrações mais elevadas para todas as amostras de esgoto bruto, e as taxas de remoção deste composto pelas ETE estudadas foram acima de 95%. Contudo, as concentrações de cafeína nos efluentes tratados se encontravam acima do limite de quantificação, apresentando potencial para a contaminação do corpo receptor.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Acero, J.L.; Benitez, F.J.; Teva, F.; Leal, A.I. (2010) Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chem. Eng. J.*, **163**, 264-272.
2. Baghapour, M.A.; Nasseri, S.; Derakhshan, Z. (2013) Atrazine removal from aqueous solutions using submerged biological aerated filter. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **11**, 1-9.
3. Bianchi, C.L.; Pirola, C.; Ragaini, V.; Selli, E. (2006) Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes. *Appl. Catal., B.*, **64**, 131-138.
4. Bolong, N.; Ismail, A.F.; Salim, M.R.; Matsuura, T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, **239**, 229-246.
5. Burkhardt-Holm, P. (2010) Endocrine disruptors and water quality: a state-of-the-art review. *Int. J. Water Resour. Dev.*, **26**, 477-493.
6. Cao, Q.; Yu, Q.; Connell, D.W. (2008) Degradation rate constants of steroids in sewage treatment works and receiving water. *Environ. Technol.*, **29**, 1321-1330.
7. Citulski, J.A. e Frahbakhsh, K. (2010) Fate of endocrine-active compounds during municipal biosolids treatment: a review. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8367-8376.
8. Froehner, S.; Piccioni, W.; Machado, K.S.; Aisse, M.M. (2011) Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. *Water Air Soil Pollut.*, **216**, 463-471.
9. Huerta-Fontela, M.; Galceran, M.T.; Ventura, F. (2008) Stimulatory drugs of abuse in surface Waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6809-6816.
10. IBGE (2010) *Pesquisa nacional de saneamento básico 2008*. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro.
11. Jelic, A.; Gros, M.; Ginebreda, A.; Cespedes-Sánchez, R.; Ventura, F.; Petrovic, M.; Barceló, D. (2011) Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res.*, **45**, 1165-1176.

12. Karnjanapiboonwong, A.; Suski, J.G.; Shah, A.A.; Cai, Q.; Morse, A. N.; Anderson, T. A. (2011) Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site. *Water Air Soil Pollut.*, **216**, 257-273.
13. Köck-Schulmeyer, M.; Villagrasa, M.; DeAlda, M.L.; Céspedes-Sánchez, R. (2013) Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Sci. Total Environ.*, **458-460**, 466-476.
14. Lopes, L.G.; deMarche, M.R.R.; deSouza, J.B.G.; deMoura, J.A. (2008) Hormônios estrogênicos no ambiente e eficiência das tecnologias de tratamento para remoção em água e esgoto. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos.*, **13**, 123-131.
15. Machatha, S.G. e Yalkowsky, S.H. (2005) Comparison of the octanol/water partition coefficients calculated by Clog P®, ACDlogP and KowWin® to experimentally determined values. *Int. J. Pharm.*, **294**, 185-192.
16. Martinazzo, R.; Dick, D.P.; Hirsch, M.M.; Leite, S.B.; Peralba, M.C.R. (2011) Sorção de atrazine e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. *Quim. Nova.*, **34**, 1378-1384.
17. Morasch, B.; Bonvin, F.; Reiser, H.; Grandjean, D.; DeAlencastro, L.F.; Perazzolo, C.; Chèvre, N.; Kohn, T. (2010) Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy bay of lake Geneva, Switzerland. Part II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. *Environ. Toxicol. Chem.*, **29**, 1658-1668.
18. OECD (2003) Screening Information DataSet (SIDS): Caffeine. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/CAFEINE.pdf>. (acessado em 12/11/13)
19. Ort, C.; Lawrence, M.G.; Rieckermann, J.; Joss, A. (2010) Sampling for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and illicit drugs in wastewater systems: are your conclusions valid? A critical review. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 6024-6035.
20. Oturan, N.; Brillas, E.; Oturan, M.A. (2012) Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environ. Chem. Lett.*, **10**, 165-170.
21. Pessoa, G.P.; dosSantos, A.B.; deSouza, N.C.; Alves, J.A.C.; doNascimento, R.F. (2012) Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. *Quim.Nova.*, **35**, 968-973.
22. Racz, L. e Goel, R. (2010) Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *J. Environ. Monit.*, **12**, 58-70.
23. Richardson, G.M. e Fulton, S.C. (2009) A preliminary Canadian environmental emissions inventory for endogenous and retail pharmaceutical estrogens. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, **15**, 1187-1202.
24. Schriks, M.; Heringa, M.B.; van der Kooi, M.M.E.; de Voogt, P.; van Wezel, A.P. (2010) Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res.*, **44**, 461-476.
25. Shareef, A.; Angove, M.J.; Wells, J.D.; Johnson, B.B. (2006) Aqueous solubilities of estrone, 17b-estradiol, 17a-ethynylestradiol, and bisphenol A. *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 879-881.
26. Snyder, S.A.; Wert, E.C.; Lei, H.D.; Westerhoff, P.; Yoon, Y. (2007) *Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking and reuse treatment processes*. 1ed. AWWA Research Foundation, Denver.
27. Tchobanoglous, G.; Burton, F.L.; Stensel, H.D. (2002) *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. 4 ed. McGraw-Hill, Boston.
28. USEPA (2010) *Treating contaminants of emerging concern: A literature review database*. USEPA, Washington.
29. Von Sperling, M. (1996) *Princípios básicos do tratamento de esgotos*. 1 ed. DESA-UFMG, Belo Horizonte.
30. Ying, G.G. e Kookana, R.S. (2005) Sorption and degradation of estrogen-like-endocrine disrupting chemicals in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, **24**, 2640-2645.