

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CONTAMINANTES EMERGENTES EM ESTAÇÕES DE
TRATAMENTO DE ESGOTO AERÓBIA E ANAERÓBIA**

Guilherme Martins Grosseli

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini

São Carlos – SP
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G878c Grosseli, Guilherme Martins
Contaminantes emergentes em estações de tratamento
de esgoto aeróbia e anaeróbia / Guilherme Martins
Grosseli. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
119 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Contaminantes emergentes . 2. Estação de
tratamento de esgoto . 3. Remoção . 4. Reator aeróbio
. 5. Reator anaeróbio UASB. I. Título.



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Guilherme Martins Grosseli, realizada em 21/11/2016:

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini
UFSCar

Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto
UFSCar

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
UFSCar

Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso
UNESP

Prof. Dr. Enelton Fagnani
UNICAMP

*Dedico este trabalho à minha esposa Mariana e aos meus filhos,
pelo apoio e carinho incondicional Vocês são a motivação que
me incentiva a seguir em frente.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini, pela oportunidade e confiança depositada em mim na realização deste trabalho. Por todo ensinamento compartilhado, sugestões e discussões que contribuem constantemente para o meu crescimento pessoal e profissional. Chego ao fim deste trabalho com o exemplo de um grande mestre e com a felicidade de uma grande amizade.

Ao prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto, pela amizade, ensinamentos e troca de experiências que tanto contribuíram para que eu conseguisse chegar até aqui. Obrigado pelo apoio e oportunidade de integrar a equipe do LBGqA.

À minha esposa Mariana, pelo apoio incondicional e companheirismo durante todos esses anos que estamos juntos, sempre disposta a ajudar nos momentos em que mais precisei. A você os meus sentimentos de gratidão e amor.

Aos meus pais, José Augusto e Mariângela, por não medirem esforços para garantir uma educação de qualidade, dando sempre o apoio necessário para que eu chegasse até o final desta etapa.

A todos os meus familiares que me apoiaram para que eu tivesse o sucesso de chegar até aqui.

A todos os meus amigos de laboratório, que além de me ajudarem na execução e discussão deste trabalho, me proporcionaram momentos de alegria e descontração.

Aos meus estimados parceiros de trabalho do Departamento de Química, em especial a Doraí, que sempre torceu pelo meu sucesso profissional e esteve sempre solícita a ajudar.

A todos os professores do Departamento de Química da UFSCar que contribuíram ativamente para o meu crescimento intelectual.

À PETROBRAS, pelo suporte financeiro para a aquisição do LC-MS/MS, necessário para a determinação dos compostos investigados neste trabalho.

Ao SAAE/São Carlos e a CSJ/Jundiá pela importante parceria firmada com o LBGqA/UFSCar, tornado realidade a execução deste trabalho por meio do fornecimento das amostras de esgoto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar (PPQG/UFSCar) que permitiu a realização deste trabalho, contribuindo para o meu crescimento pessoal.

A todos que de alguma maneira contribuíram para que eu conseguisse finalizar mais esta etapa da minha vida.

E por fim agradeço a Deus, por ter me proporcionado a felicidade de mais esta conquista pessoal e profissional.

“Crê em ti mesmo, age e verás os resultados. Quando te esforças, a vida também se esforça para te ajudar.” (Chico Xavier)

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Principais fontes e rotas de inserção dos contaminantes emergentes no ambiente.....	5
FIGURA 5.1 - Esquema da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí.....	33
FIGURA 5.2 - Imagens da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí. (A) gradeamento; (B) e (C) elevatória; (D) desarenador; (E) lagoa aerada.....	34
FIGURA 5.3 - Vista aérea da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí.....	35
FIGURA 5.4 - Esquema da Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos (ETE- Monjolinho).....	37
FIGURA 5.5 - Imagem aérea da ETE-Monjolinho.....	38
FIGURA 6.1 - Pontos amostrais da estação de tratamento de esgoto de Jundiaí/SP.....	41
FIGURA 6.2 - Sistema de coleta automático do esgoto bruto e tratado na ETE-CSJ.....	42
FIGURA 6.3 - Pontos amostrais da estação de tratamento de esgoto de São Carlos/SP.....	43
FIGURA 6.4 -Foto do sistema de extração em fase sólido (SPE).....	47
FIGURA 7.1 - Efeito matriz observado no esgoto na Entrada da ETE, Reator Biológico e Saída da ETE nas estações de tratamento de esgoto de: (a) CSJ-Jundiaí e (b) ETE-Monjolinho. As linhas em vermelho delimitam a região entre -20 e +20%.....	58
FIGURA 7.2 -Intensidade do sinal analítico da estrona em solvente (coluna da esquerda) e no esgoto bruto da ETE-CSJ fortificado após o SPE (coluna da direita). A sigla “I” refere-se a intensidade do sinal.....	59
FIGURA 7.3- Gráfico boxplot da concentração de fármacos e triclosan no esgoto bruto da (a) ETE-CSJ e (b) ETE-Monjolinho.....	67

- FIGURA 7.4 - Variação sazonal da concentração IBU, NPX e DCF no esgoto bruto em relação a pluviosidade acumulada do mês nas ETES (a) Monjolinho e (b) CSJ.....72
- FIGURA 7.5 - Variação sazonal da concentração de IBU, IBU-1OH e IBU-2OH no esgoto bruto em relação a pluviosidade acumulada do mês nas ETES (a) Monjolinho e (b) CSJ. Os gráficos (c) e (d) correspondem a variação sazonal da CBZ, CBZ-DiOH e CBZ-2OH nas ETE-Monjolinho e ETE-CSJ, respectivamente.....74
- FIGURA 7.6 -Gráfico boxplotda concentração de fármacos e triclosan no esgoto tratado da (a) ETE-CSJ e (b) ETE-Monjolinho.....76
- FIGURA 7.7 -Figura esquemática da representação dos cálculos de remoção na ETE.....78
- FIGURA 7.8 - Gráfico boxplotda remoção dos contaminantes emergentes nas estações de tratamento de esgoto (a) Monjolinho e (b) CSJ. Campanha amostral de janeiro/2015 a fevereiro/2016.....80
- FIGURA 7.9 - Eficiência de remoção (%) do ibuprofeno pela estação na ETE-CSJ. As legendas estão classificadas da seguinte maneira: RB: remoção no reator biológico; RF: remoção calculada após o reator biológico e RG: remoção global.....83
- FIGURA 7.10 - Remoção global (%) do ibuprofeno pela ETE-Monjolinho. Campanha amostral de janeiro/15 a fevereiro/16.....84
- FIGURA 7.11 - Estrutura química do ibuprofeno.....85
- FIGURA 7.12 - Valores de concentração encontrados do IBU, IBU-1OH e IBU-2OH no esgoto bruto, reator biológico e s esgoto tratado da ETE (a) CSJ e (b) Monjolinho.....86
- FIGURA 7.13 - Valores de remoção global (%) do IBU, IBU-1OH e IBU-2OH na ETE (a) Monjolinho e (b) CSJ88
- FIGURA 7.14 - Eficiência de remoção (%) do diclofenaco pela estação (a) ETE-CSJ e (b) ETE-Monjolinho. As legendas estão classificadas da seguinte maneira: RB: remoção no reator biológico; RF: remoção calculada após o reator biológico e RG: remoção global. Campanha amostral no período de janeiro/15 a fevereiro/16.....90

- FIGURA 7.15 - Valores de concentração e remoção do PRP na ETE-CSJ, no período de janeiro/2015 a fevereiro/2016. RB: remoção no reator biológico; RF: remoção calculada após o reator biológico e RG: remoção global.....93
- FIGURA 7.16 - Gráfico de remoção do ATL na ETE-CSJ.....94
- FIGURA 7.17 - valores de remoção do TCS na ETE-monjolinho. RB: remoção no reator biológico; RF: remoção calculada após o reator biológico e RG: remoção global.....96
- FIGURA 7.18 - Concentração da CBZ, CZ-DIOH e CBZ-2OH nas ETEs (a) Monjolinho e (b) CSJ.....97
- FIGURA 7.19 - Principal rota metabólica da CBZ.....98
- FIGURA 7.20 - Resultados da mediana da remoção das ETE-Monjolinho (a) e ETE-CSJ (b). Comparação na remoção dos contaminantes.....99

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 -Tabela comparativa de concentração de contaminantes emergentes em águas superficiais, esgoto bruto e esgoto tratado. Também estão expressos os valores de remoção nas ETEs. Os valores de concentração estão expressos em ng L^{-1} e representam o valor mínimo – valor máximo (média).....	13
TABELA 5.1 - Principais parâmetros das Estações de Tratamento de Esgoto de Jundiáí e São Carlos.....	39
TABELA 6.1 - Transições monitoradas para a determinação dos analitos no espectrômetro de massas, assim como a voltagem do cone e da energia de colisão.....	50
TABELA 7.1 -Valores médios de recuperação absoluta, recuperação relativa e efeito matriz obtidas para as amostras do esgoto bruto (Entrada da ETE), reator aeróbio (Lagoa Aerada) e esgoto tratado (Saída da ETE) da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiáí (CSJ). As amostras foram fortificadas com 500 ng L^{-1} (n=3). Os valores estão expressos em % (DRP%).....	62
TABELA 7.2- Valores de recuperação absoluta, recuperação relativa e efeito matriz obtidas para as amostras do esgoto bruto (Entrada da ETE), reator aeróbio (Lagoa Aerada) e esgoto tratado (Saída da ETE) da Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos (ETE-Monjolinho). As amostras foram fortificadas com 500 ng L^{-1} (n=3). Os valores estão expressos em % e os valores em parênteses indicam o desvio padrão relativo.....	63
Tabela 7.3 - Valores dos coeficientes de determinação (r^2) das curvas de calibração. Resultados dos Limites de Detecção do Método (LDM) e Limite de Quantificação do Método (LQM) das amostras da ETE-CSJ e ETE-Monjolinho.....	65
TABELA 7.4 - parâmetros operacionais das estações de tratamento de esgoto CSJ-Jundiáí e ETE-Monjolinho.....	78
TABELA 7.5 - Valores mínimo, máximo e médio da remoção dos compostos orgânicos na ETE-Monjolinho e ETE-CSJ. Campanha amostral no período de Janeiro/2015 a Fevereiro/2016.....	81

LISTA DE ACRÔNIMOS

CE	Contaminantes Emergentes
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
NPX	Naproxeno
DCF	Diclofenaco
IBU	Ibuprofeno
CAF	Cafeína
CBZ	Carbamazepina
PRP	Propranolol
ATL	Atenolol
TCS	Triclosan
E1	Estrona
E2	17- β -etinilestradiol
EE2	17- α -etinilestradiol
IBU-1OH	1-hidróxi-ibuprofeno
IBU-2OH	2-hidróxi-ibuprofeno
CBZ-DIOH	10,11-dihidro-10,11-dihidroxi-carbamazepina
CBZ-2OH	2-hidróxi-carbamazepina
UPLC-MS/MS	Cromatografia Líquida acoplada a Espectrômetro de Massas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ESI	<i>Electrospray</i>
EM	Efeito Matriz
FAD	Flotação por ar dissolvido
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
LDI	Limite de detecção instrumental
LQI	Limite de quantificação instrumental

LQM	Limite de quantificação do método
LDM	Limite de detecção do método
CAS	<i>Conventional active sludge</i>
MBR	<i>Membrane bioreactor</i>
RA	Recuperação absoluta
RR	Recuperação Relativa
SAAE	Sistema Autônomo de Água e Esgoto
CSJ	Companhia Saneamento Jundiaí
SRM	<i>Selected Reaction Monitoring</i>
UASB	<i>Upflow anaerobic sludge blanket</i>
IE	Interferentes endócrinos
PPCP	<i>Pharmaceutical and personal care product</i>
EC ₅₀	<i>Effective concentration</i>
LC ₅₀	<i>Lethal concentration</i>
FPHP	Farmacêuticos e produtos de higiene pessoal
TRL	Tempo de retenção do lodo
AMO	Amônia monooxigenase
TRH	Tempo de retenção hidráulico
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
TQD	Triplo quadrupolo
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CIBU	Carboxi-ibuprofeno
IBU-3OH	3-hidróxi-ibuprofeno
RB	Remoção no reator aeróbio
RF	Remoção na lagoa de decantação ou no flotador
RG	Remoção global

RESUMO

CONTAMINANTES EMERGENTES EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO AERÓBIA E ANAERÓBIA

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) desempenham papel importante na garantia da saúde pública e preservação dos ecossistemas aquáticos por meio da remoção biológica (majoritariamente) de poluentes e microorganismos presentes no esgoto sanitário e industrial, evitando o aporte “*in natura*” do esgoto nos corpos hídricos e solos. Dentre estes contaminantes orgânicos destacam-se os Contaminantes Emergentes (CE), uma categoria composta por fármacos, produtos de higiene pessoal e desreguladores endócrinos, drogas de abuso, entre outros. Neste trabalho foi investigada a ocorrência e avaliada a remoção de 12 CE, sendo eles: naproxeno (NPX), diclofenaco (DCF), ibuprofeno (IBU), cafeína (CAF), carbamazepina (CBZ), propranolol (PRP), atenolol (ATL), 1-hidroxi-ibuprofeno (IBU-1OH), 2-hidroxi-ibuprofeno (IBU-2OH), 10,11-dihidro-10,11-dihidroxi-carbamazepina (CBZ-DIOH), 2-hidroxi-carbamazepina (CBZ-2OH) em duas estações de tratamento de esgoto que operam sistemas biológicos, sendo uma aeróbia e outra anaeróbia. A primeira fica na cidade de Jundiaí/SP e a segunda opera na cidade de São Carlos/SP. Os compostos alvos foram extraídos da fase aquosa por extração em fase sólida (SPE). As determinações analíticas foram feitas por cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada à espectrometria de massas com analisador triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS). Os fármacos, metabólitos e o produto de higiene pessoal triclosan foram detectados em todas as amostras analisadas. A CSJ-Jundiaí, que opera em regime aeróbio, apresentou ao longo das campanhas amostrais, altos valores de remoção ($R > 70\%$) para a CAF, NPX, ATL, IBU-1OH e TCS, remoção moderada ($70\% > R > 20\%$) para o IBU e IBU-2OH, baixa remoção ($R < 20\%$) e formação/produção ($R < 0\%$) para a CBZ e PRP. Já a ETE-Monjolinho, que opera em regime anaeróbio, apresentou um panorama menos favorável na remoção dos contaminantes alvos obtendo $R > 70\%$ apenas para a cafeína. Os compostos TCS, IBU-2OH, IBU-1OH e ATL tiveram remoção moderada, ao passo que CBZ-DiOH, CBZ e IBU apresentaram baixa remoção e formação/produção do DCF, PRP e CBZ-2OH. O metabólito CBZ-DiOH mostrou-se recalcitrante a degradação em ambas ETEs. Além do mais, é possível observar que as ETE podem promover não somente a degradação de alguns contaminantes mas também a formação/produção dos mesmos, como é o caso do DCF, CBZ, CBZ-2OH, CBZ-DiOH e PRP em ambas ETEs, havendo

ainda na ETE-Monjolinho a formação de ATL, IBU, e IBU-1OH. Apesar de ambas ETEs não removerem completamente os compostos avaliados, observou-se que o tratamento de esgoto empregando a biodegradação aeróbia tem se mostrado mais eficaz na remoção dos CEs frente à biodegradação anaeróbia. Os sistemas atualmente empregados na maioria das ETEs, não livram os corpos aquáticos da presença de CE. Este trabalho contribui para o conhecimento do comportamento de alguns CE em modelos de ETE comumente empregados e pode amparar estratégias de ajustes de condições operacionais ou o uso de tecnologias que possibilitem a remoção destes contaminantes, contribuindo para que os efluentes das ETEs possam ser transformados em água de reuso de boa qualidade, atualmente uma das alternativas para o gerenciamento do problema global da escassez hídrica.

Palavras-chave: contaminantes emergentes, estação de tratamento de esgoto, remoção, reator aeróbio, reator anaeróbio UASB

ABSTRACT

EMERGING CONTAMINANT IN AEROBIC AND ANAEROBIC WASTEWATER TREATMENT PLANT

The wastewater treatment plant (WWTPs) play an important role to ensuring the health and preservation of aquatic ecosystems through biological removal (mainly) of pollutants and microorganisms in the sanitary and industrial sewage, avoiding the disposal "*in natura*" of sewage on water and soil. Among these organic contaminants stand out Emerging Contaminants (EC), like pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors, drug abuse, etc. In this study, it was investigated the occurrence and evaluated the removal of 12 EC: naproxen (NPX), diclofenac (DCF), ibuprofen (IBU), caffeine (CAF), carbamazepine (CBZ), propranolol (PRP), atenolol (ATL), 1-hydroxy-ibuprofen (IBU-1OH), 2-hydroxy-ibuprofen (IBU-2OH), 10,11-dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepine (CBZ-DIOH), 2-hydroxy-carbamazepine (CBZ-2OH) at two wastewater treatment plants operating with biologic system, one aerobic and another one anaerobic. The first one is located in Jundiaí / SP city and the second one in São Carlos / SP. The target compounds were extracted from the aqueous phase by solid phase extraction (SPE). The analytical determinations were done through liquid chromatography coupled to mass spectrometry with triple quadrupole analyzer (UPLC-MS / MS). Pharmaceuticals, metabolites and personal care product triclosan were detected in all samples. The WWTP CSJ-Jundiaí, which operates in aerobic system showed high removal values ($R > 70\%$), in all samples, for the CAF, NPX, ATL, IBU-1OH and TCS, moderate removal ($70\% > R > 20\%$) for the IBU and IBU-2 OH, low removal ($R < 20\%$) and production ($R < 0\%$) for CBZ and PRP. On the other hand ETE-Monjolinho, which operates in an anaerobic system presented a less removal of contaminants, where only caffeine had $R > 70\%$. The compounds TCS IBU-2OH, IBU-1OH and ATL was moderate removal, CBZ-DIOH, CBZ and IBU was poorly removal, while it was observed production of DCF, PRP and CBZ-2OH ($R < 0\%$). The metabolite CBZ-DIOH was recalcitrant to degradation in both WWTP. Moreover, it was noticed that WWTP can not only promote the degradation of some contaminants but also the production of the same, as is the case of DCF, CBZ, CBZ-2OH, CBZ-DIOH and PRP in both WWTP, and Moreover, it is possible to observe that STPs can promote not only the degradation of some contaminants but also the production of the same, as is the case of DCF, CBZ,

CBZ-2 OH, CBZ-DIOH and PRP in both STPs, and ATL, IBU, and IBU-1OH only in ETE-Monjolinho. Despite both WWTP not completely remove the organic contaminants, it was found that WWTP with aerobic biodegradation has proved more effective in removing the EC than anaerobic biodegradation. The currently WWTP technologies are not able to eliminated most of EC, providing this contaminants into water bodies. This work aim to contributes to the understanding the EC in WWTP, in order to support better operating parameters of WWTP or the requirement of new technologies which allowed the removal of these contaminants providing treated wastewater that could helping for the global water scarcity problem.

Keywords: emerging contaminants, wastewater treatment plant, CAS, UASB.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Contaminantes emergentes no meio ambiente	4
2.2 - Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto	11
2.3 - Remoção dos contaminantes emergentes em ETE	20
2.4 - Contaminantes emergentes no Brasil	25
3 – HIPÓTESES	30
4 - OBJETIVOS	31
4.1 - Objetivo geral	31
4.2 - Objetivo específico	31
5 - ÁREA DE ESTUDO	32
5.1 - Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí (ETE-CSJ)	32
5.2 - Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos – SP (ETE-Monjolinho)	36
6 - MATERIAL E MÉTODOS	40
6.1 - Período Amostral	40
6.2 - Coleta e preparo das amostras	40
6.3 - Padrões e reagentes	44
6.4 - Preparo das soluções padrão	44
6.5 - Determinação do pH e condutividade	45
6.6 - Determinação dos contaminantes do esgoto.....	45
6.6.1 - Extração dos compostos do esgoto (SPE)	46
6.7 - Metodologia Cromatográfica.....	48
6.7.1 - Cromatografia Líquida acoplada a Espectrômetro de Massas (UPLC- MS/MS).....	48
6.7.2 - Quantificação dos Compostos	51
6.8 - Validação do método	51
6.8.1 - Recuperação.....	52
6.8.2 - Efeito Matriz.....	53

6.8.3 - Precisão.....	53
6.8.4 - Limites de Detecção e Quantificação.....	53
6.8.5 - Remoção dos contaminantes na ETE.....	54
7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
7.1 - Validação do método de extração.....	55
7.1.1 - Recuperação e Efeito Matriz.....	55
7.1.2 - Linearidade e Limites de Detecção e Quantificação.....	64
7.2 - Ocorrência dos contaminantes emergentes no esgoto.....	66
7.3 - Remoção dos contaminantes emergentes nas estações de tratamento de esgoto.....	77
8 - CONCLUSÃO.....	100
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
APÊNDICE.....	116

1- INTRODUÇÃO

Atualmente a água é indubitavelmente um recurso escasso, tanto em termos qualitativos quanto quantitativos. A partir de 2004, secas intensas e incomuns na região sudeste do Brasil trouxeram a público uma preocupação já há muito tempo anunciada por especialistas na área de recursos hídricos, com respeito ao fato de que atualmente a água não é mais um recurso plenamente renovável. Tal cenário é evidenciado pelo fato de que muitas vezes a retirada do recurso hídrico se dá com uma intensidade maior do que a capacidade de recarga hídrica das fontes. Isto é constatado em reservatórios superficiais que podem até mesmo tender à secura e aquíferos subterrâneos que apresentam ano após ano, níveis freáticos estáticos mais profundos. Além da escassez de chuva, a crescente expansão urbana também agrava o quadro da disponibilidade hídrica atual.

A garantia da qualidade da água está tradicionalmente focada em determinação de nutrientes, testes microbiológicos e poluentes prioritários, como pesticidas, hidrocarbonetos derivados de petróleo e componentes químicos industriais. No entanto, com o avanço das técnicas analíticas, foi possível revelar uma série de outros contaminantes orgânicos presentes em águas superficiais e residuárias, com ocorrência em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (PAL et al. 2014). Entre estes contaminantes destacam-se as drogas prescritas e não prescritas, produtos de higiene pessoal, hormônios sintéticos e nanopartículas, cuja produção e utilização têm aumentado nos últimos anos (LI et al. 2014).

Estes compostos têm sido definidos pela comunidade científica como contaminantes emergentes e podem apresentar efeitos adversos no ambiente. Estes contaminantes não estão inclusos na rotina dos programas nacionais de monitoramento, mas vários deles são candidatos a uma futura regularização. Fazem parte deste grupo, além dos fármacos de uso humano e veterinário, retardantes de chama, produtos de desinfecção, aditivos da gasolina,

hormônios, organometálicos, produtos cosméticos e de higiene pessoal, surfactantes e pesticidas dentre outros (CORADA-FERNÁNDEZ et al. 2014; FARRÉ et al. 2008; PETROVIC & BARCELÓ, 2006; REY et al. 2014).

Os compostos farmacêuticos podem ser classificados em duas grandes categorias, que são a dos esteróides e não-esteróides. Estrogênios, progestogênios, antagonistas do estrogênio e andrógenos e fitoestrogênios, são os principais esteróides farmacêuticos. Para os não-esteróides, os grupos mais comuns são: antibióticos, analgésicos e antiinflamatórios, lipo-reguladores, beta-bloqueadores, antipléticos, antidepressivos e outros (TADEO et al. 2012).

Muitos poluentes emergentes causam danos ao sistema endócrino mesmo em concentrações tão baixas como de poucos nanogramas por litro. São classificados como interferentes endócrinos (IE) compostos que alteram processos de síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios naturais responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento (HEINDELet al. 2012)

Devido a esses poluentes emergentes estarem presentes em diversos tipos de produtos e aplicações, eles encontram como destino os mais diversos tipos de resíduos, gerados tanto por fontes domésticas quanto industriais. Comumente esses compostos são observados em ecossistemas aquáticos utilizados como manancial o que faz com que cheguem até as estações de tratamento de águas destinadas ao abastecimento público. Embora possam sofrer degradação nos ecossistemas aquáticos, sua liberação contínua confere um caráter pseudo-persistente no ambiente (MARCOUX et al. 2013).

Como muitos dos contaminantes emergentes (CE) de consumo humano atingem o esgoto sanitário, as estações de tratamento de esgotos (ETE) são uma das principais fontes destes compostos, o que torna importante o estudo da dinâmica destes contaminantes nas ETE (DUet al. 2014; YANet al. 2014). Uma vez liberados no ambiente, os poluentes emergentes estão sujeitos a processos bióticos e abióticos que contribuem para a sua degradação. Nas águas

superficiais, subterrâneas ou ETE e ETA, além de remoção por processos físico-químicos de transferência de fase, diferentes transformações podem ocorrer com os CE, podendo haver a formação de diferentes produtos de degradação, com comportamento ambiental e características ecotoxicológicas distintas do composto original e até mesmo com características de persistência e toxicidade mais deletérias do que as dos seus compostos precursores correspondentes (SECONDES et al. 2014).

Tendo em vista a importância das estações de tratamento de esgoto na rota de inserção dos CE nos corpos hídricos, este trabalho visa contribuir para a avaliação e entendimento dos contaminantes emergentes naproxeno (NPX), diclofenaco (DCF), ibuprofeno (IBU), cafeína (CAF), carbamazepina (CBZ), propranolol (PRP), atenolol (ATL), 1-hidroxi-ibuprofeno (IBU-1OH), 2-hidroxi-ibuprofeno (IBU-2OH), 10,11-dihidro-10,11-dihidroxicarbamazepina (CBZ-DIOH), e 2-hidroxi-carbamazepina (CBZ-2OH) em duas estações de tratamento de esgoto que operam em sistemas biológicos, sendo uma aeróbia e outra anaeróbia. Além disso, procura-se identificar uma ou mais moléculas que possam ser empregadas como indicadores na remoção dos CE pelas ETE.

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 -Contaminantes emergentes no meio ambiente

Os contaminantes emergentes, ou Contaminantes de Preocupação Emergente (CEC, do inglês “*Contaminants of Emerging Concern*”) (SAUVÉ & DESROSIERS, 2014), começaram a ser investigados no meio ambiente a partir de 1980, período no qual novas técnicas de extração aliadas ao avanço das técnicas analíticas hífenadas, como cromatografia gasosa ou líquida acoplada a espectrometria de massas (GC-MS e LC-MS), permitiram a quantificação dos contaminantes orgânicos em amostras ambientais em valores de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1}

Os contaminantes emergentes estão distribuídos nos mais diversos compartimentos ambientais como solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas e provém predominantemente de fontes antrópicas. Dentre as classes de compostos químicos pertencentes aos contaminantes emergentes estão os fármacos e produtos de higiene pessoal (PPCP) e seus metabólitos ou produtos de degradação, drogas de abuso, nanomateriais, retardantes de chama, plasticizantes, interferentes endócrinos, hormônios, pesticidas, etc (NOGUERA-OVIEDO & AGA, 2016).

Atualmente centenas de substâncias classificadas como contaminantes emergentes estão presentes no ambiente (GEISSEN et al. 2015), impulsionando a comunidade científica em não somente identificar a ocorrência dos micropoluentes orgânicos nos compartimentos ambientais, mas também procurar entender a rota de inserção e seu destino no ambiente, assim como avaliar a sua toxicidade potencial a biota.

As principais fontes de introdução dos contaminantes orgânicos no ambiente provêm das atividades antrópicas, principalmente através dos efluentes das estações de tratamento de esgoto, no qual compreendem os efluentes sanitários e industriais. Além disso, os fármacos de uso veterinário contribuem ativamente na disposição de antibióticos empregados no tratamento terapêutico dos animais e de hormônios administrados para acelerar o crescimento ou

regular o sistema reprodutivo dos mesmos. O escoamento superficial e o vazamento de fossas sépticas e aterros sanitários também atuam como fontes de dispersão desses contaminantes orgânicos (FAIRBAIRN et al., 2016).

As rotas de dispersão dos fármacos e de outros contaminantes orgânicos no ambiente é complexa (DAUGHTON, 2013). A FIGURA2.1 ilustra as principais fontes dos contaminantes emergentes e suas vias de entrada no ambiente.

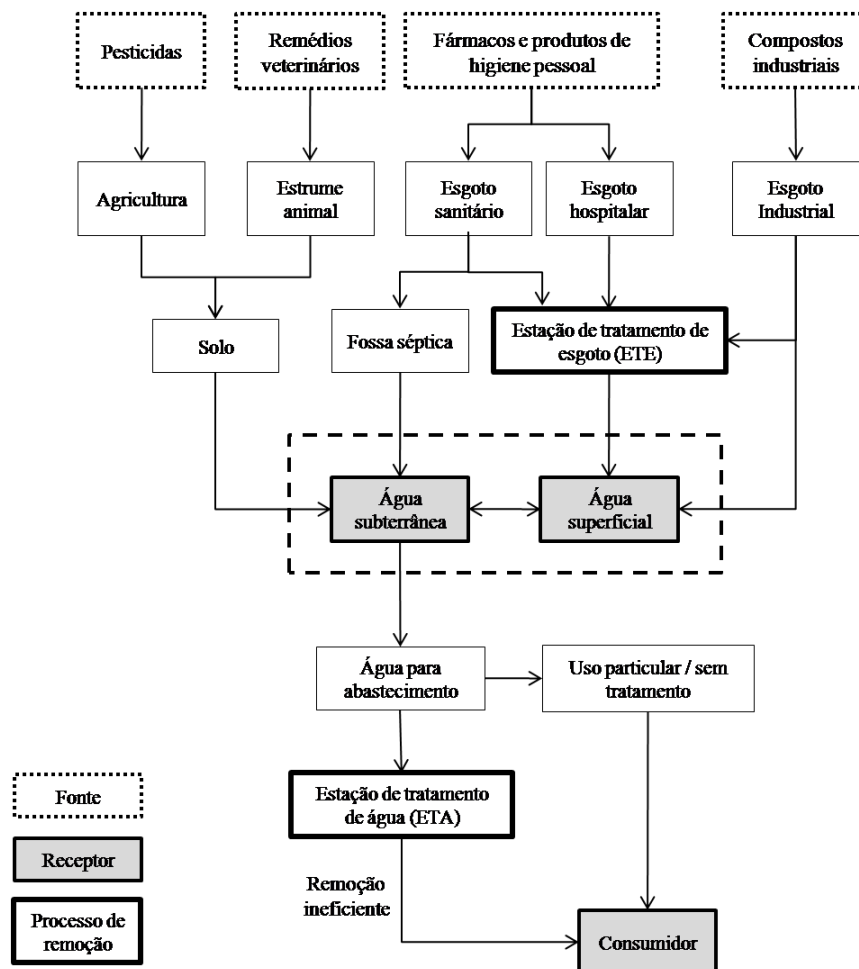


FIGURA2.1 - Principais fontes e rotas de inserção dos contaminantes emergentes no ambiente (adaptado de STUART et al., 2012).

O consumo humano de fármacos das mais variadas classes terapêuticas é o responsável pela principal via de inserção destes contaminantes no ambiente. Uma vez ingerido, o fármaco é excretado via urina, fezes ou suor

na sua forma inalterada ou na forma de metabólitos. As estações de tratamento de esgoto, quando existem, configuram-se como o principal destino dos contaminantes orgânicos bem como fonte emissora destes para o ambiente aquático, uma vez que as ETEs não são projetadas para remoção desta classe de compostos (DAUGHTON, 2013).

A presença de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto tem sido relatada em diversos trabalhos na literatura (BOIX et al., 2016; LISHMAN et al., 2006; PRABHASANKAR et al., 2016). ANUMOL et al., (2016) avaliaram a presença de 22 contaminantes emergentes em três estações de tratamento de esgoto em Chennai, Índia. De acordo com os autores a frequência de detecção e concentração dos CE nas ETE depende das características sócio-econômicas da região em que a ETE está localizada. No total, 11 compostos foram detectados em todas as ETEs avaliadas, sendo a cafeína o de maior concentração ($56 - 65 \mu\text{g L}^{-1}$), seguido do agente de contraste iohexol ($4,3 - 9,6 \mu\text{g L}^{-1}$), o anti-inflamatório diclofenaco ($3,1 - 5,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e β -bloqueador atenolol ($1,1 - 6,9 \mu\text{g L}^{-1}$). Foram detectadas também, em concentrações mais baixas, carbamazepina, sulfametoxazol e naproxeno ($310 - 920 \text{ ng L}^{-1}$).

Outra potencial fonte de fármacos são os efluentes provenientes dos hospitais. Os efluentes hospitalares possuem na sua composição diferentes princípios ativos de fármacos e são comumente lançados nas estações de tratamento de esgoto sem prévio tratamento.

KLEYWEGT et al., (2016) avaliaram a presença de 141 contaminantes emergentes (PPCP e hormônios) em esgoto de dois hospitais em Ontario e Canadá correlacionando a contribuição dos efluentes hospitalares nas estações de tratamento de esgoto. Dentre os contaminantes orgânicos avaliados neste estudo, a cafeína, anti-inflamatórios, antidepressivos e os repelentes de insetos apresentaram maior frequência de detecção nas amostras de esgoto hospitalar, enquanto o produto de higiene pessoal triclosan ($339.000 \text{ ng L}^{-1}$),

cafeína (200.000 ng L⁻¹) e o anti-inflamatório acetaminofeno (593.000 ng L⁻¹) apresentaram maiores valores de concentração. Apesar de confirmada a presença de fármacos nestas amostras, a porcentagem de contribuição do aporte dos CE presentes no esgoto hospitalar na estação de tratamento de esgoto não ultrapassou 6%, com destaque para o triclosan (5,9%), ciprofloxacina (4,7%), anfetamina (3,5%) e trimetoprim (2,5%) e acetaminofeno (1,4%).

Uma vez que os contaminantes emergentes adentram as estações de tratamento de esgoto, estes podem sofrer processos de mineralização, degradação ou então serem transportados na forma inalterada até os corpos aquáticos superficiais, em função da capacidade da estação de tratamento em remover estes contaminantes. Além disso, a aplicação do lodo de esgoto na agricultura favorece a contaminação das águas superficiais por meio do escoamento superficial, podendo também atingir as águas subterrâneas por lixiviação(FARRÉ et al., 2008b)

Um estudo realizado por MEYER et al., (2016) apontou que foram encontradas concentrações de carbamazepina, diclofenaco e metoprolol em efluentes de quatro ETE na Alemanha, assim como a montante e a jusante destas ETE. Dentre as ETE monitoradas, apenas um local de amostragem apresentou valores de concentrações a montante da ETE mais elevados do que a jusante para todas as moléculas avaliadas. Segundo os autores, esse incremento da concentração a jusante da ETE está associado à descarga de fármacos provenientes da ETE, no rio.

Em um dos principais aquíferos de Berkshire, Inglaterra, em um total de 87 amostras coletadas, foram detectados com maior frequências os herbicidas/pesticidas atrazina, simazina e 2-clorofenil isocianato (20, 10 e 10 ng L⁻¹ respectivamente), dois hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) pireno e fluoranteno (ambos 10 ng L⁻¹), o desregulador endócrino Bisfenol A (200 ng L⁻¹) e cafeína (40 ng L⁻¹) (MANAMSA, et al., 2015). Resultados

similares foram relatados no trabalho de SCHRIKS et al., (2010), no qual os pesticidas, herbicidas, HPAs, desreguladores endócrinos (principalmente o Bisfenol A) e o DEET (N,N-dietil-meta-toluamida), presente nas formulações de repelentes de insetos, foram os compostos orgânicos com maiores ocorrências em aquíferos e águas superficiais na Holanda, Bélgica, Alemanha e Estados Unidos .

Os fármacos pertencentes a classe de contaminantes emergentes tem sido amplamente detectados em águas superficiais em diversos países, tais como Brasil (SOUSA, et al., 2014), Espanha (MASTROIANNI et al., 2016), Quênia (K'OREJE et al., 2016), Iraque (AL-KHAZRAJY & BOXALL, 2016), Inglaterra, Estados Unidos (SCHRIKS et al., 2010), Índia (PRABHASANKAR et al., 2016), Alemanha (MEYER et al., 2016) e China (SUN et al., 2016).

Os compostos farmacêuticos são moléculas desenvolvidas para o tratamento de doenças que acometem humanos e animais, com mecanismos de ações metabólicas específicas para tais organismos. Sendo assim, a medida que esses fármacos são introduzidos no meio ambiente, estas moléculas podem interagir com seres vivos de diferentes níveis tróficos (FENT et al., 2006).

O mecanismo de ação dos fármacos muitas vezes não é completamente elucidado, podendo haver não apenas um único mecanismo de ação, mas sim reações de ocorrência simultânea. Com isso, inferir a toxicidade potencial dos fármacos para os diferentes tipos de seres vivos é uma tarefa complexa. Desta forma, os testes toxicológicos “*in vivo*” em laboratório conduzidos com organismos de níveis tróficos distintos, tais como algas, peixes e invertebrados, na presença do contaminante, visam prever os efeitos ecotoxicológicos agudos (onde geralmente é registrada a taxa de mortalidade) ou crônicos (exposição do organismo em diferentes concentrações do contaminante por um prolongado período de tempo). Nos testes crônicos são avaliados parâmetros como índice de crescimento ou taxa de reprodução (SANTOS et al., 2010; WILKINSON et al., 2016).

O grau de toxicidade de um fármaco para uma determinada espécie é expressa em relação a concentração do fármaco que induz metade do efeito máximo observado, EC_{50} (do inglês “*Effective Concentration*”), ou que promove a inibição da metade do efeito máximo observado, IC_{50} (do inglês “*Inhibitory Concentration*”), ou ainda em termos da concentração capaz de causar a morte de metade da população do organismo, denominada LC_{50} (do inglês, “*Lethal Concentration*”) (ORTIZ DE GARCÍA et al., 2014; SEBAUGH, 2011).

Segundo ORTIZ DE GARCÍA et al., (2014), os contaminantes podem ser classificados como :

- (i) Altamente tóxico: $EC_{50} \leq 1 \text{ mg L}^{-1}$;
- (ii) Tóxico: $1 \text{ mg L}^{-1} < EC_{50} \leq 10 \text{ mg L}^{-1}$;
- (iii) Prejudicial: $10 \text{ mg L}^{-1} < EC_{50} \leq 100 \text{ mg L}^{-1}$;
- (iv) Não tóxico: $EC_{50} > 100 \text{ mg L}^{-1}$.

Em ambientes aquáticos é pouco provável encontrar moléculas capazes de causarem efeitos agudos de toxicidade, uma vez que a concentração para tal efeito é da ordem de mg L^{-1} , o que é dificilmente observado no ambiente. Desta maneira, os testes de toxicidade aguda são viáveis em situações atípicas, como a descarga acidental de um contaminante no ambiente. Mesmo assim, os dados da literatura de efeito agudos em algas, zooplâncton e outros invertebrados e peixes são predominantemente maiores do que os dados de efeitos crônicos, uma vez que a obtenção de dados de toxicidade crônica é mais complexa e exige um trabalho maior em laboratório (FENT et al., 2006).

Apesar das concentrações dos fármacos em ambientes aquáticos serem da ordem de ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$, é importante salientar que os fármacos possuem característica de pseudo-persistência e, além disso, não se sabe ao certo o comportamento dos organismos quando expostos a diferentes classes de fármacos ao mesmo tempo. Com isso, os dados de toxicidade crônica são importantes na avaliação da toxicidade potencial dos fármacos por longos períodos de exposição (SANTOS et al., 2010).

Um estudo realizado por GUO et al., (2016) ranqueou a toxicidade potencial de fármacos de diferentes classes terapêutica presentes em água e solo. Os resultados mostraram que em ambientes aquáticos a amoxicilina, claritromicina, ciprofloxacina, azitromicina e mesalazina indicaram toxicidade aguda, enquanto diclofenaco, atorvastatina, estradiol, mesalazina e omeprazol indicaram toxicidade crônica. O anti-epilético carbamazepina e seu respectivo metabólito 10,11-epoxicarbamazepina indicaram toxicidade aguda em organismos presente no solo.

HEYE et al., (2016) verificaram resultados similares para a carbamazepina e seus metabólitos ao estudarem o efeito destas moléculas no ciclo de reprodução do mosquito *Chironomus riparius*. Os resultados indicaram que o metabólito 10-11-epoxicarbamazepina (LC_{50} : 0,20 mg kg⁻¹) é mais deletério do que a molécula parental carbamazepina (LC_{50} : 1,1 mg kg⁻¹).

As substâncias estrogênicas, estrona (E1), 17- β -estradiol (E2) e 17- α -etinilestradiol (EE2), também podem ocasionar diversos danos a comunidade biótica aquática causando distúrbios endócrinos que afetam os processos fisiológicos, sistemas reprodutivos, bem como promover a feminilização de peixes (ARIS et al., 2014). Os hormônios E1, E2 e EE2 foram encontrados em águas superficiais da China (1,56 ng L⁻¹ E1, 1,56 ng L⁻¹ E2 e 0,43 ng L⁻¹ EE2), Brasil (39,00 ng L⁻¹ E1, 7,30 ng L⁻¹ E2 e 2,30 ng L⁻¹ EE2) e Turquia (5,74 ng L⁻¹ E1, 5,39 ng L⁻¹ E2 e 14,00 ng L⁻¹ EE2) (AYDIN & TALINLI, 2013; SODRÉ et al., 2010; ZHANG et al., 2011)

O interferente endócrino 17- α -etinilestradiol é o principal hormônio sintético utilizado nas pílulas contraceptivas e outros tipos de medicamentos. Ele está classificado entre os mais tóxicos, em comparação aos hormônios naturais estrona, estriol e 17- β -estradiol. Suas manifestações tóxicas com relação aos seres vivos podem ser observadas em baixas concentrações (ng L⁻¹). Para concentrações da ordem de 1 ng L⁻¹ do 17- α -etinilestradiol, já foi possível observar o início do processo de feminilização em peixes zebras, sendo que para

o valor de 2 ng L^{-1} já se constatou a total feminilização dos peixes machos. BAATRUP & HENRIKSEN (2015) observaram modificações morfológicas e comportamentais em peixes zebras machos e fêmeas na presença deste hormônio ($1-10 \text{ ng L}^{-1}$).

2.2 - Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto

No mundo, princípios farmacologicamente ativos são regularmente consumidos para uso humano ou veterinário. Após sua administração, eles são excretados em sua forma inalterada ou como metabólitos derivados da molécula parental. De acordo com as propriedades físico-químicas dos contaminantes orgânicos, algumas classes destas moléculas são recalcitrantes com respeito a degradação biológica em estações de tratamento de esgoto. Desta forma, estas instalações propiciam a remoção parcial destes contaminantes ou nenhuma remoção. Consequentemente, as estações de tratamento de esgoto são consideradas a principal fonte de descarga destes contaminantes no meio ambiente, contribuindo ativamente para a poluição das águas superficiais (GARCÍA-GALÁN et al., 2016).

Os fármacos e produtos de higiene pessoal mais encontrados nas estações de tratamento de esgoto são os antibióticos, reguladores lipídicos, anti-inflamatórios, anticonvulsivos, tranquilizantes, agentes de contraste e hormônios, fragrâncias, etc. Estes contaminantes podem ser encontrados em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou superior (CARBALLA et al., 2004; DEBLONDE et al., 2011).

Um estudo realizado por ROSAL et al., (2010) na estação de tratamento de esgoto de Alcalá de Henares, Madri (Espanha) verificou concentrações acima de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de cafeína e paracetamol no esgoto bruto. Além disso, moléculas como atenolol, ciprofloxacina, ibuprofeno e naproxeno

também fazem parte do grupo de moléculas com concentrações desta magnitude.

BUENO et al., (2012) monitoraram 100 compostos orgânicos (dentre eles fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas e metabólitos) no período de dois anos em cinco ETE localizadas no norte, centro e sudeste da Espanha. Os resultados mostraram que os contaminantes orgânicos que apresentaram alta frequência de detecção no esgoto bruto, assim como elevadas concentrações, foram principalmente os analgésicos/anti-inflamatórios (diclofenaco, codeína, naproxeno e ibuprofeno), antibióticos (eritromicina, ofloxacina e ciprofloxacina), diuréticos (furosemida, hidroclorotiazida), β -bloqueador (atenolol) e o estimulante cafeína.

Resultados similares foram reportados por KOSMA et al., (2014) ao avaliarem a presença destas mesmas classes de contaminantes no esgoto bruto de oito estações de tratamento de esgoto da Grécia. A cafeína foi o composto de maior concentração, $96 \mu\text{g L}^{-1}$, seguido dos anti-inflamatórios paracetamol, diclofenaco, ibuprofeno e naproxenocom concentrações de 8,3; 1,34; 2,63 e $1,84 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Neste estudo, o produto de higiene pessoal triclosan alcançou valores de $1,74 \mu\text{g L}^{-1}$.

Como pode ser observado na Tabela 2.1, a presença de contaminantes orgânicos em ETE pode diferir de acordo com a região geográfica no qual a estação de tratamento está inserida. Essa variação decorre do padrão social e econômico da região, assim como do padrão de consumo de medicamentos pela população e existência ou não da obrigatoriedade da prescrição médica.

TABELA 2.1 -Tabela comparativa de concentração de contaminantes emergentes em águas superficiais, esgoto bruto e esgoto tratado. Também estão expressos os valores de remoção nas ETE. Os valores de concentração estão expressos em ng L^{-1} e representam o valor mínimo – valor máximo (média).

Molécula	Água superficial (ng L^{-1})	Esgoto bruto (ng L^{-1})	Esgoto tratado (ng L^{-1})	Remoção (%)	País	Tipo de Tratamento	Referência
Diclofenaco	157,1-358,5	465 -560,5	116-175	71	Espanha	CAS	(GARCÍA-GALÁN et al., 2016)
		441 –1090	215 – 477	61		MBR	
		80 – 400	200 – 1100	-	Espanha	-	(FERNÁNDEZ et al., 2014)
		<LOQ – 561 (232)	6 – 431 (220)	5,0	Espanha	CAS	(ROSAL et al., 2010)
	1,1 – 6,8 (3,0)	10	25	-60	Coreia do Sul	MBR	(KIM et al., 2007)
		>LOQ – 4869	-		Grécia	CAS	(PAPAGEORGIOU et al., 2016)
		1000 - 1600	-	22	Espanha	CAS	(RADJENOVIC et al., 2009)
				63		MBR	(RADJENOVIC et al., 2009)
		220			Brasil		(LOPES et al., 2016)
		92,6			Brasil		(CAMPANHA et al., 2014)
	9,1 – 328,5			Brasil		(DE SOUSA et al., 2014)	
	63 - 785			Brasil		(THOMAS et al., 2014)	
Carbamazepina	160,9-998,9	67 - 275	18 -30	85	Espanha	CAS	(GARCÍA-GALÁN et al., 2016)
		74 – 101	76 -144	-0,17		MBR	
		30 – 300	80 – 400	-		-	(FERNANDEZ et al., 2014)
		106 – 173 (129)	69 – 173 (117)	9,5		CAS	(ROSAL et al., 2010)

	4,5 – 61 (25)	42	46	-8	Coreia de Sul	MBR	(KIMet al, 2007)
		7,1 – 114 (34,1)	-		Grécia	CAS	(PAPAGEORGIOU et al, 2016)
		54 – 220 (573)	-	<10	Espanha	CAS	(RADJENOVICet al., 2009)
	71,9			<10		MBR	(RADJENOVICet al., 2009)
	5,35 – 659				Brasil		(CAMPANHAet al., 2014)
	14 - 652				Brasil		(DE SOUSAet al., 2014)
					Brasil		(THOMASet al., 2014)
2-OH-CBZ	56,8-64,5	76 - 2261	13 - 22	98	Espanha	CAS	(GARCÍA-GALÁNet al.,2016)
		23 - 35	11 – 64	-0,22		MBR	
	-	2640 – 2750	910 -970	60-70	Espanha	CAS	(CARBALLAet al., 2004)
		6500-42000	30-5700	-	Espanha	-	(FERNANDEZ et al., 2014)
		<LOQ – 4113 (2687)	<LOQ – 653 (135)	95,0	Espanha	CAS	(ROSALet al., 2010)
	11 – 38 (28)	5320	52	99	Coreia do Sul	MBR	(KIMet al.,2007)
Ibuprofeno		3730 – 353000	<LOD – 2270 (860)	80-88	Espanha	CAS	(SANTOS et al., 2009)
		(6970)		99	Espanha	CAS	(RADJENOVIC et al., 2009)
		14600 – 31300		99		MBR	(RADJENOVIC et al., 2009)
	185,3	(21700)			Brasil		(CAMPANHA et al., 2014)
	3,3 – 208				Brasil		(DE SOUSA et al., 2014)

Naproxeno	-	1790-3450	800-1850	40-55	Espanha	CAS	(CARBALLAet al.,2004)
		2300-14000	100-1600	-	Espanha	-	(FERNANDEZ et al., 2014)
		1196 – 5228 (2363)	(359 – 2208 (923)	61	Espanha	CAS (1)	(ROSAL et al., 2010)
	1,8 – 18 (11)	262	168	35	Coreia do Sul	MBR	(KIM et al., 2007)
		2020 – 8500 (4830)	540 – 5090 (2740)	43-71	Espanha		(SANTOS et al., 2009)
		<LOQ – 648	-		Grécia	CAS	(PAPAGEORGIOU et al., 2016)
		130 – 670 (463)	-	72	Espanha	CAS	(RADJENOVICet al., 2009)
				91		MBR	(RADJENOVICet al., 2009)
	103,7				Brasil		(CAMPANHAet al., 2014)
	5,1 – 98,6				Brasil		(DE SOUSAet al., 2014)
Estrona	-	2,4	4,4	-83	Espanha	CAS	(CARBALLAet al., 2004)
		<LOD – 3050 (566)	<LOD – 2080 (242)	84	Brasil	CAS	(PESSOA et al., 2014)
				100		UASB	(PESSOAet al., 2014)
		6 – 119 (81)	1 – 8(3)	96	França	CAS	(MULLER et al., 2008)
	1,7 – 5,0 (3,6)				Coréia do Sul		(KIMet al., 2006)
	6,9						(CAMPANHA et al., 2014)
	4,75 – 8				Brasil		(DE SOUSAet al., 2014)
	2,2 – 39	1,3					(SODRÉ et al., 2010)
14 - 82						(TORRES et al., 2015)	

17-β-estradiol	-	3,0	1,0	66	Espanha	CAS	(CARBALLAet al., 2004)
		<LOD – 776 (143)	<LOD – 397 (48)	96	Brasil	CAS	(PESSOAet al., 2014)
				87		UASB	(PESSOAet al., 2014)
		13 – 28 (21)	<LOD – 3 (2)	77-100	França	CAS	(MULLERet al., 2008)
	1,85						(CAMPANHAet al., 2014)
	7,3	5,6			Brasil		(SODRÉ et al., 2010)
90 - 137						(TORRESet al., 2015)	
17-α- etinilestradiol		<LOD – 3180 (421)	<LOD – 176 (124)	100	Brasil	CAS	(PESSOAet al., 2014)
				94		UASB	(PESSOAet al., 2014)
		<LOD – 20 (7)	<LOD – 2 (2)	61-87	França	CAS	(MULLERet al., 2008)
	25	1,1			Brasil		(SODRE et al., 2010)
	24 - 480				Brasil		(TORRES et al., 2015)
Cafeína	-	800-7800	100	-	Espanha	CAS	(FERNANDEZ et al., 2014)
		5010 – 65625	0 – 1589 (1176)	95	Espanha	CAS	(ROSALet al., 2010)
	2,9 – 194 (105)	(22849)	<100	100	Coreia do Sul	MBR	(KIMet al., 2007)
		9680	170 – 5450 (1620)	44-75	Espanha		(SANTOS et al., 2009)
		2330 – 27900 (7370)			Grécia		(PAPAGEORGIU et al., 2016)
	14955	102 – 5597 (4093)			Brasil		(CAMPANHA et al., 2014)
	11,1 – 19329				Brasil		(DE SOUSA et al., 2014)
	20 - 42000				Brasil		(MONTAGNER et al., 2014)

Paracetamol	-	40-4000	4-100	-	Espanha	CAS	(FERNANDEZ et al., 2014)
		1571 – 37458 (23202)	<LOQ	100	Espanha	CAS	(ROSAL et al., 2010)
Propranolol		12 – 61 (36)	0 – 57 (36)	1,0	Espanha	CAS	(ROSAL et al., 2010)
		<LOQ – 63,7 (<LOQ)	-		Grécia	CAS	(PAPAGEORGIOU et al., 2016)
		108 – 1130 (292)	-	59	Espanha	CAS	(RADJENOVIC et al., 2009)
	15,2			65		MBR	(RADJENOVIC et al., 2009)
	3,62 – 52,7				Brasil		(CAMPANHA et al., 2014)
				Brasil		(DE SOUSA, et al., 2014)	
Atenolol		660-2432 (1197)	517 – 2438 (1025)	14,4	Espanha	CAS	(ROSAL et al., 2010)
		<LOQ – 2346 (1720)	-		Grécia	CAS	(PAPAGEORGIOU et al., 2016)
		840 – 2800 (2000)	-	61	Espanha	CAS	(RADJENOVIC et al., 2009)
				69		MBR	(RADJENOVIC et al., 2009)
	1,182				Brasil		(CAMPANHA et al., 2014)
5,83 – 413				Brasil		(DE SOUSA et al., 2014)	
Triclosan		0 - 2417 (860)	0 -512 (219)	74,5	Espanha	CAS	(ROSAL et al., 2010)
		547	421	24	China	CAS	(TOHIDI & CAI, 2016)
		422	278	34			
		389	144	63			

	74	25	66	Coreia do Sul	MBR	(KIM et al., 2007)
35,2				Brasil		(CAMPANHA et al., 2014)
4,95 – 323,5				Brasil		(DE SOUSA et al., 2014)
2,2 – 66				Brasil		(MONTAGNER et al., 2014)
2,1 – 9,8				EUA		(WANG et al., 2011)
Metil-triclosan	<LOD	33,3		China	CAS	(TOHIDI et al., 2016)

CAS: Tratamento biológico com lodos ativados

MBR: Biorreator acoplado a ultrafiltração com membrana

UASB: Reator anaeróbio de fluxo ascendente

A presença de hormônios no meio ambiente pode causar sérios danos a biota, como já discutido anteriormente. BEHERA et al., (2011) verificaram a presença de estrona (47 ng L^{-1}), estriol (415 ng L^{-1}) e 17- β -estradiol (4 ng L^{-1}) em amostras de esgoto bruto coletado em entrada de ETE na Coréia. No Brasil, (PESSOA et al., (2014) identificaram a presença de estrogênio em esgoto bruto em ETE do Ceará, com concentrações médias de 556, 421 e 123 ng L^{-1} de estrona, 17- α -etinilestradiol e 17- β -estradiol, respectivamente. O 17- α -etinilestradiol e estrona chegaram a atingir concentrações máximas de 3180 e 3050 ng L^{-1} . No efluente da ETE as concentrações de estrona, 17- α -etinilestradiol e 17- β -estadiol foram 242, 124 e 48 ng L^{-1} , respectivamente.

Estudos recentes mostram que a eliminação de FPHP (Fármacos e Produtos de Higiene Pessoal) e outros contaminantes emergentes em ETE nem sempre são completas (EVGENIDOU et al., 2015). A remoção de contaminantes pelas ETE nem sempre se dá por processos degradativos biológicos ou químicos. De acordo com as características hidrofóbicas da molécula pode haver maior ou menor interação com o lodo das ETE. É o caso dos hormônios, que por apresentarem moderada hidrofobicidade ($\log K_{ow}$: 3-5) podem se acumular no lodo da estação de tratamento (CARBALLA et al., 2004; DÍAZ-CRUZ et al., 2009).

Outro contaminante amplamente utilizado pela população mundial é o produto de higiene pessoal triclosan. Entre os biocidas, ele é o mais empregado nas formulações de creme dental, shampoo, sabonetes, entres outros. Com isso é frequente sua detecção em efluentes sanitários ($>3 \mu\text{g L}^{-1}$) assim como em águas superficiais ($< 2,3 \mu\text{g L}^{-1}$) (DANN & HONTELA, (2011). O caráter hidrofóbico do triclosan ($\log K_{ow}$: 4,3)permite que haja a sorção no lodo do esgoto podendo ser encontradas concentrações de triclosan na faixa de $1,96 - 2247 \text{ ng g}^{-1}$, dependendo da ETE (TOHIDI & CAI, 2016; YANG et al., 2016).

A carbamazepina e diclofenaco são os fármacos mais frequentemente detectados em ambientes aquáticos. A carbamazepina é um anticonvulsivo de uso contínuo e o diclofenaco é um importante anti-inflamatório empregado para os mais diversos tratamentos inflamatórios. Ambas as moléculas possuem como característica comum a recalcitrância frente a degradação biológica nas ETE (CLARA et al., 2004). Como pode ser observado na Tabela 1 as concentrações de carbamazepina podem variar de 42 – 300 ng L⁻¹ enquanto que o diclofenaco pode ser encontrado em concentrações acima de 1 µg L⁻¹.

Assim como o diclofenaco, o ibuprofeno também apresenta alta ocorrência nas ETE e em concentrações elevadas, porém é mais susceptível a degradação biológicas nas ETE. SANTOS et al., (2010) avaliaram a concentração do ibuprofeno, diclofenaco, carbamazepina, cafeína e naproxeno em quatro ETEs em Seville, Espanha. Os resultados mostraram que os anti-inflamatórios ibuprofeno e naproxeno foram aqueles que tiveram maiores concentrações no esgoto bruto, 93,3 e 5,41 µg L⁻¹, respectivamente. Apesar das altas concentrações, estes contaminantes obtiveram remoções superiores a 60%.

PAPAGEORGIU et al., (2016) ao avaliarem a concentração de 55 contaminantes emergentes em uma estação de tratamento de esgoto da cidade de Volo, Grécia, reportaram a ocorrência dos beta-bloqueadores propranolol e atenolol no esgoto bruto, com 41,7 e 95,8%, respectivamente.

A constante presença dos contaminantes emergentes nos esgotos tratados e não tratados e seus potenciais riscos ecotoxicológicos, justifica um estudo acerca da remoção destas moléculas em ETE.

2.3 - Remoção dos contaminantes emergentes em ETE

As estações de tratamento de esgoto (ou efluente) tem como principal finalidade remover a carga orgânica, e em alguns casos nutrientes, provenientes do esgoto sanitário, hospitalar e industrial, fazendo com que a

qualidade da água residuária esteja dentro dos parâmetros legais para disposição nos rios. Enquanto essas substâncias são eficientemente removidas pelas ETE, a eliminação dos micropoluentes orgânicos ainda é deficitária.

O tratamento de esgoto é desenvolvido, essencialmente, por processos biológicos, associados a operações físicas de concentração e separação de sólidos. O tratamento biológico pode ser subdividido em dois grandes grupos, processos aeróbios e anaeróbios. Algumas ETE podem associar processos físico-químicos aos biológicos para aumentar a remoção de nutrientes do esgoto (i.e. nitrogênio e fósforo).

As etapas envolvidas nas ETE podem ser divididas em 3 fases: tratamento primário, secundário e terciário. O tratamento primário consiste na remoção dos sólidos grosseiros e gorduras presentes no esgoto bruto por meio de mecanismos físicos, através de um sistema de gradeamento com diferentes espessuras dispostas em série, seguido por tanques de desarenação, no qual são removidos, por decantação, os sólidos particulados menores. O tratamento secundário, ou tratamento biológico, remove a matéria orgânica dissolvida por meio de degradação biológica, podendo ser um mecanismo aeróbio ou anaeróbio. Já o tratamento terciário (ou avançado) é uma complementação do tratamento secundário, sendo responsável por remover contaminantes orgânicos específicos e recalcitrantes a degradação biológica. O tratamento terciário também pode ser utilizado na remoção de nutrientes (i.e. fósforo e nitrogênio) (MONTEIRO& BOXALL, 2010).

A remoção dos contaminantes orgânicos nas estações de tratamento de esgoto envolve complexos processos com diversos mecanismos químicos, físicos e biológicos. A eficiência na remoção pode ser comprometida em função das condições operacionais da ETE e composição do esgoto, assim como pelas características físico-químicas do contaminante (hidrofobicidade, biodegradabilidade e volatilidade) (SUÁREZ et al., 2008).

As variáveis operacionais mais importantes que devem ser consideradas para uma eficiente remoção dos poluentes orgânicos nas ETE são: (i) tempo de retenção hidráulico (TRH); (ii) tempo de retenção do lodo (TRL) e (iii) cinética de biodegradação (K_{biol}). Além disso, deve-se considerar também as variáveis físico-químicas do meio como: (iv) temperatura; (v) condições redox (aeróbia e anaeróbia) e (vi) pH do meio (EVGENIDOU et al., 2015; SEMBLANTE et al., 2015).

A biodegradação em ETEs pode ocorrer sob diferentes condições redox (aeróbia, anaeróbia e anóxica), sendo que cada condição favorece uma via de degradação, que pode ou não, ser reproduzidas em outras estações de tratamento, devido a variação do consórcio de microrganismos presentes naquele meio (SEMBLANTE et al., 2015).

No tratamento secundário, os contaminantes orgânicos são submetidos a processos de diluição, partição sólido-líquido, biodegradação e transformações abióticas. Como resultado final, esses contaminantes podem ser mineralizados ou parcialmente degradados. Na degradação biológica, os micropoluentes orgânicos podem ser metabolizados ou cometabolizados pelos microrganismos constantes na ETE (LUO et al., 2014).

No processo de biodegradação convencional, os microrganismos usam os compostos orgânicos como principais substratos para seu crescimento celular e induzem enzimas para a assimilação deste substrato. Esse processo é conhecido como metabolismo. O fato é que os micropoluentes estão presentes no esgoto em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que muitos deles são tóxicos e/ou resistentes ao crescimento microbiano. Devido a sua baixa concentração, os micropoluentes orgânicos podem não ser considerados uma fonte primária de carbono e energia para os microrganismos, fazendo com que estes excretem para o meio enzimas capazes de degradar esses micropoluentes. Neste contexto, é indispensável que haja uma fonte de substrato para a manutenção do crescimento da biomassa e conseqüentemente a indução das

enzimas correspondentes e/ou cofatores para a biodegradação. Esse processo é chamado de cometabolismo (TRAN et al., 2013).

Normalmente o cometabolismo de micropoluentes orgânicos é conduzido pelos microorganismos autotróficos, como as bactérias oxidativas de amônia que excretam, entre outras enzimas, a amônia monooxigenase (AMO), que é responsável pela oxidação de grande parte dos poluentes orgânicos. Isto porque as bactérias oxidativas de amônia utilizam exclusivamente o carbono inorgânico e amônia como fontes de carbono e energia para seu crescimento e induzem a liberação de AMO e cofatores (NADH e NADPH) (TRAN et al., 2013).

Diversos autores atribuíram ao cometabolismo a degradação de produtos farmacêuticos em sistemas biológicos de tratamento (DAWAS-MASSALHA et al., 2014; KASSOTAKI et al., 2016; ROH et al., 2009). DAWAS-MASSALHA et al., (2014) verificaram a degradação do ibuprofeno, cetoprofeno, carbamazepina, dexametasona e iopromida em culturas nitrificantes. Os autores confirmaram a ação positiva das bactérias nitrificantes na remoção dos contaminantes orgânicos. Além disso, apontaram a atividade da enzima AMO como bom indicador da biodegradabilidade dos compostos farmacêuticos, especialmente em baixas concentrações. Os compostos mais rapidamente biodegradados foram o ibuprofeno e cetoprofeno, seguido da dexametazona, carbamazepina e iopromida.

CARBALLA et al., (2007) avaliaram o tempo de retenção de lodo e a temperatura na degradação de hormônios, anti-inflamatórios, antibióticos, anticonvulsivos e fragrâncias em reator anaeróbio. Os resultados mostraram que a 37 °C e 55 °C não houve influência no perfil de remoção dos fármacos. No entanto, o aumento do TRL de 10 para 20 dias impactou a remoção do ibuprofeno de 60% para 38%, e mais expressivamente para o diclofenaco, que apresentou queda de 80% para 5% de remoção.

Por outro lado, CLARA et al., (2005) verificaram que em reatores aeróbios, o incremento no TRL favorece a degradação do ibuprofeno. A variação do TRL de 2 para 10 dias resultou no aumento da remoção do ibuprofeno de 20% para 80%. No reator aeróbio, o TRL não apresentou relação com o perfil de remoção do diclofenaco (remoção < 20%).

GROS et al.,(2010) investigaram a remoção de diferentes classes de fármacos, anti-inflamatórios, antibióticos, β -bloqueadores, reguladores lipídicos e diuréticos, em sete ETE aeróbias com diferentes tempos de retenção hidráulico (6 – 32h). Neste estudo os autores correlacionaram TRH e o tempo de meio vida ($t_{1/2}$) de cada composto com o perfil de remoção. Os resultados indicaram que os contaminantes que possuem $t_{1/2}$ menor que o TRH são mais suscetíveis a remoção. Entre os contaminantes mais susceptíveis a degradação estão o ibuprofeno (91%), naproxeno (86%) e paracetamol (99%). Atenolol e diclofenaco apresentaram remoção intermediária de 59% e 58%, respectivamente. Já no extremo oposto encontra-se a carbamazepina com remoção negativa, ou seja, a concentração da molécula no esgoto tratado é maior do que a concentração no esgoto bruto devido a quebra de metabólitos conjugados glucuronídeos da carbamazepina (excretados pelo metabolismo humano) (ZHANG et al., 2008). De acordo com esses mesmo autores, as substâncias mais biodegradáveis (menores $t_{1/2}$) e que possuem baixo K_d (ou seja, baixa tendência de adsorver no lodo) são mais influenciadas pelo TRH, ao passo que aquelas moléculas que possuem alto K_d são mais influenciados pelo TRL.

KASPRZYK-HORDERN et al., (2009) avaliaram a presença de 55 contaminantes orgânicos em duas estações de tratamento de esgoto da Inglaterra operando com sistemas distintos, lodos ativados e filtros biológicos. Dentre todos os compostos analisados a carbamazepina foi a que apresentou menor taxa de remoção em ambas as ETE, variando de -20% a -42%. Em diferentes sistemas de tratamento de esgoto, lodos ativados, UASB, MBR, filtro biológico,

a carbamazepina não foi removida devido a seu caráter recalcitrante a degradação biológica (RADJENOVIC et al., 2009; CARBALLA et al., 2007).

2.4 - Contaminantes emergentes no Brasil

As publicações referentes à ocorrência de contaminantes orgânicos em diferentes matrizes cresceram em ritmo acelerado nas últimas décadas (SOUSA, 2015). No entanto os estudos voltados para a determinação de contaminantes emergentes no Brasil ainda são escassos, em comparação ao número de trabalhos publicados nos países da União Europeia, América do Norte e Ásia (BRANDT et al., 2013). BEEK et al., (2016) realizaram uma exaustiva revisão da literatura acerca da ocorrência de contaminantes emergentes em diferentes países do mundo evidenciando que os hormônios anti-inflamatórios são os mais frequentemente detectados em países da América Latina, principalmente no Brasil.

SOUSA et al., (2014) determinaram a presença de 11 contaminantes orgânicos, sendo eles atenolol, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, propranolol, triclosan e os hormônios estrona, 17- β -estradiol e 17- α -etinilestradiol, em dois rios do estado de São Paulo: rio Piraí e Jundiaí. Apenas os hormônios 17- β -estradiol e 17- α -etinilestradiol não foram detectados nas amostras do rio Jundiaí. Com exceção da cafeína que registrou concentração máxima de 19326 ng L⁻¹, as concentrações variaram de 3,62 ng L⁻¹ para o propranolol a 659 ng L⁻¹ para a carbamazepina. Já no rio Piraí, foram detectados apenas diclofenaco (15,9 ng L⁻¹), atenolol (11,0 ng L⁻¹), cafeína (80,4 ng L⁻¹), triclosan (4,75 ng L⁻¹) e carbamazepina (8,53 ng L⁻¹).

Um estudo semelhante foi realizado por CAMPANHA et al., (2014) no rio Monjolinho em São Carlos/SP. Neste estudo foram monitorados os mesmos contaminantes citados anteriormente, sendo o 17- α -etinilestradiol o

único composto não detectado. Com exceção dos hormônios, todos apresentaram frequência de ocorrência maiores de 60% com amplitude de concentração de 1,85 (17- β -estradiol) – 185,3 ng L⁻¹ (ibuprofeno).

LOPES et al., (2016) avaliaram a presença de paracetamol, ácido salicílico, Bisfenol-A e diclofenaco em quatro rios pertencentes a bacia do Jacarepaguá, no Rio de Janeiro/RJ: rio Camorim, Arroio Pavuna, Grande e Arroio Fundo. O Bisfenol-A foi o contaminante encontrado em todas as amostras e apresentou a maior concentração entre todos os compostos estudados, 39,86 μ g L⁻¹ no rio Arroio Pavuna. Este mesmo rio foi considerado também o mais impactado, registrando concentrações de 110, 4810 e 220 ng L⁻¹ de paracetamol, ácido salicílico e diclofenaco, respectivamente.

PEREIRA et al., (2016) avaliaram a presença de fármacos e cocaína em amostras de água do mar da Baía de Santos/SP. As amostras de água superficial e da coluna d'água no mar foram coletadas em pontos situados próximos ao duto que despeja o esgoto sanitário bruto da cidade de Santos e São Vicente com relatos da presença de paracetamol (17 – 21 ng L⁻¹), ibuprofeno (326 – 1855 ng L⁻¹), cafeína (84,4 – 511,3 ng L⁻¹) e cocaína (12,6 – 400,5 ng L⁻¹).

MALDANER & JARDIM, (2012) investigaram a presença de 8 compostos farmacêuticos (β -bloqueador, anti-inflamatório, antibióticos e droga psiquiátrica) e 9 pesticidas em água de abastecimento de cinco estações de tratamento de água de Campinas/SP. Na maioria das amostras de água tratada foram encontrados atenolol, paracetamol, diazepam e ibuprofeno, porém em quantidades menores que o limite de quantificação (<10 ng L⁻¹).

Um estudo realizado por ALMEIDA et al., (2015) verificou a presença de carbamazepina e diazepam em efluente hospitalar do Hospital Universitário de Santa Maria, RS. As concentrações no esgoto hospitalar variaram de 433 ng L⁻¹ de carbamazepina a 550 ng L⁻¹ de diazepam. No corpo aquático receptor deste efluente hospitalar, também foram relatadas a presença

de carbamazepina e diazepam, em concentrações de 485 a 586 ng L⁻¹, respectivamente. Também foram detectadas neste corpo aquático os metabólitos da carbamazepina, 10,11-epoxicarbamazepina, 2-hidroxicarbamazepina e 10-dihidro-10-dihidroxicarbamazepina.

TORRES et al., (2015) investigaram a presença de 5 hormônios naturais (estrona, 17-β-estradiol, estriol, progesterona e testosterona) e um hormônio sintético (17-α-etinilestradiol) no rio Piracicaba/SP. No total foram seis pontos amostrais ao longo do percurso do rio. O hormônio sintético 17-α-etinilestradiol apresentou maiores frequência de ocorrência e amplitude de concentração, sendo que esta última mostrou um intervalo de abrangência variando de 26 a 100 ng L⁻¹. Além disso, foram encontrados também estrona (6 – 8 ng L⁻¹), 17-β-estradiol (41 – 87 ng L⁻¹) e estriol (44-46 ng L⁻¹), porém com menores frequências de ocorrência. SODRÉ et al., (2010) estudaram a presença dos hormônios E1, E2, E3 e EE2 no Rio Atibaia/SP e verificaram que a estrona foi o único hormônio de ocorrência em todos os pontos de coleta, com concentrações variando de 2,2 a 39 ng L⁻¹. SOUSA et al., (2014) reportaram a presença de 6 ng L⁻¹ estrona no Rio Jundiá, ao passo que CAMPANHA et al., (2014) verificaram concentrações variando entre 1,85 de estrona e 6,90 ng L⁻¹ de 17-β-estradiol. MOREIRA et al., (2011) investigaram a presença de 17-β-estradiol e 17-α-etinilestradiol no Rio das Velhas, Belo Horizonte/MG, porém relataram a presença destes hormônios em poucas amostras e com concentrações da ordem de 5,6 – 63,8 ng L⁻¹.

MONTAGNER et al., (2014) relataram a presença de triclosan e cafeína em diferentes rios do estado de São Paulo, sendo eles Rio Preto (São José do Rio Preto), Rio Atibaia (Atibaia e Campinas), Rio Capivari (Campinas), Rio Sorocaba (Cerquilha) e Rio Cotia (Barueri). Avaliou-se também o reservatório Tanque Grande, em Guarulhos. A concentração de triclosan variou de 2,2 a 66 ng L⁻¹ enquanto a cafeína variou de 20 a 42000 ng L⁻¹. De acordo com os autores, o Rio Preto foi considerado o menos impactado, com

concentrações de triclosan menores que $0,7 \text{ ng L}^{-1}$ e concentração média de 300 ng L^{-1} de cafeína. As concentrações de triclosan acima de 10 ng L^{-1} e de 2300 ng L^{-1} para cafeína nos rios Atibaia, Capivari, Sorocaba e Cotia foram atribuídas ao lançamento de esgoto bruto nestes corpos aquáticos.

THOMAS et al., (2014) também constataram o lançamento de esgoto bruto no Igarapé do 40 e Igarapé do Mindu, em Manaus/AM, ao identificarem a presença de carbamazepina ($58 - 652 \text{ ng L}^{-1}$), metoprolol ($5-28 \text{ ng L}^{-1}$) sertralina ($30 - 164 \text{ ng L}^{-1}$), cocaína ($677 - 5896 \text{ ng L}^{-1}$) e seu metabólito benzoilecgonina ($366 - 3582 \text{ ng L}^{-1}$).

A presença de antibióticos em estações de tratamento de esgotos foi estudada por JANK et al., (2014). Os autores demonstraram a presença de antibiótico em esgoto bruto e tratado, com concentrações que chegaram a 6500 ng L^{-1} de sulfametazol no esgoto bruto. BRANDT et al., (2013) também registraram a presença dos antibióticos sulfametazol e trimetropim na ETE de Belo Horizonte/MG. Além disso, foram também encontrados no esgoto bruto diclofenaco, Bisfenol-A e miconazol.

QUEIROZ et al., (2014) também identificaram a presença de diclofenaco com concentração média de 100 ng L^{-1} na ETE Arrudas em Belo Horizonte/MG. Além do diclofenaco, também foram encontrados os antibióticos trimetropim e sulfametazol, com 13 e 61 ng L^{-1} , respectivamente.

CAMPANHA (2014) ao estudar a ETE Monjolinho, em São Carlos/SP, verificou, além da presença do diclofenaco, os compostos farmacêuticos paracetamol, naproxeno, atenolol, propranolol, ibuprofeno, carbamazepina, o produto de higiene pessoal triclosan e cafeína. De acordo com este estudo, a concentração de fármacos no esgoto bruto pode atingir valores acima de $70 \mu\text{g L}^{-1}$, como é o caso do β -bloqueador atenolol.

No caso dos hormônios, as determinações destes contaminantes emergentes em amostras de águas residuárias apontam para a ausência dos hormônios $17\text{-}\alpha\text{-etinilestradiol}$ e $17\text{-}\beta\text{-estradiol}$ em esgoto bruto. A estrona é o

hormônio mais encontrado no esgoto frente a outros hormônios. Mesmo assim, sua ocorrência ainda é pequena (QUEIROZ et al., 2014; BRANDT et al., 2013; JANK et al., 2014; CAMPANHA, 2015).

Conforme indica a Tabela 2.1 a degradação dos compostos farmacêuticos, hormônios e produtos de higiene pessoal pode apresentar grande variação na taxa de remoção, de acordo com o contaminante estudado e o sistema biológico empregado, condições climáticas da região onde a ETE esta localizada, natureza do esgoto, entre outros.

Os trabalhos da literatura indicam que os estudos relacionados aos contaminantes emergentes no Brasil estão voltados para a determinação destes compostos em águas de rios, mar e água de abastecimento, sendo poucos os trabalhos focados em ETE. Sendo assim, este trabalho visa estudar a presença dos contaminantes emergentes em ETE no Brasil, visando suprir essa escassez de dados, além de verificar o comportamento destes contaminantes em ETE inseridas em um país predominantemente tropical, com suas peculiaridades climáticas e econômicas envolvidas.

3 – HIPÓTESES

Baseado em estudos prévios da literatura que indicaram a presença de contaminantes emergentes em diferentes estações de tratamento de esgoto de diversos países, foram postuladas as seguintes hipóteses:

- (i) Considerando a escassez de trabalhos sobre CE em ETE do Brasil, as estações de tratamento de esgoto inseridas em uma região com clima predominantemente tropical podem apresentar perfil de remoção dos contaminantes emergentes diferentes de outras ETE situadas em países com condições climáticas diferentes do Brasil;
- (ii) O perfil de concentração dos contaminantes emergentes presentes no esgoto bruto pode sofrer variação dependendo da realidade socioeconômica no qual a ETE está inserida;
- (iii) O diclofenaco e a carbamazepina, por serem moléculas refratárias a degradação biológica, podem ser empregadas como indicadores da eficiência de remoção dos contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto.

4 - OBJETIVOS

4.1 - Objetivo geral

O presente trabalho teve como foco avaliar a distribuição espaço-temporal dos contaminantes emergentes naproxeno (NPX), diclofenaco (DCF), ibuprofeno (IBU), cafeína (CAF), carbamazepina (CBZ), propranolol (PRP), atenolol (ATL), 1-hidroxi-ibuprofeno (IBU-1OH), 2-hidroxi-ibuprofeno (IBU-2OH), 10,11-dihidro-10,11-dihidroxi carbamazepina (CBZ-DIOH) e 2-hidroxi-carbamazepina (CBZ-2OH) em duas estações de tratamento biológico.

4.2 - Objetivo específico

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- (i) Desenvolvimento de método cromatográfico para a determinação dos analitos de interesse;
- (ii) Quantificação dos contaminantes, listados anteriormente, nas estações de tratamento de esgoto de São Carlos/SP (anaeróbia) e de Jundiaí/SP (aeróbia);
- (iii) Avaliar a eficiência de remoção dos CE em ambas ETE;
- (iv) Contribuir para a base de dados científica sobre a ocorrência e distribuição dos contaminantes estudados em estações de tratamento de esgoto situadas no Brasil;
- (v) Verificar a potencialidade do uso de uma ou mais moléculas com indicadores da eficiência de remoção dos contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto.

5 - ÁREA DE ESTUDO

5.1 - Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí (ETE-CSJ)

A Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí foi inaugurada em 1998, sendo construída pela Companhia de Saneamento de Jundiaí (CSJ), atual concessionária responsável pela estação de tratamento. A ETE-CSJ foi projetada e dimensionada para receber efluentes domésticos e industriais de todo município de Jundiaí. Atualmente a ETE-CSJ opera com um sistema de lagoas aeradas de mistura completa seguida por lagoas de decantação, com capacidade para tratar mais de 1500 L s^{-1} de esgoto, podendo chegar a 2500 L s^{-1} em horários de pico. A capacidade de remoção de carga orgânica é de 90 toneladas de DBO por dia, o equivalente ao esgoto gerado por uma cidade de 1,67 milhões de habitantes (CSJ, 2016). Atualmente a estação de tratamento opera com vazão média de 990 L s^{-1} e eficiência de remoção de carga orgânica de 93%. Todo esse processo de demanda um consumo energético de $2.000 \text{ MWh mês}^{-1}$ (CETESB, 2015; CSJ, 2016).

Na FIGURA 5.1 é apresentado esquematicamente o funcionamento da estação de tratamento de esgoto. Inicialmente o esgoto bruto passa por um sistema de gradeamento para a retenção de sólidos grosseiros (1) (processo mecânico). Posteriormente o esgoto é bombeado, por meio de uma elevatória (2), até a caixa de areia (ou desarenador) (3), no qual serão removidos os particulados, como a areia. Este pré-tratamento do esgoto é conhecido como tratamento preliminar.

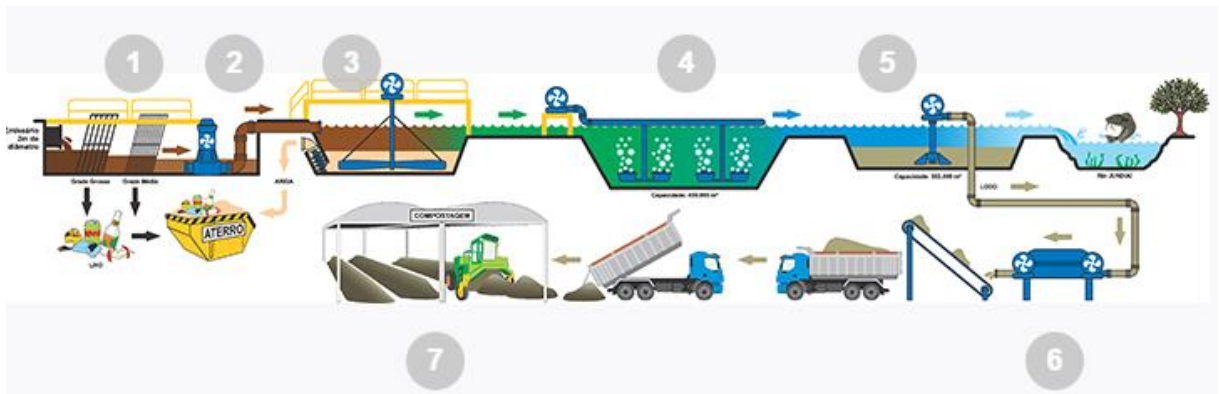


FIGURA 5.1 - Esquema da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí (CSJ, 2016).

Após o tratamento preliminar, o esgoto é encaminhado para o tratamento biológico para a remoção da carga orgânica (4), que é realizado em três lagoas aeróbias dotadas de difusores de ar submerso, que além de suprirem a demanda de oxigênio para a oxidação da matéria orgânica promovem a homogeneização do material nos reatores. Cada lagoa aeróbia tem a dimensão de $190\text{ m} \times 170\text{ m} \times 5\text{ m}$, resultando em 450.000 m^3 de volume útil de esgoto para tratamento e tempo de retenção hidráulico de 5 dias. Após esta etapa, o esgoto segue para as lagoas de sedimentação (5) para que os particulados suspensos (lodo) sejam decantados. As lagoas de decantação são constituídas de 5 módulos que resultam no volume total de aproximadamente 450.000 m^3 e tempo de retenção hidráulico de 5 dias. Nesta etapa o esgoto já é considerado tratado e adequado para ser lançado no corpo aquático receptor, que neste caso é o Rio Jundiaí. Considerando as lagoas de aeração e de sedimentação, a ETE-CSJ tem capacidade para tratar aproximadamente 950.000 m^3 de esgoto. Na FIGURA 5.2 estão ilustradas algumas imagens da ETE-CSJ.

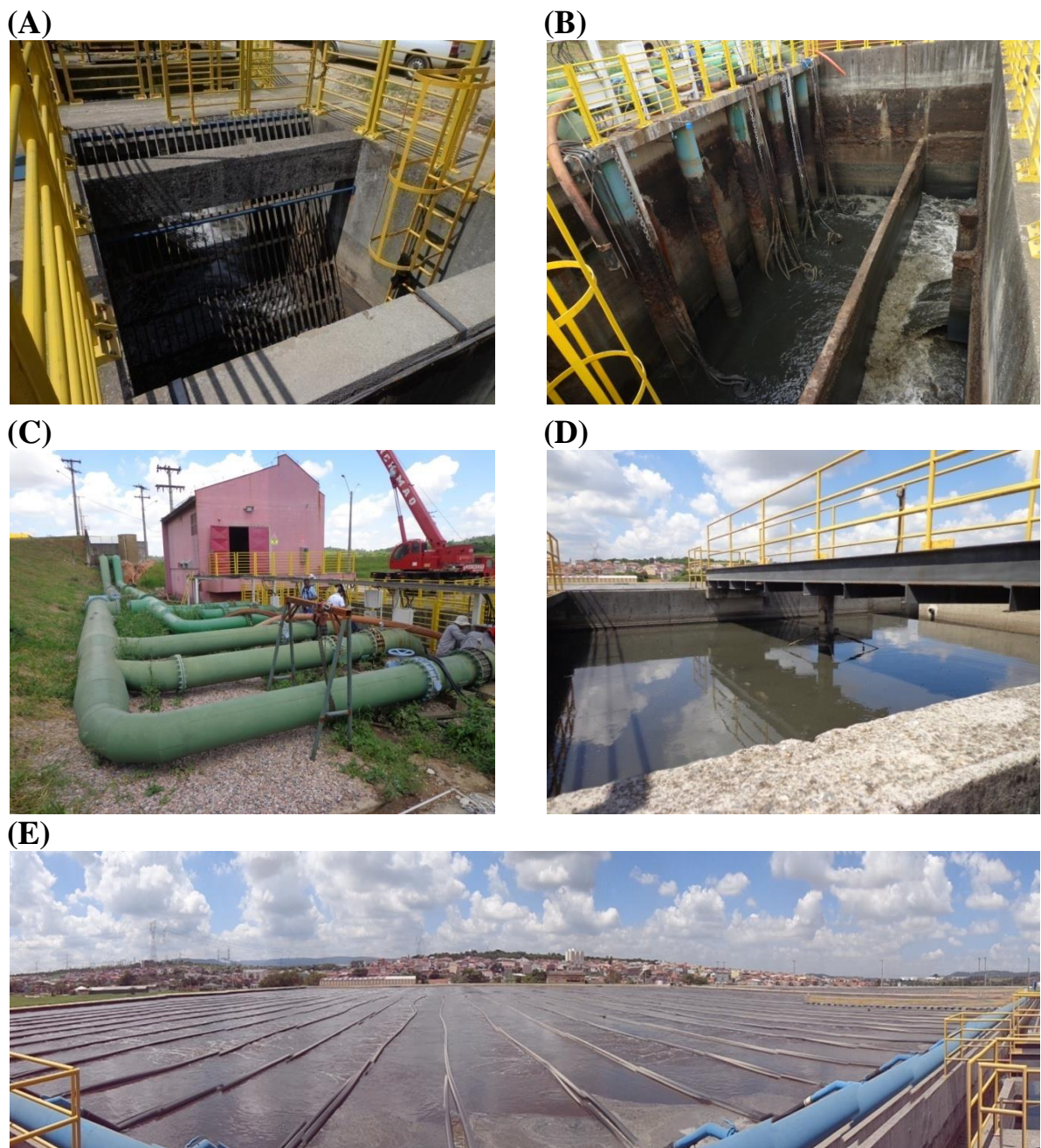


FIGURA 5.2 - Imagens da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí. (A) gradeamento; (B) e (C) elevatória; (D) desarenador; (E) lagoa aerada

O lodo acumulado no fundo das lagoas de decantação é dragado e desidratado por centrifugação em presença de um polieletrólito auxiliar de coagulação e floculação (6). Em seguida é encaminhado para as estufas onde é agregado a outros materiais orgânicos (podas urbanas de árvores, bagaço de cana de açúcar, cascas de eucaliptos, entre outros) e tratado por meio de

compostagem termofílica (55 °C por 30 dias), resultando em fertilizante (7). Esse fertilizante é empregado em algumas culturas como citros, eucalipto, cana de açúcar, café, sendo vetado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) sua aplicação em hortaliças, pastagens, raízes e tubérculos (CSJ, 2016).

A FIGURA 5.3 mostra uma visão geral da estação de tratamento e suas principais unidades.



FIGURA 5.3 - Vista aérea da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí.

A Bacia do Rio Jundiaí, está inserida na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 5 dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (PCJ) e compreende os municípios de Jundiaí, Itupeva, Indaiatuba, Salto, Várzea Paulista e Campo Limpo Paulista, Cabreúva e Mairiporã, abrangendo um total de 1.180 km².

A Bacia Hidrográfica na qual está inserido o Rio Jundiaí, apesar de ser a menor bacia Hidrográfica do Estado de São Paulo, apresenta uma das

regiões mais industrializadas, contando com indústrias alimentícias, químicas e metalúrgicas. Devido a esta intensa atividade econômica e expressiva população de cerca de um milhão de habitantes se estabelece um cenário de intensa contaminação por esgotos domésticos e industriais, sendo o Rio Jundiáí enquadrado como classe 4, classificação esta descrita na Resolução CONAMA 357/2005. Em setembro de 2014, o Conselho Estadual de Recursos Hídricos, reenquadrou um trecho do Rio Jundiáí, entre a foz do Córrego São José em Itupeva e a foz do Córrego Barnabé em Indaiatuba, como classe 3. Tal decisão permite a captação de águas para abastecimento neste trecho.

5.2 - Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos – SP (ETE-Monjolinho)

A cidade de São Carlos possui cerca de 220 mil habitantes (IBGE, 2012) e representa um importante pólo de crescimento urbano, industrial e tecnológico no interior paulista. O setor industrial abriga indústrias de motores, compressores, de fabricação de lápis e papel, eletrodomésticos, além de indústrias têxteis, de embalagens, máquinas, tintas e equipamentos ópticos. A Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos (ETE-Monjolinho) foi inaugurada em 2008 e é administrada pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto de São Carlos (SAAE), autarquia da Prefeitura de São Carlos.

A ETE-Monjolinho foi construída visando tratar os efluentes sanitários e industriais da cidade de São Carlos, operando atualmente com uma vazão média de 600 L s^{-1} e uma carga orgânica de aproximadamente 12 toneladas de DBO por dia (CETESB, 2015). Nesta ETE, inicialmente o esgoto passa por um tratamento preliminar que consiste de gradeamento mecânico para remoção de sólidos grosseiros, medidor de vazão, caixa de areia e caixa de gordura. Previamente a essas etapas, ou seja, logo na entrada do esgoto na ETE, há eventual adição de soda para correção do pH do mesmo. O tempo de retenção

hidráulico da ETE-Monjolinho é de 11 horas e eficiência de remoção da carga orgânica de 90,7% (CETESB, 2015).

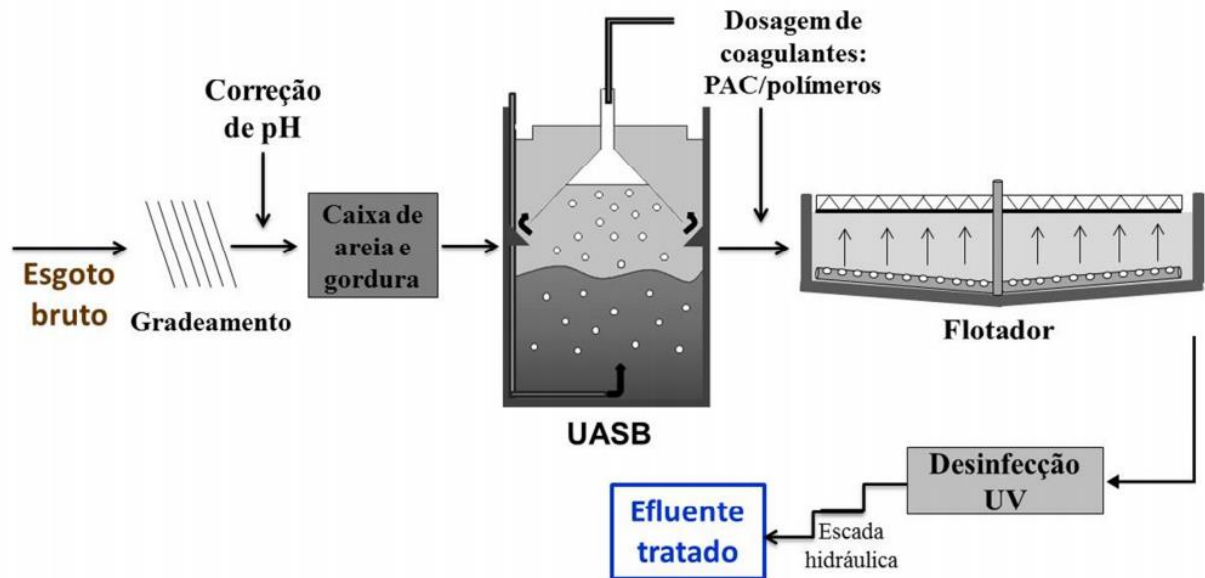


FIGURA 5.4 - Esquema da Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos (ETE-Monjolinho) (CAMPANHA, 2015).

Após o tratamento preliminar, o esgoto segue para o tratamento biológico, o qual é realizado em dois módulos de reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA) ou UASB (do inglês *upflow anaerobic sludge blanket*), operando em paralelo. Em seguida, o efluente é encaminhado para o tratamento físico-químico. Este se inicia com a adição de agentes coagulantes como polímero e policloreto de alumínio (PAC) seguido da mistura rápida na unidade de coagulação. Após essa etapa, o efluente passa pela unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) onde ocorre a clarificação do efluente. Na etapa final, o efluente passa por desinfecção com irradiação de luz ultravioleta quando é então lançado no Rio do Monjolinho (FIGURA 5.4). Atualmente a unidade de desinfecção não esta operando.

Ao contrário da ETE-CSJ que reutiliza o lodo como fertilizante, a ETE-Monjolinho desidrata o lodo gerado nos reatores UASB e nos tratamentos

físico-químicos e dispõem em aterros sanitários. A FIGURA 5.5 mostra uma imagem aérea da ETE-Monjolinho e suas principais operações unitárias.

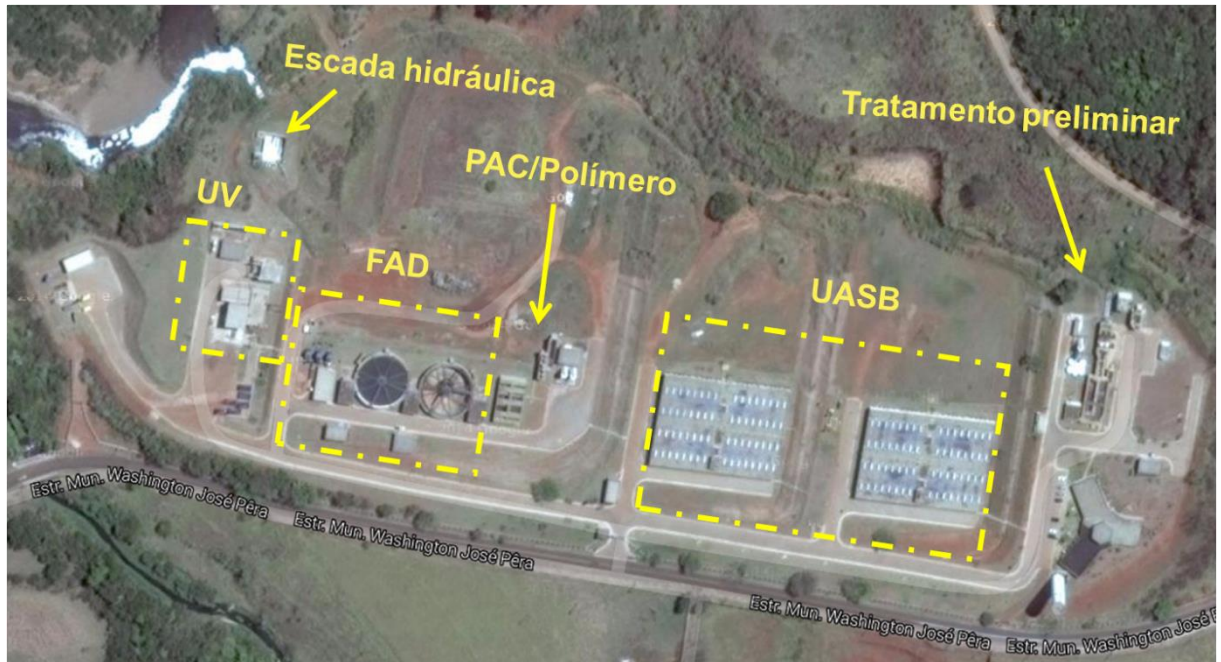


FIGURA 5.5 - Imagem aérea da ETE-Monjolinho.

A sub-bacia hidrográfica do rio do Monjolinho possui uma área de 274 km² e está localizada em sua grande parte no município de São Carlos. Esta sub-bacia faz parte da bacia hidrográfica do Jacaré-Guaçu, sendo que seu corpo d'água principal, o rio do Monjolinho, possui uma extensão de 43 km, onde deságuam 40 afluentes. As nascentes do rio do Monjolinho estão situadas em São Carlos na fronteira da área rural com a área urbana, e seu curso margeia a cidade ao norte, onde adentra o campus da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Esse corpo aquático passa então pela área urbana de São Carlos, sendo afetado pelo escoamento superficial urbano. Posteriormente, recebe todo o efluente doméstico tratado do município, seguindo então, em direção à sua foz no rio Jacaré-Guaçu.

As principais características das estações de tratamento de esgoto de Jundiaí e São Carlos estão na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 - Principais parâmetros das Estações de Tratamento de Esgoto de Jundiaí e São Carlos.

Parâmetros	ETE-CSJ	ETE-Monjolinho
População atendida	~ 380.000	230.000
Cidade	Jundiaí – SP	São Carlos - SP
Vazão média (L s⁻¹)	~990	~ 600
Tipo de esgoto tratado	Sanitário/industrial	Sanitário
Tecnologia	Biológico - aeróbio	Biológico - anaeróbio (UASB)
Eficiência no tratamento (%)	93	90,3
Carga Poluidora (kg DBO dia⁻¹)	20.767,00	12.514,00
Corpo Receptor	Rio Jundiaí	Rio Monjolinho

Fonte: (CETESB, 2005)
(CSJ, 2016)

6 - MATERIAL E MÉTODOS

6.1 - Período Amostral

As coletas das amostras de esgoto foram realizadas mensalmente no período de janeiro de 2015 a fevereiro de 2016, totalizando 14 campanhas amostrais. Durante o período amostral, foi compreendido um ciclo hidrológico completo, sendo possível avaliar o efeito sazonal, com períodos de estiagem e chuvosos.

6.2 - Coleta e preparo das amostras

As amostras foram coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí (ETE-CSJ) e de São Carlos (ETE-Monjolinho).

Em ambas ETE foram selecionados, estrategicamente, três pontos de coleta. Na ETE-CSJ os locais de coleta, representados na FIGURA 6.1, foram:

P1 – Esgoto bruto (entrada do esgoto na ETE)

P2 – Lagoa Aerada (reator aeróbio)

P3 – Esgoto tratado (saída do esgoto da ETE)

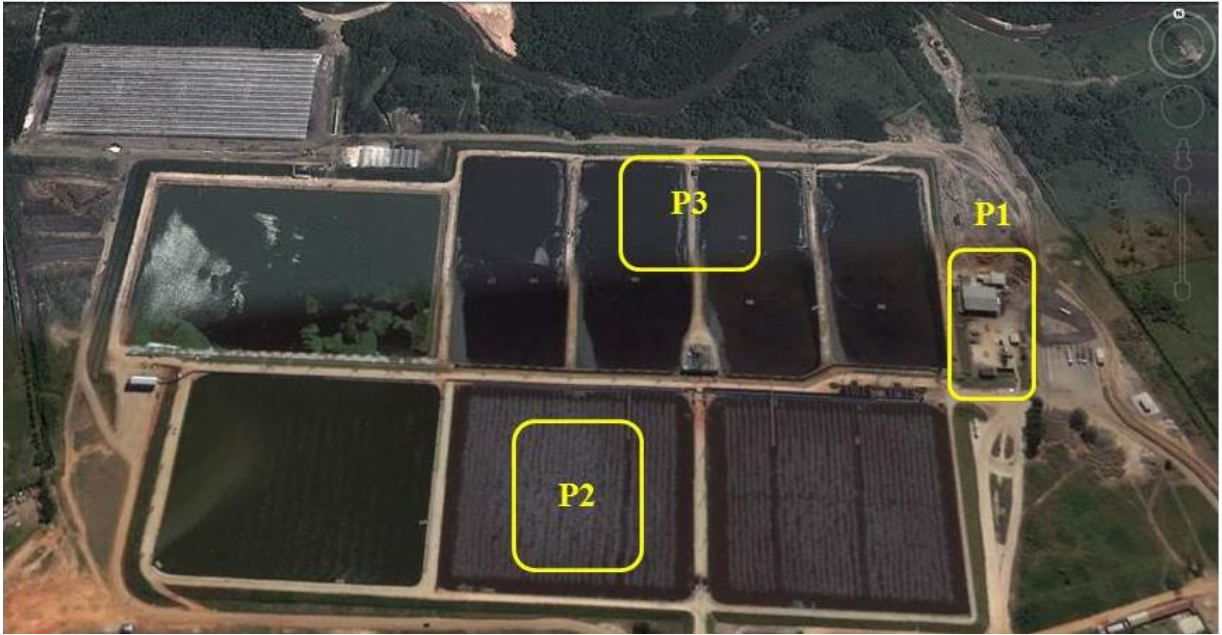


FIGURA 6.1 - Pontos amostrais da estação de tratamento de esgoto de Jundiaí/SP.

As amostras de esgoto bruto e tratado foram obtidas por amostragem composta corrigida pela vazão. As coletas foram feitas a cada 1 hora no período de 24 horas, por um coletor automático, possibilitando uma amostragem representativa. Durante o período de coleta (24h), as amostras foram mantidas refrigeradas a 4°C (FIGURA 6.2). Para a lagoa aerada, foi realizada uma coleta pontual manualmente pelos funcionários da ETE-CSJ.



(A) Casa do coletor automático



(B) Coleta prévia da amostra



(C) Coletor automático (bombas peristálticas)



(D) Armazenamento da amostra coletada

FIGURA 6.2 - Sistema de coleta automático do esgoto bruto e tratado na ETE-CSJ

Para a ETE-Monjolinho foram selecionados os seguintes locais de coleta (FIGURA 6.3):

P1 – Esgoto bruto (entrada do esgoto na ETE)

P2 – Após o reator anaeróbio UASB

P3 – Esgoto tratado (saída do esgoto da ETE)

Assim como na ETE-CSJ, as amostras do esgoto bruto e tratado foram obtidas por amostragem composta corrigida pela vazão, com coletas de hora em hora no período de 24 horas. No entanto a coleta na ETE-Monjolinho é feita manualmente. No ponto amostral após o UASB (P2) foi feita uma única coleta pontual.

As amostras coletadas nas ETE foram transportadas até o laboratório em caixa térmica com gelo, no qual foram filtradas, inicialmente, em membrana de fibras de vidro de 1,2 μm seguida de 0,7 μm de porosidade, e por fim em membrana de fibra de nylon de 0,45 μm (Sartorius). Às amostras filtradas foi adicionado metanol (HPLC) de tal maneira que a concentração final de metanol nas amostras fosse de 1%(v/v). Posteriormente as amostras foram transferidas para frasco âmbar de polietileno de 500 mL e armazenadas em freezer a -20°C até o momento da análise.

Na ETE-Monjolinho as amostras foram coletas semanalmente e processadas conforme procedimento descrito acima. No momento das análises, as amostras coletadas dentro do mesmo mês eram unificadas, homogeneizadas e conduzidas para análise, possibilitando assim uma maior representatividade.



FIGURA 6.3 - Pontos amostrais da estação de tratamento de esgoto de São Carlos/SP.

6.3 - Padrões e reagentes

Os padrões das moléculas de fármacos utilizados como compostos alvos tinham alto grau de pureza (>96%). Os padrões não deuterados NPX, DCF, IBU, CAF, CBZ, PRP, ATL, IBU-1OH, IBU-2OH, CBZ-DIOH e CBZ-2OH foram adquiridos da Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha). Os compostos isotopicamente lábeis (deuterados) utilizados como padrão interno foram atenolol-d7, cafeína-d3, carbamazepina-d10, diclofenaco-d4, ibuprofeno-d3, naproxeno-d3, propranolol-d7, triclosan-d3 e foram adquiridos da CND Isotopes (Quebec, Canadá).

Os solventes e reagentes utilizados para análise e preparação da amostra foram, metanol, acetona e acetonitrila grau HPLC (Sigma-Aldrich), água ultrapura (Millipore), hidróxido de amônio grau HPLC (Sigma-Aldrich).

6.4 - Preparo das soluções padrão

As soluções estoques individuais dos padrões nativos e deuterados foram preparadas a partir dos padrões sólidos, na concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ em metanol. As soluções foram armazenadas a -20°C em frasco de vidro âmbar previamente lavados e calcinados a 450°C por 4 horas. As soluções de trabalho destinadas a fortificação das amostras e preparo da curva analítica foram preparadas a partir da mistura de todos os compostos através da diluição das soluções estoques individuais. Sendo assim, foram preparadas misturas de soluções, na concentração desejada, contendo os compostos nativos e outra solução contendo os compostos deuterados. As misturas de soluções dos compostos nativos e dos deuterados foram armazenadas a -20°C e renovadas a cada 4 meses.

6.5 - Determinação do pH e condutividade

Os parâmetros físico-químicos, pH e condutividade, foram determinados a medida em que as amostras chegavam no laboratório. Para a determinação do pH foi utilizado um pHmetro (Digimed, modelo DM-2P). Para a medição da condutividade empregou-se um condutivímetro (MS Tecnopon, modelo mCA 150).

6.6 - Determinação dos contaminantes do esgoto

Os fármacos e produtos de higiene pessoal estão presentes em matrizes aquosas como água de rio, água de abastecimento e efluentes sanitários em concentração da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Sendo assim, faz-se necessário lançar mão de técnicas analíticas de preparação de amostras na tentativa de pré-concentrar o composto alvo de interesse até concentrações detectáveis/quantificáveis pelos instrumentos analíticos.

Neste sentido a Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês “*solid phase extraction*”) é o método mais amplamente empregado para extração, troca de solventes, limpeza (“*clean up*”), concentração e fracionamento de compostos orgânicos presentes nas mais variadas matrizes. O SPE pode ser aplicado em amostras ambientais, clínicas, biológicas, alimentos, bebidas entre outras aplicações. Além disso, o método de extração por SPE permite extrair, simultaneamente, diversos compostos orgânicos com propriedades químicas diferentes, desde moléculas apolares a altamente polares, de ácidas a básicas (ANDRADE-EIROA et al., 2016b)

O princípio básico da SPE consiste na passagem de uma solução (matriz) através de uma fase sólida (adsorvente), que deve ser capaz de reter os analitos de interesse, eliminar os compostos indesejados (“*clean up*”) e recuperar os analitos de interesse (eluição) por meio de um solvente orgânico. A SPE consiste em quatro etapas: (1) condicionamento do cartucho; (2) passagem

da amostra pela fase sólida; (3) lavagem do cartucho; (4) eluição do analitos de interesse(ANDRADE-EIROA et al., 2016a).

Tendo isto em vista as vantagens apresentadas pela técnica de SPE e considerando a baixa concentração dos analitos presentes no esgoto, assim como a complexidade química da matriz, neste trabalho foi empregada a técnica de extração em fase sólida para a extração dos compostos de interesse das amostras de esgoto. A técnica analítica empregada para a quantificação dos analitos foi a cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS/MS).

6.6.1 - Extração dos compostos do esgoto (SPE)

O sistema de extração em fase sólida empregado foi similar ao desenvolvido por SODRÉ, et al., (2010). Este sistema consiste em uma válvula tipo esfera em aço inox, sendo que na parte superior foi acoplada uma peça em PTFE com rosca fêmea no qual foi colocado o frasco contendo a amostra. Na parte inferior da válvula é inserido um conector em PTFE no qual foi acoplado o cartucho para a extração em fase sólida. Na saída do cartucho (parte inferior) conectou-se uma mangueira de Viton[®] (flúor elastômero) que por sua vez foi conectada na bomba peristáltica (FIGURA 6.4). A vazão da amostra foi mantida em 3mL min^{-1} .



FIGURA 6.4 -Foto do sistema de extração em fase sólido (SPE).

O cartucho para a extração em fase sólida empregado foi o Oasis HLB[®] (200 mg, 6 mL) da empresa Waters Corporation (Milford, MA, EUA). Os cartuchos Oasis HLB[®] são constituídos de dois monômeros, N-vinilpirrolidona e divinilbenzeno, que conferem características hidrofílicas-hidrofóbica, promovendo assim a retenção por fase reversa de moléculas com característica ácidas, básicas e neutras. Devido a estas características, este cartucho extrator tem sido amplamente empregado em amostras ambientais na determinação simultânea de dezenas de contaminantes emergentes (JIANG et al., 2016; PEREIRA et al., 2016).

A metodologia utilizada para extração em fase sólida das amostras foi a mesma desenvolvida por SOUSA et al., (2014), com algumas modificações nos volumes de amostra e nas etapas de lavagem e eluição dos analitos. Inicialmente os cartuchos HLB foram condicionados com 2 x 5 mL de metanol HPLC, seguido de 2 x 5mL de água ultrapura. A seguir, 100 mL da amostra do

esgoto bruto fortificado com 500 ng L^{-1} do padrão interno e 150 mL do esgoto tratado e do reator (lagoa aerada ou saída do UASB) fortificados com 500 ng L^{-1} foram passados pelo cartucho. Todas as amostras foram previamente fortificadas com uma solução contendo todos os padrões interno (deuterados), de modo que a concentração final na amostra fosse de 500 ng L^{-1} . Posteriormente a passagem da amostra pelo cartucho, este foi lavado com 3 x 5 mL de água ultrapura, com o objetivo de minimizar o efeito dos interferentes presentes na matriz. A seguir, os extratos foram eluídos com 2 x 5 mL de metanol HPLC e 1 x 3 mL de metanol:acetona HPLC (1:1).

A fração de solvente proveniente da eluição foi evaporado lentamente sob fluxo de nitrogênio gasoso a uma temperatura de 35°C . Posteriormente, a fração concentrada do solvente foi transferida quantitativamente para um vial, que também foi levado a total evaporação do solvente sob fluxo de nitrogênio, sendo então o volume final do vial aferido para 1 mL com metanol HPLC.

Após a extração por SPE as amostras foram quantificadas por cromatografia líquida LC-MS/MS.

6.7 - Metodologia Cromatográfica

6.7.1 - Cromatografia Líquida acoplada a Espectrômetro de Massas (UPLC-MS/MS)

A determinação dos compostos alvos foi realizada por um cromatógrafo líquido de ultra performance acoplado a um analisador de massas triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS, Waters, modelo TQD), com modo de ionização por *electrospray* (ESI).

A separação cromatográfica foi feita por cromatografia em fase reversa com uma coluna ACQUITY UPLC BEH C18 (2,1 mm x 50 mm e tamanho de partícula de $1,7\mu\text{m}$). O método empregado foi eluição em gradiente

com uma mistura binária de água ultrapura com 0,05% (v/v) de NH_4OH (A) e metanol (B).

Após serem estudadas diversas condições cromatográficas, variando a composição e fluxo da fase móvel, e volume de injeção da amostra, a metodologia cromatográfica que apresentou melhor resultado foi o método por eluição em gradiente com as seguintes proporções: 0 – 2,30 min (90% A – 10% B), 2,30 – 3,50 min (55% A – 45% B), 3,50 – 6,00 min (5% A – 95% B), 6,00 – 6,50 min (5% A – 95% B), 6,50 – 6,60 min (90% A – 10% B) e 6,60 – 8,50 min (90% A – 10% B), totalizando 8,50 minutos de análise. O volume de injeção foi de 5 μL com um fluxo de 0,35 mL min^{-1} .

As determinações dos compostos no espectrômetro de massas foi realizada com ionização em modo positivo e negativo, sendo a voltagem do capilar mantido a 3000 V para o modo positivo e 2500 V para o modo negativo. A vazão do gás de nebulização foi de 20 L h^{-1} mantido a 500°C, e a vazão do gás de dessolvatação de 750 L h^{-1} . A temperatura do bloco da fonte foi mantida em 150 °C. As determinações e quantificações foram realizadas no modo SRM (*Selected Reaction Monitoring*), no qual para cada molécula foram monitoradas as transições mais abundantes entre o íon precursor e seus respectivos fragmentos. A TABELA 6.1 mostra as transições empregadas para a quantificação (SRM1) e confirmação (SRM2) para cada composto.

TABELA 6.1 - Transições monitoradas para a determinação dos analitos no espectrômetro de massas, assim como a voltagem do cone e da energia de colisão.

Composto	SRM1	Voltagem do cone (eV)	Energia de colisão (V)	SRM2	Energia de colisão (V)
Modo de ionização (<i>Eletrospray</i>): Positivo					
Cafeína	195,0>138,1	35	20	195,0>42,0	30
Cafeína- <i>d</i> ₃	198,0>138,0	35	22		
Atenolol	267,0>145,0	32	30	167,0>190,0	20
Atenolol- <i>d</i> ₇	274,0>145,0	32	28		
Carbamazepina	237,1>194,1	33	20	237,1>192,0	20
Carbamazepina- <i>d</i> ₁₀	247,0>204,0	33	25		
Propranolol	260,1>72,0	34	24	260,1>116	22
Propranolol- <i>d</i> ₇	267,2>72,0	34	25		
2-hidroxi-carbamazepina	253,2>208,2	15	20	253,2>210,2	20
CBZ-DiOH	271,0>236,0	15	9	271,0>253,0	9
Modo de ionização (<i>Eletrospray</i>): Negativo					
Naproxeno	229,0>170,1	15	15	229,0>185,1	8
Naproxeno- <i>d</i> ₃	232,0>188,0	12	8		
Ibuprofeno	205,1>161,1	15	8		
Ibuprofeno- <i>d</i> ₃	208,0>164,0	15	8		
1-hidroxi-ibuprofeno	221,3>159,3	15	8	221,3>177,3	10
2-hidroxi-ibuprofeno	221,3>177,3	15	8		
Diclofenaco	294,0>250,1	20	12	296>252	12
Diclofenaco- <i>d</i> ₄	298,0>254,0	20	12		
Estrona	269,1>145,1	53	38	269,1>143,0	40
Estrona- <i>d</i> ₄	273,2>147,0	53	35		
17-β-estradiol	271,2>145,1	53	35	271,2>183,1	40
17-β-estradiol- <i>d</i> ₅	276,2>147,0	53	40		
17-α-etinilestradiol	295,2>145,0	55	40	295,2>159,0	34
17-α-etinilestradiol- <i>d</i> ₄	299,2>147,0	55	40		
Triclosan	286,9>35,0	18	10	288,9>35,0	7
Triclosan- <i>d</i> ₃	292,6>35,0	18	10		

6.7.2 - Quantificação dos Compostos

Os analitos foram quantificados de acordo com critérios estabelecidos pela Diretiva Europeia 2002/657/CE, no qual orienta que devem ser monitoradas duas transições para cada composto. Sendo assim, para as moléculas não deuteradas a primeira transição e mais abundante (SRM1), foi utilizada para quantificação e a segunda transição (SRM2) para confirmação. Para as moléculas deuteradas (padrão interno) monitorou-se apenas uma transição. Foi levado em consideração também as variações nos tempos de retenção de cada molécula e a razão entre as áreas da primeira e segunda transição, no qual devem obedecer uma relação constante.

Com o intuito de minimizar a supressão ou aumento de sinal na ionização por *electrospray* em virtude dos interferentes presentes da matriz, assim como corrigir as perdas dos analitos no processo de extração por SPE empregou-se como padrão interno (do inglês “*surrogates*”) os compostos isotopicamente lábeis correspondentes de cada analito (CABAN et al., 2012). Como os produtos de transformação não possuem moléculas isotopicamente marcadas para comercialização, foram utilizados como padrão interno o ibuprofeno- d_3 para o 1/2-hidroxi-ibuprofeno e a carbamazepina- d_{10} para a 2-hidroxicarbamazepina e CBZ-DiOH.

Os dados obtidos por LC-MS/MS foram processados utilizando-se o software MassLynx, versão 4.1 da Waters Corporation e posteriormente pelo software Excel.

6.8 - Validação do método

O método proposto para a quantificação de fármacos e produtos de higiene pessoal foi validado de acordo com os parâmetros de recuperação, linearidade, limites de detecção e quantificação, repetibilidade e efeito matriz.

6.8.1 - Recuperação

Os testes de recuperação dos analitos foram realizados nos três pontos amostrais (esgoto bruto, reator e esgoto tratado). Para os ensaios de recuperação as amostras foram fortificadas com os compostos nativos e deuterados na concentração de 500 ng L⁻¹. A recuperação absoluta (RA) foi calculada por meio da diferença entre a área sob o pico da amostra fortificada antes da SPE (A_F) e amostra não fortificada (A_{NF}), dividido pela área do pico do analito em uma solução padrão não extraída, de acordo com a Equação 1 (CABAN et al., 2012).

$$RA(\%) = \left(\frac{A_F - A_{NF}}{A_S} \right) \times 100 \quad (1)$$

A recuperação relativa (RR) foi calculada através da relação de área dos analitos e seus respectivos deuterados fortificados antes e após a SPE, conforme a Equação 2 (CABAN, 2012).

$$RR(\%) = \frac{(A_{B_SPE} / A_{DB_SPE})}{(A_{A_SPE} / A_{DA_SPE})} \times 100 \quad (2)$$

A_{B_SPE} : área sob o pico do analito nativo fortificado antes da SPE

A_{DB_SPE} : área sob o pico do analito deuterado fortificado antes da SPE

A_{A_SPE} : área sob o pico do analito nativo fortificado após da SPE

A_{DA_SPE} : área sob o pico do analito deuterado fortificado após da SPE

A recuperação absoluta reflete a influência dos componentes da matriz em todo o processo de extração dos analitos (SPE + detector), enquanto que a recuperação relativa indica exclusivamente a eficiência da recuperação do procedimento por SPE.

6.8.2 - Efeito Matriz

O efeito matriz (EM) é definido como a alteração da forma de ionização das moléculas no espectrômetro de massas ocasionado pela presença de compostos indesejáveis presentes na matriz (interferentes), prejudicando assim a detecção do sinal do analito. O efeito matriz pode assumir valor positivo, indicando o aumento ou ganho do sinal do analito, ou negativo indicando a diminuição ou supressão do sinal do analito. A intensidade e o sinal do efeito matriz será determinado pelos interferentes particulares matriz selecionada (JIAO et al., 2016). Sendo assim, o efeito matriz é calculado pela relação da diferença da amostra fortificada após SPE e não fortificada e a solução padrão em solvente, conforme a Equação 3 (CABAN et al., 2012).

$$EM(\%) = \left(\frac{A_{A_SPE} - A_{NF}}{A_S} - 1 \right) \times 100 \quad (3)$$

6.8.3 - Precisão

A precisão do método foi avaliada por meio do desvio padrão relativo (DPR) das amostras fortificadas antes da SPE na concentração fixa de 500 ng L⁻¹ para todos os analitos selecionados. O DPR é expresso em porcentagem e foi calculado como a relação entre a média aritmética (M) e o desvio padrão (DP) das réplicas (n=3).

$$DPR(\%) = \frac{DP}{M} \times 100 \quad (4)$$

6.8.4 - Limites de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção instrumental (LDI) e limite de quantificação instrumental (LQI) foram determinados pela relação sinal-ruído (S/N) por meio de diluições sucessivas da solução padrão do analito em metanol HPLC. O LDI e LQI foram determinados experimentalmente como sendo as concentrações do

analito que forneceram a relação S/N próxima de 3 e S/N próxima de 10, respectivamente.

Os limites de detecção (LDM) e quantificação (LQM) do método das amostras de esgoto foram calculados de acordos com as Equações 5 e 6 (VIENO et al., 2006):

$$LDM = \frac{LDI \times 100}{RA \times FC} \quad (5)$$

$$LQM = \frac{LQI \times 100}{RA \times FC} \quad (6)$$

LDI: Limite de detecção instrumental (ng L⁻¹)

LQI: Limite de quantificação instrumental (ng L⁻¹)

RA: recuperação absoluta (%)

FC: Fator de concentração. Esgoto bruto (x100) e esgoto tratado e reator (x150)

6.8.5 - Remoção dos contaminantes na ETE

A remoção dos contaminantes pela estação de tratamento de esgoto foi calculada de acordo com a Equação 7.

$$Rem(\%) = \left(\frac{C_E - C_S}{C_E} \right) \times 100 \quad (7)$$

C_E: concentração do analito na entrada da ETE, ou seja, no esgoto bruto

C_S: concentração do analito na saída da ETE, ou seja, no esgoto tratado

7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 - Validação do método de extração

7.1.1 - Recuperação e Efeito Matriz

As recuperações dos analitos de interesse foram realizadas em amostras da entrada e saída do esgoto da ETE, ou seja, no esgoto bruto e tratado da ETE-CSJ e ETE-Monjolinho. Na ETE-CSJ, os testes de recuperação foram feitos com amostra da lagoa aerada (reator aeróbio) e na ETE-Monjolinho com amostras coletadas na saída do reator anaeróbio. Todos os ensaios foram conduzidos em triplicata e as recuperações absolutas e relativas (relativa a amostra fortificada com padrão interno) foram calculadas a partir da relação de área de uma amostra fortificada anteriormente e posteriormente a SPE, conforme Equações 1 e 2. Os resultados estão expressos na TABELA 7.1.

Neste trabalho, as amostras de esgoto da estação de tratamento de esgoto CSJ apresentaram valores de recuperação absoluta que variaram que 20 – 122% para o esgoto bruto, 35 a 106% para a lagoa aerada e 16 a 222% para o esgoto tratado. O 2-hidroxi-ibuprofeno foi o analito que apresentou menor recuperação em todos os pontos amostrais, não ultrapassando 20%. Já o CBZ-DIOH registrou recuperação absoluta de 220% na saída da ETE. Com exceção destes dois casos, a maioria dos analitos obtiveram recuperações absolutas superiores a 50% e desvios padrões relativos menores que 20%.

As recuperações absolutas nas amostras de esgoto da ETE-Monjolinho tiveram uma amplitude de recuperação maior que a ETE-CSJ. Foram obtidos valores de recuperação absoluta de 37 – 108% na entrada da ETE, com exceção da 2-hidroxicarbamazepina que indicou recuperação de 342%. As amostras da saída do UASB registraram valores de 56 – 153%, enquanto que a saída da ETE de 36 – 266%. Os compostos CBZ-DiOH, 2-hidroxicarbamazepina e atenolol foram os que tiveram maior discrepância nos resultados, com 216%, 158% e 266%, respectivamente.

GRABIC et al., (2012) identificaram altos valores de recuperação absoluta do fármaco furesamida (252%) em amostras de esgoto tratado. De acordo com os autores, esses elevados valores de recuperação são causados pela matriz que ocasionam um incremento no sinal no momento da ionização por *electrospray*. Além disto, foram relatados compostos com baixos valores de recuperação absoluta, como é o caso do atenolol com 60%, corroborando com os dados apresentados na Tabela 3. Outros trabalhos também apresentaram baixos valores de recuperação absoluta em amostra de esgoto (GROS et al., 2006).

Um dos principais desafios na quantificação dos compostos orgânicos por LC-ESI-MS/MS é conhecido como efeito matriz. Este efeito ocorre pois a fonte de ionização é fortemente susceptível a outros componentes presentes na matriz, que podem resultar na supressão ou aumento do sinal analítico, induzindo a resultados errôneos (GROS et al., 2006; GÓMEZ et al., 2006).

Sendo assim, trabalhar com matrizes complexas, como é o caso de esgoto, é um desafio do ponto de vista analítico. O esgoto pode conter inúmeros elementos orgânicos e inorgânicos, tais como ácidos húmicos e fúlvicos, proteínas, lipídeos e detergentes, em concentrações muito maiores do que o analito de interesse. Um dos principais interferentes encontrados no esgoto são os surfactantes aniônicos alquilbenzilsulfonados (LAS) e seus produtos de degradação, ácidos sulfonocarboxílicos, que estão presentes em concentrações superiores a 10 mg L⁻¹ (QUEIROZ et al., 2014).

A supressão do sinal analítico pode ser causada pela adsorção dos analitos na matéria orgânica da amostra, diminuindo a concentração de moléculas livres que sofrerão ionização, o que dificulta a detecção da mesma. Além disso, os contaminantes presentes na matriz podem elevar a linha de base do cromatograma, mascarando o pico do analito e subestimando a área do analito de interesse. Os interferentes da matriz também podem prejudicar a

eficiência de ionização do analito por meio da diminuição dos sítios carregados na superfície do spray.

O efeito matriz é considerado inexistente quando este assume valor zero. Valores positivos indicam aumento do sinal analítico, ao passo que valores negativos apontam para a supressão do sinal analítico. Quanto mais próximo de zero, menor a influência da matriz sob o sinal analítico.

Esta tendência de comportamento do efeito matriz pode ser verificado na TABELA 7.1 e 7.2. Quando o $EM > 0$ o valor da recuperação absoluta tende a aumentar em relação a recuperação relativa. Seguindo este mesmo raciocínio, quando o $EM < 0$ o valor da recuperação absoluta em relação a recuperação relativa tenderá a ser menor.

Como pode ser observado nas TABELA 7.1 e 7.2, o efeito matriz nas amostras de esgoto da ETE-CSJ variaram de -97% para o 2-hidroxi-ibuprofeno a 268% para o atenolol, ao passo que na ETE-Monjolinho houve variação de -139% para o CBZ-DiOH a 513% para o atenolol. As moléculas que apresentaram elevados aumentos no sinal analítico na ETE-CSJ, considerando os três pontos amostrais, foram: $ATL > CBZ-DiOH > TCS > PRP$. Já as outras moléculas tiveram supressão do sinal analítico com máxima de -97% para o IBU-2OH. Assim como na ETE-CSJ o atenolol foi o contaminante que apresentou maior ganho no sinal analítico, 513%.

De acordo com DASENAKI & THOMAIDIS, (2015) os efeitos de supressão e aumento do sinal analítico só são considerados quando o efeito matriz exceder os valores de -20 % e +20%, respectivamente. Sendo assim, a carbamazepina foi a molécula que apresentou menor efeito dos interferentes presentes nas matrizes, em as ambas ETE (FIGURA7.1).

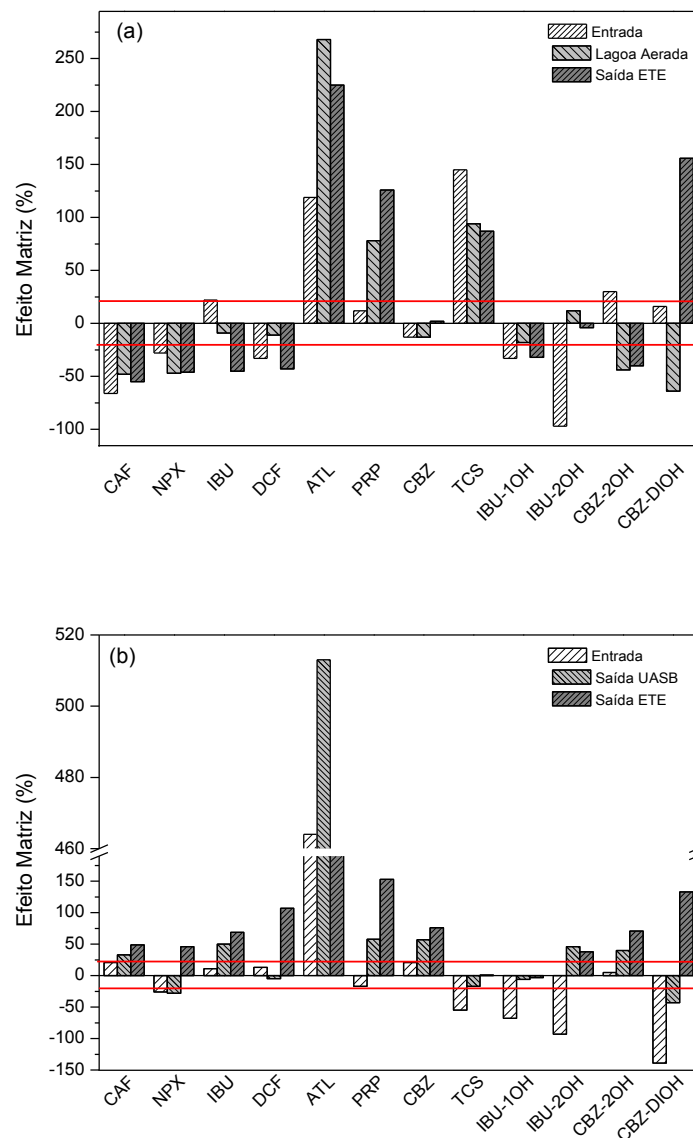


FIGURA 7.1 - Efeito matriz observado no esgoto na Entrada da ETE, Reator Biológico e Saída da ETE nas estações de tratamento de esgoto de: (a) ETE - CSJ e (b) ETE-Monjolinho. As linhas em vermelho delimitam a região entre -20 e +20%.

A supressão da ionização é acentuada principalmente para os estrogênios, principalmente em amostras complexas, como o esgoto (QUEIROZ et al., 2014). Neste estudo foi observada a supressão total dos sinais dos hormônios estrona, 17- β -estradiol e 17- α -etinilestradiol, tanto para as moléculas nativas quanto para as deuteradas, impossibilitando as determinações destes contaminantes nas amostras de esgoto.

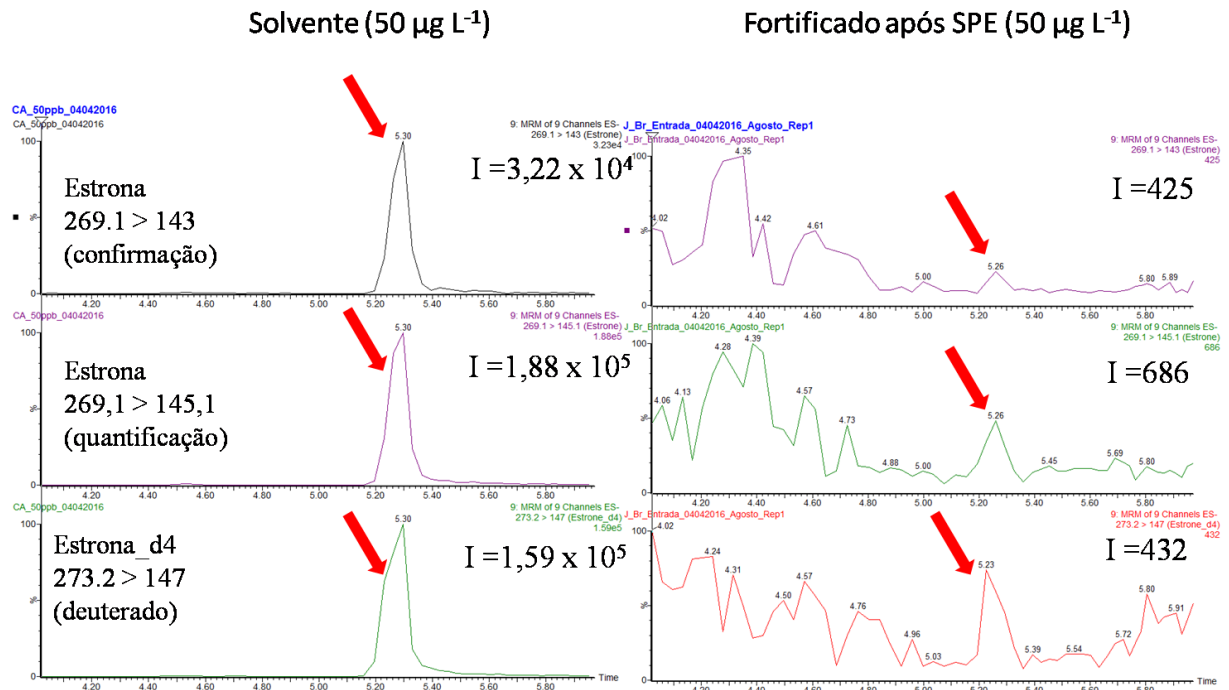


FIGURA 7.2 -Intensidade do sinal analítico da estrona em solvente (coluna da esquerda) e no esgoto bruto da ETE-CSJ fortificado após o SPE (coluna da direita). A sigla “I” refere-se a intensidade do sinal.

A FIGURA 7.2 mostra a supressão do sinal analítico da estrona na ionização por *electrospray* no espectrômetro de massas, devido a contribuição dos interferentes presentes na matriz. Na coluna da esquerda está o sinal analítico da estrona em solvente puro, na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, tanto para a molécula deuterada quanto para a não deuterada. Nesta mesma concentração, agora na coluna da direita, está indicado o sinal analítico da estrona em uma amostra de esgoto bruto da ETE-CSJ fortificado após a SPE. É evidenciado a supressão do sinal analítico no cromatograma da estrona deuterada, de $1,59 \times 10^5$ em solvente para 432 no esgoto bruto (transição $273,2 > 147$). O mesmo ocorre para a estrona não deuterada, cujo sinal analítico é suprimido de $1,88 \times 10^5$ para 686 na transição de quantificação ($269,1 > 145,1$), e de $3,22 \times 10^4$ para 425 na transição de confirmação ($269,1 > 143$).

Esse mesmo comportamento ocorre para o $17\text{-}\alpha\text{-etinilestradiol}$ e $17\text{-}\beta\text{-estradiol}$. No caso dos hormônios, mesmo com a adição do padrão deuterado (padrão interno), não se pode corrigir o efeito matriz na fonte de ionização, uma

vez que todo o sinal do padrão interno é suprimido. Na literatura, GRAAFF et al., (2011) também relataram os mesmos problemas na tentativa de quantificar os hormônios em esgoto.

Tendo em vista os efeitos causados pelos interferentes presentes na matriz e suas implicações nos resultados de recuperação relativa dos compostos alvos, foi empregada, neste trabalho, a diluição isotópica. Por meio da diluição isotópica, é possível corrigir as perdas ocorridas no processo de extração (SPE) assim como a supressão ou aumento do sinal no processo de ionização por *electrospray* (GROS et al., 2006). Esta técnica consiste na utilização de moléculas isotopicamente lábeis correspondente a cada analito estudado. Estes compostos são adicionados às amostras antes da SPE assim como na curva analítica e atuam como padrão interno (ou *surrogates*). Com isso, a recuperação dos analitos é calculada por meio da relação de área dos analitos nativos e deuterados, resultando nos valores de recuperação relativa.

Os resultados de recuperação relativa dos analitos foram de 64% para o 1-hidroxi-ibuprofeno a 121% para o ibuprofeno na ETE-CSJ. Nos dados apresentados da ETE-CSJ o composto 2-hidroxi-ibuprofeno foi aquele que apresentou piores recuperações relativas, variando de 13% no esgoto bruto, 14% na lagoa aerada e 73% no esgoto tratado. Com exceção deste analito, os coeficientes de variação se mostraram menores do que 22%. Já no caso da ETE-Monjolinho, as recuperações relativas estiveram entre 58% para o 2-hidroxi-ibuprofeno e 154% para o atenolol.

Recuperação relativa baixa do 2-hidroxi-ibuprofeno em amostra de esgoto bruto também foi encontrada por FERRANDO-CLIMENT et al., (2012). Os autores observaram que a recuperação deste composto no esgoto bruto foi de 41,1%, resultado inferior ao esgoto tratado, que foi de 70,8%. Esses dados corroboram com o perfil dos dados de recuperações relativas encontrados neste estudo, em ambas ETEs. No geral, os dados de recuperação relativas em ambas ETEs estiveram entre 58 e 154%, apresentado assim resultados similares a

outros estudos que também contemplaram a extração em esgoto (FERRANDO-CLIMENT et al., 2012; GILART et al., 2012; YAN et al., 2014).

A diretiva da comunidade europeia 2002/657/EC preconiza o intervalo de recuperação de 50% a 120%, para o nível de fortificação estudado ($< 1\mu\text{g kg}^{-1}$). Para valores inferiores a esse intervalo, é estipulado que haja um desvio padrão relativo de até 20%. Para a ETE-CSJ esses requisitos foram alcançados para todos os analitos, exceto para o 1-hidro-ibuprofeno (13%) e ibuprofeno (121%), no entanto este último teve DPR $< 20\%$. Já no caso da ETE-Monjolinho, atenolol, carbamazepina, ibuprofeno e cafeína tiveram recuperação relativa superior a 120%, porém os desvios padrão relativos ficaram próximos de 20%.

Essas variações podem ser explicadas devido a diferenças na composição do esgoto no período de coleta, uma vez que os dados de recuperação expostos na TABELA 7.1 e TABELA 7.2 foram obtidos a partir de amostras coletadas em meses diferentes, com o intuito de obter resultados que melhor representassem a amostra real independentemente do período de coleta.

Além disso, durante todo o período de coleta foram realizados testes de recuperação, para cada ponto amostral, de tal maneira que os resultados de concentrações finais fossem obtidos por meio da correção dos dados de recuperação.

TABELA 7.1 -Valores médios de recuperação absoluta, recuperação relativa e efeito matriz obtidas para as amostras do esgoto bruto (Entrada da ETE), reator aeróbio (Lagoa Aerada) e esgoto tratado (Saída da ETE) da Estação de Tratamento de Esgoto de Jundiaí (CSJ). As amostras foram fortificadas com 500 ng L⁻¹ (n=3). Os valores estão expressos em % (DRP %).

Composto	Entrada da ETE			Lagoa Aerada			Saída da ETE		
	RA	RR	EM	RA	RR	EM	RA	RR	EM
Cafeína	101 (0,88)	93 (14,3)	-66	97 (0,71)	103 (16,8)	-48	100 (1,2)	91 (11,2)	-55
Naproxeno	87 (7,5)	102 (14,0)	-28	106 (4,2)	98 (10,8)	-47	102 (4,2)	108 (8,8)	-46
Ibuprofeno	67 (15,6)	121 (13,0)	22	89 (2,4)	107 (20)	-9	104 (6,9)	101 (9,8)	-45
Diclofenaco	102 (8,4)	96 (11,3)	-33	72 (12,7)	94 (14,4)	-11	94 (1,1)	97 (18,3)	-43
Atenolol	92 (13,8)	106 (7,2)	119	55 (14,4)	107 (7,9)	268	93 (15,6)	101 (4,3)	225
Propranolol	80 (1,8)	99 (4,6)	12	70 (12,2)	102 (4,9)	78	85 (4,1)	101 (6,8)	126
Carbamazepina	89 (6,6)	103 (2,7)	-13	80 (12,4)	106 (15,9)	-13	103 (5,1)	99 (12,2)	2
Triclosan	44 (8,5)	90 (17,9)	145	96 (6,6)	80 (14,6)	94	85 (6,7)	68 (7,3)	87
1-hidroxi-ibuprofeno	41 (10,8)	82 (15,4)	-33	64 (6,9)	73 (22,0)	-18	58 (12,7)	64 (22,0)	-32
2-hidroxi-ibuprofeno	20 (1,6)	73 (41,9)	-97	35 (20,0)	14 (21,1)	12	16 (30)	13 (49,8)	-4
2-hidroxi-carbamazepina	122 (3,30)	104 (16,6)	30	66 (4,53)	106 (11,4)	-44	56 (6,70)	106 (11,3)	-40
CBZ-DiOH	107 (13,01)	100 (2,7)	16	52 (18,8)	107 (19,4)	-64	222 (11,6)	99 (16,7)	156

TABELA 7.2-Valores de recuperação absoluta, recuperação relativa e efeito matriz obtidas para as amostras do esgoto bruto (Entrada da ETE), reator aeróbio (Lagoa Aerada) e esgoto tratado (Saída da ETE) da Estação de Tratamento de Esgoto de São Carlos (ETE-Monjolinho). As amostras foram fortificadas com 500 ng L⁻¹ (n=3). Os valores estão expressos em % e os valores em parênteses indicam o desvio padrão relativo.

Composto	Entrada da ETE			Saída UASB			Saída da ETE		
	RA	RR	EM	RA	RR	EM	RA	RR	EM
Cafeína	104 (5,5)	104 (28,2)	21	110 (9,6)	117 (19,0)	33	70 (19,3)	137 (22,5)	49
Naproxeno	93 (4,2)	119 (13,8)	-26	95 (6,4)	118 (17,7)	-28	48 (31)	110 (8,3)	46
Ibuprofeno	99 (12,3)	110 (19,2)	11	69 (10,9)	123 (30,0)	50	103 (16,0)	124 (18,6)	69
Diclofenaco	102 (7,5)	96 (18,1)	13	83 (7,5)	95 (13,8)	-5	42 (34,3)	102 (15,5)	107
Atenolol	37 (16,5)	129 (22,3)	464	83 (45,9)	129 (17,6)	513	266 (58)	154 (31,9)	236
Propranolol	84 (2,3)	115 (17,6)	-17	71 (10,3)	118 (17,4)	58	62 (37,8)	115 (11,1)	153
Carbamazepina	98 (11,1)	123 (20,6)	21	82 (6,0)	122 (14,7)	57	82 (6,0)	119 (14,6)	76
Triclosan	75 (12,8)	83 (8,1)	-55	63 (4,8)	78 (3,8)	-17	68 (18,2)	84 (11,2)	0,9
1-hidroxi-ibuprofeno	80 (4,12)	98 (15,5)	-68	66 (2,64)	94 (26,0)	-6	59 (15,2)	76 (33,4)	-3
2-hidroxi-ibuprofeno	47 (25,7)	89,4 (21,8)	-93	56 (11,3)	75 (35,0)	46	36 (40,1)	58 (37,0)	38
2-hidroxi-carbamazepina	342 (24,6)	120 (25,6)	5	153 (14,3)	127 (20,0)	40	158 (3,7)	109 (14,0)	71
CBZ-DiOH	108 (45,4)	120 (20,8)	-139	79 (41,2)	119 (16,9)	-43	216 (6,8)	127 (15,3)	133

7.1.2 - Linearidade e Limites de Detecção e Quantificação

As curvas analíticas foram construídas em solvente (metanol) a partir da razão entre as áreas dos analitos não deuterados e dos respectivos deuterados (padrão interno). O intervalo de concentração foi de 0,05 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, com concentração fixa do padrão interno de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. A curva foi preparada com no mínimo sete pontos e considerou-se aceitável curva de calibração cujo coeficiente de determinação fosse $r^2 > 0,99$. Os resultados de linearidade estão expostos na TABELA 7.3.

As figuras de mérito Limite de Detecção do Método (LDM) e Limite de Quantificação do Método (LQM) dos analitos em esgoto bruto, no reator biológico e esgoto tratado estão apresentados na TABELA 7.3. Os valores de LDM e LQM para as amostras de esgoto da ETE-CSJ foram 0,01 – 3 ng L^{-1} e 0,02 a 10 ng L^{-1} , respectivamente. Já os resultados para a ETE-Monjolinho foram 0,01 a 1 ng L^{-1} para o LDM e 0,02 a 6 ng L^{-1} para o LQM.

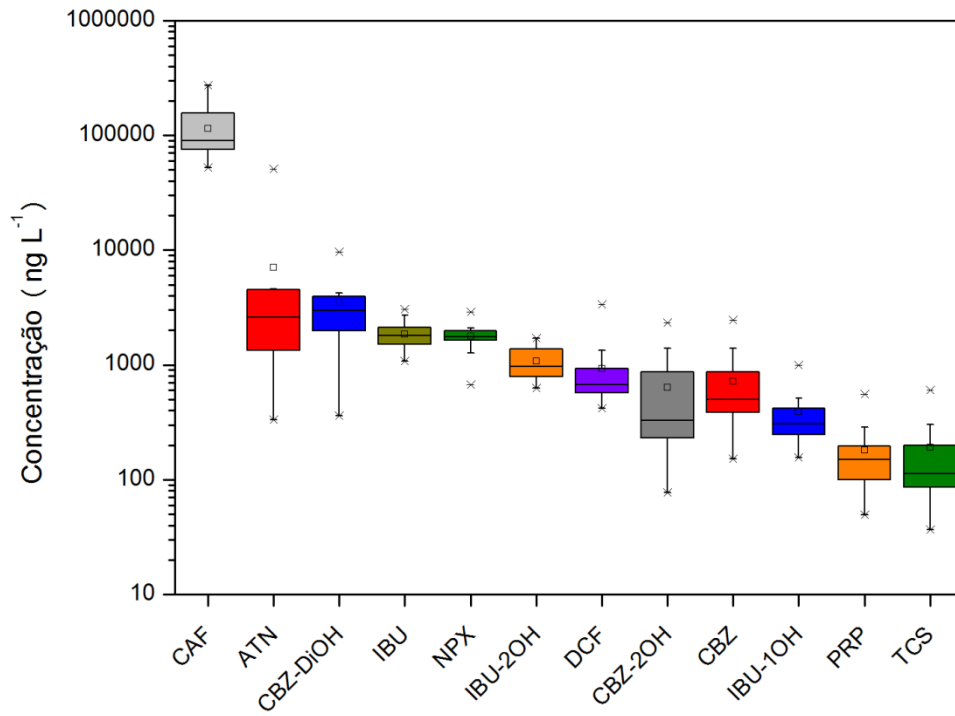
Tabela 7.3: Valores dos coeficiente de determinação (r^2) das curvas de calibração. Resultados dos Limites de Detecção do Método (LDM) e Limite de Quantificação do Método (LQM) das amostras da ETE-CSJ e ETE-Monjolinho.

Composto	r^2	ETE - CSJ						ETE-MONJOLINHO					
		Entrada ETE		Lagoa Aerada		Saída ETE		Entrada ETE		Saída UASB		Saída ETE	
		LDM (ng L ⁻¹)	LQM (ng L ⁻¹)	LDM (ng L ⁻¹)	LQM (ng L ⁻¹)	LDM (ng L ⁻¹)	LQM (ng L ⁻¹)	LDM (ng L ⁻¹)	LQM (ng L ⁻¹)	LDM (ng L ⁻¹)	LQM (ng L ⁻¹)	LDM _{calc} (ng L ⁻¹)	LQM _{calc} (ng L ⁻¹)
CAF	0,9977	0,2	0,8	0,2	0,6	0,2	0,5	0,2	0,8	0,2	0,6	0,2	0,8
NPX	0,9983	0,1	0,4	0,06	0,2	0,07	0,2	0,1	0,4	0,06	0,2	0,1	0,5
IBU	0,9938	0,1	0,4	0,06	0,2	0,05	0,2	0,08	0,3	0,06	0,2	0,05	0,2
DCF	0,9988	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,04	0,02	0,06
ATL	0,9982	0,1	0,5	0,1	0,6	0,07	0,4	0,3	1	0,1	0,6	0,03	0,1
PRP	0,9929	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,03
CBZ	0,9997	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03
TCS	0,9960	0,07	0,2	0,02	0,07	0,02	0,08	0,04	0,1	0,02	0,07	0,03	0,10
IBU-1OH	0,9906	0,2	0,8	0,1	0,3	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	0,3	0,1	0,4
IBU-2OH	0,9972	3,00	10	1	3	2	8	1	4	1	3	1	3
CBZ-2OH	0,9915	0,2	0,6	0,2	0,7	0,3	0,8	0,07	0,20	0,2	0,7	0,1	0,3
CBZ-DiOH	0,9959	0,1	4	0,2	6	0,05	1	0,1	4	0,2	6	0,05	1

7.2 -Ocorrência dos contaminantes emergentes no esgoto

A ocorrência dos contaminantes selecionados para este trabalho foi avaliada no período de coleta de janeiro/2015 até fevereiro/2016, com coleta de amostras mensais do esgoto bruto (entrada da ETE), esgoto tratado (saída da ETE) e do reator biológico (lagoa aerada ou UASB). Os resultados estão expressos como gráficos *boxplot*, no qual as linhas inferior e superior mostram 25% e 75% dos valores, e a linha central da caixa a mediana dos valores. O símbolo representado por um quadrado indica a média dos valores, enquanto as linhas verticais superiores e inferiores os valores máximos e mínimos, respectivamente.

(a)



(b)

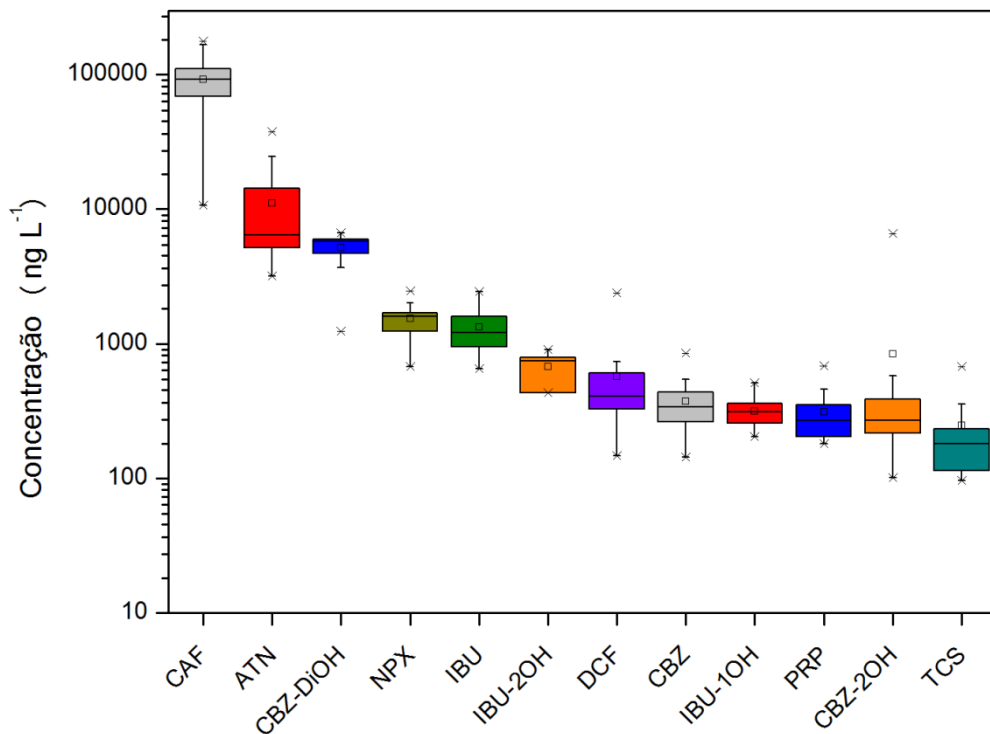


FIGURA 7.3- Gráfico *boxplot* da concentração de fármacos e triclosan no esgoto bruto da (a) ETE-CSJ e (b) ETE-Monjolinho

No esgoto bruto, a cafeína foi o composto encontrado em maior concentração em ambas ETE. Os resultados mostraram que a cafeína está presente no intervalo de concentração de 52230 a 270360 ng L⁻¹ na ETE-CSJ e de 10685 a 17765 ng L⁻¹ na ETE-Monjolinho (FIGURA 7.3). Os altos valores já eram previstos, uma vez que a cafeína é amplamente consumida pela população por meio de produtos alimentares (i.e. chá, café, refrigerante, bebidas estimulantes, etc) assim como em alguns medicamentos no qual a cafeína faz parte da composição.

Além da cafeína, o atenolol foi o segundo composto mais abundante no esgoto bruto, apresentando faixas de concentração de 334 – 51036 ng L⁻¹ (mediana: 2588 ng L⁻¹) para a ETE-CSJ e 3186 – 37619 ng L⁻¹ (mediana: 6437 ng L⁻¹) para a ETE-Monjolinho. O atenolol é um fármaco pertencente ao grupo dos β -bloqueadores, utilizado no controle de hipertensão. Este medicamento de uso contínuo é consumido por uma ampla faixa etária da população. Sua assimilação pelo metabolismo é pequena, sendo 90% eliminado por meio das fezes e urina (KASPRZYK-HORDERN et al., 2009). Essa conjunção de fatores explicam a elevada concentração encontrada no esgoto. O propranolol é um β -bloqueador, pertencente a mesma classe do atenolol, porém encontrado em menores concentrações no esgoto (FIGURA 7.3). Na ETE-Monjolinho, a mediana da concentração foi de 268 ng L⁻¹, aproximadamente 20 vezes menor do que o atenolol. O mesmo comportamento foi observado para a ETE-CSJ, cuja concentração máxima não ultrapassou 556 ng L⁻¹. Apesar de ambos os medicamentos serem de uso contínuo, a taxa de metabolização do propranolol é muito superior a do atenolol, sendo apenas 1% excretado por meio das fezes e urina (KASPRZYK-HORDERN et al., 2009). Isso explica a grande diferença de concentração do atenolol e propranolol encontrada no esgoto. Este perfil de concentração entre atenolol e propranolol em esgoto bruto também foi relatado em diversos trabalhos na literatura (ROSAL et al., 2010; PAPAGEORGIU et al., 2016).

Assim como o atenolol e propranolol, a carbamazepina também é um medicamento de uso contínuo. A carbamazepina é um anticonvulsivo utilizado no tratamento de epilepsia, distúrbios neurológicos, síndrome de abstinência alcoólica e neuropatias diversas. Sua presença no esgoto variou entre 143 – 853 ng L⁻¹ (mediana: 340 ng L⁻¹) e 152 – 2461 ng L⁻¹ (mediana: 501 ng L⁻¹) nas ETE Monjolinho e CSJ, respectivamente. Apesar da sua concentração no esgoto ser baixa, altos valores foram registrados para os seus metabólitos. Aproximadamente 29% da carbamazepina é excretada na forma inalterada por meio da urina e fezes. No entanto, há também a eliminação desta molécula na forma de conjugados glucuronídeos ou como metabólitos. O metabólito majoritário da carbamazepina é o CBZ-DiOH, eliminado principalmente na urina (ZHANG et al., 2008). Esta taxa metabólica da carbamazepina corrobora com os valores de concentração apresentados na FIGURA 7.3, cuja mediana da concentração da ETE-CSJ e ETE-Monjolinho foram de 3722 ng L⁻¹ e 5763 ng L⁻¹, respectivamente. Outro metabólito hidroxilado da carbamazepina é o CBZ-2OH, que também é eliminado na urina, porém em menor proporção. A amplitude de variação da concentração do CBZ-2OH é extremamente elevada, sendo encontrados valores menores que o limite de quantificação do método até concentrações de 6561 ng L⁻¹, como é o caso da ETE-Monjolinho. Apesar desta alta amplitude, a mediana da concentração ficaram em 268 ng L⁻¹ e 302 ng L⁻¹, para a ETE-Monjolinho e CSJ, respectivamente. Os resultados apresentados se assemelham ao trabalho publicado por BAHLMANN et al., (2014), que avaliaram a presença de carbamazepina e seus metabólitos em ETE da Alemanha e Portugal.

Da classe do anti-inflamatórios, o NPX e IBU foram aqueles que apresentaram concentrações mais elevadas no esgoto bruto em ambas ETE, ao passo que o DCF foi encontrado em menores concentrações que variaram de 141 a 2380 ng L⁻¹ (mediana: 406 ng L⁻¹) na ETE-Monjolinho e de 418 a 3352 ng L⁻¹ (mediana: 673 ng L⁻¹) na ETE-CSJ. Nesta última estação de tratamento o IBU

foi o composto farmacêutico encontrado majoritariamente, com concentrações no intervalo de 1072 a 3062 ng L⁻¹ (mediana: 1814 ng L⁻¹) ao passo que o NPX esteve presente em concentrações intermediárias, de 675 a 2901 ng L⁻¹ (mediana: 1764 ng L⁻¹). Na ETE-Monjolinho o perfil de concentração do IBU e NPX no esgoto bruto são bem próximos. A mediana da concentração de ambos compostos a concentração do NPX (1589 ng L⁻¹) é ligeiramente maior que a do IBU (1209 ng L⁻¹).

O NPX possui uma taxa de metabolização maior do que o IBU, sendo apenas 1% excretado na sua forma inalterada, ao passo que a taxa de excreção do IBU é de aproximadamente 7% (KASPRZYK-HORDERN et al., 2009; MAGIERA & GÜLMEZ, 2014). Tendo em vista que as concentrações de ambos compostos no esgoto são da mesma ordem de grandeza, é possível inferir que o consumo de NPX em ambas cidades, São Carlos e Jundiaí, é maior do que o consumo de IBU. O NPX é um anti-inflamatório utilizado principalmente no alívio (analgesia) de dores musculares. O IBU é da mesma classe terapêutica, porém seu uso está mais associado a processos inflamatórios diversos, além de ser empregado como anti-térmico.

A tendência de se encontrar valores mais elevados de IBU e NPX em esgoto bruto, frente a concentração de DCF também foi relatada em estudos da presença destes contaminantes em ETE de outras localidades, tais como o trabalhos de PEDROUZO et al., (2007) e PETROVIC et al., (2006) que determinaram a presença de contaminantes emergentes em ETE da Espanha e Croácia.

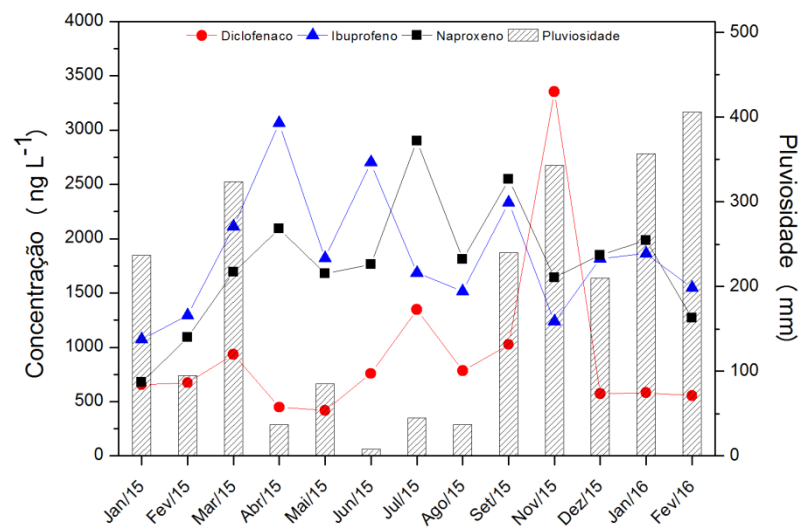
A variação sazonal da concentração dos anti-inflamatório IBU, NPX e DCF em esgoto bruto pode ser observado na FIGURA 7.4. Na ETE-Monjolinho, a concentração do DCF segue uma tendência de aumento no período de Abril/2015 a Set/2015, e o NPX esboça uma leve tendência no incremento da concentração nos meses de Abril/2015 a Junho/2015. Não foi observado um padrão definido para o IBU. No caso da ETE-CSJ, no período de

Abril/2015 a Nov/2015 verificou-se o aumento da concentração com o tempo. O IBU e NPX não apresentaram padrão definido de comportamento, no entanto concentrações mais elevadas foram detectadas neste mesmo período.

Este perfil de concentração ao longo do período amostral pode ser justificado pela pluviosidade. A pluviosidade é uma variável que pode afetar a concentração dos contaminantes no esgoto, devido a ligações clandestinas de águas pluviais nas redes coletoras de esgoto, o que ocasiona a diluição do esgoto nas ETE por ocasião da ocorrência de eventos de chuva. Outro fator importante é que o período de Abril/2015 a Set/2015 compreende os meses de outono e inverno, com média de temperaturas climática menores que o restante do ano. O frio aliado a baixa umidade do ar aumenta a incidência de doenças inflamatórias (i.e. dores de garganta, resfriado, etc) e dores musculares, o que pode justificar a maior concentração destes anti-inflamatórios neste período. Para se confirmar tal suposição seria necessário lançar mão dos dados de consumo destes medicamentos, dados estes que não são disponibilizados pela ANVISA.

SARI et al., (2014) avaliaram a concentração do DCF em duas ETE em Istambul / Turquia, e verificaram que no período do outono e inverno a concentração do DCF no esgoto bruto é maior do que nas outras estações do ano, concordando assim com as dados encontrados neste trabalho.

(a)



(b)

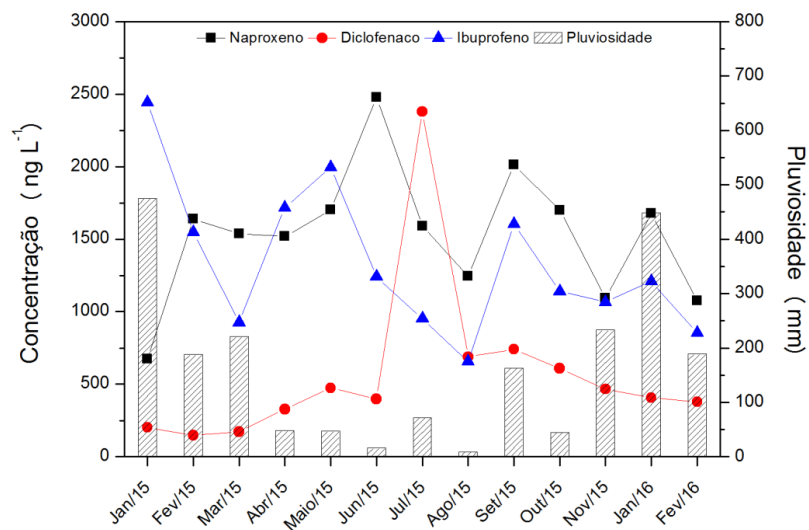


FIGURA 7.4 - Variação sazonal da concentração IBU, NPX e DCF no esgoto bruto em relação a pluviosidade acumulada do mês nas ETES (a) CSJ e (b) Monjolinho.

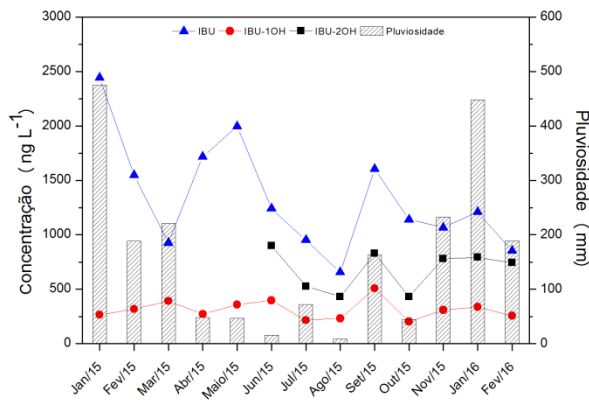
Além do ibuprofeno, também foram avaliados os seus metabólitos em esgoto. Os principais metabólitos são os isômeros hidroxilados do ibuprofeno, sendo eles 1-hidróxi-ibuprofeno, 2-hidróxi-ibuprofeno e 3-hidróxi-

ibuprofeno, além do carboxiibuprofeno (CIBU). Como pode ser observado na FIGURA 7.3, foram encontradas concentrações de 631,8 – 1708,1 ng L⁻¹ (970,7 ng L⁻¹) do IBU-2OH e 155,6 – 997,0 ng L⁻¹ (307,6) do IBU-1OH na ETE-CSJ. Já para a estação de tratamento ETE-Monjolinho os valores se mantiveram no intervalo de 432,2 – 830,1 ng L⁻¹ (743,1) para o IBU-2OH e 203,6 – 508,0 ng L⁻¹(310,6) para o IBU-1OH.

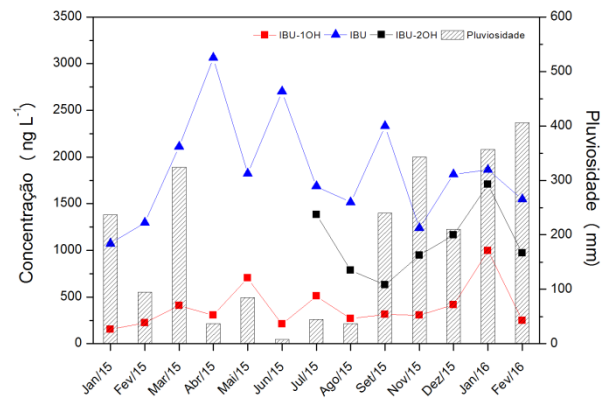
AYMERICH et al., (2016) avaliaram o comportamento de contaminantes orgânicos em estações de tratamento, dentre ele o IBU e seus metabólitos IBU-1OH e IBU-2OH. A ordem de concentração do IBU e seus metabólitos no esgoto bruto apresentada pelos autores é comparável a este estudo, sendo ela CIBU > IBU > IBU-2OH > IBU-1OH.

No esgoto bruto, a concentração maior do metabólito IBU-2OH em relação ao IBU-1OH podem ser explicados pelas suas taxas de excreção metabólica. O carboxiibuprofeno juntamente com o IBU-2OH representam a maior parte dos metabólitos excretados, com 27% e 28%, respectivamente. Seguindo tem-se o IBU-1OH, responsável por 6% e o IBU-3OH por 2% do total do conjunto excretado(MAGIERA & GÜLMEZ, 2014).

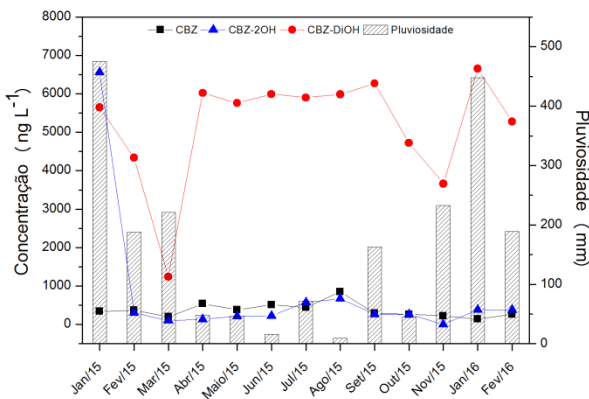
(a)



(b)



(c)



(d)

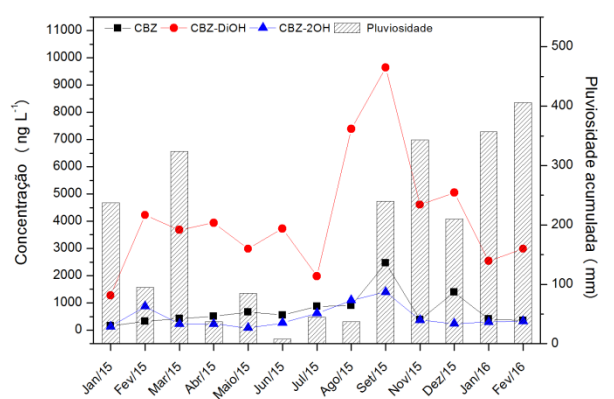


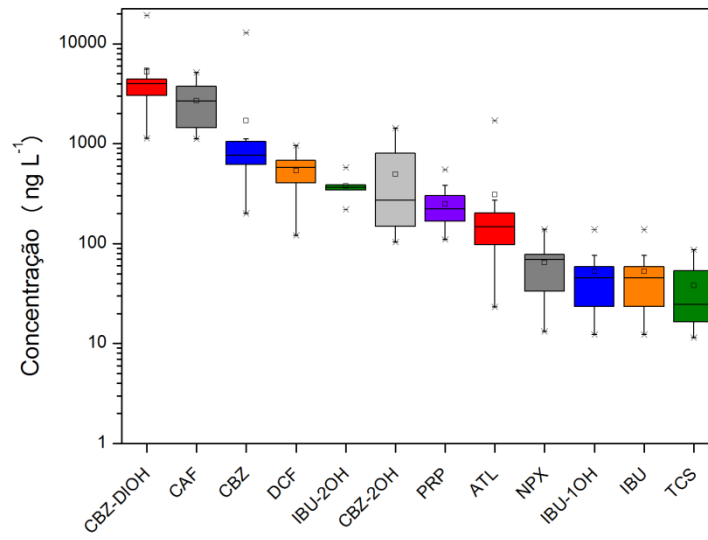
FIGURA 7.5: Variação sazonal da concentração de IBU, IBU-1OH e IBU-2OH no esgoto bruto em relação a pluviosidade acumulada do mês nas ETES (a) Monjolinho e (b) CSJ. Os gráficos (c) e (d) correspondem a variação sazonal da CBZ, CBZ-DiOH e CBZ-2OH nas ETE-Monjolinho e ETE-CSJ, respectivamente.

Na FIGURA 7.5 estão os resultados da concentração do IBU e CBZ e seus respectivos metabólitos no esgoto bruto em relação a pluviosidade acumulada. Não foi possível observar um padrão de aumento ou diminuição em função das chuvas. No entanto, foi possível constatar que no período de menor pluviosidade (Abril/15 a Agosto/15) a concentração do metabólito CBZ-DiOH se manteve elevada na ETE-Monjolinho. Neste mesmo período foi observado o mesmo comportamento do IBU na ETE-CSJ.

O produto de higiene pessoal, triclosan, também foi encontrado em ambas ETE em concentrações similares. Na ETE-CSJ houve variação de 36,8 – 602,7 ng L⁻¹ (112,2 ng L⁻¹) ao passo que na ETE-Monjolinho foi de 96,0 – 678,1 ng L⁻¹ (mediana: 180,8 ng L⁻¹). O triclosan é amplamente utilizado nas composições de shampoo, cremes dentais, sabonetes, entre outros, devido a sua propriedade bactericida. Sendo assim, a inserção do triclosan no esgoto bruto se dá por meio dos procedimentos de higiene diário das pessoas, uma vez que o triclosan não é consumido e metabolizado.

Após a remoção da carga orgânica pela ETE, ainda é evidenciado a presença dos contaminantes emergentes no esgoto tratado (FIGURA 7.6). Isto ocorre devido a degradação parcial ou nula destes contaminantes pela ETE, no qual a remoção varia em função da estação de tratamento de esgoto. A remoção destes contaminantes será discutida no próximo tópico.

(a)



(b)

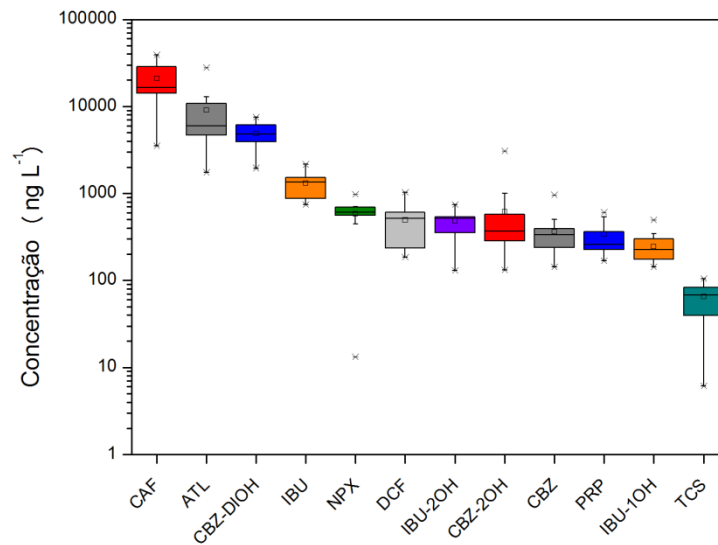


FIGURA 7.6: Gráfico *boxplot* da concentração de fármacos e triclosan no esgoto tratado da (a) ETE-CSJ e (b) ETE-Monjolinho.

7.3 - Remoção dos contaminantes emergentes nas estações de tratamento de esgoto

Neste tópico será abordado que o comportamento dos contaminantes emergentes nas estações de tratamento de esgoto por meio de uma investigação conduzida a partir de dados de remoção destes poluentes nas ETE. Os perfis de remoção foram avaliados considerando a concentração dos contaminantes emergentes no esgoto tratado e no esgoto bruto. Também foi estudada qual a contribuição dos reatores biológicos na remoção dos compostos orgânicos. No texto a seguir a eficiência na remoção dos compostos orgânicos será expressa em porcentagem. Os valores negativos de remoção indicam que a concentração dos compostos no esgoto tratado é maior do que a concentração do esgoto bruto. Isso pode ocorrer devido a recomposição química da molécula a partir de alguns de seus metabólitos presentes nos reator da estação de tratamento.

Nos cálculos de remoção foram consideradas a entrada do esgoto bruto (E_1), a saída do esgoto após o reator biológico (S_1) e a saída do esgoto tratado (S_2) (FIGURA 7.7). A remoção no reator aeróbio (**RB**) foi calculada por meio da equação $(E_1 - S_1)/E_1$. A remoção na lagoa de decantação ou no flotador por ar dissolvido (FAD) (**RF**) foi calculado como $(S_1 - S_2)/E_1$ e a remoção global (**RG**) $(E_1 - S_2)/E_1$.

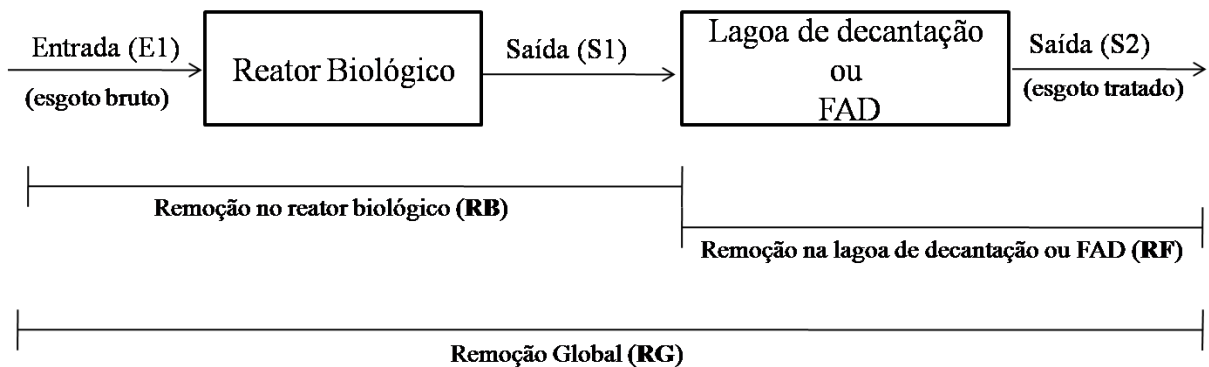


FIGURA 7.7 -Figura esquemática da representação dos cálculos de remoção na ETE.

Os parâmetros físico-químicos pH e condutividade das amostras de esgoto coletados foram monitorados durante toda a campanha amostral. Os resultados obtidos foram compilados na TABELA 7.4.

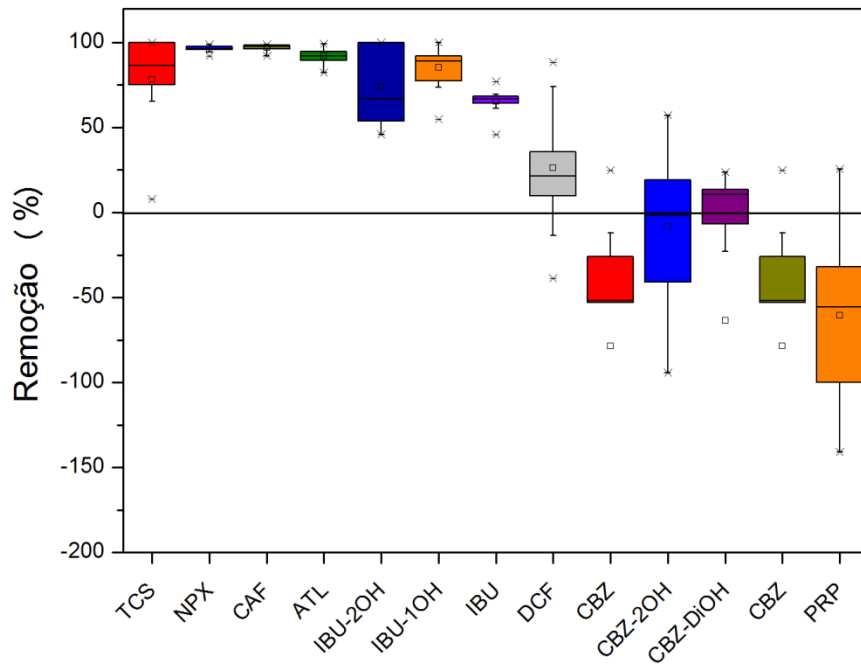
TABELA 7.4 - parâmetros operacionais das estações de tratamento de esgoto CSJ-Jundiaí e ETE-Monjolinho

Parâmetro	ETE-CSJ			ETE-Monjolinho		
	Entrada	Lagoa Aerada	Saída ETE	Entrada	Saída do UASB	Saída ETE
	Mín – Max (média)	Mín – Max (média)	Mín – Max (média)	Mín – Max (média)	Mín – Max (média)	Mín – Max (média)
pH	6,78 – 8,4 (7,71)	7,48 – 8,52 (8,02)	6,4 – 8,42 (8,00)	7,32 – 8,62 (7,94)	7,60 – 8,47 (8,16)	7,40 – 8,43 (8,05)
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	664,9 – 1232,0 (948,9)	811,1 – 1467,0 (1171,6)	814,2 – 1508 (1122,1)	433,3 – 761,3 (610,7)	590,1 – 755,6 (680,0)	623,5 – 770,7 (710,3)

Na FIGURA 7.8 é mostrado o gráfico *boxplot* da remoção dos contaminantes emergentes nas estações de tratamento de esgoto Monjolinho e CSJ, no período amostral de janeiro de 2015 a fevereiro de 2016. A remoção dos compostos apresentou diferenças nas ETE estudadas. A estação de tratamento aeróbia, ETE-CSJ, mostrou uma grande amplitude no perfil de remoção dos compostos. A CAF, NPX e ATL e TCS apresentaram remoção maior do que

75% em todas as amostras (TABELA 7.5). O anti-inflamatório IBU e seus respectivos metabólitos IBU-1OH e IBU-2OH também se mostraram susceptíveis a remoção, com valores médios superiores a 65%. Com exceção do DCF que apresentou baixa remoção, 26%, todos os outros compostos orgânicos apresentaram remoção negativa, ou seja, não houve remoção.

(a)



(b)

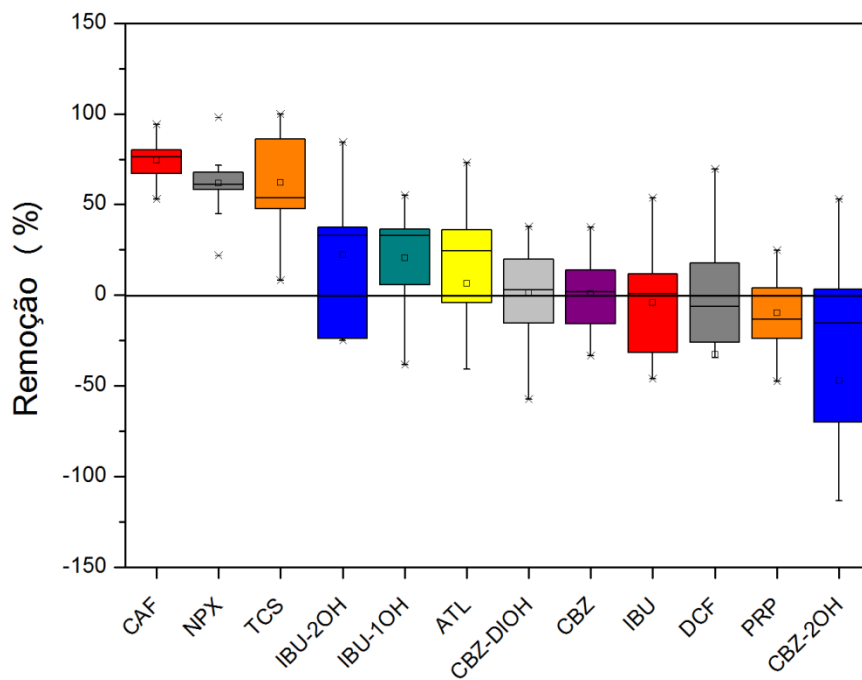


FIGURA 7.8 - Gráfico *boxplot* da remoção global dos contaminantes emergentes nas estações de tratamento de esgoto (a) CSJ e (b) Monjolinho. Campanha amostral de janeiro/2015 a fevereiro/2016

Na ETE-Monjolinho, que opera com reator anaeróbio, verificou-se um padrão de remoção diferente da ETE-CSJ (FIGURA 7.8). A CAF foi o composto que apresentou maior remoção, porém o valor médio não passou de 75%. Com remoção moderada estão o NPX e ATL, com valores médios de 61,6 e 62,2%, respectivamente. Todos os outros contaminantes apresentaram remoção menor do que 20%, sendo que alguns deles nem sequer foram removidos, como é o caso do DCF, CBZ, CBZ-DIOH, CBZ-2OH e PRP (TABELA 7.5).

TABELA 7.5: Valores mínimo, máximo e médio da remoção dos compostos orgânicos na ETE-Monjolinho e ETE-CSJ. Campanha amostral no período de Janeiro/2015 a Fevereiro/2016.

Composto	Remoção (%)					
	ETE- CSJ			ETE - Monjolinho		
	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.	Média
CAF	92,3	99,1	97,1	52,8	94,1	74,5
NPX	92,2	98,9	96,4	22,1	98,0	61,6
IBU	46,1	77,1	65,5	-46,1	53,7	-3,9
DCF	-38,8	88,5	26,2	-498,4	69,5	-32,4
ATL	82,2	99,4	92,2	-163,4	72,9	6,33
PRP	-141,0	25,4	-60,6	-47,3	24,9	-9,6
TCS	7,9	100,0	78,2	8,1	100,0	62,2
CBZ	-423,7	24,7	-78,5	-33,2	37,4	0,85
CBZ-DIOH	-870,8	23,5	-63,4	-57,3	37,9	1,37
CBZ-2OH	-94,4	57,3	-8,2	-343,1	53,1	-47,1
IBU-1OH	54,8	100,0	85,2	-38,1	55,0	20,5
IBU-2OH	45,8	100,0	73,8	-24,9	84,2	22,2

Na ETE-CSJ, o anti-inflamatório IBU foi detectado em concentrações de 1814,8 ng L⁻¹ no esgoto bruto e 581,2 ng L⁻¹ no tratado e, nesta estação com reator aeróbio, sua remoção permaneceu no intervalo de 46,1 a 77,1% ao longo de toda campanha amostral. Alguns trabalhos demonstraram

que em sistemas de tratamento de efluente que operam com reatores biológicos a eficiência de remoção deste anti-inflamatório pode atingir valores próximos a 100%. RADJENOVIC et al., (2009) avaliaram a remoção de IBU e outros contaminantes emergentes na ETE Terrassa em Barcelona (Espanha), que opera com sistema de lodos ativados, no qual verificou-se remoção de 99% para o IBU. Um trabalho realizado por ROSAL et al, (2010) também encontraram remoção de 95% para o IBU em ETE com reator aeróbio.

A eficiência de remoção esta atrelada a uma série de fatores, que podem diferir entre uma estação de tratamento e outra. Fatores como, tempo de retenção hidráulico, tempo de retenção do lodo, concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, consórcio de microorganismos presentes na ETE e composição do esgoto podem interferir da eficiência de remoção dos contaminantes orgânicos.

A remoção do IBU em ETE aeróbias ocorre predominantemente por degradação biológica (lagoa de aeração). Na FIGURA 7.9 é possível notar que os valores de remoção do IBU no reator biológico (RB) é muito superior a lagoa de decantação (RF). Em alguns casos, a lagoa de decantação atua como fonte de liberação do IBU para o esgoto ($RF < 0$). Resultados semelhantes foram encontrados CARBALLA et al., (2004), com remoção de 60 - 70% para o IBU em uma ETE aeróbia na Galícia (Espanha). Além disso, os autores também demonstraram que a remoção do IBU é prioritariamente biológica, relatando também valores de remoção negativos na lagoa de decantação. Segundo os autores, a propriedade ácida da molécula (pK_a : 4,91) aliado ao baixo coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$: 3,9), faz com que o IBU permaneça preferencialmente na fase aquosa.

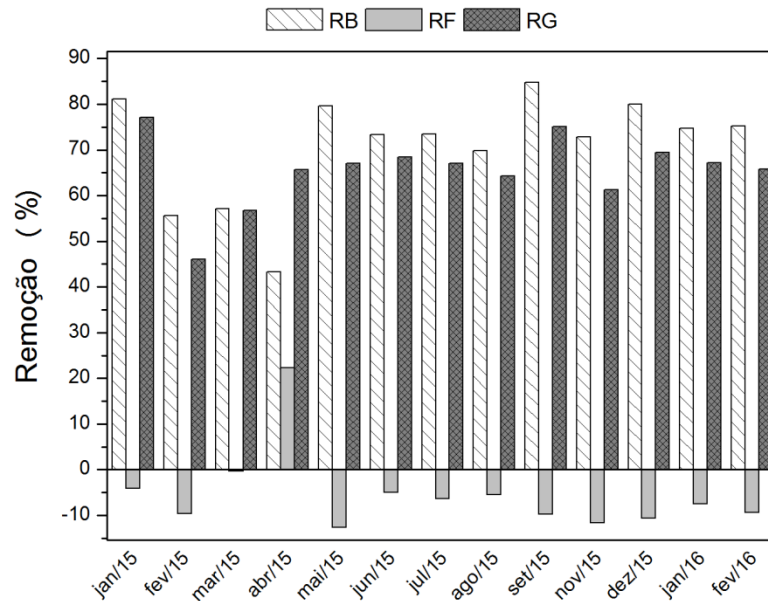


FIGURA 7.9 - Eficiência de remoção (%) do ibuprofeno pela estação na ETE-CSJ. As legendas estão classificadas da seguinte maneira: RB: remoção no reator biológico; RF: remoção calculada após o reator biológico e RG: remoção global.

A remoção do IBU, ao contrário do que ocorre em tratamentos aeróbios, é deficitária em sistemas de tratamento de esgoto com reatores anaeróbios. O intervalo de remoção do IBU na ETE-Monjolinho foi de -46,1 a 53,7% (TABELA 7.5). Esses valores estão condizentes com outros trabalhos da literatura. GRAAFF, et al., (2011), encontraram remoção de -22 % do IBU em reator UASB em escala de bancada. A remoção negativa indica que houve produção do IBU, possivelmente atribuída a quebra das formas conjugadas do ibuprofeno excretada pelo metabolismo. Outro trabalho em escala de bancada conduzido por ALVARINO et al., (2014) também mostrou eficiência de remoção menor que 20%. Em contrapartida, em uma ETE com reator UASB em escala piloto na cidade de Sneek (Holanda), verificou-se remoção de 4,1 a 40,8% para o IBUBUTKOVSKYI et al., (2015). Segundo os autores, esses

valores de remoção moderada é atribuída a longo tempo de retenção do lodo (TRL) no reator UASB estudado.

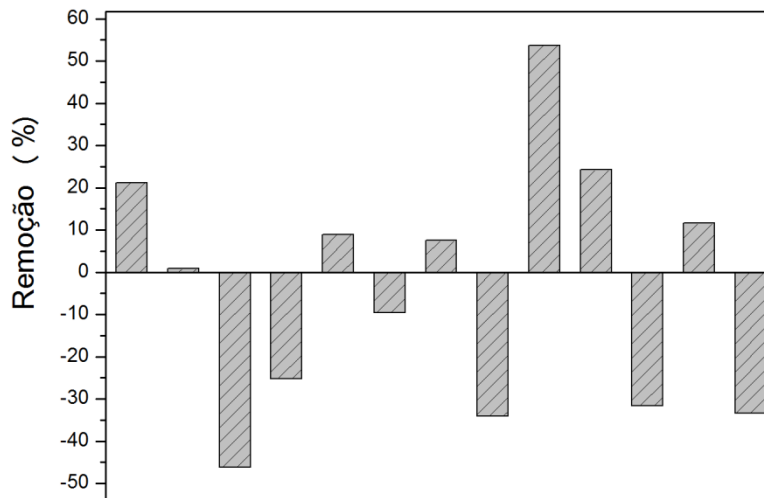


FIGURA 7.10 - Remoção global (%) do ibuprofeno pela ETE-Monjolinho. Campanha amostral de janeiro/15 a fevereiro/16.

A recalcitrância do IBU (FIGURA 7.10) a biodegradação em estações com reatores anaeróbios pode ser atribuída a sua estrutura química ramificada, com substituintes na posição para do anel aromático (FIGURA 7.11). A conformação espacial da molécula do IBU ocasiona impedimento estérico que dificulta a hidroxilação ou carboxilação do anel aromático para posterior clivagem deste anel. Esta é a principal via de degradação de moléculas com anéis aromáticos em sua estrutura MUSSON et al., (2010). Outra via de remoção possível seria por meio da sorção do IBU no lodo, no entanto suas propriedades hidrofóbicas e ácidas, aliadas ao pH geralmente encontrado nas estações de tratamento de esgoto (TABELA 7.4) não favorecem a ocorrência deste fenômeno, sendo pouco provável encontrar IBU em lodo de esgoto (ALVARINO et al., 2014).

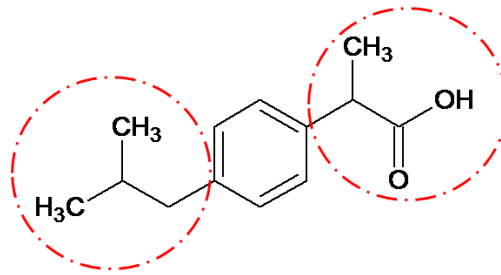
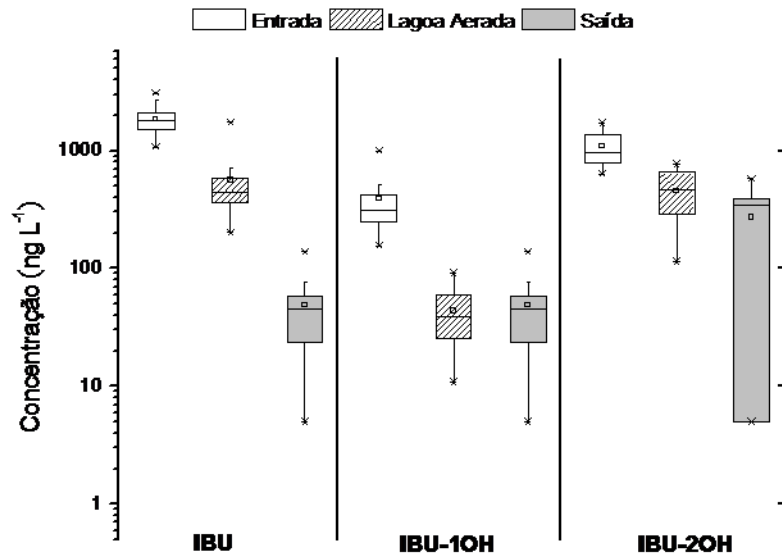


FIGURA 7.11 - Estrutura química do ibuprofeno

Em condições nitrificantes, como são as estações de tratamento aeróbias, os contaminantes orgânicos tendem a ser biodegradados com mais facilidade. É o caso do IBU que é mais rapidamente removido quanto mais intensa for a condição nitrificante do meio (SUAREZ et al., 2010). Uma das enzimas que faz parte do processo de nitrificação é a enzima amônia monooxigenase (AMO). Esta enzima também é capaz de promover, entre outras reações, a reação de o-desalquilação (remoção de um radical alquila) de éteres, como é o caso do naproxeno, assim como ocasionar a hidroxilação de alguns contaminantes orgânicos, como o ibuprofeno (ALVARINO et al., 2014).

A reação de hidroxilação do IBU pode originar a formação de moléculas isoméricas do ibuprofeno, tais como IBU-1OH, IBU-2OH e IBU-3OH. No esgoto bruto, a presença destas moléculas está associada a excreção metabólica do organismo por meio das fezes e urina. As concentrações do IBU-1OH e IBU-2OH (FIGURA 7.12) no esgoto bruto e tratado de ambas ETEs foram similares ao relatado por outros trabalhos da literatura (AYMERICH et al., 2016; WEIGEL et al., 2004). A concentração do IBU-2OH é geralmente superior a do IBU-1OH, independente da estação de tratamento de esgoto, devido a taxa de excreção pelo metabolismo humano de ambos, que é de 28% e 6%, respectivamente. Concentrações de 93980 ng L⁻¹ de IBU-2OH e 5780 ng L⁻¹ de IBU-1OH já foram encontradas no esgoto bruto (FERNANDO-CLIMENT, et al., (2012). Tal perfil de concentração também foi observado para as amostras coletadas na ETE-CSJ e ETE-Monjolinho (FIGURA 7.12)

(a)



(b)

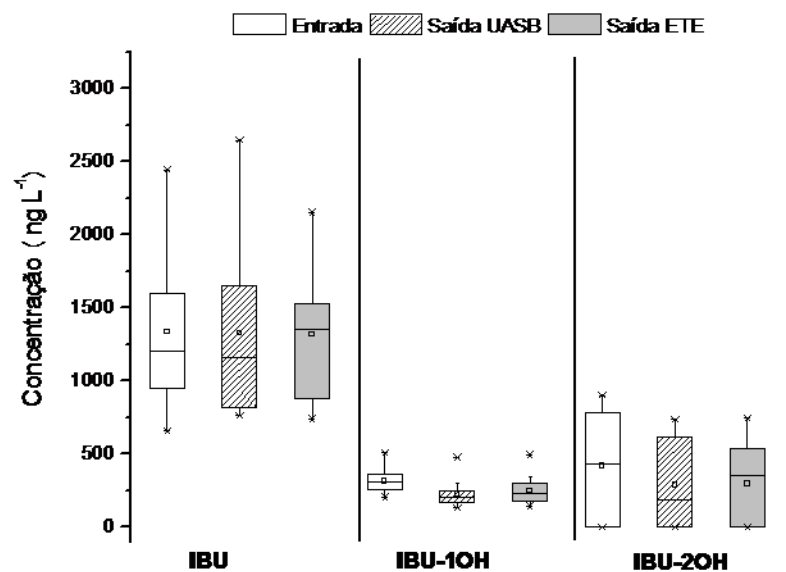


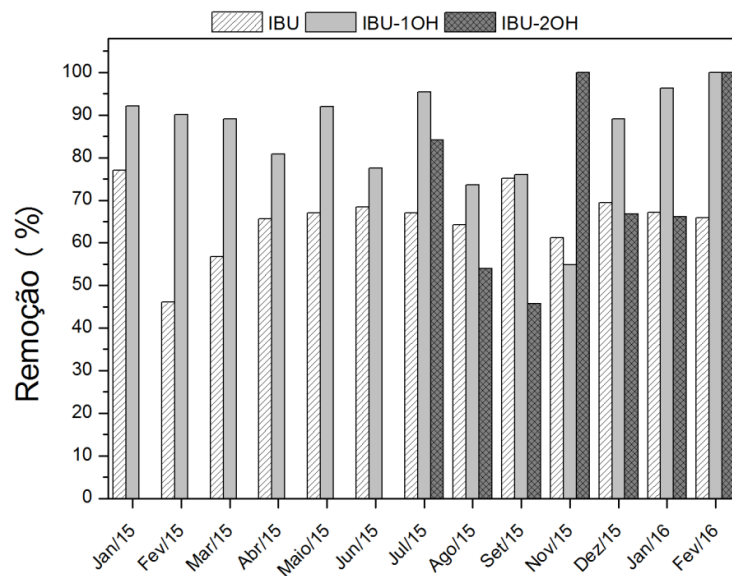
FIGURA 7.12 - Valores de concentração encontrados do IBU, IBU-1OH e IBU-2OH no esgoto bruto, reator biológico e esgoto tratado da ETE (a) CSJ e (b) Monjolinho.

Com comportamento semelhante ao IBU, os metabólitos IBU-1OH e IBU-2OH tiveram uma taxa de biodegradabilidade maior na estação de tratamento aeróbia do que a anaeróbia, com valores de remoção variando de

54,8 – 100,0% para o IBU-1OH e 45,8 – 100,0% para IBU-2OH, na ETE-CSJ (FIGURA 7.13). Tal eficiência na remoção destes metabólitos está próxima ao retratado por FERNANDO-CLIMENT et al., (2012), que apresentaram valores de remoção de 77-100% e 58 – 100% para o IBU-2OH e IBU-1OH, respectivamente. Resultados similares também foram relatados por AYMERICH et al., (2016) na remoção dos metabólitos do ibuprofeno em estação de tratamento aeróbia. Estudos em laboratório mostraram que o IBU-1OH e IBU-2OH também podem ser formados a partir do ibuprofeno nos reatores biológicos das estações de tratamento aeróbio. A formação destes produtos se dá na seguinte ordem: IBU-2OH > IBU-CBX > IBU-1OH, sendo que a taxa de formação tem relação direta com a concentração de sólidos totais dissolvidos presentes na ETE(COLLADO et al., 2012). Apesar de haver a formação destas moléculas, estas são facilmente removidas no reator biológico, sendo o IBU-2OH mais biodegradável do que o IBU-1OH (COLLADO et al., 2012).

Os dados da literatura acerca da remoção do ibuprofeno e seus metabólitos em reatores anaeróbios são limitados. JELIC et al., (2015) verificaram que em condições anaeróbias, O IBU-2OH apresentou remoção em torno de 10%, ao passo que para IBU-1OH os valores encontrados foram de aproximadamente -20%. Neste presente trabalho, foram registrados valores de remoção na faixa de -38,1 a 55,0% para o IBU-1OH e -24,9 a 84,2% para o IBU-2OH (TABELA 7.5).

(a)



(b)

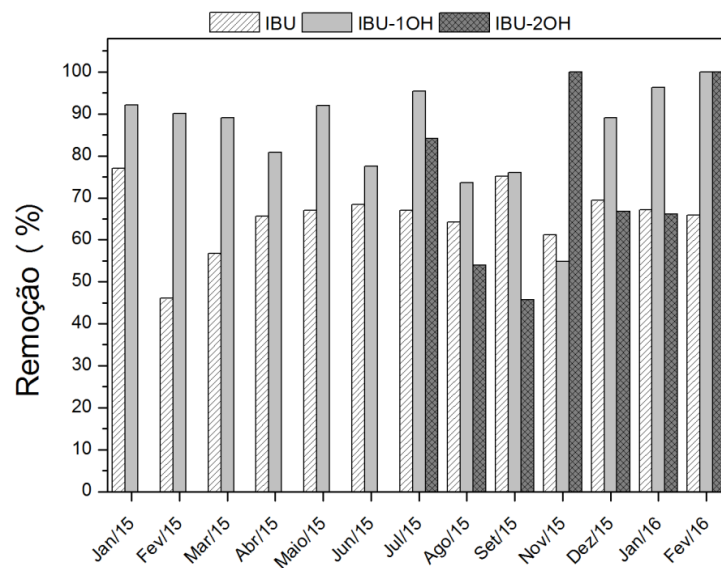


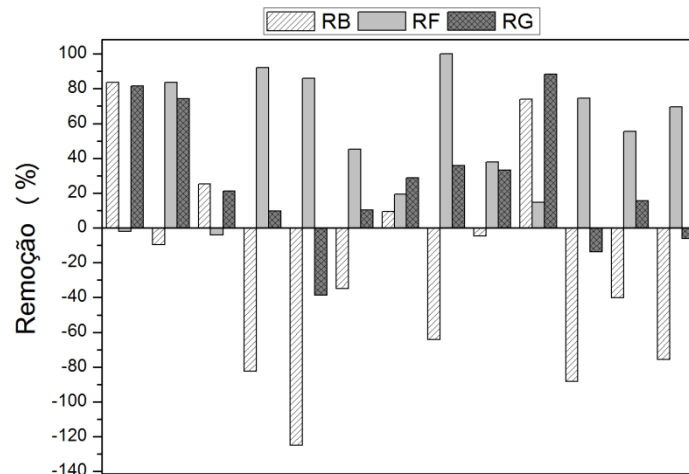
FIGURA 7.13 - Valores de remoção global (%) do IBU, IBU-1OH e IBU-2OH na ETE (a) CSJ e (b) Monjolinho.

Dentre os anti-inflamatórios estudados neste trabalho, o DCF foi o que apresentou menores valores de remoção, com valores médio de 26% na

ETE-CSJ e -32,4% da ETE-Monjolinho, ou seja, neste último caso a concentração do DCF no esgoto tratado é maior do que no esgoto bruto. Além disso, o DCF foi o que apresentou maior amplitude nos valores de remoção, de -489,4 a 69,5% na ETE-Monjolinho. Sistemas de tratamento de esgoto equipadas com reator em membrana biológica (MBR) atingiram valores mais eficientes de remoção do DCF (GARCIA-GALAN et al., 2016; RADJENOVIC et al., 2009).

De acordo com os gráficos de remoção mostrados na FIGURA 7.14 é possível observar que o DCF não é removido nos reatores biológicos. Pelo contrário, os valores negativos de remoção no reator biológico (RB) demonstram que a concentração do DCF na saída do reator é maior do que na entrada. Este fato pode ser atribuído a quebra de conjugados glucuronídeos do diclofenaco excretados pelo metabolismo humano, que na lagoa aerada ou no reator UASB pode sofrer biodegradação, ou até mesmo transformações químicas como hidrólise, reconstituindo o DCF na sua composição química inalterada (GARCÍA-GALÁN et al., 2016). De acordo com TRAN et al., (2013), moléculas que apresentam cloro na sua estrutura química são menos passíveis de serem biodegradadas.

(a)



(b)

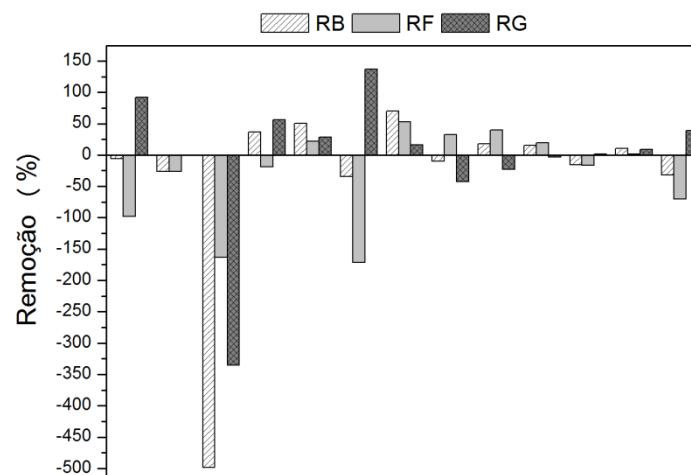


FIGURA 7.14 - Eficiência de remoção (%) do diclofenaco pela estação (a) ETE-CSJ e (b) ETE-Monjolinho. As legendas estão classificadas da seguinte maneira: RB: remoção no reator biológico; RF: remoção calculada após o reator biológico e RG: remoção global. Campanha amostral no período de janeiro/15 a fevereiro/16.

A produção de alguns compostos no reator é atribuída às reações de conjugação/desconjugação que podem ocorrer na estação de tratamento. Uma

fração dos medicamentos ingeridos é absorvida pelo organismo humano e a fração não utilizada pode ser excretada na sua forma inalterada ou então sofrer reações de conjugações (geralmente no fígado), dentre as quais incluem glucuronidação, sulfonação (ou sulfatação), acetilação, metilação, conjugação com aminiácidos ou com glutathione. As reações de conjugação resultam em um aumento da hidrofobicidade dos xenobióticos (fármacos), facilitando a excreção de substâncias indesejadas. As formas metabólicas conjugadas são excretadas principalmente pela urina.

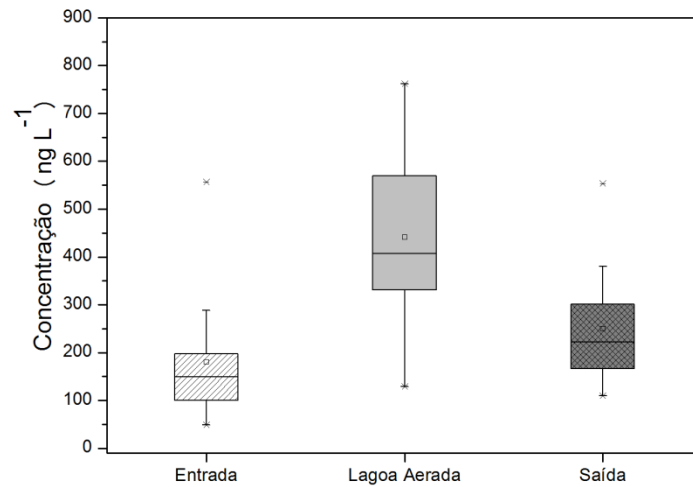
A lagoa aerada da ETE-CSJ desempenha uma importante função da remoção do DCF presente no esgoto (até 100%), como pode ser observado na FIGURA 7.14, onde “RF” expressa a remoção pela lagoa de decantação. De acordo com ANDREOZZI et al.,(2003) o DCF pode ser fotodegradado na presença de luz solar, sendo que o $t_{1/2} = 5$ dias. Contudo, as lagoas de decantação da ETE-CSJ podem estar atuando como enormes reatores que contribuem para a fotodegradação do DCF. BRANDT et al., (2013) avaliaram a remoção do DCF em reator UASB seguido de lagoa de polimento. O reator UASB não foi capaz de remover o DCF (remoção < 0), no entanto, a lagoa de polimento apresentou valores superiores a 75% de remoção, sendo atribuído pelos autores a fotodegradação.

Alguns autores apontam para a sorção do DCF no lodo, uma vez que este apresenta caráter hidrofóbico ($\log K_{ow}$: 4,51). No entanto, apesar do DCF tender a sorver na superfície do lodo, este se encontra na forma predominantemente desprotonada (pK_a : 4,2), uma vez que as condições operacionais de pH da ETE são geralmente ao redor de 7 (TABELA 7.4). Isto faz com que haja a repulsão entre a molécula de DCF carregada negativamente e as partículas do lodo que também apresentam carga negativa, desfavorecendo a sorção do DCF no lodo (BRANDT et al., 2013). Assim como o presente estudo, outros trabalhos da literatura também concluíram que os reatores UASB não

conferem resultados satisfatórios de remoção para o DCF (GRAAFF et al., 2011; BUTKOVSKY et al., 2015; ALVARINO et al., 2014).

Quanto ao PRP, este apresentou comportamento similar ao DCF nas estações de tratamento, cujo valores de remoção não passaram de 25% (TABELA 7.5). O PRP mostrou-se recalcitrante a degradação biológica em ambos reatores. Na realidade, os reatores biológicos produziram PRP por meio das quebras das conjugações glucuronídeas destas moléculas, ocasionando um aumento na concentração deste composto na lagoa aerada (ETE-CSJ) e saída do reator UASB (ETE-Monjolinho), conforme demonstrado na FIGURA 7.15. Em contrapartida, a lagoa de decantação na ETE-CSJ mostrou potencialidade na remoção do PRP, ocasionada principalmente por fotodegradação pela luz solar, sendo que o $t_{1/2}$ (PRP): 10 dias (FIGURA 7.15). MAURER et al., (2007) realizaram experimentos em escala laboratorial e constataram que a remoção do propranolol em reatores aeróbios é insignificante (< 5%). Ao contrário da lagoa de decantação, a unidade de flotação por ar dissolvido (FAD), situado logo após o reator UASB, da ETE-Monjolinho não apresentou remoção do PRP.

(a)



(b)

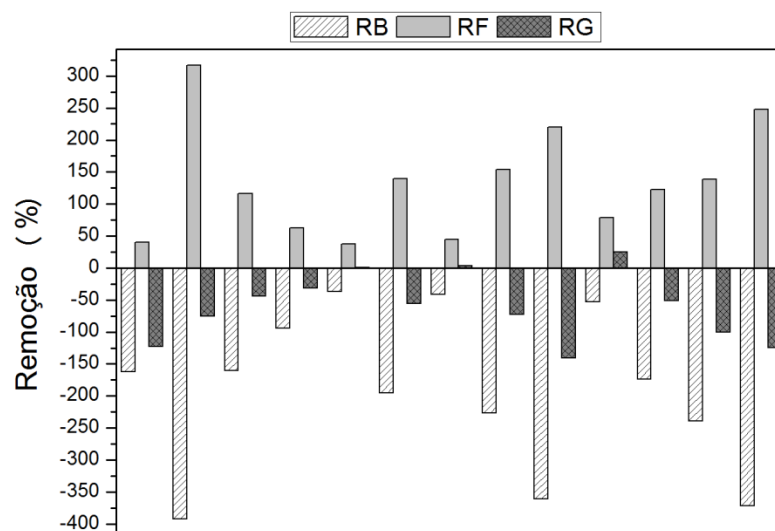


FIGURA 7.15: Valores de concentração e remoção do PRP na ETE-CSJ, no período de janeiro/2015 a fevereiro/2016. RB: remoção no reator biológico; RF: remoção calculada após o reator biológico e RG: remoção global.

Enquanto o PRP é pouco removido nas estações de tratamento, o ATL, composto da mesma classe terapêutica, demonstrou ser altamente removido na ETE-CSJ, que opera com reator aeróbio (remoção de até 94,4%). No entanto, na ETE-Monjolinho a remoção média foi de apenas 6,3%

(-163,4 – 72,9%). Em estações de tratamento aeróbio, ao contrário do que ocorre com PRP no qual a principal via de eliminação é por fotodegradação, o ATL é principalmente removido por degradação biológica. Este comportamento pode ser visualizado na FIGURA 7.16, no qual verificou-se que a remoção no reator biológico (RB) é muito superior do que na lagoa de decantação (RF).

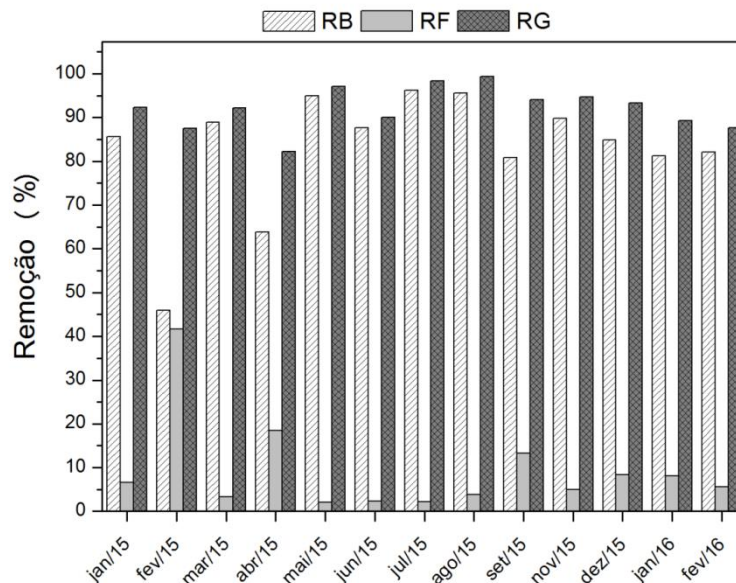


FIGURA 7.16: Gráfico de remoção do ATL na ETE-CSJ.

Em ambas as estações de tratamento de esgoto o NPX foi o que apresentou maiores valores de remoção frente aos outros anti-inflamatórios estudados, atingindo a marca de 98% para as duas ETE. A eficiência de remoção obtida neste trabalho foi comparável a encontrada por outras estações de tratamento que operam com lodos ativados (ANUMOL et al., 2016; CARBALLA et al., 2004; ROSAL et al., 2010; RADJENOVIC et al., 2009), Reator em Membrana Biológica (KIM et al., 2007; RADJENOVIC et al., 2009) e UASB (ALVARINO et al., 2014). LAHTI & OIKARI, (2011) demonstraram, e escala laboratorial, que o NPX é susceptível a degradação biológica, tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias, sendo pouco adsorvido no lodo. SAMARAS et al., (2013) encontraram valores de remoção próximo a alcançada

pela ETE-CSJ, ao avaliarem a remoção de contaminantes emergentes em duas ETE localizadas em Atenas e Mitilene (Grécia), ambas operando com lodos ativados, alcançando valores de remoção para ATL de 95% e 91%, respectivamente.

No caso do produto de higiene pessoal triclosan, foram obtidas remoções moderadas nas estações de tratamento avaliadas. Em algumas campanhas, foram observados remoção total do TCS nas duas ETE. A ETE-CSJ mostrou-se ligeiramente mais eficiente na eliminação do TCS do que a ETE-Monjolinho, com valores médios de remoção de 78,2% e 62,2%, respectivamente. Nas estações de tratamento, o TCS pode ser removido via processo de degradação biológica e também por processo de sorção no lodo. O fato do TCS estar presente na sua forma neutra nas ETE, devido ao seu pK_a (7,68) e o pH operacional das ETE ($\sim 6 - 8$) (TABELA 7.4), em conjunto com seu caráter hidrofóbico ($\log K_{ow}$: 4,76), fazem com que o TCS tenda a sorver no lodo. TAHIDI et al., (2016) avaliaram a remoção do TCS em três estações de tratamento com condições operacionais diferentes: (i) apenas tratamento primário, (ii) apenas tratamento primário com adição de floculadores e (iii) tratamento por lodos ativados. O resultado encontrado de remoção do TCS no tratamento aeróbio por lodos ativados (90-95%) foi próximo ao obtido neste trabalho. Além disso, constatou-se também que a adição de floculadores pode ajudar na remoção do TCS, assim como observado na FIGURA 7.17, que mostra que a unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) na ETE-Monjolinho, que lança mão o uso de PAC, contribuiu para a remoção do TCS (valores de RF entre -16 a 55%).

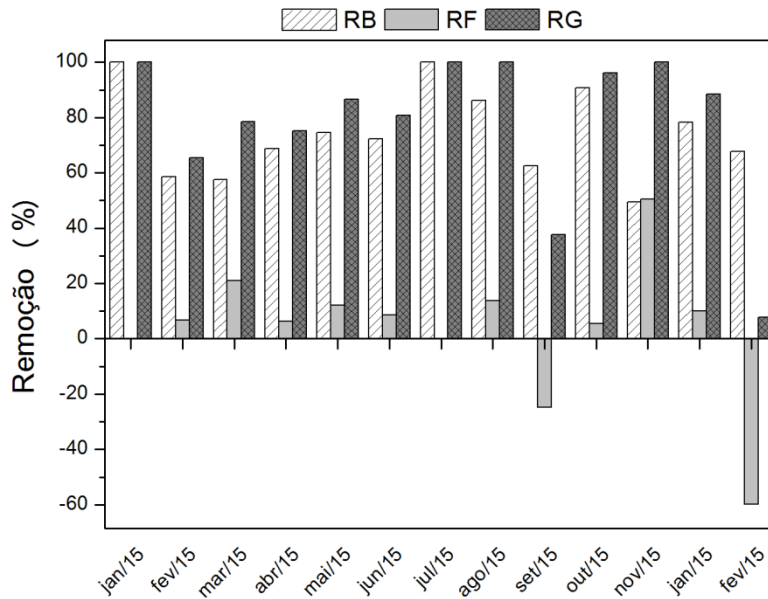


FIGURA 7.17: valores de remoção do TCS na ETE-monjolinho. RB: remoção no reator biológico; RF: remoção após o reator biológico e RG: remoção global.

Quanto a CBZ, estudos prévios da literatura demonstraram sua persistência dentro das estações de tratamento de esgoto. Os dados obtidos de remoção da CBZ em ETE aeróbia (TABELA 7.5) são consistentes com outros trabalhos já publicados (KÖNIG et al., 2016; RADJENOVIC et al., 2009; ROSAL et al., 2010; SUI et al., 2011). O metabólito, CBZ-DiOH, foi o analito presente em maior concentração no esgoto bruto de ambas as ETE, (FIGURA 7.18). Tal comportamento já era esperado uma vez que o CBZ-DiOH é o metabólito excretado majoritariamente pelo organismo humano (32%) (ZHANG et al., 2008). Observou-se também um aumento da concentração do IBU-2OH, assim como do metabólito CBZ-DiOH no reator biológico em ambas ETEs, sendo mais acentuado na ETE-CSJ (FIGURA 7.18). Isto ocorre devido a quebra de conjugado de glucuronídeos da CBZ pelos microorganismos que liberam estas moléculas na sua forma inalterada, explicando o por que da concentração destas moléculas serem maiores no esgoto tratado do que no esgoto bruto (MIAO et al., 2005). A FIGURA 7.19 mostra a principal rota metabólica do CBZ no organismo humano.

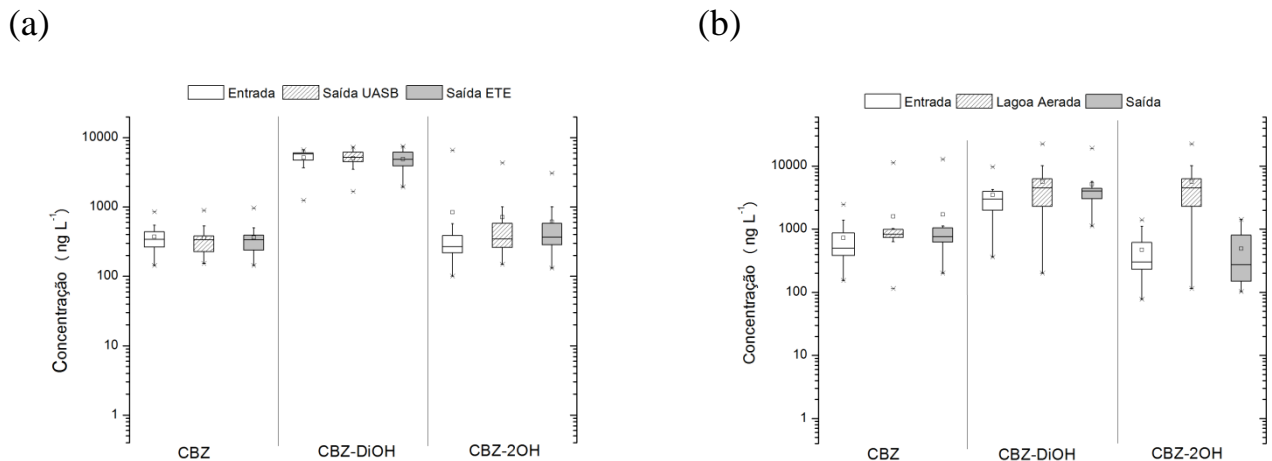


FIGURA 7.18 - Concentração da CBZ, CZ-DIOH e CBZ-2OH nas ETE (a) Monjolinho e (b) CSJ.

O aumento da concentração do IBU-2OH também foi relatado por AYMERICH et al., (2016) em uma estação de tratamento aeróbia da Espanha, encontrando valores de remoção negativo para este metabólito (-22%), semelhante aos resultados obtidos neste trabalho (TABELA 7.5). O comportamento do CBZ e seus metabólitos CBZ-DIOH e CBZ-2OH em estações de tratamento com reatores UASB, ainda é pouco estudado na literatura. A remoção destes compostos na ETE-Monjolinho se mostrou pouco eficiente, sendo que a mediana da concentração do IBU-2OH (TABELA 7.5) indica que há produção destas moléculas em reatores anaeróbios. ALVARINO et al. (2014) atribuíram a baixa degradabilidade do CBZ a sua estrutura química que possui anéis heterocíclicos conjugados.

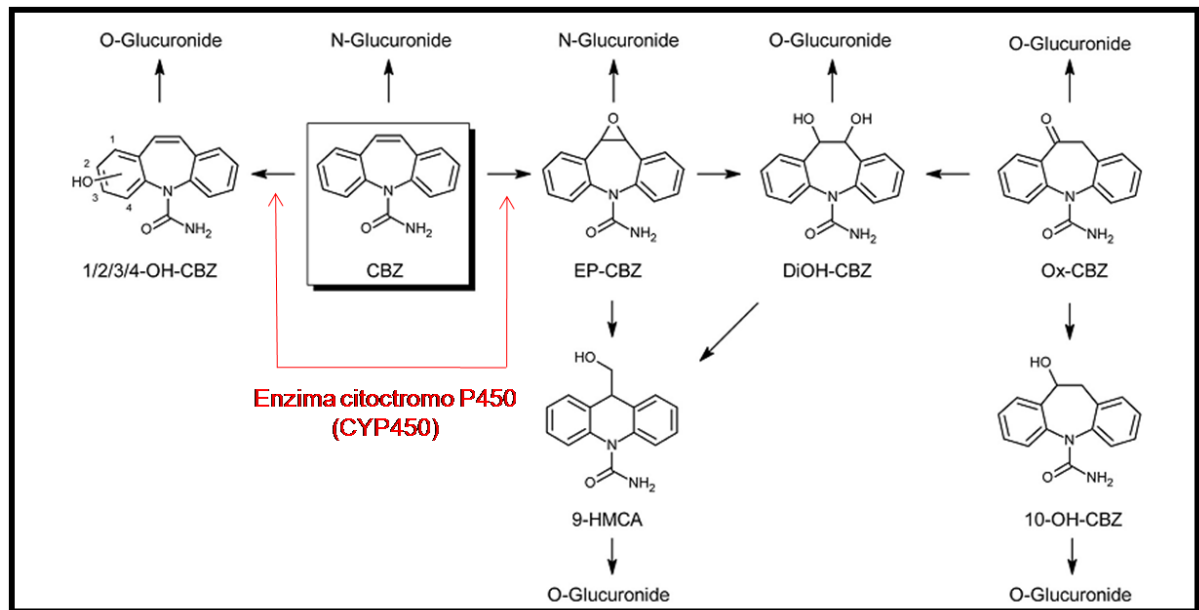
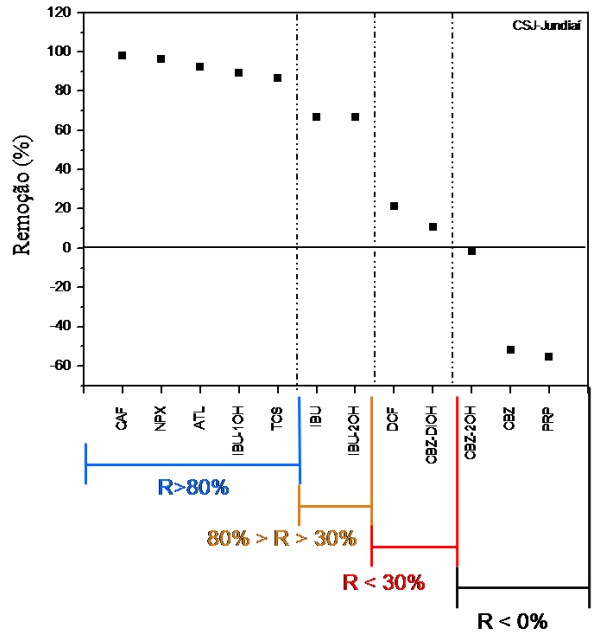


FIGURA 7.19 - Principal rota metabólica da CBZ (BAHLMAN et al., 2014)

Os resultados indicam que os fármaco presentes no esgoto são mais susceptíveis a remoção em estações de tratamento com reator biológico frente àquelas com reatores anaeróbios UABS. Algumas contaminantes se mostraram persistente independente do tipo de tratamento empregado, como é o caso da CBZ, DCF e PRP. Um resumo da eficiência de remoção pelas ETE das moléculas avaliadas neste trabalho é mostrado na FIGURA 7.20.

(a)



(b)

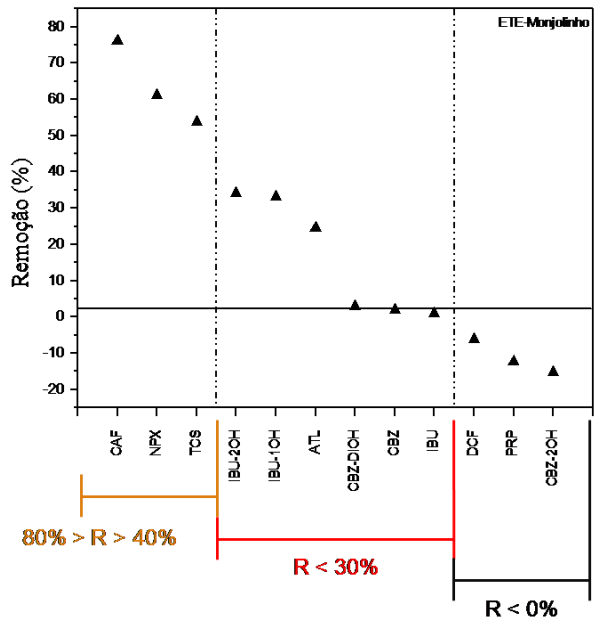


FIGURA 7.20 - Resultados da mediana da remoção das ETE-CSJ (a) e ETE-Monjolinho (b). Comparação na remoção dos contaminantes.

8 - CONCLUSÃO

Considerando os resultados obtidos neste presente trabalho, foi possível concluir que todos os fármacos estudados foram encontrados nas amostras de esgoto bruto da cidade de São Carlos e Jundiaí. Além disso, alguns destes contaminantes se mostraram persistentes nas estações de tratamento, sendo que em alguns casos houve a produção destes contaminantes por meio das ETE, como é o caso do DCF, CBZ e PRP. A presença dos contaminantes no esgoto tratado indica que as estações de tratamento de esgoto são fontes pontuais e emissão de contaminantes orgânicos nos rios.

O desempenho da estação de tratamento de esgoto com remoção biológica aeróbia (ETE-CSJ), se mostrou superior na remoção dos contaminantes do que a ETE com sistema de tratamento anaeróbio UASB-FAD (ETE-Monjolinho)

Os resultados de remoção dos contaminantes na ETE-CSJ mostraram que:

- ✓ A CAF, NPX, ATL, IBU-1OH e TCS apresentaram remoção superior a 80%;
- ✓ O IBU e IBU-2OH obtiveram remoção entre 30 e 80%. Valores inferiores a 30% foram encontrados para o DFC e CBZ-DIOH;
- ✓ A CBZ e seus respectivo metabólito CBZ-2OH, assim como o PRP obtiveram remoção negativa.

Já para a ETE-Monjolinho o perfil de remoção encontrado foi:

- ✓ CAF, NPX e TCS com remoção acima de 80%;
- ✓ IBU-2OH, IBU-OH, ATL, CBZ-DIOH, CBZ e IBU apresentaram remoção inferior a 30%;
- ✓ DCF, PRP e CBZ-2OH tiveram remoção negativa.

Em ambas as estações de tratamento de esgoto há um aumento da concentração no esgoto tratado de alguns contaminantes, como é o caso da CBZ e PRP.

A lagoa de sedimentação da ETE-CSJ desempenha uma atividade importante na remoção do DCF e PRP, provavelmente por meio da fotodegradação. Já na ETE-Monjolinho, a operação unitária de flotação por ar dissolvido (FAD), posterior ao reator UASB, contribui para a remoção do TCS, demonstrando assim a potencialidade desta operação na remoção de compostos com caráter hidrofóbico.

Além disso, os resultados demonstraram o caráter recalcitrante da carbamazepina e do diclofenaco, tanto para o tratamento aeróbio quanto para o anaeróbio. Sendo assim, essas moléculas podem ser investigadas enquanto potenciais indicadores na avaliação de processos adotados em ETE, quanto a sua eficiência na remoção de contaminantes orgânicos emergentes.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-KHAZRAJY, O. S. A.; BOXALL, A. B. A. "Risk-based prioritization of pharmaceuticals in the natural environment in Iraq". *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (15):15712–15726, 2016.

ALMEIDA, C. A. A. DE; OLIVEIRA, M. S.; MALLMANN, C. A.; MARTINS, A. F. "Determination of the psychoactive drugs carbamazepine and diazepam in hospital effluent and identification of their metabolites". *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (21): 17192–17201, 2015.

ALVARINO, T.; SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. "Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors". *Journal of Hazardous Materials*, **278**: 506–513, 2014.

ANDRADE-EIROA, A.; CANLE, M.; LEROY-CANCELLIERI, V.; CERDÀ, V. "Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part ii". *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, **80**: 655–667, 2016 b.

ANDRADE-EIROA, A.; CANLE, M.; LEROY-CANCELLIERI, V.; CERDÀ, V. "Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I)". *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, **80**: 641–654, 2016 a.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. "Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment". *Chemosphere*, **50**: 1319–1330, 2003.

ANUMOL, T.; VIJAYANANDAN, A.; PARK, M.; PHILIP, L.; SNYDER, S. A. "Occurrence and fate of emerging trace organic chemicals in wastewater plants in Chennai, India". *Environment International*, **92–93**:33–42, 2016.

ARIS, A. Z.; SHAMSUDDIN, A. S.; PRAVEENA, S. M. "Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: A review". *Environment International*, **69**:104–119, 2014.

AUS DER BEEK, T.; WEBER, F. A.; BERGMANN, A.; HICKMANN, S.; EBERT, I.; HEIN, A.; KÜSTER, A. "Pharmaceuticals in the environment-global occurrences and perspectives". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35 (4):823–835, 2016.

AYDIN, E.; TALINLI, I. "Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey". *Chemosphere*, 90 (6): 2004–2012, 2013.

AYMERICH, I.; ACUNA, V.; BARCELÓ, D.; GARCÍA, M. J.; PETROVIC,

M.; POCH, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; RODRÍGUEZ-RODA, I.; SABATER, S.; SCHILLER, D. VON; COROMINAS, L." Attenuation of pharmaceuticals and their transformation products in a wastewater treatment plant and its receiving river ecosystem". *Water Research*, **100**:126–136, 2016.

BAATRUP, E.; HENRIKSEN, P. G. "Disrupted reproductive behavior in unexposed female zebrafish (*Danio rerio*) paired with males exposed to low concentrations of 17 α -ethinylestradiol (EE2)." *Aquatic Toxicology*, **160**:197–204, 2015.

BAHLMANN, A.; BRACK, W.; SCHNEIDER, R. J.; KRAUSS, M. "Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal." *Water research*, **57**:104–14, 2014.

BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J. E.; PARK, H. S. "Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea". *Science of the Total Environment*, **409**(20): 4351–4360, 2011.

BOIX, C.; IBÁÑEZ, M.; SANCHO, J. V.; PARSONS, J. R.; VOOGT, P. DE; HERNÁNDEZ, F. "Biotransformation of pharmaceuticals in surface water and during waste water treatment: Identification and occurrence of transformation products." *Journal of Hazardous Materials*, **302**: 175–187, 2016.

BRANDT, E. M. F.; QUEIROZ, F. B. DE; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. "Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems." *Journal of environmental management*, **128**: 718–26, 2013.

BUENO, M. J. M.; GOMEZ, M. J.; HERRERA, S.; HERNANDO, M. D.; AGÜERA, A; FERNÁNDEZ-ALBA, A R." Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring." *Environmental pollution* , **164**: 267–73, 2012.

BUTKOVSKYI, A.; HERNANDEZ LEAL, L.; RIJNAARTS, H. H. M.; ZEEMAN, G. "Fate of pharmaceuticals in full-scale source separated sanitation system." *Water Research*, **85**: 384–392, 2015.

CABAN, M.; MIGOWSKA, N.; STEPNOWSKI, P.; KWIATKOWSKI, M.; KUMIRSKA, J." Matrix effects and recovery calculations in analyses of pharmaceuticals based on the determination of β -blockers and β -agonists in environmental samples." *Journal of Chromatography A*, **1258**: 117–127, 2012.

CAMPANHA, M. B.; Contaminantes emergentes: ocorrência e distribuição espaço-temporal no rio do Monjolinho e avaliação da remoção pela estação de

tratamento de esgotos de São Carlos. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2015. Tese de doutorado, 155 p.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; SOUSA, D. N. R. DE; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. "A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil." *Environmental Science and Pollution Research*, 22(10): 7936–7947, 2014.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant." *Water Research*, 38(12): 2918–2926, 2004a.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; TERNES, T.; LEMA, J. M. "Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge." *Water Research*, 41(10): 2139–2150, 2007.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo, 2015.

CLARA, M.; KREUZINGER, N.; STRENN, B.; GANS, O.; KROISS, H. "The solids retention time - A suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants." *Water Research*, 39(1): 97–106, 2005.

CLARA, M.; STRENN, B.; KREUZINGER, N. "Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: Investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration". *Water Research*, 38(4): 947–954, 2004.

COLLADO, N.; BUTTIGLIERI, G.; FERRANDO-CLIMENT, L.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BARCELÓ, D.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I. "Removal of ibuprofen and its transformation products: Experimental and simulation studies". *Science of the Total Environment*, 433: 296–301, 2012.

CORADA-FERNÁNDEZ, C.; JIMÉNEZ-MARTÍNEZ, J.; CANDELA, L.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. "Occurrence and spatial distribution of emerging contaminants in the unsaturated zone. Case study: Guadalete River basin (Cadiz, Spain)". *Chemosphere*, 1–7, 2014.

CSJ - COMPANHIA DE SANEAMENTO DE JUNDIAÍ. Estação de tratamento de esgoto de Jundiaí, 2016. Disponível em: <www.saneamento.com.br>. Acesso em 01 out 2016.

DANN, A. B.; HONTELA, A. "Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action." *Journal of applied toxicology*, 31(4), 285–311, 2011.

DASENAKI, M. E.; THOMAIDIS, N. S. "Multianalyte method for the determination of pharmaceuticals in wastewater samples using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(15): 4229–4245, 2015.

DAUGHTON, C. G. "Pharmaceuticals in the environment: Sources and their management". 2. ed. Elsevier B.V., 2013. v. 62

DAWAS-MASSALHA, A.; GUR-REZNIK, S.; LERMAN, S.; SABBAH, I.; DOSORETZ, C. G. Co-metabolic oxidation of pharmaceutical compounds by a nitrifying bacterial enrichment. *Bioresource Technology*, **167**: 336–342, 2014.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. "Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature". *International journal of hygiene and environmental health*, 214(6): 442–8, 2011.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; GARCÍA-GALÁN, M.J.; GUERRA, P.; JELIC, A.; POSTIGO, C.; ELJARRAT, R.; FARRÉ, M.; LÓPEZ DE ALDA, M.J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. "Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge". *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 28(11):1263–1275, 2009.

DU, B.; PRICE, A. E.; SCOTT, W. C.; KRISTOFKO, L. A.; RAMIREZ, A. J.; CHAMBLISS, C. K.; YELDERMAN, J. C.; BROOKS, B. W. "Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent." *The Science of the total environment*, **466–467**: 976–84, 2014.

EC - European Community. Commission Decision 2002/657/EC. 2002

EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOU, I. K.; LAMBROPOULOU, D. A. "Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review". *Science of the Total Environment*, **505**: 905–926, 2015.

FAIRBAIRN, D. J.; KARPUZCU, M. E.; ARNOLD, W. A.; BARBER, B. L.; KAUFENBERG, E. F.; KOSKINEN, W. C.; NOVAK, P. J.; RICE, P. J.; SWACKHAMER, D. L. "Sources and transport of contaminants of emerging concern: A two-year study of occurrence and spatiotemporal variation in a mixed land use watershed." *Science of the Total Environment*, **551–552**: 605–613, 2016.

FARRÉ, M. LA; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. "Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment". *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11): 991–1007, 2008.

FENT, K.; WESTON, A. A; CAMINADA, D. "Ecotoxicology of human pharmaceuticals." *Aquatic toxicology*, 76(2):122–59, 2006.

FERNÁNDEZ, M.; FERNÁNDEZ, M.; LACA, A.; LACA, A.; DÍAZ, M. "Seasonal occurrence and removal of pharmaceutical products in municipal wastewaters." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1,): 495–502, 2014.

FERRANDO-CLIMENT, L.; COLLADO, N.; BUTTIGLIERI, G.; GROS, M.; RODRIGUEZ-RODA, I.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. "Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment." *Science of the Total Environment*, **438**: 404–413, 2012.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; PETROVIC, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. "Multiresidue trace analysis of pharmaceuticals, their human metabolites and transformation products by fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry". *Talanta*, **158**: 330–341, 2016.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M. VAN DER; ZEE, S. E. A. T. M. VAN DE; RITSEMA, C. J. "Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management". *International Soil and Water Conservation Research*, 3(1): 57–65, 2015.

GILART, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. "Determination of pharmaceuticals in wastewaters using solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry." *Journal of Separation Science*, 35(7): 875–882, 2012.

GÓMEZ, M. J.; PETROVIĆ, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. "Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters." *Journal of Chromatography A*, 1114(2): 224–233, 2006.

GRAAFF, M. S. DE; VIENO, N. M.; KUJAWA-ROELEVELD, K.; ZEEMAN, G.; TEMMINK, H.; BUISMAN, C. J. N. "Fate of hormones and pharmaceuticals during combined anaerobic treatment and nitrogen removal by partial nitrification-anammox in vacuum collected black water." *Water Research*, 45(1): 375–383, 2011.

- GRABIC, R.; FICK, J.; LINDBERG, R. H.; FEDOROVA, G.; TYSKLIND, M. "Multi-residue method for trace level determination of pharmaceuticals in environmental samples using liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry." *Talanta*, 100:183–195, 2012.
- GROS, M.; PETROVIĆ, M.; GINEBREDA, A.; BARCELÓ, D. "Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes." *Environment international*, 36(1):15–26, 2010.
- GUO, J.; SINCLAIR, C. J.; SELBY, K.; BOXALL, A. B. A. "Toxicological and ecotoxicological risk-based prioritization of pharmaceuticals in the natural environment." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(6):1550–1559, 2016.
- HEINDEL, J. J.; JOBLING, S.; KIDD, K. A.; ZOELLER, R. T. "State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals 2012". United Nations Environment Programme and World Health Organization, 2012.
- HEYE, K.; BECKER, D.; LÜTKE EVERSLOH, C.; DURMAZ, V.; TERNES, T. A.; OETKEN, M.; OEHLMANN, J. "Effects of carbamazepine and two of its metabolites on the non-biting midge *Chironomus riparius* in a sediment full life cycle toxicity test." *Water Research*, 98:19–27, 2016.
- JANK, L.; HOFF, R. B.; JUSTINA DA COSTA, F.; PIZZOLATO, T. M. "Simultaneous determination of eight antibiotics from distinct classes in surface and wastewater samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94(10): 1013–1037, 2014.
- JELIC, A.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D.; GUTIERREZ, O. "Impact of in-sewer transformation on 43 pharmaceuticals in a pressurized sewer under anaerobic conditions." *Water Research*, 68: 98–108, 2015.
- JIANG, J. J.; LEE, C. L.; BRIMBLECOMBE, P.; VYDROVA, L.; FANG, M. DER. "Source contributions and mass loadings for chemicals of emerging concern: Chemometric application of pharmaco-signature in different aquatic systems." *Environmental Pollution*, 208: 79–86, 2016.
- JIAO, W.; XIAO, Y.; QIAN, X.; TONG, M.; HU, Y.; HOU, R.; HUA, R. "Optimized combination of dilution and refined QuEChERS to overcome matrix effects of six types of tea for determination eight neonicotinoid insecticides by ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry." *Food Chemistry*, 210: 26–34, 2016.
- MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357 de 2005.

- K'OREJE, K. O.; VERGEYNST, L.; OMBAKA, D.; WISPELAERE, P. DE; OKOTH, M.; LANGENHOVE, H. VAN; DEMEESTERE, K. "Occurrence patterns of pharmaceutical residues in wastewater, surface water and groundwater of Nairobi and Kisumu city, Kenya." *Chemosphere*, **149**: 238–244, 2016.
- KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. "The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters." *Water Research*, 43(2): 363–380, 2009.
- KASSOTAKI, E.; BUTTIGLIERI, G.; FERRANDO-CLIMENT, L.; RODRIGUEZ-RODA, I.; PIJUAN, M. "Enhanced sulfamethoxazole degradation through ammonia oxidizing bacteria co-metabolism and fate of transformation products." *Water Research*, **94**: 111–119, 2016.
- KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters." *Water Research*, 41(5): 1013–1021, 2007.
- KLEYWEGT, S.; PILEGGI, V.; LAM, Y. M.; ELISES, A.; PUDDICOMB, A.; PURBA, G.; CARO, J. DI; FLETCHER, T. "The contribution of pharmaceutically active compounds from healthcare facilities to a receiving sewage treatment plant in Canada." *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(4):850–862, 2016.
- KÖNIG, A.; WEIDAUER, C.; SEIWERT, B.; REEMTSMA, T.; UNGER, T.; JEKEL, M. "Reductive transformation of carbamazepine by abiotic and biotic processes." *Water Research*, **101**: 272–280, 2016.
- KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. "Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment." *Science of the Total Environment*, **466–467**:421–438, 2014.
- LAHTI, M.; OIKARI, A. "Microbial transformation of pharmaceuticals naproxen, bisoprolol, and diclofenac in aerobic and anaerobic environments." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 61(2): 202–210, 2011.
- LI, Y.; ZHU, G.; NG, W. J.; TAN, S. K. "A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: design, performance and mechanism." *The Science of the total environment*, **468–469**: 908–32, 2014.
- LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.;

PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P. "Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada". *Science of the Total Environment*, **367**(2–3): 544–558, 2006.

LOPES, V. S. A.; RIENTE, R. R.; SILVA, A. A. DA; TORQUILHO, D. F.; CARREIRA, R. DA S.; MARQUES, M. R. DA C. "Development of a solid-phase extraction system modified for preconcentration of emerging contaminants in large sample volumes from rivers of the lagoon system in the city of Rio de Janeiro, Brazil." *Marine Pollution Bulletin*, **110**(1): 572–577, 2016.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment". *Science of the Total Environment*, **473–474**: 619–641, 2014.

MAGIERA, S.; GÜLMEZ, Ş. "Ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of ibuprofen and its metabolites in human urine." *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, **92**:193–202, 2014.

MALDANER, L.; JARDIM, I. C. S. F. "Determination of some organic contaminants in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry". *Talanta*, **100**: 38–44, 2012.

MANAMSA, K.; LAPWORTH, D. J.; STUART, M. E. "Temporal variability of micro-organic contaminants in lowland chalk catchments: New insights into contaminant sources and hydrological processes". *Science of the Total Environment*, **568**: 566–577, 2016.

MARCOUX, M.; MATIAS, M.; OLIVIER, F.; KECK, G. "Review and prospect of emerging contaminants in waste - Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles." *Waste management*, **33**(11): 2147–56, 2013.

MASTROIANNI, N.; BLEDA, M. J.; LÓPEZ DE ALDA, M.; BARCELÓ, D. "Occurrence of drugs of abuse in surface water from four Spanish river basins: Spatial and temporal variations and environmental risk assessment." *Journal of Hazardous Materials*, **316**:134–142, 2016.

MAURER, M.; ESCHER, B. I.; RICHLE, P.; SCHAFFNER, C.; ALDER, A. C. "Elimination of β -blockers in sewage treatment plants." *Water Research*, **41**(7): 1614–1622, 2007.

MEYER, W.; REICH, M.; BEIER, S.; BEHRENDT, J.; GULYAS, H.;

- OTTERPOHL, R. "Measured and predicted environmental concentrations of carbamazepine, diclofenac, and metoprolol in small and medium rivers in northern Germany." *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(8): 487 - 503, 2016.
- MIAO, X.-S.; YANG, J.-J.; METCALFE, C. D. "Carbamazepine and Its Metabolites in Wastewater and in Biosolids in a Municipal Wastewater Treatment Plant." *Environmental Science & Technology*, 39(19): 7469–7475, 2005.
- MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; OHE, P. C. VON DER; UMBUZEIRO, G. A. "Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil-the need for regulatory actions." *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3): 1850–1858, 2014.
- MONTEIRO, S.C.; BOXALL, A.B.A. "Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment". *Reviews of Environmental Contaminant and Toxicology*, **202**: 53-154, 2010.
- MOREIRA, M.; AQUINO, S.; COUTRIM, M.; SILVA, J.; AFONSO, R. "Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS)." *Environmental Technology*, 32(12): 1409–1417, 2011.
- MULLER, M.; RABENOELINA, F.; BALAGUER, P.; PATUREAU, D.; LEMENACH, K.; BUDZINSKI, H.; BARCELÓ, D.; ALDA, M. L. DE; KUSTER, M.; DELGENÈS, J.-P.; HERNANDEZ-RAQUET, G. "Chemical and biological analysis of endocrine-disrupting hormones and estrogenic activity in an advanced sewage treatment plant." *Environmental toxicology and chemistry*, 27(8):1649–1658, 2008.
- MUSSON, S. E.; CAMPO, P.; TOLAYMAT, T.; SUIDAN, M.; TOWNSEND, T. G. "Assessment of the anaerobic degradation of six active pharmaceutical ingredients." *Science of the Total Environment*, 408(9):2068–2074, 2010.
- NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. "Lessons Learned from more than Two Decades of Research on Emerging Contaminants in the Environment." *Journal of Hazardous Materials*, **316**: 242–251, 2016.
- ORTIZ DE GARCÍA, S. A.; PINTO PINTO, G.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; IRUSTA-MATA, R. "Ecotoxicity and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments and wastewater treatment plants." *Ecotoxicology*, 23(8):1517–1533, 2014.
- PAL, A.; HE, Y.; JEKEL, M.; REINHARD, M.; GIN, K. Y.-H. "Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds

in the urban water cycle". *Environment international*, **71C**: 46–62, 2014.

PAPAGEORGIU, M.; KOSMA, C.; LAMBROPOULOU, D. "Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece". *Science of the Total Environment*, **54**: 547–569, 2016.

PEDROUZO, M.; REVERTÉ, S.; BORRULL, F.; POCURULL, E.; MARCÉ, R. M. "Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry." *Journal of Separation Science*, 30 (3): 297–303, 2007.

PEREIRA, C. D. S.; MARANHO, L. A.; CORTEZ, F. S.; PUSCEDDU, F. H.; SANTOS, A. R.; RIBEIRO, D. A.; CESAR, A.; GUIMARÃES, L. L. "Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone". *Science of the Total Environment*, **548–549**:148–154, 2016.

PESSOA, G. P.; SOUZA, N. C. DE; VIDAL, C. B.; ALVES, J. A. C.; FIRMINO, P. I. M.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. DOS. "Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants." *The Science of the total environment*, **490**: 288–95, 2014.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. "Liquid chromatography–mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **385** (3): 422–424, 2006.

PETROVIC, M.; GROS, M.; BARCELO, D. "Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry". *Journal of chromatography. A*, **1124**(1–2): 68–81, 2006.

PRABHASANKAR, V. P.; JOSHUA, D. I.; BALAKRISHNA, K.; SIDDIQUI, I. F.; TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; KANNAN, K.; AKIBA, M.; PRAVEENKUMARREDDY, Y.; GURUGE, K. S. "Removal rates of antibiotics in four sewage treatment plants in South India". *Environmental science and pollution research international*, **23**(9): 8679–85, 2016.

QUEIROZ, F. B.; SILVA, J. C.; AQUINO, S. F.; COUTRIM, M. X.; AFONSO, R. J. C. F. "Determination of endocrine disrupters and pharmaceuticals in sewage samples by tandem solid phase clean up/extraction and high performance liquid chromatography-negative and positive electrospray high-resolution mass spectrometry". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **25**(2): 298–312, 2014.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. "Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated

sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment". *Water Research*, 43(3): 831–841, 2009.

REY, A.; GARCÍA-MUÑOZ, P.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; MENA, E.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, S.; BELTRÁN, F. J. "WO₃-TiO₂ based catalysts for the simulated solar radiation assisted photocatalytic ozonation of emerging contaminants in a municipal wastewater treatment plant effluent." *Applied Catalysis B: Environmental*, **154–155**: 274–284, 2014.

ROH, H.; SUBRAMANYA, N.; ZHAO, F.; YU, C. P.; SANDT, J.; CHU, K. H. "Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia-oxidizing bacteria." *Chemosphere*, 77(8):1084–1089, 2009.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE, A.; GARCÍA-CALVO, E.; GÓMEZ, M. J.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation." *Water Research*, 44(2): 578–588, 2010.

SAMARAS, V. G.; STASINAKIS, A. S.; MAMAI, D.; THOMAIDIS, N. S.; LEKKAS, T. D. "Fate of selected pharmaceuticals and synthetic endocrine disrupting compounds during wastewater treatment and sludge anaerobic digestion". *Journal of Hazardous Materials*, **244–245**: 259–267, 2013.

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; CALLEJÓN, M.; ALONSO, E. "Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain)". *Journal of Hazardous Materials*, 164:(2–3): 1509–1516, 2009.

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. "Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment." *Journal of Hazardous Materials*, 1075(1–3): 45–95, 2010.

SARI, S.; OZDEMIR, G.; YANGIN-GOMEZ, C.; ZENGİN, G. E.; TOPUZ, E.; AYDIN, E.; PEHLIVANOGLU-MANTAS, E.; OKUTMAN TAS, D. "Seasonal variation of diclofenac concentration and its relation with wastewater characteristics at two municipal wastewater treatment plants in Turkey". *Journal of Hazardous Materials*, **272**:155–164, 2014.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. "A review of what is an emerging contaminant." *Chemistry Central journal*, 8(1): 15, 2014.

SCHRIKS, M.; HERINGA, M. B.; KOOI, M. M. E. VAN DER; VOOGT, P. DE; WEZEL, A. P. VAN. "Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality." *Water Research*, 44(2): 461–476, 2010.

- SEBAUGH, J. L. "Guidelines for accurate EC50/IC50 estimation." *Pharmaceutical Statistics*, 10(2):128–134, 2011.
- SECONDES, M. F. N.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V.; BALLESTEROS, F. "Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation." *Journal of hazardous materials*, 264:342–9, 2014.
- SEMBLANTE, G. U.; HAI, F. I.; HUANG, X.; BALL, A. S.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. "Trace organic contaminants in biosolids: Impact of conventional wastewater and sludge processing technologies and emerging alternatives." *Journal of Hazardous Materials*, 300 : 1–17, 2015.
- SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. " Sistema limpo de linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais." *Quimica Nova*, 33:216–219, 2010.
- SODRÉ, F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. "Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry." *Microchemical Journal*, 96 (1) : 92–98, 2010.
- SOUSA, D. N. R. Ocorrência e distribuição de contaminantes emergentes na bacia hidrográfica do Rio Jundiaí - São Paulo. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2015. Tese de doutorado., 144 p.
- SOUSA, D. N. R. DE; MOZETO, A. A.; CARNEIRO, R. L.; FADINI, P. S. "Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater." *Science of the Total Environment*, 484(1) : 19–26, 2014
- STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. " Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater". *Science of the Total Environment*, 416 : 1–21, 2012.
- SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. "How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?" *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7 (2) : 125–138, 2008.
- SUAREZ, S.; LEMA, J. M.; OMIL, F. "Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions." *Water Research*, 44 (10) : 3214–3224, 2010.
- SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; CHEN, W.; YU, G. "Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in

different biological wastewater treatment processes." *Environmental science & technology*, 45(8) : 3341–8, 2011.

SUN, Q.; LI, Y.; LI, M.; ASHFAQ, M.; LV, M.; WANG, H.; HU, A.; YU, C. P. "PPCPs in Jiulong River estuary (China): Spatiotemporal distributions, fate, and their use as chemical markers of wastewater." *Chemosphere*, 150 : 596–604, 2016.

TADEO, J. L.; SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; ALBERO, B.; GARCÍA-VALCÁRCEL, A. I.; PÉREZ, R. A. "Analysis of emerging organic contaminants in environmental solid samples." *Central European Journal of Chemistry*, 10(3) : 480–520, 2012.

THOMAS, K. V.; ARAÚJO DA SILVA, F. M.; LANGFORD, K. H.; SOUZA, A. D. L. DE; NIZZETO, L.; WAICHMAN, A. V. "Screening for selected human pharmaceuticals and cocaine in the urban streams of Manaus, Amazonas, Brazil." *Journal of the American Water Resources Association*, 50(2) : 302–308, 2014.

TOHIDI, F.; CAI, Z. "Fate and mass balance of triclosan and its degradation products: Comparison of three different types of wastewater treatments and aerobic/anaerobic sludge digestion." *Journal of Hazardous Materials*, p. 1–12, 2016.

TORRES, N. H.; AGUIAR, M. M.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.; MACHADO, ÂNGELA MARIA; CAVALCANTI, E. B.; TORNISIELO, V. L. "Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*." *Environmental Monitoring and Assessment*, 187 (6): 379, 2015.

TRAN, N. H.; URASE, T.; NGO, H. H.; HU, J.; ONG, S. L. "Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants." *Bioresource Technology*, 146 : 721–731, 2013.

VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. "Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection." *Journal of Chromatography A*, 1134 (1–2) : 101–111, 2006.

WANG, C.; SHI, H.; ADAMS, C. D.; GAMAGEDARA, S.; STAYTON, I.; TIMMONS, T.; MA, Y. "Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry." *Water Research*, 45(4) : 1818–1828, 2011.

WEIGEL, S.; BERGER, U.; JENSEN, E.; KALLENBORN, R.; THORESEN,

H.; HÜHNERFUSS, H. "Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites." *Chemosphere*, 56 (6) : 583–92, 2004.

WILKINSON, J. L.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S.; SWINDEN, J. "Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46 (4) : 336–381, 2016.

YAN, Z.; YANG, X.; LU, G.; LIU, J.; XIE, Z.; WU, D. "Potential environmental implications of emerging organic contaminants in Taihu Lake, China: comparison of two ecotoxicological assessment approaches." *The Science of the total environment*, 470–471 : 171–9, 2014.

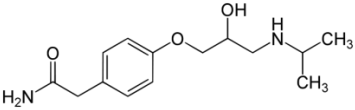
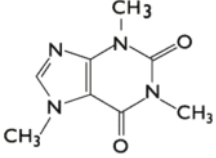
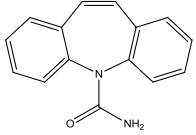
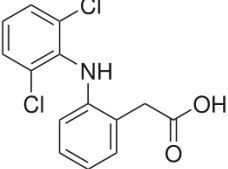
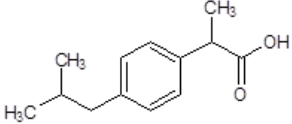
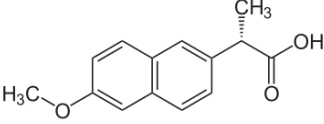
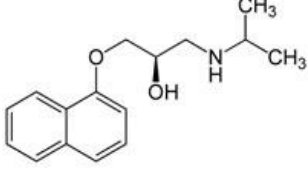
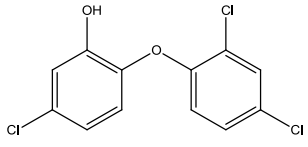
YANG, S.; HAI, F. I.; PRICE, W. E.; MCDONALD, J.; KHAN, S. J.; NGHIEM, L. D. "Occurrence of trace organic contaminants in wastewater sludge and their removals by anaerobic digestion." *Bioresource Technology*, 210: 153–159, 2016.

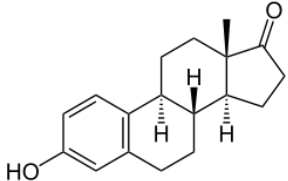
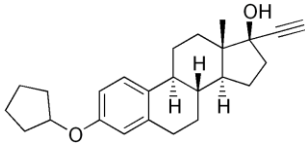
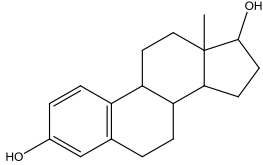
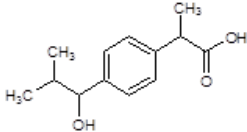
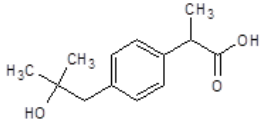
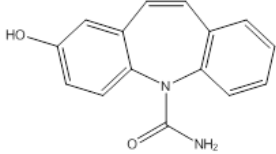
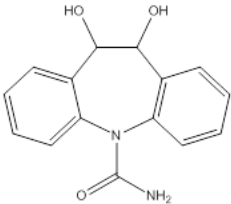
ZHANG, Y.; GEISSEN, S.-U.; GAL, C.; GEISSE, S. U.; GAL, C. "Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies." *Chemosphere*, 73(8) : 1151–1161, 2008.

ZHANG, Z.; RHIND, S. M.; KERR, C.; OSPREY, M.; KYLE, C. E. "Selective pressurized liquid extraction of estrogenic compounds in soil and analysis by gas chromatography-mass spectrometry." *Analytica Chimica Acta*, 685 (1) : 29–35, 2011.

APÊNDICE I

TABELA I.1 – Características físico-químicas dos contaminantes selecionados neste estudo.

Composto	Fórmula estrutural	Fórmula molecular	Utilização	Log K_{ow}	p K_a
Atenolol		$C_{14}H_{22}N_2O_3$	β -Bloqueador	0,16	9,6
Cafeína		$C_8H_{10}N_4O_2$	Estimulante	-0,07	10,4
Carbamazepina		$C_{15}H_{12}N_2O$	Droga psiquiátrica	2,46	7,0
Diclofenaco		$C_{14}H_{14}O_3$	Anti-inflamatório	4,51	4,15
Ibuprofeno		$C_{13}H_{18}O_3$	Analgésico e antipirético	3,97	4,91
Naproxeno		$C_{14}H_{14}O_3$	Anti-inflamatório	3,18	4,15
Propranolol		$C_{16}H_{21}NO_2$	β -Bloqueador	3,48	9,42
Triclosan		$C_{12}H_7Cl_3O_2$	Bactericida	4,76	7,68

Estrona		$C_{18}H_{22}O_2$	Hormônio	3,13	10,3
17- α -etinilestradiol		$C_{20}H_{24}O_2$	Hormônio	4,01	10,3
17- β -estradiol		$C_{18}H_{24}O_2$	Hormônio	3,67	10,3
1-Hidroxi Ibuprofeno		$C_{13}H_{18}O_3$	Metabólito	2,85	4,90
2-Hidroxi Ibuprofeno		$C_{13}H_{18}O_3$	Metabólito	2,08	4,63
2-hidroxi- Carbamazepina		$C_{15}H_{12}N_2O_2$	Metabólito	2,66	9,3
10,11-dihidro- 10,11-dihidroxi- Carbamazepine		$C_{15}H_{14}N_2O_3$	Metabólito	-	-

APÊNDICE II

TABELA I.2 –Valores mínimos, máximos e mediana das concentrações encontradas nas amostras da ETE-CSJ.

Composto	Entrada			Lagoa Aerada			Saída		
	Mín.	Máx.	Mediana	Mín.	Máx.	Mediana	Mín.	Máx.	Mediana
NPX	675,7	2901,9	1764,4	32,6	233,7	132,6	13,2	138,4	69,1
ATL	334,5	51036,8	2588,5	120,5	7379,5	274,8	23,3	1696,3	147,6
IBU	1072,2	3062,1	1814,9	202,5	1736,5	446,9	245,6	1052,0	581,2
IBU-1OH	155,6	998,0	307,6	10,8	90,9	39,3	0,0	137,8	45,4
IBU-2OH	631,8	1708,1	970,7	113,9	766,4	470,8	219,6	577,3	363,2
CAF	52230,1	270360,0	89694,7	537,2	7611,8	3417,2	1112,7	5158,0	2665,8
PRP	49,2	556,5	149,4	129,2	761,9	406,7	109,5	553,0	222,2
DCF	418,2	3352,5	673,7	107,8	1288,3	940,1	121,1	958,1	580,4
CBZ	152,6	2461,7	501,6	114,2	11350,3	825,9	199,2	12891,6	761,0
CBZ-2OH	77,3	1396,4	302,3	56,8	1312,0	308,9	103,0	1420,6	272,3
CBZ-DiOH	1273,7	9646,7	3722,2	856,1	22550,5	4700,0	1122,7	19209,4	3989,9
TCS	36,9	602,7	112,2	<LQ	123,1	30,5	<LQ	86,9	16,4

APÊNDICE III

TABELA I.3—Valores mínimos, máximos e mediana das concentrações encontradas nas amostras da ETE-Monjolinho.

Composto	Entrada			Saída UASB			Saída		
	Mín.	Máx.	Mediana	Mín.	Máx.	Mediana	Mín.	Máx.	Mediana
NPX	675,7	2477,5	1589,9	32,6	666,2	602,5	13,2	969,4	607,5
ATL	3186,2	37619,8	6437,7	3140,8	27622,0	5572,3	1742,5	27891,7	5961,9
IBU	656,2	2444,3	1209,1	762,8	2646,8	1163,6	741,0	2149,7	1353,4
IBU-1OH	203,6	509,0	310,6	133,3	478,2	204,9	143,7	495,7	226,2
IBU-2OH	432,2	830,2	743,2	119,3	734,9	513,3	130,6	746,2	514,0
CAF	10685,9	177655,2	91995,6	3879,6	48415,2	14922,7	3536,1	39028,3	16487,4
PRP	< LQ	683,3	268,7	< LQ	619,4	292,8	< LQ	605,2	258,4
DCF	147,1	2380,2	406,2	185,3	1118,8	455,8	185,6	1036,1	515,0
CBZ	143,2	853,7	340,6	152,9	892,8	338,6	142,8	967,2	334,6
CBZ-2OH	< LQ	6561,9	268,5	150,0	4303,9	343,6	131,9	3075,5	369,4
CBZ-DiOH	1241,9	6658,2	5763,2	1668,5	7273,9	5152,3	1953,5	7492,2	4820,8
TCS	96,05	678,17	180,86	23,41	449,66	95,66	< LQ	105,00	67,64