

Ministério da Saúde

FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz



Tayane Crispim de Souza

Eficiência de um reator em batelada sequencial combinado com UV/H₂O₂ para remoção de 17 α etinilestradiol (EE2) e 17 β estradiol (E2) em esgoto

Rio de Janeiro

2019

Tayane Crispim de Souza

Eficiência de um reator batelada sequencial combinado com UV/H₂O₂ para remoção de 17 α etinilestradiol (EE2) e 17 β estradiol (E2) em esgoto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saúde Pública e Meio Ambiente, da Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências e área de concentração: Gestão e Saneamento Ambiental

Orientador : Prof. Dr. Jaime Lopes da Mota Oliveira

Coorientador : Prof. Dr. Enrico Mendes Saggiaro

Rio de Janeiro

2019

Tayane Crispim de Souza

Catálogo na fonte
Fundação Oswaldo Cruz
Instituto de Comunicação e Informação Científica e Tecnológica em Saúde
Biblioteca de Saúde Pública

S729e Souza, Tayane Crispim de.
Eficiência de um reator batelada sequencial combinado com UV/H₂O₂ para remoção de 17 α etinilestradiol (EE2) e 17 β estradiol (E2) em esgoto / Tayane Crispim de Souza. -- 2019.
126 f. : il. color. ; graf. ; tab.

Orientador: Jaime Lopes da Mota Oliveira.
Coorientador: Enrico Mendes Saggioro.
Dissertação (mestrado) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2019.

1. Redes de Esgoto. 2. Tratamento de Efluentes Industriais. 3. Tratamento Biológico. 4. Lodos Ativado. 5. Reatores Biológicos Sequenciais. 6. Disruptores Endócrinos. 7. Análise da Demanda Biológica de Oxigênio. 8. Turbidez da Água. 9. Etinilestradiol – efeitos adversos. 10. Estradiol. 11. Meio Ambiente. 12. Anticoncepcionais Orais. I. Título.

CDD – 23.ed. – 628.16

Eficiência de um reator batelada sequencial combinado com UV/H₂O₂ para remoção de 17 α etinilestradiol (EE2) e 17 β estradiol (E2) em esgoto

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em 12 de junho de 2019, da Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, na Fundação Oswaldo Cruz, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Gestão e Saneamento Ambiental.

Aprovada em : 12 de Junho de 2019

Banca Examinadora

Prof.^a Dra. Daniele Maia Bila

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dra. Juacyara Carbonelli Campos

Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de Química

Prof. Dr. Enrico Mendes Saggioro (Coorientador)

Fundação Oswaldo Cruz -Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca

Prof. Dr. Jaime Lopes da Mota Oliveira (Orientador)

Fundação Oswaldo Cruz -Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca

Rio de Janeiro

2019

Dedico este trabalho a todos que, como eu, tem o interesse de conhecer mais sobre
o Criador através da ciência.

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer a Deus pela oportunidade de iniciar e concluir este trabalho com muita alegria durante o percurso.

Aos meus orientadores Jaime e Enrico, por toda paciência, instrução, confiança, empatia e solidariedade em todos os momentos ao longo desses anos. Eu aprendi muito com o profissionalismo de vocês dentro da fundação.

Agradeço ao meu marido que suportou meu mau humor em casa com paciência nos dias que os resultados não eram tão bons.

Agradeço meus avós e pais por sempre me apoiarem em mais uma jornada dos estudos, e por todo incentivo ao longo da vida a me dedicar a isso.

Aos meus companheiros de turma do Programa de Saúde Pública e Meio Ambiente, que sempre foram muito solícitos e amigáveis nos tempos difíceis de disciplinas e apresentações.

Agradeço a minha companheira de turma, laboratório e orientador, Patrícia, que compartilhou comigo até o fim das vitórias e angústias da parte escrita.

Agradeço aos amigos que fiz no laboratório de Saneamento Ambiental, que me acolheram com carinho e amor notáveis e expressos em apoio físico e moral.

Agradeço em especial a aluna de IC Larissa e Priscila do laboratório por tanta ajuda nas análises, sem vocês meu “n” seria bem menor.

Agradeço ao pessoal muito acolhedor do laboratório de ecotoxicologia ambiental que ficaram ao meu lado durante o desafio da operação de um HPLC. Eu aprendi muito com vocês.

A FIOCRUZ pela concessão da bolsa e oportunidade de estudar mais uma vez nessa instituição que tem minha admiração.

Muito Obrigada a todos que de alguma forma contribuíram para esta realização!

RESUMO

Os desreguladores endócrinos (DEs) são substâncias que estão presentes no meio ambiente em matrizes de água e esgotos e são capazes de interferir na produção, liberação, metabolismo e eliminação de hormônios em organismos vivos. Dentre eles se destacam, o 17 β -estradiol (E2), hormônio feminino liberado naturalmente pela excreção e o 17 α -etinilestradiol (EE2) que é um hormônio sintético presente nas pílulas anticoncepcionais. Um dos processos promissores no tratamento biológico de esgotos com remoção simultânea de matéria orgânica e nutrientes são os processos por lodo ativado que operam por sistemas em bateladas, realizadas por um reator em batelada sequencial (RBS). Em paralelo, os processos oxidativos avançados (POA) surgem como nova tecnologia capaz de degradar substâncias recalcitrantes em água e esgoto. Desse modo, o presente estudo avaliou a eficiência de RBS combinado com UV/H₂O₂ na remoção do EE2 e E2. Para isso foi elaborado um RBS em escala de bancada (20 L) onde foram adicionados uma única vez os compostos EE2 e E2 (ambos 5 $\mu\text{g. L}^{-1}$) com monitoramento de 13 ciclos subsequentes. O esgoto tratado gerado pelas duas primeiras bateladas do RBS foi submetido ao tratamento pelo POA. As eficiências médias de remoção de matéria orgânica e nutrientes foram de 83% para DQO e 90% para COT e 65% de NT e 55% de PT. Já no primeiro ciclo foi observado uma remoção de 75% do EE2 e 89% do E2. Nos outros cinco primeiros ciclos foram identificados resíduo de E2 no esgoto tratado pelo RBS, e os resíduos de EE2 foram identificados em todos os doze ciclos subsequentes. Após os 13 ciclos, 85 e 18% de todo o EE2 e E2, respectivamente, adicionado ao RBS saíram com o esgoto tratado. Isto sinalizou que possivelmente o EE2 foi gradualmente dessorvido pelo lodo, enquanto o E2 pode ter sido degradado. As amostras submetidas ao tratamento com POA alcançaram remoção de 100% dos compostos sob as condições de tempo de reação de 60 minutos, $UV_{254\text{ nm}} = 14,79\text{ mW/cm}^2$ e $[H_2O_2] = 6\text{mg.L}^{-1}$. No entanto, alguns ensaios foram prejudicados pelo material em suspensão, mostrando a importância de um esgoto tratado mais límpido para garantir uma melhor eficiência do pós-tratamento por POA. Portanto, o RBS não foi capaz de remover o EE2, mas pode estar promovendo a degradação do E2. O sistema UV/H₂O₂ pode ser promissor como pós-tratamento na remoção desses micropoluentes.

Palavras-chave: Micropoluentes emergentes, EE2 e E2, RBS, POA.

ABSTRACT

Endocrine disruptors (EDs) are substances that are present in the environment in water and sewage matrices and are capable of interfering with the production, release, metabolism and elimination of hormones in living organisms. These include 17 β -estradiol (E2), a naturally occurring female hormone released by excretion, and 17 α -ethinyl estradiol (EE2), a synthetic hormone present in birth control pills. One of the promising processes in the biological treatment of sewage with simultaneous removal of organic matter and nutrients is the sequential batch reactor (SBR), but little is known about its capacity to remove these compounds. In parallel to this, some authors mention that such compounds require the use of advanced oxidative processes (AOP) because they have high capacity of degradation of recalcitrant substances. Thus, the present study evaluated the efficiency of SBR combined with UV / H₂O₂ in the removal of EE2 and E2. For that, a bench scale SBR (20 L) was elaborated in which the compounds EE2 and E2 (both 5 $\mu\text{g L}^{-1}$) were added once with monitoring of 13 subsequent cycles. The treated sewage generated by the first batch of SBR was submitted to treatment by AOP. The average removal efficiencies of organic matter and nutrients were 83% for TOC and 90% for TOC and 65% TN and 55% TP. In the first cycle, a 75% removal of EE2 and 89% of E2 were observed. However, in the other cycles it was possible to measure the EE2 residue in the treated sewage. In relation to E2 its detection only occurred until the 3rd cycle. After the 13 cycles, 85 and 18% of all the EE2 and E2 respectively added to the RBS came out with treated sewage. This signaled that possibly the EE2 was being desorbed by the sludge, whereas the E2 could be being degraded. The samples submitted to the treatment with AOP reached 100% removal of the compounds under the conditions of reaction time of 60 minutes and $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6\text{mg.L}^{-1}$. However, some trials were jeopardized by the suspended material, showing the importance of a cleaner treated sewage to ensure a better post-treatment efficiency by AOP. Therefore, SBR was not able to remove EE2, but may be promoting E2 degradation. The UV / H₂O₂ system may be promising as a post-treatment in the removal of these micropollutants.

Keywords: Emerging Micropollutants, EE2 and E2, SBR, AOP.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Índices de atendimento com rede coletora e esgoto tratado no Brasil no ano de 2017.....	35
Figura 2. Remoção de carga orgânica entre os municípios brasileiros urbanos em 2017.	36
Figura 3. Eficiência na remoção de carga orgânica em relação a população urbana brasileira (em milhões) em 2017.	37
Figura 4. Tipos de processos de tratamento de esgoto mais utilizados no Brasil por número de ETE instaladas.	42
Figura 5. Tipos de processos de tratamento de esgoto mais utilizados por número de ETE.	43
Figura 6. Esquema do processo de Lodo ativado	44
Figura 7. Fluxograma das etapas básicas de um RBS.	48
Figura 8. Possíveis fontes e rotas de micropoluentes no meio ambiente.	53
Figura 9. Reator RBS empregado no estudo: (A) vista externa; (B) vista interna..	65
Figura 10. Esquema sequencial de funcionamento do RBS e seus respectivas tempos de cada etapas.	67
Figura 11. Esquema de três ciclos durante um dia de tratamento RBS com respectivos horários de coleta das amostras.	70
Figura 12. Reator utilizado nos experimentos de fotodegradação UV/H ₂ O ₂	71
Figura 13. Preparação da amostra de esgoto tratado.....	76
Figura 14. Preparação da amostra de mistura lodo biológico + esgoto.	77
Figura 15. Distribuição da concentração média de OD ao longo dos ciclos do RBS separados pelas etapas metabólicas propostas	82
Figura 16. Concentração de sólidos suspensos totais (A) e voláteis (B) no RBS...	87

Figura 17. Perfil cromatográfico com padrão contendo 0,5 mg. L ⁻¹ de E2 e EE2 no sistema isocrático (ACN:H ₂ O, 50:50, v/v).....	88
Figura 18. Curvas de calibração do E2 e do EE2 nos extratos de Esgoto Tratado mostrando as equações das respectivas retas e o coeficiente de regressão linear (R ²)......	89
Figura 19. Curvas de calibração do E2 e do EE2 nos extratos do lodo mostrando as equações das respectivas retas e o coeficiente de regressão linear (R ²).	90
Figura 20. Curvas usadas para os calcular os limites de detecção e de quantificação de E2 e de EE2 nas amostras de efluente tratado mostrando as equações das respectivas retas. O desvio padrão dos coeficientes lineares das equações foi utilizado para determinar os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ).....	91
Figura 21. Curvas usadas para os calcular os limites de detecção e de quantificação de E2 e de EE2 nas amostras de lodo mostrando as equações das respectivas retas. O desvio padrão dos coeficientes lineares das equações foi utilizado para determinar os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ).	92
Figura 22. Efeito matriz na análise cromatográfica. Em (A) na amostra de esgoto tratado com 0,25 µg. L ⁻¹ de E2 e EE2 e em (B) na amostra de lodo com 2 µg. L ⁻¹ de E2 e EE2.....	95
Figura 23. Concentrações dos hormônios E2 (A) e EE2 (B) no esgoto tratado ao longo do monitoramento do RBS.	98
Figura 24. Massa residual de E2 presente no Esgoto Tratado acumulada ao longo dos treze ciclos de monitoramento do RBS.	100
Figura 25. Massa residual de EE2 presente no Esgoto Tratado acumulada ao longo dos treze ciclos de monitoramento do RBS.	101

Figura 26. Cromatograma de Esgoto tratado por tratamento biológico com RBS do ciclo 2 (A) e pós- tratamento com UV/H₂O₂ (B) sob as melhores condições experimentais.

..... 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de oxirredução de agentes oxidantes	49
Tabela 2. Propriedades físico-química do E2 e EE2	56
Tabela 3. Ocorrência de E2 e EE2 no esgoto bruto e tratado.....	57
Tabela 4. Estudos realizados utilizando POA com H ₂ O ₂ /UV no tratamento de matrizes ambientais aquáticas.....	62
Tabela 5. Composição do esgoto sintético de acordo com a norma DIN 38 412-L24 (HOLLER e TRÖSCH, 2001).....	66
Tabela 6. Concentrações afluentes, efluentes e o percentual de remoção de matéria orgânica (DQO e COT) e nutrientes pelo RBS sem e com a adição de EE2 e E2.	84
Tabela 7. Cálculo dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) de E2 e EE2 no esgoto tratado e no lodo.	93
Tabela 8. Cálculo da média de recuperação do EE2 e E2 nas matrizes de esgoto tratado e lodo	94
Tabela 9. Concentração dos resíduos de E2 e EE2 medidos no esgoto tratado e no lodo durante os 13 ciclos de monitoramento.	97
Tabela 10. Massa de residual de E2 presente no Esgoto Tratado, bem como seu residual no RBS e os percentuais de remoção ao longo dos 13 ciclos do RBS.....	99
Tabela 11. Massa de residual de EE2 presente no Esgoto Tratado, bem como seu residual no RBS e os percentuais de remoção ao longo dos 13 ciclos do RBS.....	100
Tabela 12. Degradação de E2 e EE2 por H ₂ O ₂ /UVC em esgoto tratado por um RBS; T=25°C; pH=7.	103

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Descrição dos processos de tratamentos de esgotos	27
Quadro 2	Vantagens e desvantagens da utilização de POA no tratamento de esgotos	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

ANA	Agência Nacional de Águas
DE	Desregulador Endócrino
DRSAI	Doenças Relacionadas ao Saneamento Inadequado
E2	17 β estradiol
EE2	17 α etinilestradiol
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
LA	Lodo ativado
PLANSAB	Plano Nacional de Saneamento Básico
RBS	Reatores em Batelada Sequencial
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
DBO	Demanda bioquímica de Oxigênio
UASB	Reatores Anaeróbios de Fluxo Ascendente
MBR	Reator biológico com Membrana
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
CAS	Chemical Abstract Service
Kow	Coefficiente de partição octanol/água
pKa	Constante de dissociação ácida

Kd	Coefficiente de distribuição
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
POA	Processos Oxidativos Avançados
DQO	Demanda Química de Oxigênio
PT	Fósforo Total
NT	Nitrogênio total
SSV	Sólidos em Suspensão Voláteis
COT	Carbono Orgânico Total
ACN	Acetonitrila

LISTA DE SÍMBOLOS

Θ Idade do lodo

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	30
2. OBJETIVOS.....	33
2.1 OBJETIVO GERAL	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	34
3.1 Panorama do esgotamento sanitário no Brasil.....	34
3.2 Tratamento de efluentes sanitário.....	37
3.3 Tratamento biológico	40
3.3.1 Lodo Ativado	43
3.3.2 Reator em batelada sequencial (RBS)	46
3.4 Processos oxidativos avançados	48
3.5.1 Desreguladores endócrinos usados neste estudo	53
3.6 Remoção de DE's por processos biológicos e UV/H₂O₂.....	57
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
5.1 Configuração e operação do Reator em Batelada Sequencial (RBS)	65
5.2 Configuração experimental do RBS.....	68
5.2.1 Ajuste operacional e desempenho do RBS	68
5.3 Fotodegradação por UV/H ₂ O ₂	70
5.3.1 Configuração do reator e procedimentos para fotodegradação	70
5.4 Determinações físico-químicas	72
5.4.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	72
5.4.2 Turbidez.....	72

5.4.3 Fósforo Total (PT)	72
5.4.4 Nitrogênio total	73
5.4.5 Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV)	73
5.4.6 Carbono Orgânico Total (COT)	74
5.5 Determinação de E2 e EE2 nas amostras	74
5.5.1 Extração e purificação de E2 e EE2 das amostras	74
5.5.3 Condições Cromatográficas	77
5.5.4 Construção da curva analítica	78
5.5.5 Determinação dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)	78
5.5.6 Efeito matriz e percentual de recuperação	79
5.5.7 Análise estatística	80
5.5.8 Massa residual acumulada	80
6. RESULTADOS	81
6.1 Eficiência do RBS	81
6.2 Remoção do 17 α -etinilestradiol e 17 β -estradiol.....	87
6.2.1 Condições cromatográficas	87
6.2.2 Curva analítica e limites de detecção e quantificação	89
6.2.3 Recuperação e efeito matriz	93
6.2.4 Eficiência de remoção do EE2 e E2 pelo RBS	95
6.2.5 Degradação dos DEs por meio de UV/H ₂ O ₂	102
7. DISCUSSÃO	105
8. CONCLUSÃO	113
REFERÊNCIAS	114

1. INTRODUÇÃO

O saneamento ambiental é um serviço necessário para a promoção da saúde pública de uma região e preservação ambiental e ecológica. A prestação inadequada desses serviços está relacionada a uma classe de doenças relacionadas ao saneamento inadequado (DRSAI), como dengue, leptospirose e febre tifoide (FERREIRA et al, 2016).

No Brasil, o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) mostra os dados de cobertura de saneamento no país. Segundo este sistema, 52,4% da população total tem seu esgoto coletado, e dessa parcela coletada, 73,7% passam por algum nível de tratamento. Resultando em um índice de 46% do esgoto gerado sendo tratado no Brasil (SNIS, 2017).

Atualmente a contaminação dos corpos d'água por esgotos sanitários vai além do excesso de matéria orgânica e nutrientes presentes nos efluentes. Nas últimas décadas vem sendo observada em diversos compartimentos aquáticos a ocorrência de micropoluentes emergentes, tais como produtos farmacêuticos, corantes, hormônios entre outros produtos de origem industrial (Luo et al. 2014). Estes compostos são encontrados em baixas concentrações (na ordem de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$) e, mesmo assim, podem ser capazes de causar efeitos crônicos significativos na biota selvagem e na saúde humana (EPA, 2015). O grupo de micropoluentes capazes de alterar as funções do sistema hormonal dos seres vivos e, consequentemente, causar efeitos adversos em organismos saudáveis e seus descendentes, são denominados de desreguladores endócrinos (DEs) (LINTELMANN et al, 2009).

Os compostos 17α etinilestradiol (EE2) e 17β estradiol (E2) são classificados como DEs, e estão frequentemente associados a efeitos negativos no ecossistema e na saúde humana (EPA b, 2015). Segundo Bila e Dezotti (2007), esses compostos circulam pelo meio ambiente e alcançam os corpos d'água mesmo quando passam por processos de tratamento

de esgotos, uma vez que esses tratamentos não são projetados para realizarem tal remoção. Cunha et al. (2017) relatam sobre a ocorrência dos hormônios E2 e EE2 em águas superficiais no Brasil. Além disso, a presença desses compostos em diversas matrizes ambientais pode ser explicada pelo fato de que a legislação brasileira Resolução CONAMA Nº 430/2011, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes não compreende a classe dos desreguladores endócrinos (BRASIL, 2011).

As estações de tratamento de esgoto deveriam representar uma barreira no aporte de micropoluentes aos ambientes aquáticos, uma vez que o esgoto é uma das vias de introdução desses compostos na natureza. Os processos empregados nessas estações podem ser aeróbios, anaeróbios ou mistos. Os processos mistos se destacam dada a possibilidade do ciclo metabólico aeróbio-anaeróbio-anóxico, mostrarem eficiência na remoção de matéria orgânica e nutrientes, que outrora somente seria possível com aplicação de processos químicos (ANA, 2017).

O sistema biológico de lagoas anaeróbia com lagoa facultativa em série é o mais utilizado nas ETE's brasileiras, com 364 unidades identificadas. Em contrapartida o processo de lodo ativado (LA) é o que atende a maior parte da população brasileira. Tal fato se explica devido ao processo de LA estar instalado, em sua maioria, em centros urbanos (ANA, 2017). O sistema de LA pode sofrer variações em função do fluxo hidráulico e derivar processos semelhantes como, por exemplo, os reatores em Batelada Sequencial (RBS) que possuem fluxo hidráulico intermitente (batelada) e tem sido utilizado para atender remoção de nutrientes (VON SPERLING, 2012). O equilíbrio entre os parâmetros operacionais de reatores biológicos podem ser suficientes para garantir eficiência de remoção de DEs, como Paula (2017) utilizou um reator RBS de bancada e atingiu remoção máxima de 95% de EE2 e

Carballa et al. (2004) obtiveram uma remoção média de 65% de E2 por processo de lodo ativado convencional.

Ademais, os processos biológicos podem não alcançar remoção completa dos micropoluentes. Assim, surge como alternativa tratamentos terciários baseados na oxidação dos micropoluentes pela geração do radical hidroxila, denominados Processos Oxidativos Avançados. Este processo é caracterizado pelas reações de oxirredução que ocorrem na presença de um agente oxidante forte, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). O radical $\bullet\text{OH}$ pode ser formado a partir da combinação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), com radiação ultravioleta (UV), principalmente na faixa UVC, configurando um tratamento indicado para efluentes, que é capaz de mineralizar contaminantes orgânicos como o E2 e EE2.

Diante do cenário exposto e dos poucos estudos sobre remoção de DEs por processos biológicos combinado ao pós tratamento por POA, se faz importante conhecer o comportamento desses compostos nestes tipos de processos de tratamento de esgoto.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do tratamento biológico com Reator em Batelada Sequencial (RBS) seguido com pós-tratamento de UV/H₂O₂ na remoção de 17-β estradiol (E2) e 17-α etinilestradiol (EE2).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência do RBS na remoção de carga orgânica e nutrientes do efluente;
- Avaliar a remoção dos micropoluentes E2 e EE2 pelo RBS;
- Avaliar a rota de descarte (via lodo ou esgoto tratado) dos hormônios ao longo do tempo;
- Avaliar a eficiência de pós-tratamento com UV/H₂O₂ em esgoto tratado pelo RBS na remoção de E2 e EE2.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Panorama do esgotamento sanitário no Brasil

O saneamento ambiental é um serviço de infraestrutura fundamental na promoção da saúde pública em uma região. Desse modo, a universalização dos serviços de água tratada, coleta de esgoto e gestão dos resíduos sólidos para todas as cidades brasileiras até 2033 é a principal meta do Plano Nacional de Saneamento Básico (PLANSAB), promulgado pelo governo federal em 2014 (PLANSAB, 2014).

Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), em 2017, o índice de atendimento com rede coletora de esgoto era de 52,4% da população total brasileira, e somente 73,7% deste esgoto coletado passam por tratamento antes de serem despejados nos corpos hídricos (Figura 1). Este fato mostra que 46% do esgoto gerado é efetivamente tratado, ou seja, mais da metade do esgoto produzido no Brasil é descartado *in natura* nos corpos receptores. Esses números demonstram que o assunto ainda é negligenciado pelo governo e que mesmo com políticas como o PLANSAB, poucos investimentos públicos são direcionados a esse setor. Vale ressaltar que esses índices são de natureza quantitativa e não leva em conta a qualidade dos serviços prestados, além do fato de esses números serem disponibilizados pelas próprias prestadoras de serviço que assumem a veracidade dos dados individualmente (SNIS, 2017).

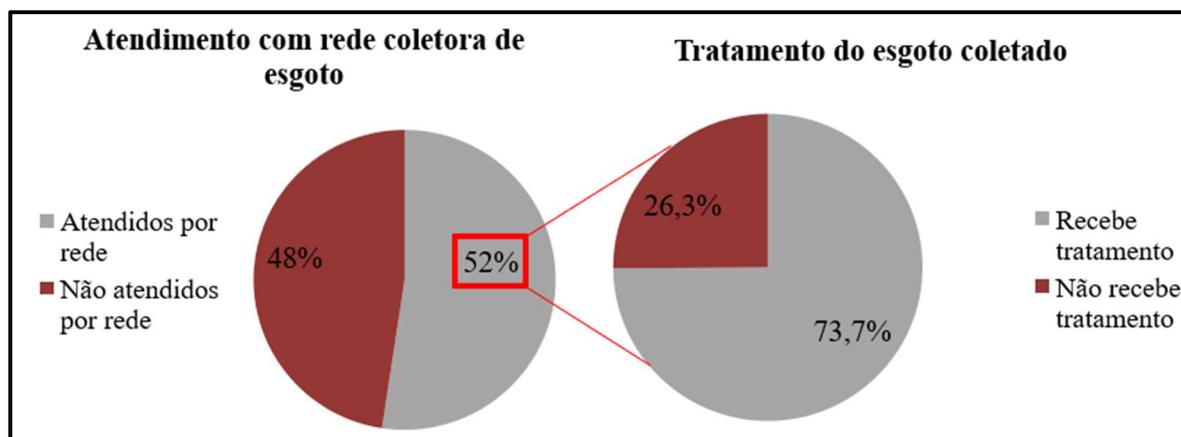


Figura 1. Índices de atendimento com rede coletora e esgoto tratado no Brasil no ano de 2017.

Fonte: SNIS, 2017.

Sobre este assunto, a Agência Nacional de Águas (ANA) realizou um estudo em 2017 sobre o cenário atual do tratamento de esgotos no Brasil (Atlas de Esgotos), analisando a situação do esgotamento sanitário nas 5.570 cidades brasileiras. Foi analisado ainda a eficiência na remoção de carga orgânica pelos processos de tratamento de esgotos adotados em cada cidade (Figura 2). A eficiência na remoção da carga orgânica foi avaliada considerando quatro classes percentuais, a primeira compreende os municípios que apresentam eficiência na remoção de carga orgânica em até 30% nos esgotos coletados, a segunda classe compreende cidades que removem de 30% a 60% da carga orgânica dos esgotos coletados, a terceira classe abrange municípios que seus sistemas de tratamento alcançam eficiência de remoção de carga orgânica de 60% a 80% nos esgotos, e a última classe compreende cidades na qual

o tratamento de seus esgotos alcançam eficiência acima de 80% na remoção de carga orgânica. O Atlas mostra que apenas 769 municípios (14% do total) removem o mínimo estabelecido pela Resolução Conama 430/2011 (Brasil, 2011) que é de 60% de matéria orgânica.

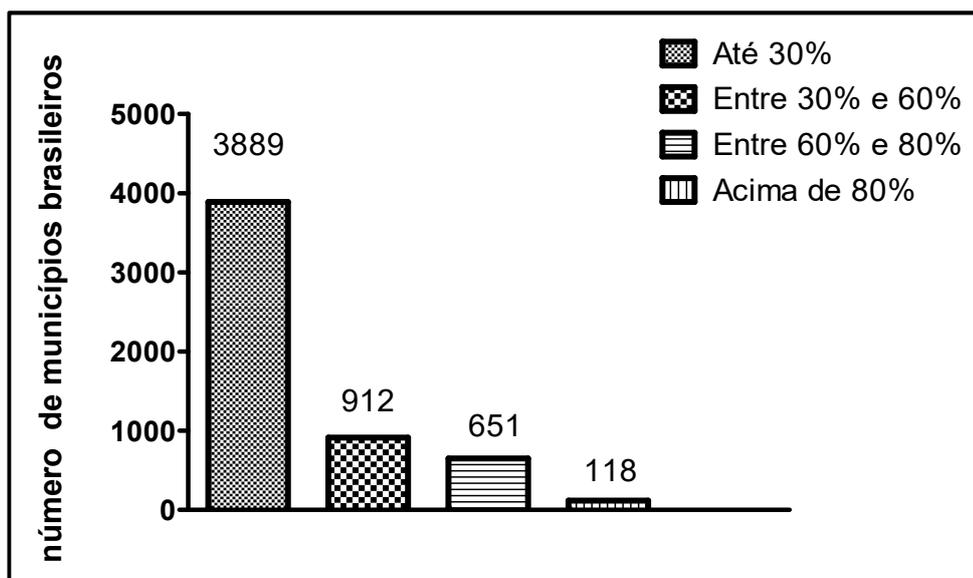


Figura 2. Remoção de carga orgânica entre os municípios brasileiros urbanos em 2017.

Fonte: ANA, 2017.

A Figura 3 relaciona a eficiência dos serviços de tratamento prestados com a população urbana brasileira atendida. Pode ser visualizado que apenas 39 milhões de pessoas no Brasil são contemplados com tratamento de esgoto dentro do padrão de remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) estabelecido pela lei. Pelo menos 70 milhões de pessoas estão expostas a serviços de saneamento precários, onde os sistemas operam oferecendo eficiência máxima no tratamento de até 30% em remoção de DBO. Destaca-se ainda que esta

parcela da população utiliza sistema de coleta de esgoto do tipo coletivo, onde provavelmente grandes investimentos com obras de saneamento foram realizados. Esse número aumenta quando se acrescenta a população desprovida de qualquer tipo de coleta e tratamento, e descartam seus esgotos *in natura* (ANA, 2017; BRASIL, 2011).

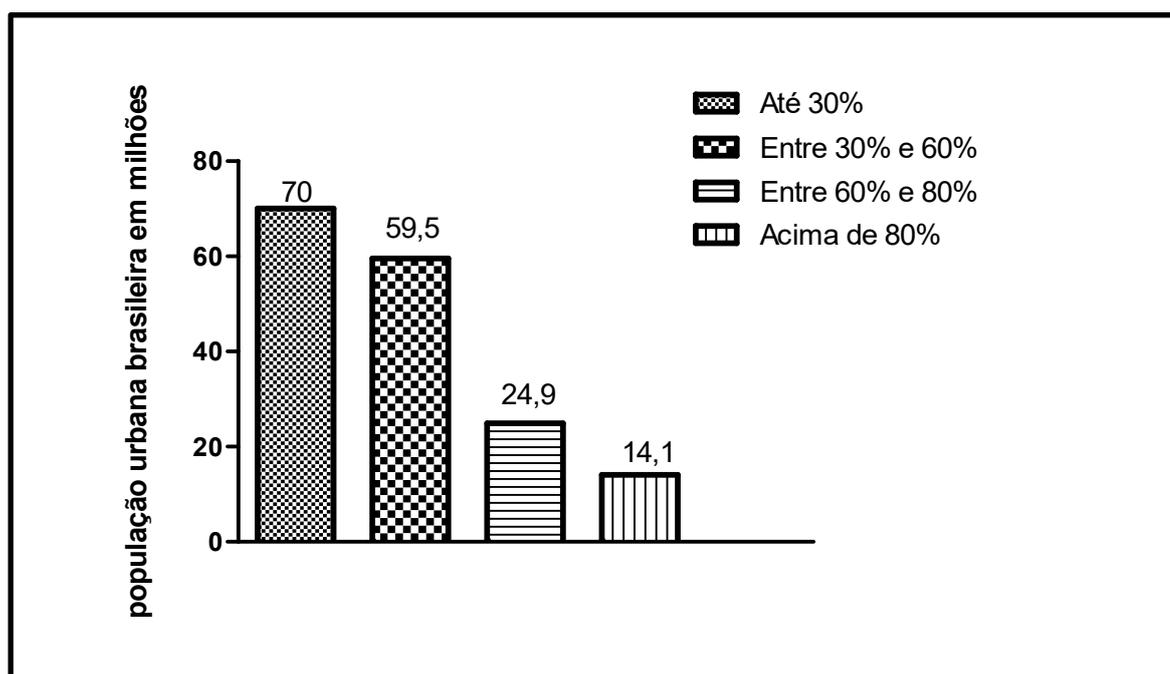


Figura 3. Eficiência na remoção de carga orgânica em relação a população urbana brasileira (em milhões) em 2017.

Fonte: ANA, 2017.

3.2 Tratamento de efluentes sanitário

As estações de tratamento de esgoto (ETE) recebem esgotos provenientes de sistemas coletivo de uma região, seu objetivo é mitigar problemas de natureza ambiental ou ecológica e riscos à saúde pública causados pelo despejo inadequado de esgotos nos corpos hídricos

(JORDAO & PESSOA, 2014). O conceito de nova ETE incorpora ainda problemas de natureza estética, exigências tecnológicas, econômicas e de anseios da comunidade, bem como a preocupação com o impacto que o lançamento de esgotos pode causar nos corpos hídricos (BRASIL, 2005; JORDAO & PESSOA, 2014).

A definição do grau de eficiência do tratamento deve estar sempre baseada nos limites apresentados pela legislação ambiental e pela função do corpo receptor. Dentre os parâmetros importantes referentes ao corpo receptor destacam as características de uso da água a jusante do ponto de lançamento e a sua capacidade de autodepuração e de diluição do esgoto lançado (JORDAO & PESSOA, 2014).

O tratamento de esgotos é usualmente classificado através dos níveis preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar tem o objetivo de remoção de sólidos grosseiros através de processos físicos como grades e desarenadores (VON SPERLING, 2014). Já o tratamento primário visa a remoção de sólidos sedimentáveis e matéria orgânica suspensa onde normalmente são adotados sistemas físicos como decantador primário e as fossas sépticas, ou físico-químicos como tratamento primário quimicamente assistido (CEPT) (VON SPERLING, 2014).

No tratamento secundário predominam mecanismos biológicos com o objetivo de remover a matéria orgânica em forma de sólidos dissolvidos e eventualmente nutrientes (nitrogênio e fósforo). Os sistemas utilizados nesta etapa são diversos, como lagoas, filtros anaeróbios, reatores anaeróbios, lodo ativado ou reatores aeróbios com biofilmes entre outros. Normalmente, é nesta etapa que o efluente torna capaz de cumprir os padrões de lançamento de esgoto em corpos hídricos sem comprometer a classe de um corpo d'água. O tratamento secundário pode ou não vir imediatamente após o tratamento preliminar (VON

SPERLING, 2014). Por exemplo, algumas ETEs que recebem altas cargas orgânicas podem utilizar como tratamento primário os reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB) que podem remover a matéria orgânica em suspensão e a dissolvida, mas frequentemente utilizam pós-tratamento por filtros percoladores, lagoas facultativas ou lodo ativado (VON SPERLING, 2014; VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

O tratamento terciário tem por objetivo a remoção de nutrientes, agentes patogênicos e poluentes específicos (usualmente tóxicos ou compostos não biodegradáveis). Este nível de tratamento é mais raro em países em desenvolvimento (VON SPERLING, 2014). O modelo australiano com lagoas em série (anaeróbia, facultativas e de maturação) pode reduzir a quantidade de coliformes e os sistemas modulares como o Bardenpho e os reatores em batelada sequencial são eficientes na remoção simultânea de nitrogênio e fósforo (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999; VON SPERLING, 2014; JORDAO & PESSOA, 2014). Alguns sistemas podem possuir processos mais complexos como coagulação, floculação e membranas para depurar melhor o efluente. A ETE Sul de Brasília é um exemplo de sistema complexo composto de tratamento preliminar (grades e desarenador), primário-secundário (Bardenpho em três estágios: anaeróbio/anóxico/aeróbio com recirculação individual) e terciário (coagulação/ floculação/cloração) para a remoção de fósforo (CAESB, 2018). Já em Campinas a ETE Capivari usa o sistema lodo ativado com membrana (reator biológico com membrana – MBR) obtendo um efluente de melhor qualidade (SANASA, 2009).

3.3 Tratamento biológico

O processo biológico de tratamento utiliza diversos organismos como forma de tratar o esgoto que chega as estações, de forma a alcançar bons níveis de remoção de matéria orgânica. Os processos que promovem a remoção de matéria orgânica e/ou nutrientes podem ser de origem aeróbia, anaeróbia ou mistos (JORDÃO & PESSOA, 2014). O Quadro 1 apresenta os principais sistemas de tratamento de esgoto relacionando o tipo de metabolismo encontrado em cada um deles e o objetivo que se pretende alcançar com a operação de cada sistema.

Quadro 1. Descrição dos processos de tratamentos de esgotos.

Metabolismo	Sistema de tratamento	Objetivo de remoção
Aeróbio	Lagoas de alta taxa	Fósforo, nitrogênio e matéria orgânica.
	Filtro de baixa carga	Matéria orgânica estabilizada
	Lodo Ativado	Matéria orgânica
Anaeróbio	UASB	Matéria orgânica e produção de lodo adensado e estabilizado
	Filtro Anaeróbio	Matéria orgânica e produção de lodo estabilizado
Misto (aeróbio+anaeróbio)	Lagoa Facultativa	Matéria orgânica
Misto(aeróbio+anaeróbio+anóxico)	Reator em batelada sequencial (RBS)	Matéria orgânica, nitrogênio e fósforo.

Fonte: (VON SPERLING, 2014; JORDAO & PESSOA, 2014).

Os processos aeróbios possuem maior independência para alcançar seus objetivos de remoção de matéria orgânica, pois não necessitam de uma etapa adicional para polir o efluente gerado. Eles possuem maior vantagem em relação aos processos anaeróbios que dificilmente conseguem isoladamente alcançar a eficiência de tratamento exigida pela legislação (ANDRADE, 1999; BRASIL, 2011). Os processos mistos destacam-se devido à possibilidade de metabolismo aeróbio-anaeróbio-anóxico, que combinados podem alcançar remoção de substâncias que outrora só seriam removidas com processos químicos (ANA, 2017).

O sistema de lagoas anaeróbia e facultativa é responsável pelo tratamento de esgotos da maioria das ETE's brasileiras, com 364 unidades instaladas. Em seguida, os reatores anaeróbios somam 328 unidades, o tanque séptico associado a filtro anaeróbio com 215 unidades, lagoa facultativa com 203 e reator anaeróbio com filtro biológico com 177 unidades

(ANA, 2017). A Figura 4 abaixo apresenta os processos de tratamento mais utilizados por número de ETE no Brasil.

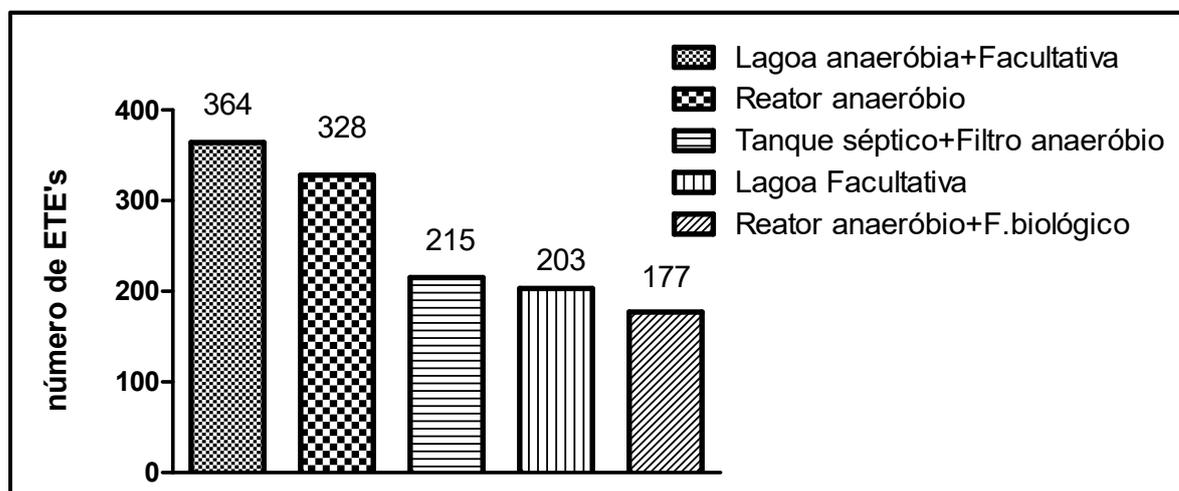


Figura 4. Tipos de processos de tratamento de esgoto mais utilizados no Brasil por número de ETE instaladas.

Fonte: ANA, 2017

Em contrapartida, o processo por lodo ativado (LA) é o que atende a maior parte da população, ou seja, 16,5 milhões de pessoas (24% da população atendida por rede coletora e tratamento) são contempladas por esta tecnologia (Figura 5), principalmente no Sudeste e Centro-Oeste. Apesar de poucas unidades instaladas no país (110), em comparação aos demais processos, o processo de lodo ativado é uma opção frequentemente adotada em grandes centros urbanos, onde a área disponível é reduzida. O fato do LA atender, principalmente, a grandes conglomerados urbanos resulta no título de sistema mais utilizado entre a população brasileira. Seguindo o lodo ativado, o processo que mais atende a população são os que atingem somente o nível primário de tratamento (11% da população brasileira servida por ETE),

equivalente a 7,9 milhões de pessoas. O tratamento primário, em sua maioria, segue acompanhado de uma unidade de emissário submarino como forma de lançamento. O tratamento por lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa atende cerca de 5,5 milhões de pessoas (8% do total atendido com ETE), os reatores anaeróbios seguidos de filtro percolador e decantador e os sistemas por lodo ativado com aeração prolongada abrangem 4,4 milhões de pessoas cada e representam, juntos 13% da população atendida com tratamento de esgoto (ANA, 2017).

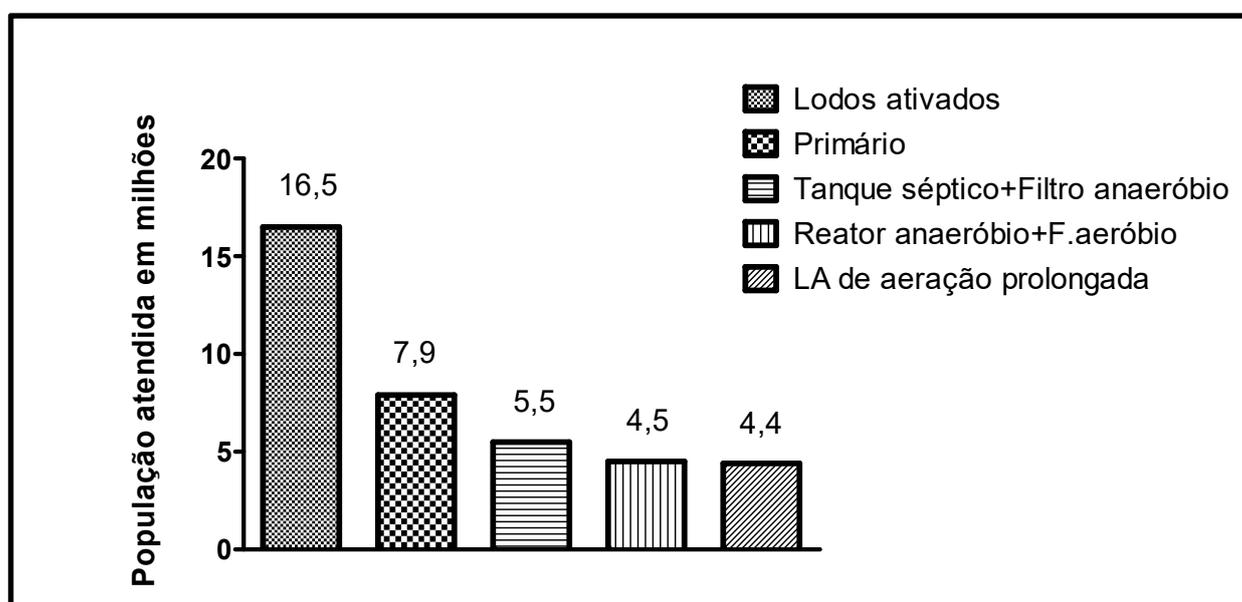


Figura 5. Tipos de processos de tratamento de esgoto mais utilizados por número de

ETE.

Fonte: ANA, 2017.

3.3.1 Lodo Ativado

O processo de Lodo Ativado (LA) é mais utilizado em grandes cidades em virtude de serem mais compactos e produzirem efluente de boa qualidade. São processos mais complexos de projetar, construir e operar, e a oxigenação necessária para degradação da matéria

orgânica ocorre por aeração artificial, consumindo energia. Estes sistemas podem ser usados para a remoção biológica de nutrientes (fósforo e nitrogênio) (ANA, 2017).

O lodo biológico que compõe este processo é um floco composto por bactérias, vírus, protozoários, entre outros organismos aeróbios que são úteis para o tratamento dos esgotos (JORDAO & PESSOA, 2014). O sistema por lodo ativado convencional é composto pelas unidades básicas de tanque de aeração (reator), tanque de decantação (decantador secundário), elevatória de recirculação de lodo e retirada do lodo biológico excedente. A Figura 6 apresenta um esquema das unidades da etapa biológica do sistema de lodo ativado (VON SPERLING, 2014).

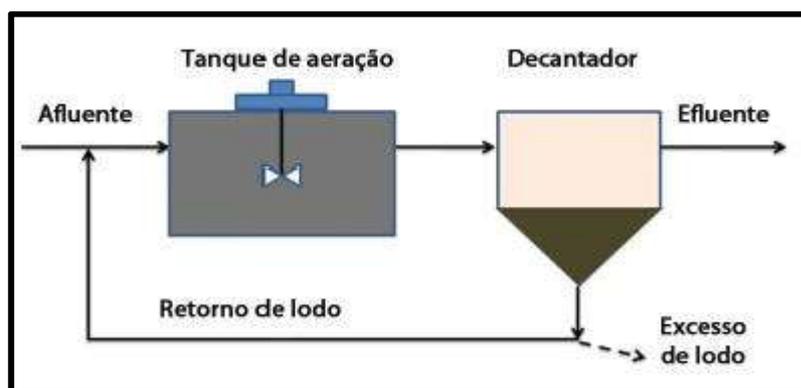


Figura 6. Esquema do processo de Lodo ativado

Fonte: Revista TAE (2014) com adaptações

Este processo é inteiramente aeróbio, e se inicia no tanque de aeração, quando ocorre a mistura do esgoto afluente e do lodo biológico (biomassa) que são agitados e aerados. Em seguida, a mistura passa para o decantador onde a biomassa suspensa sedimenta devido a sua propriedade de flocular e o esgoto tratado (efluente), sobrenadante, sai do processo a

uma remoção média de matéria orgânica em termos DBO entre 85% e 95% (VON SPERLING, 2014; JORDAO & PESSOA, 2014).

A biomassa sedimentada no fundo da unidade de decantação é recirculada, por meio de bombeamento para a unidade de aeração e o tempo que esses sólidos permanecem no sistema é chamada de idade do lodo (Θ). O lodo excedente é descartado e deverá sofrer tratamento adicional antes da disposição final. A retirada de lodo excedente deve equivaler a quantidade de biomassa que é produzida pela atividade microbiana no tanque de aeração (taxa de crescimento microbiano), de forma que o sistema se mantenha em equilíbrio e não deteriore a qualidade final do efluente (VON SPERLING, 2014; JORDAO & PESSOA, 2014).

O sistema por lodo ativado convencional possui um tempo de contato entre o esgoto afluente e o lodo biológico (TDH) entre 6 a 8 horas, enquanto no processo com aeração prolongada varia entre 16 e 24 horas. A idade do lodo (Θ) normalmente usada no sistema convencional é de 4 a 10 dias, e nos processos com aeração prolongada fica entre 16 a 30 dias (VON SPERLING, 2014; JORDAO & PESSOA, 2014). Tanto o sistema convencional quanto o com aeração prolongada podem sofrer algumas variações em função do fluxo hidráulico, podendo ser contínuos ou em regime de batelada. Desta variação surgiu o Reator em Batelada Sequencial (RBS). Esta variante pode sofrer ainda alterações operacionais de modo a promover atividades metabólicas diferentes (anaeróbia/anóxica/aeróbia) para atender remoção de nutrientes (VON SPERLING, 2012).

3.3.2 Reator em batelada sequencial (RBS)

O sistema RBS é uma variante do processo de Lodo Ativado com operação em fluxo intermitente. Neste sistema todas as unidades, processos e operações como tanque de aeração e decantador estão incorporados em um único tanque (VON SPERLING, 2014). O tempo de permanência do reagente ou atividade metabólica em um RBS influencia diretamente na eficiência de formação do produto que se almeja (FOGLER, 2009).

O RBS pode ser utilizado de forma convencional ou com aeração prolongada, esta última possui maior simplicidade operacional, uma vez que em um único tanque coexiste a unidade de digestão do lodo e o processo de tratamento (ANA, 2017). A vantagem do RBS em relação ao Lodo ativado convencional é que possibilita a permanência do composto por um longo espaço de tempo no sistema, ao mesmo tempo que exige uma área menor para ser instalado (FOGLER, 2009), além da maior simplicidade de operação por se tratar de um tanque único, oferecendo boa sedimentabilidade do lodo (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

As etapas básicas do sistema em RBS são enchimento do reator (entrada de esgoto bruto), reação, repouso e esvaziamento (saída do efluente tratado). A reação se inicia com a mistura do esgoto bruto com o lodo em suspensão, formando um licor homogêneo que promove o contato entre a matéria orgânica presente no esgoto e os micro-organismos do lodo (JORDÃO & PESSOA, 2014). A reação em um RBS pode contar com uma etapa de aeração, dependendo do seu objetivo final. Na aeração há disponibilidade de oxigênio dissolvido que caracteriza uma fase aeróbia. O descarte do lodo em excesso pode ser feito nessa fase afim de manter a idade do lodo constante. Por último ocorre a sedimentação do lodo e o descarte

do sobrenadante (efluente tratado) (VON SPERLING, 2014; VAN HAANDEL e MARAIS, 1999).

As etapas de operação de um RBS e de um LA dispõem dos mesmos processos de purificação, a diferença está no tempo em que o esgoto permanece em cada etapa do processo de tratamento. O RBS permite a operacionalização independente de cada etapa, oferecendo flexibilidade do tempo que o esgoto permanecerá em cada uma das fases, permitindo definir o tempo dos ciclos operacionais nos casos de variação de carga, aumentando o tempo de contato do reagente com o reator (VON SPERLING, 2014).

Outra vantagem do RBS é a possibilidade de se trabalhar no mesmo reator com três tipos de metabolismos microbiológicos diferentes, apenas pela possibilidade que se tem de controlar a aeração em duração definida. Assim é possível promover outras atividades metabólicas com zonas anaeróbias, aeróbias e anóxicas (WILDERER et al., 1997). Uma desvantagem do reator em batelada sequencial é o lançamento pontual do efluente tratado nos corpos hídricos ao término de cada ciclo. Desse modo o efluente tratado mais concentrado e com maior carga do que o corpo receptor pode causar danos a biota local e ao meio ambiente (COSTA, 2009)

O fluxograma de um RBS torna mais simples quando comparado ao processo de lodo ativado com fluxo contínuo, uma vez que o processo é realizado em um único tanque, como mostra a Figura 7 (VON SPERLING, 2014).

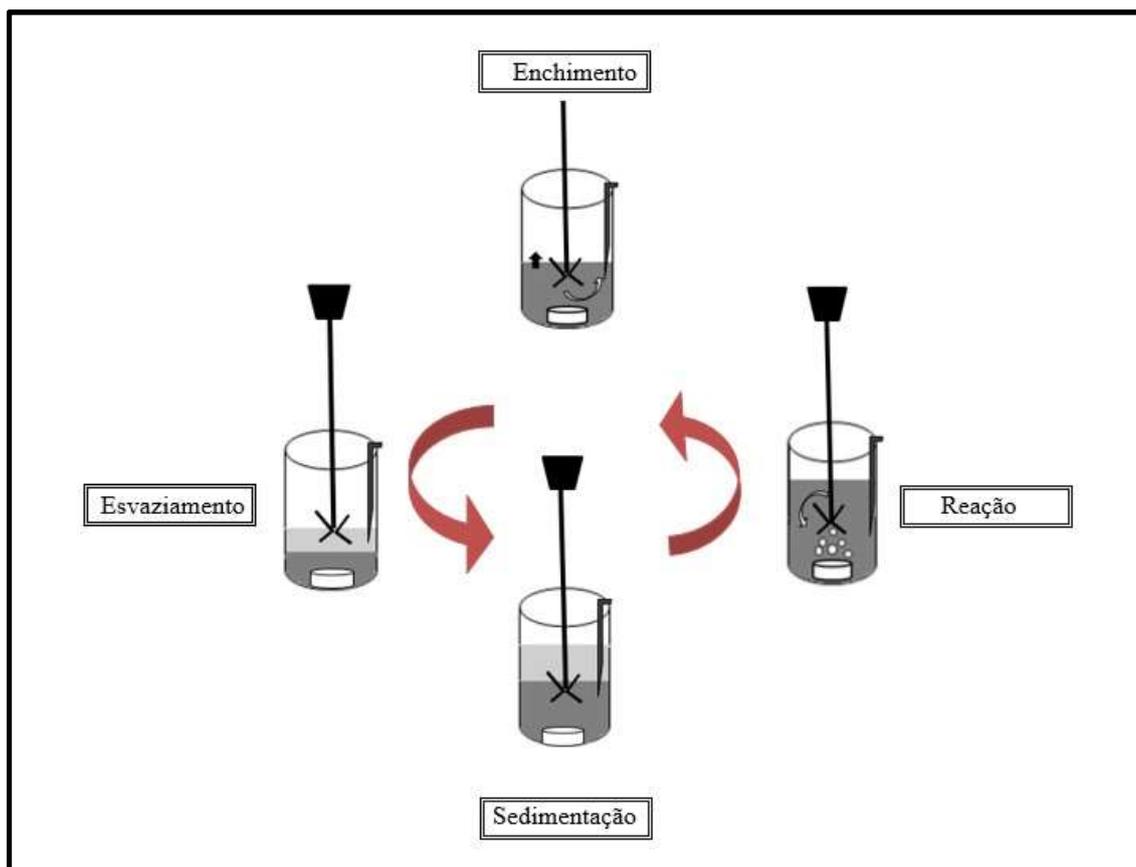


Figura 7. Fluxograma das etapas básicas de um RBS.

Fonte: Autor.

3.4 Processos oxidativos avançados

O primeiro processo oxidativo avançado (POA) foi descrito por Glaze (1989) como processos de oxidação que se baseiam na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este sistema é capaz de mineralizar, principalmente, contaminantes orgânicos de difícil degradação biológica e em baixas concentrações (DOMÈNECH et al, 2001).

O radical $\text{OH}\bullet$ pode ser formado por processos fotoquímicos, como a luz solar e é altamente reativo e não seletivo. A hidroxila formada a partir de processos oxidativos avançados é a espécie química com segundo maior índice de potencial oxirredução com valor de

2,8 V ficando apenas atrás do flúor (3,03 V) como mostra a Tabela 1. Em todo caso para que o processo seja eficiente, os POA's devem gerar altas concentrações de radical hidroxila (DOMÈNECH et al, 2001). Os POA's são uma alternativa limpa de tratamento, pois não há transferência de fases e formação de subprodutos sólidos ao final, mas constitui um tratamento destrutivo, onde o contaminante é degradado por uma série de reações químicas (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; HIGARASHI et al, 2000).

Tabela 1. Potencial de oxirredução de agentes oxidantes

Espécie	Potencial de redução (V, 25°C)
F	3,06
OH•	2,8
Oxigênio atômico	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
KMnO ₄	1,67
Cl ₂	1,36

Fonte: DOMÈNECH et al, 2001.

O POA é um processo indicado para pós tratamento biológico e ideal para a degradação de substâncias orgânicas persistentes nos esgotos. Esses processos promovem um polimento do efluente antes de serem lançados nos corpos receptores (SCOTT & OLLIS, 1995). As vantagens e desvantagens deste tipo de tratamento estão descritas no Quadro 2.

Quadro 2. Vantagens e desvantagens da utilização de POA no tratamento de esgotos

Vantagens	Desvantagens
Mineralização completa do contaminante	Podem gerar subprodutos tóxicos
Não geram lodo necessitado de tratamento para disposição final	Os custos podem ser elevados
Não se formam subprodutos de reação, ou se formam em baixas concentrações	Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes.
Tratam contaminantes em baixas concentrações	Em alguns processos utilizam longos tempos de reação
Eliminam efeitos sobre a saúde causados por desinfetantes residuais como o cloro	Deve-se utilizar a quantidade estequiométrica do oxidante para evitar oxidações indesejáveis.

Fonte: ROCHA (2010); DOMÈNECH et al. (2001); FREIRE (2000).

3.4.1 Fotodegradação UV/H₂O₂

A produção do radical hidroxila vem sendo estudada através de vários processos, e sendo possível a sua formação por meio de processos fotoquímicos (FREIRE, 2000). O uso da luz, principalmente dentro da faixa UVC, concomitante com o uso do agente oxidante forte, como peróxido de hidrogênio (H₂O₂) produzem efeito sinérgico, resultando em melhores resultados no tratamento de efluentes (RUAS, 2008).

A energia gerada pelos fótons ($h\nu$) é maior que a energia de ligação do peróxido e produz a clivagem da molécula de H₂O₂ com um rendimento quântico quase unitário ($\phi_{HO\cdot}$

= 0,98 a 254 nm), configurando a fotólise do peróxido. Este processo tem um rendimento quantitativo de quase dois OH• por molécula de H₂O₂ como mostra a Equação 1 (DOMÈNECH et al., 2001).



A adição do peróxido pode melhorar o desempenho do método gerando ainda mais radicais OH• para o meio (HIGARASHI, 1999) e isso ocorre porque a ação da radiação emitida é capaz de fotolizar as moléculas de H₂O₂. O sinergismo entre a fotólise UV e o peróxido é benéfico para a degradação de contaminantes que requeiram níveis altos de oxidação e com maiores condições de ativação; por outro lado, para níveis mais baixos de oxidação as taxas de remoção são similares ao uso individual de fotólise (GOGATE, 2004).

A combinação UV/ H₂O₂ oferece algumas vantagens para o tratamento de efluentes: (1) o oxidante é comercialmente acessível e termicamente estável, (2) não oferece problemas em relação a transferência de massas associado aos gases como no caso do ozônio, (3) é uma fonte efetiva de produção do radical hidroxila, (4) baixo investimento em relação aos demais POA e, (5) operação simples. Em contrapartida essa combinação não opera bem em águas de alta absorvância ($\lambda < 300\text{nm}$) e o excesso de peróxido pode capturar radicais hidroxila gerados, inibindo a degradação dos poluentes (DOMÈNECH et all, 2001).

3.5 Micropoluentes emergentes nos corpos d'água

Decorrente do avanço industrial e tecnológico, a fabricação de insumos em grande escala e o impacto que estes causam no meio ambiente, surgem substâncias denominadas de micropoluentes que mesmo em baixas concentrações (na ordem de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$) estão sendo detectadas no esgoto sanitário e corpos d'água, os micropoluentes afetam tanto o ecossistema como são capazes de alterar e causar danos às funções do sistema endócrino de diversos seres vivos, bem como o desenvolvimento saudável de sua descendência (SOUZA, 2016; AQUINO et al., 2016; ROUTLEDGE et al., 1998; THORPE, 2003; CHRISTIANSEN et al., 2002). Tais substâncias são denominadas de desreguladores endócrinos (DEs). Dentre seus efeitos mais notórios destacam-se as alterações nos mecanismos de síntese, secreção, transporte, ligação e eliminação dos hormônios naturais (BILA e DEZZOTI, 2007; SILVA et al, 2019).

A maior parte dessas substâncias pode ser oriunda de processos industriais, da excreção humana ou animal, ou ainda, pelo descarte direto dessas substâncias no ambiente (LINTELMANN et al., 2009; SOUZA, 2016). Todavia, a excreção humana é a principal fonte de DEs do tipo estrogênica (SOUZA, 2016). Dessa forma, o esgoto sanitário doméstico torna-se a principal via de contaminação das águas superficiais e de abastecimento humano com micropoluentes e, por este motivo, o tratamento de águas residuais deve ser o foco de grande atenção (DESBROW et al., 1998). Jobling et al. (1998) realizaram um estudo em peixes da espécie *Rutilus rutilus*, provenientes de oito rios da Inglaterra. Os animais foram capturados a jusante de uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) e foi constatado que entre os animais havia alta frequência de alteração sexual e hermafroditismo. Apesar do efluente ter passado pelo processo de tratamento, a carga residual de desreguladores, mesmo em baixas concentrações, foi capaz de provocar tais alterações.

A Figura 8 apresenta possíveis rotas dos DEs desde sua origem até fontes de exposição direta com os seres humanos.

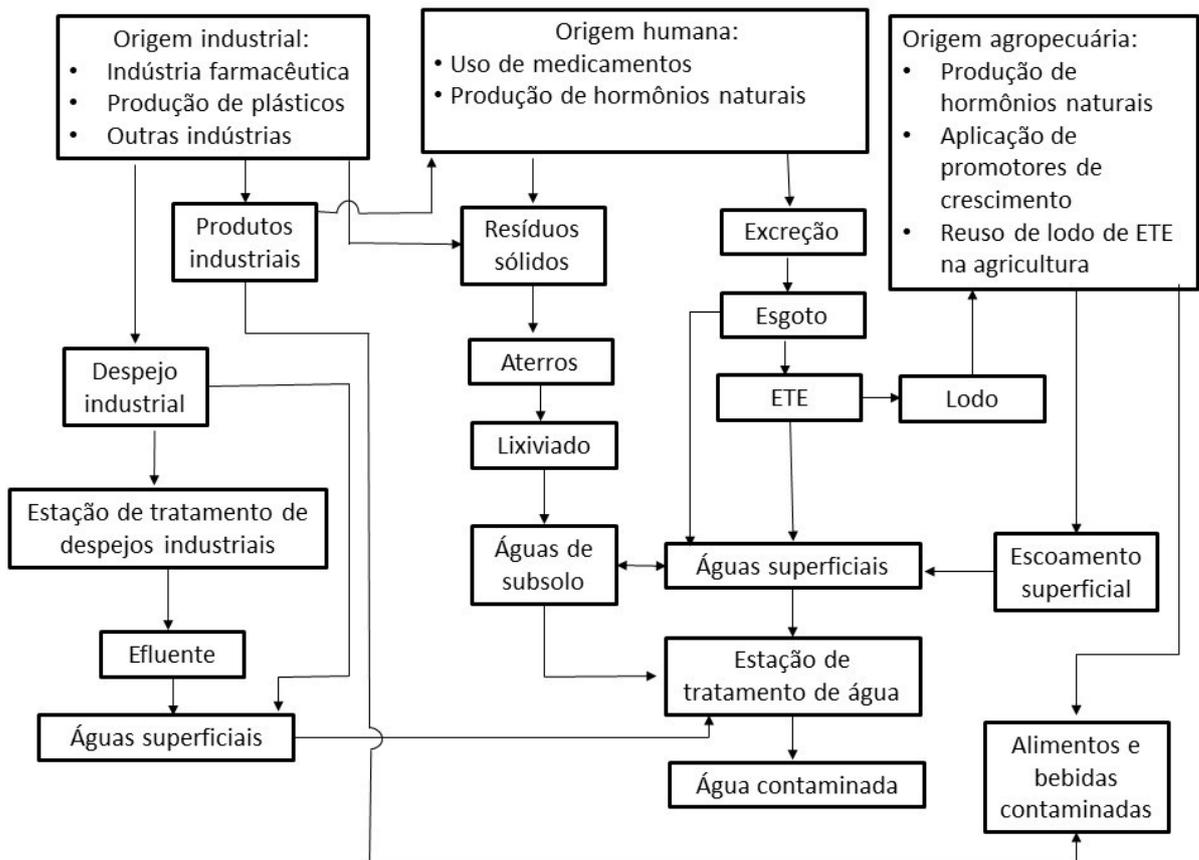


Figura 8. Possíveis fontes e rotas de micropoluentes no meio ambiente.

Fonte: Adaptado AQUINO et al. (2013); BILA & DEZOTTI (2007)

3.5.1 Desreguladores endócrinos usados neste estudo

Dentre os compostos caracterizados como DEs que possuem atividade estrogênica, destacam-se o 17α -etinilestradiol (EE2) e 17β -estradiol (E2). Estes contaminantes estão frequentemente associados a efeitos negativos no ecossistema e na saúde humana (EPA,

2015b). O contato com essas substâncias e a persistência delas no organismo podem ser relacionados ao desenvolvimento de algumas doenças como câncer de testículo, de mama e de próstata, queda da taxa e qualidade de espermatozoides, deformidade dos órgãos reprodutivos, disfunção da tireoide e alterações relacionadas com o sistema neurológico (GHISELLI & JARDIM, 2007). Vale destacar que a persistência desses compostos no meio ambiente não se deve a sua baixa taxa de degradação, mas sim pelo seu lançamento contínuo maior do que a capacidade de transformação desses compostos.

O E2 é o hormônio estrogênico natural mais abundante e com maior potencial estrogênico biologicamente. Esta substância é responsável pelo desenvolvimento das características sexuais femininas e reprodução; no entanto, quando manipulado pode ser usado em contraceptivos orais e reposição hormonal (IKEHATA et al., 2006). Por ser um composto biologicamente ativo seu efeito à biota selvagem é semelhante ao EE2 mesmo em concentrações na ordem de ng.L^{-1} (SUMPTER, 2005). Esta substância é responsável pela desregulação endócrina em alguns animais como mostrou SHIODA e WAKABAYASHI (2000), que observaram os impactos da exposição de DEs em peixes. Neste trabalho, um grupo de peixes do sexo masculino foi exposto ao E2 por duas semanas, e, em seguida, cada macho foi separado em aquário contendo duas fêmeas da mesma espécie para avaliarem a reprodução dos expostos. Os autores concluíram que a exposição ao E2 foi associada a alterações da vitelogenina em doses baixas e uma diminuição significativa na reprodução dos animais, quando comparado ao grupo controle (não exposto ao E2).

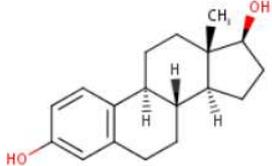
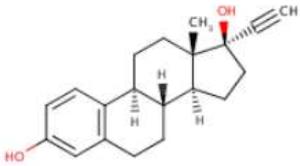
O EE2 é utilizado na composição da maioria das pílulas anticoncepcionais e em tratamentos de reposição hormonal. O uso desses medicamentos como método de controle de natalidade é o mais utilizado entre a população feminina quando comparado aos demais mé-

todos existentes. A fração eliminada pelo organismo feminino pode chegar até 80%, principalmente através da via urinária, o que significa que grande parte dessa substância atinge os esgotos (ROBERTO, 2007). Vários efeitos prejudiciais à saúde vêm sendo atribuídos a exposição com esses compostos como alteração na fisiologia de peixes com redução na biomassa corporal e influência na cadeia alimentar aquática (HALLGREN et al., 2014). Alteração no desenvolvimento reprodutivo em peixes expostos ao EE2 foi observada após um curto período de tempo de exposição a concentrações a partir de 5 ng.L^{-1} (ROSE et al., 2013). A exposição de peixes a baixas concentrações de EE2 ($5\text{-}6 \text{ ng.L}^{-1}$) foi estudada por Kidd et al. (2007) em um lago experimental no Canadá, onde o estudo foi acompanhado ao longo de sete anos. Os autores observaram a feminização de peixes machos através da síntese da vitelogenina e alteração em suas gônadas, alteração na ovogênese em fêmeas e quase extinção da espécie do grupo exposto no lago.

Em relação as propriedades químicas desses compostos, um parâmetro importante que expressa o potencial de sorção do contaminante com meio sólido é o coeficiente de distribuição (K_d). Quanto maior o K_d , maior a tendência da substância de ficar adsorvida em meio sólido. O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) também é um parâmetro importante para se compreender sobre a mobilidade dos DEs. Substâncias com o log de K_{ow} igual ou maior do que quatro são consideradas com grande tendência a bioacumulação nos organismos aquáticos, e se maior do que 7,8, tendem a se associarem a matéria orgânica e ao sedimento (CETESB, 2000).

A Tabela 2 apresenta características físico-químicas das substâncias E2 e EE2 que foram utilizadas no presente trabalho.

Tabela 2. Propriedades físico-química do E2 e EE2

Desregulador endócrino	Fórmula molecular	CAS ^a	Log Kow ^b	Log Kd ^c
Estradiol		50-28-2	4,01	2,45-2,83
Etinilestradiol		57-63-6	3,67	2,65-2,86

Fonte: TOXNET, 2018.

Notas: **a:** CAS: Chemical Abstract Service. Número que corresponde à identificação química da substância; **b:** Kow: Coeficiente de partição octanol/água; **c:** Kd: Coeficiente de distribuição.

As substâncias E2 e EE2 são hormônios esteroidais com grande semelhança em sua estrutura química onde ambos possuem quatro anéis de carbono ligados entre si (Tabela 2). A diferença está no carbono 17 onde o estradiol possui uma hidroxila e o etinilestradiol possui um radical etinil (TOXNET, 2018). O anel fenólico presente nos três compostos é o grupo que possui capacidade de acoplar-se ao receptor de estrogênios e gerar uma resposta biológica similar a produzida por hormônios endógenos, gerando atividade estrogênica (STRECK, 2009). A biodegradação do EE2 é muito mais difícil em processos de tratamento de esgoto quando comparado a hormônios naturais, pois a presença do radical etinil presente no hormônio sintético influencia negativamente no processo de biodegradação (JÜRGENS et al., 2002).

A ocorrência desses compostos em esgotos e matrizes aquáticas foi relatada por alguns autores como mostra a Tabela 3.

Tabela 3. Ocorrência de E2 e EE2 no esgoto bruto e tratado.

	Local	Esgoto Bruto (ng.L ⁻¹)	Esgoto Tratado (ng.L ⁻¹)	Referência
ESTRADIOL (E2)	Belo Horizonte	< 9,3-31	< 9,3	Queiroz et al. (2012)
	Curitiba	1.330-2.270	490-760	Froehner et al. (2011)
	Fortaleza	776	176	Pessoa et al. (2014)
	Rio de Janeiro	21	1	Ternes et al. (1999a)
	Canadá	-	6	Ternes et al. (1999a)
	Alemanha	15	-	Ternes et al. (1999a)
	ETNILESTRADIOL (EE2)	Belo Horizonte	< 12,4 -41,3	< 12,4
Curitiba		600-1.260	< LD.-470	Froehner et al. (2011)
Fortaleza		3.180	176	Pessoa et al. (2014)
Canadá		-	9	Ternes et al. (1999a)
Inglaterra		-	0,2 – 7	Desbrow et al. (1998)

3.6 Remoção de DE's por processos biológicos e UV/H₂O₂

No Brasil e no mundo as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) utilizam principalmente processos biológicos para tratar seus esgotos, este fato pode estar associado ao

baixo custo operacional que estes processos oferecem. Dentre uma gama de opções tecnológicas disponíveis, o por lodo ativado é o que atende a maior parte da população brasileira (ANA, 2017; PAŹDZIOR et al., 2018).

Variantes do lodo ativado foram e estão sendo aprimoradas de acordo com o objetivo final do tratamento, que atualmente vai além da remoção de matéria orgânica. Os estudos sobre remoção de desreguladores endócrinos (DEs) se baseiam em parâmetros de eficiência dos processos em relação a redução da matéria orgânica e nutrientes (CUNHA et al., 2017).

Hashimoto e Murakami (2008) compararam a eficiência na remoção de estrogênios em dois reatores em escala laboratorial um por lodo ativado convencional (TDH=8,9h e idade do lodo variando de 5,5 e 9,2 dias) e o outro por valos de oxidação (TDH=27h; Θ =15dias e TDH=42h e Θ =28 dias), todos os processos utilizaram esgoto sintético. O processo por lodo ativado convencional degradou mais de 95% de estradiol à estrona em apenas cinco minutos de processo, quando utilizado Θ de 9,2 dias, e 68% da estrona foi removida por sorção ao lodo que foi sedimentado. No ensaio utilizando inoculo de valos de oxidação somente houve remoção pela sorção após uma hora de processo. O alcance final de remoção de estradiol (E2) foi de 97% e de estrona (E1) 57% para Θ de 28 dias e TDH=42horas. O EE2 em ambos processos atingiu alta taxa de remoção na ordem de 85% por sorção no lodo do sedimento. Os autores concluíram que praticamente, todas as variáveis estudadas obtiveram melhor desempenho na remoção dos estrogênios quando se adotou uma maior idade lodo.

Pholchan et al. (2008) compararam a eficiência na remoção de hormônios por dois RBS em escala bancada, onde ambos operavam com TDH=6 horas e 6L de volume útil. O RBS1 era estritamente aeróbio com OD= 0,28 mg. L⁻¹, e idade do lodo variando de 1,7 a

17,1 dias. O RBS2 operava com ciclos anaeróbio/aeróbio/anóxico com idade do lodo (Θ) de 8 dias. O RBS1 alcançou remoção de 98% de E2 e não sofreu variação significativa com a alteração da idade do lodo, porém, a remoção de E1 aumentou de 64% para 100% quando a Θ aumentou de 5,7 para 17,1 dias, em contrapartida, o EE2 diminuiu de 71% para 57% quando a idade do lodo aumentou de 7,5 dias para 13,2 dias e a remoção chegou a zero para idade do lodo iguais a 5,7 e 2,7 dias. Os autores explicam que para uma idade do lodo alta a diversidade de bactérias nitrificantes aumentam muito, conseqüentemente a produção de nitrito também, e este foi associado a inibição de certas bactérias e enzimas que degradariam esse hormônio, e para idade do lodo muito baixas as bactérias nitrificantes de crescimento lento não conseguem se reproduzir, baixando muito o nível de remoção de EE2. No RBS2, a remoção de E2 e E1 alcançou 100% já na fase aeróbia, e foi observado que o EE2 na fase aeróbia sofre dessorção do lodo e na fase anóxica sofre sorção ao lodo, por este motivo a remoção alcançada de 20% foi justificada através do descarte do lodo.

A relação de que quanto maior a idade do lodo maior a eficiência ou remoção de estrogênios foi corroborada por Kumar et al. (2011) e Racz et al. (2012). Racz et al. (2012) realizaram um estudo comparando a performance de dois RBS de bancada (6L cada) avaliando a remoção de E2 e EE2 dos reatores que foram projetados para remover carga orgânica e atingirem a nitrificação/desnitrificação. A variante entre os processos era a alimentação, onde para o RBS1 a carga orgânica era dosada com peptona e o RBS2 com glicose em forma de açúcar simples, ambos os reatores eram aeróbios e tinham ciclos de 12 horas. Os estrogênios foram adicionados aos sistemas em doses iguais de $50 \mu\text{g. L}^{-1}$ e, após 123 dias de operação, a concentração nos sistemas chegou a $500 \mu\text{g L}^{-1}$. A idade do lodo (Θ) também sofreu alteração durante o processo, pois passou de 20 dias para 40 dias no 173º dia de experimento.

Ao longo do experimento a remoção de ambos estrogênios alcançou média de 99% de remoção. Com a mudança na idade do lodo houve alterações significativas nas concentrações dos hormônios presentes no sistema, em ambos os reatores a concentração de EE2 diminuiu 40% e de E2 em 30%. Os autores concluíram que as diferenças da população microbiana presente no esgoto (expressa pela Θ) podem afetar as habilidades dos biorreatores na remoção de estrogênios.

No entanto, Paula (2017) avaliou a eficiência de remoção simultânea de matéria orgânica, nutrientes e EE2 em dois Reatores em Batelada Sequencial (RBS) em escala de bancada. A autora adotou dois RBS com a idade do lodo de 10 dias e de 30 dias, com ciclos de 6 horas adotando as fases anaeróbias, aeróbia e anóxica. Os resultados de remoção do EE2 nos dois reatores atingiram valores médio de 75%, e máximo de 95%. Não foram observadas diferenças significativas entre a eficiência de remoção de EE2 nesses dois sistemas.

Ternes e colaboradores (1999b) realizaram experimentos em bateladas em escala bancada com lodo ativado provenientes de uma estação municipal próximo a Frankfurt. O lodo coletado era submetido dentro de um período de 2 horas a uma mistura com o efluente com aeração. Foram realizadas batelada com amostragem periódica de 5 min, 15 min, 30 min, 1 h, 3 h, 5 h, 24 h, 28 h e 48 h, onde observou-se que em 3 horas de experimento 95% do E2 havia sido removido e, em contrapartida, houve um acréscimo de 95% da concentração inicial de estrona. Após 5 horas de experimento todo o E2 e E1 não foram mais observados bem como nenhum subproduto de degradação. Os autores concluíram que em condições de lodo ativado o E2 é quase quantitativamente oxidado a E1. Os autores também observaram o comportamento do EE2 sob as mesmas condições, que apresentou perfil persistente em condições aeróbias e se manteve estável, apresentando remoção de 20% da concentração inicial após 24 horas de experimento. Eles sugeriram que os efeitos de sorção não

parecem ser um fator de remoção nos experimentos em batelada, pois a substâncias tende a sofrer dessorção após a sorção.

Os resultados encontrados na literatura mostram que ainda não existe uma definição sobre os parâmetros de controle dos processos e variações por lodo ativado para alcançar uma melhor taxa de remoção e/ou degradação desses micropoluentes. Sendo possível observar que os processos aeróbios por lodo ativado parecem ser os mais promissores na remoção de estrogênios, sobretudo por serem os sistemas mais citados na literatura sobre este assunto. No entanto, para que seja consolidado este conhecimento é necessário associar alguns dos parâmetros operacionais adotados nesses sistemas como idade do lodo, TDH e taxa de aeração, por exemplo, com a eficiência de remoção e/ou degradação desses compostos. Além disso, faz-se pertinente analisar como a adoção de processos anóxicos e/ou anaeróbios podem influenciar nas condições metabólicas e, por consequência, na remoção e/ou degradação destes compostos.

De acordo com Wols e Hofman-Caris (2012), a combinação de UV/H₂O₂ é um sistema de tratamento eficiente para a remoção de contaminantes orgânicos, como, hormônios e produtos de higiene pessoal. A Tabela 4 apresenta alguns estudos utilizando o processo H₂O₂/UV na remoção de desreguladores endócrinos.

Tabela 4. Estudos realizados utilizando POA com H₂O₂/UV no tratamento de matrizes ambientais aquáticas

Substância	Matriz	Concentração	Remoção (%)	Referência
E2 e EE2 = 3 µg.L ⁻¹	Água superficial	[H ₂ O ₂] = 5 mg.L ⁻¹ ; 350mJ.cm ⁻²	E2=EE2=90	Rosenfeldt et al., 2007
E1 e E2 = 1,3 mg.L ⁻¹ EE2 = 1,5 mg.L ⁻¹	Efluente tratado ⁽¹⁾	[H ₂ O ₂] = 40mg.L ⁻¹ 1000mJ.cm ⁻²	E1=E2=EE2> 90	Cédat et al., 2016
E1, E2 = 1,3 mg.L ⁻¹ e EE2 = 1,5 mg.L ⁻¹	Água potável	[H ₂ O ₂] = 40 mg.L ⁻¹ ; 1000 mJ.cm ⁻²	E1=E2=EE2= 99	
E1, E2 e EE2 = 400 µg.L ⁻¹	Águas superficiais	[H ₂ O ₂] =10 mg.L ⁻¹ 300mJ.cm ⁻² e 600mJ.cm ⁻²	(300mj.cm ⁻²): E1=E2=EE2= 70 (600mj.cm ⁻²): E1=E2=EE2= 90	IJpelaar et al., 2010
EE2 = 100µg.L ⁻¹	Efluente tratado	[H ₂ O ₂] =10 mg.L ⁻¹	100	Frontistis et al., 2015

Nota: (1): O efluente foi tratado na estação de La Feysine – Lyon (França), onde recebeu tratamento biológico em três linhas sequenciais com sistemas de lodo ativado que promovem a criação de zonas de nitrificação e desnitrificação.

A combinação de tratamento biológico com processo oxidativo avançado (POA) traz benefícios maiores na eficiência global e econômica do tratamento comparado a processos que utilizam a tecnologia do POA ou biológico de forma individualizada (PAŹDZIOR et al, 2018; MARTÍNEZ et al, 2018). A utilização de processos avançados por meio de H₂O₂/UV não é indicada como método de tratamento independente devido a demanda de altas doses

de peróxido de hidrogênio requerido, o que aumenta os custos do tratamento (ARSLAN & BALCIOGLU, 2001), por isso a combinação de um tratamento biológico com POA pode ser um processo promissor.

Foi realizado um estudo no tratamento de água residual proveniente de uma indústria farmacêutica utilizando um processo acoplado de oxidação por Fenton e posterior tratamento biológico com um reator em batelada sequencial de idade do lodo de 20 dias e TDH de 2 dias. O pré- tratamento de oxidação por Fenton aumentou a biodegradabilidade do efluente e reduziu 35% da carga de carbono orgânico total (TOC), o tratamento biológico subsequente permitiu aumentar a remoção de TOC em 90% da carga do esgoto bruto (MARTÍNEZ et al., 2018).

Muhammad et al. (2008) utilizaram um reator UASB como pré-tratamento biológico de efluente da indústria de tinta acoplado a um reator por peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H_2O_2/UV) com carga orgânica inicial de 750 mg. L^{-1} . Somente o tratamento biológico foi capaz de remover 79% de DQO e 33% de cor, e o sistema acoplado a oxidação por H_2O_2/UV atingiu valor de remoção de 95% para DQO e 97% para cor.

Giannakis et al. (2015) desenvolveram um estudo com amostras de esgoto tratado da ETE Vidy em Lausanne, Suíça cujo tratamento biológico em nível secundário acontece por processos de lodo ativado. As amostras eram submetidas ao tratamento terciário por POA dos tipos de radiação solar, UVC, UV/H_2O_2 , Fenton e Photo-Fenton com o objetivo de remover micropoluentes ainda presentes no esgoto. O processo utilizado como pós-tratamento que apresentou maior eficiência na remoção dos micropoluentes foi a combinação UV/H_2O_2 ($[H_2O_2] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$), onde em dez minutos de reação alcançou remoção de 80% e com 30 minutos atingiram 93% de remoção dos micropoluentes analisados.

Moreira et al. (2018) também avaliaram o desempenho da utilização de tratamento biológico por lodo ativado seguido de POA como pós tratamento de esgoto na remoção de desreguladores endócrinos. As amostras eram coletadas da ETE El-Bobar em Almería na Espanha após o efluente passar por tratamento secundário com lodo ativado e, em seguida, o esgoto era contaminado com diclofenaco (DFC), carbamazepina (CBZ) e sulfametoxazol (SMZ) e submetido a tratamento de POA com luz solar/H₂O₂ ([H₂O₂] = 20 mg.L⁻¹). O processo aplicado foi eficiente na remoção de DFC, onde em 4 horas de tratamento, a concentração de DFC ficou abaixo do limite de quantificação. Em relação as outras duas substâncias não houve respostas significativas a este tipo de tratamento. Portanto, o sistema combinado de processo biológico e POA pode representar uma alternativa viável tecnicamente para a remoção de micropoluentes emergentes.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Configuração e operação do Reator em Batelada Sequencial (RBS)

O reator RBS cilíndrico foi operado com capacidade de 10 litros de volume útil em sistema de batelada como mostra a Figura 9. Bombas peristálticas foram utilizadas para o enchimento e esvaziamento do reator bem como descarte de lodo excedente. Um compressor promoveu a aeração por uma válvula solenóide de acionamento elétrico e um agitador mecânico foi usado para a homogeneização do lodo com o esgoto no reator. O funcionamento desses equipamentos foi controlado eletronicamente (controladora eletrônica) promovendo ciclos com Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de 8 horas, resultando em 3 ciclos por dia. O sistema foi alimentado por esgoto sintético elaborado conforme Holler & Trosh (2001) como mostra a Tabela 5 e o lodo biológico (inóculo) usado foi coletado da ETE-Fiocruz.

Figura 9. Reator RBS empregado no estudo: (A) vista externa; (B) vista interna.

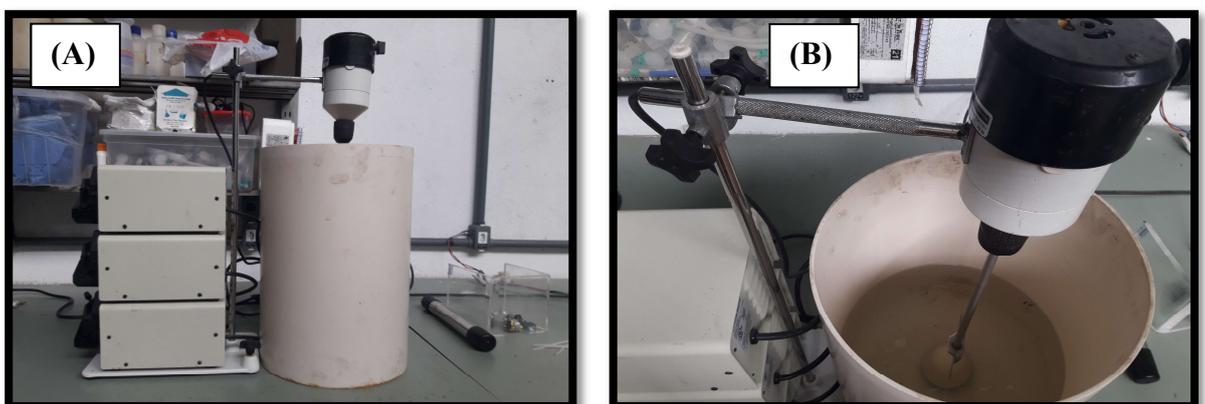


Tabela 5. Composição do esgoto sintético para DQO de 200 mg.L⁻¹ acordo com a norma DIN 38 412-L24 (HOLLER e TRÖSCH, 2001)

Constituintes	Concentração (mg L⁻¹)
Peptona de Caseína	320
Extrato de Carne	220
Uréia	60
Fosfato Monoácido de Potássio	56
Cloreto de Sódio	14
Cloreto de Cálcio Dihidratado	8
Sulfato de Magnésio Heptahidratado	4

Ao final de cada ciclo o esgoto tratado foi descartado e uma amostra foi coletada para as análises laboratoriais. Um volume de 110 mL por ciclo de mistura do reator era descartado para manter a idade do lodo em 60 dias. No início de cada novo ciclo, o esgoto bruto sintético foi adicionado ao reator.

O ciclo foi composto pelas etapas descritas na Figura 10. A primeira etapa de enchimento com mistura teve duração de 6 minutos, nela já se iniciou a fase anaeróbia. Ao final do enchimento, o reator ficou abastecido com 10 litros de esgoto sintético e 10 litros de lodo (previamente existente no reator). A fase anaeróbia se desenvolveu por mais uma hora e quatorze minutos, totalizando 1H20MIN. Na etapa seguinte ocorreu a mistura aerada onde os aeradores foram automaticamente ligados por meio da controladora eletrônica e permaneceram assim por 2H30MIN, onde o sistema favoreceu o metabolismo aeróbio. Ao final desta etapa, o reator descartou 110 mL de mistura de lodo biológico e esgoto (perfazendo 330 mL por dia), mantendo a idade do lodo em 60 dias. Em seguida, o aerador foi desligado e o sistema entrou na fase anóxica por mais 2H30MIN de duração. Após o término desta fase se iniciou a sedimentação na etapa repouso, que levou 1H:30MIN. Nesta etapa a massa de

lodo suspenso sedimentou para o fundo do RBS e o esgoto tratado pôde ser descartado na etapa de esvaziamento que teve a duração de 10 minutos. Após isso, outro ciclo se iniciava.

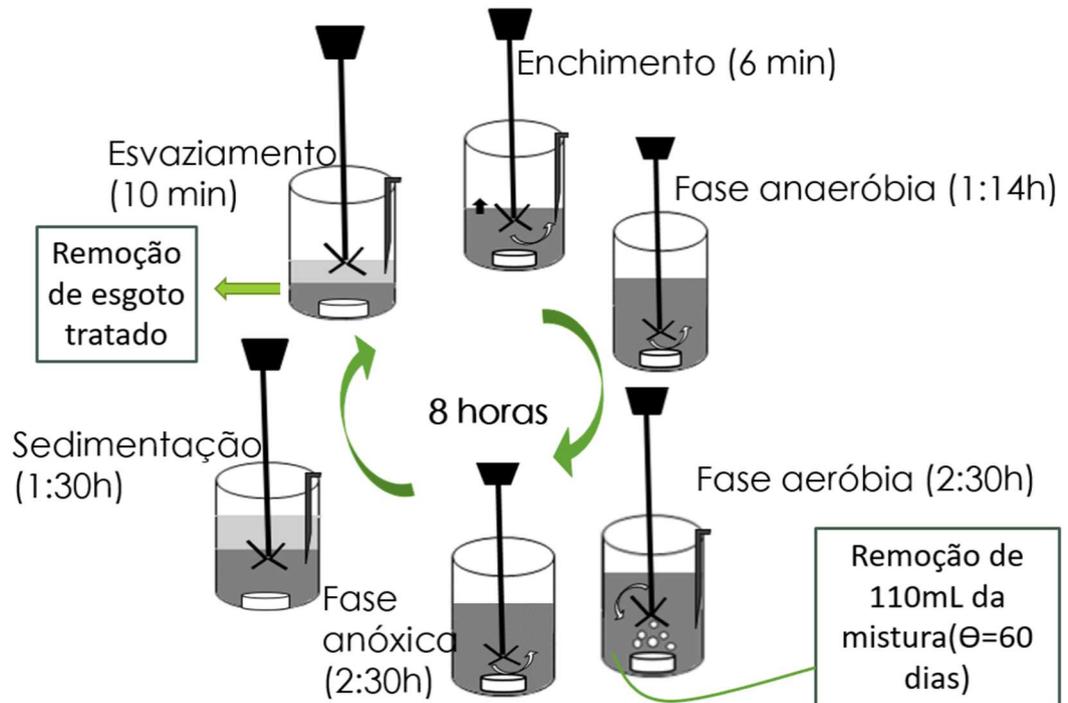


Figura 10. Esquema sequencial de funcionamento do RBS e seus respectivos tempos de cada etapas.

Fonte: Autor

5.2 Configuração experimental do RBS

5.2.1 Ajuste operacional e desempenho do RBS

A configuração e aclimatação do reator com o lodo e esgoto sintético ocorreu do mês de novembro de 2017 até junho de 2018, totalizando 9 meses. Nesse período foram realizadas análises laboratoriais para o ajuste do reator quanto à eficiência de remoção de matéria orgânica e nitrogênio total, assim como o acompanhamento da biomassa do lodo, que foi realizado através de ensaios de sólidos em suspensão voláteis (SSV), com o objetivo de relacionar o desempenho do reator quanto à remoção de carga orgânica com o crescimento ideal de biomassa no lodo.

Após o período de aclimatação e com o reator estabilizado, foi realizado o pré-monitoramento do desempenho do reator, etapa caracterizada pela ausência dos micropoluentes, que ocorreu entre os meses de julho e agosto de 2018 (1,5 meses). Neste período foram realizadas análises de matéria orgânica em termos de DQO e COT, nitrogênio total e fósforo total no esgoto bruto e tratado. Além disso, amostras da mistura do RBS para avaliar o teor de biomassa em função dos sólidos em suspensão voláteis (SSV) e turbidez do efluente tratado. Sondas foram acopladas ao reator para o monitoramento do oxigênio dissolvido (OD), potencial de oxirredução (redox) e pH para avaliar a ocorrência das etapas metabólicas propostas.

5.2.2 Adição dos micropoluentes no RBS

Com o reator estabilizado e com boa performance, foram adicionados de uma única vez os contaminantes a serem testados: E2 e EE2 ambos na concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, que foi definida baseado em concentrações apresentadas em trabalhos anteriores (ROSENFELDT et al., 2007; FROEHNER et al., 2011; PESSOA et al., 2014; PAULA, 2017) e na metodologia adotada para o processo de quantificação das substâncias. Foi pesado 1 mg de cada padrão (E2 e EE2) que foram diluídos em mínimo de acetonitrila, suficiente para dissolver os compostos sólidos em líquido, e ressuspensos em um litro de água ultrapura. Desta amostra líquida dos padrões retirou-se 75 mL que foi avolumado para 15 L de esgoto sintético (Holler e Trosch em 2001), atingindo a concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2 e EE2 no esgoto bruto que abasteceu o reator para início do experimento. Dos quinze litros (15L) preparados previamente foram armazenados cinco litros (5L) para análises físico-química e cromatográfica, e os dez litros (10L) restantes utilizados para alimentar o reator. Para os ciclos subsequentes o RBS seguiu sendo abastecido com esgoto sintético sem adição de E2 e EE2 através da utilização das bombas.

Após a adição dos contaminantes foram coletadas amostras de esgoto bruto e esgoto tratado por cinco dias consecutivos a fim de monitorar o processo, avaliando o impacto das substâncias no desempenho do reator em relação aos parâmetros físico-químicos. O desempenho do reator foi monitorado em termos de DQO, COT, Turbidez, NT e PT. As amostras eram coletadas no ciclo da manhã, que se iniciava as 7H30MIN e no ao final do ciclo (15H20MIN).

O monitoramento dos resíduos de E2 e EE2 tanto na mistura do reator (lodo biológico e esgoto) quanto no efluente tratado foi realizado pela coleta dos 13 ciclos subsequentes a adição desses micropoluentes no RBS. A Figura 11 apresenta um esquema com os horários

de coleta, início e término de cada ciclo do reator durante um dia (24 h). As amostras (esgoto tratado e mistura do reator) foram armazenadas em garrafas de vidro âmbar previamente limpas segundo metodologia proposta por Paula (2017).

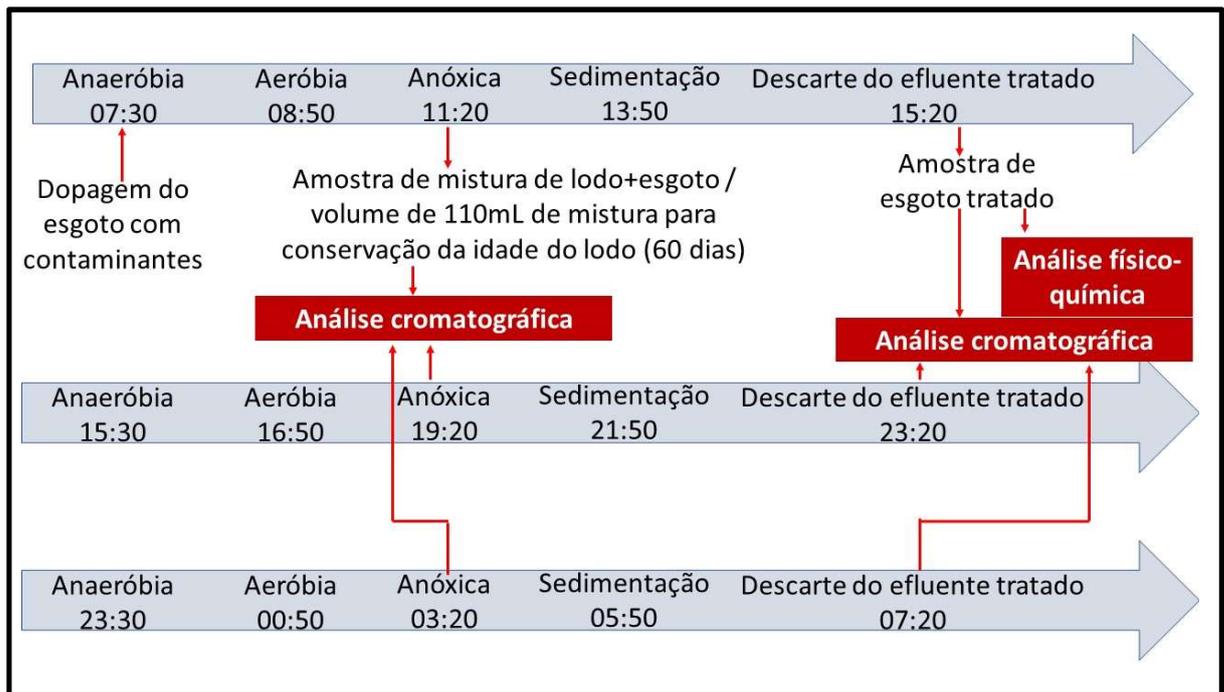


Figura 11. Esquema de três ciclos durante um dia de tratamento RBS com respectivos horários de coleta das amostras.

Fonte: Autor.

5.3 Fotodegradação por UV/H₂O₂

5.3.1 Configuração do reator e procedimentos para fotodegradação

Após o tratamento biológico com RBS e devido a facilidade operacional e concentrações mais significativas das substâncias, amostras de efluentes tratados advindos dos ciclos 01 e 02 foram levadas para um reator anular de bancada para o tratamento oxidativo avançado utilizando UV/H₂O₂. O sistema reacional para fotodegradação pode ser visualizado na

Figura 12. O sistema foi composto por dois reatores com 500 mL de capacidade, cada um utilizando uma lâmpada UVC ($UV_{254\text{ nm}} = 14,79\text{ mW/cm}^2$) da marca Osram. A intensidade da radiação ultravioleta foi medida através do radiômetro Coler- Parmer series 9811. Um sistema de recirculação de água garantiu a manutenção da temperatura sempre em 25°C , não influenciando no processo de degradação, além de agitadores magnéticos para manter a solução sob agitação. Para a fotodegradação dos resíduos de E2 e EE2 no esgoto tratado foram utilizadas as concentrações de 3 e 6 mg. L^{-1} de H_2O_2 . O tempo de fotodegradação variou entre 30-90 minutos e o pH 7 não foi alterado. As condições experimentais para a fotodegradação UV/ H_2O_2 foram baseadas em estudos prévios conduzidos por Chaves (2018).

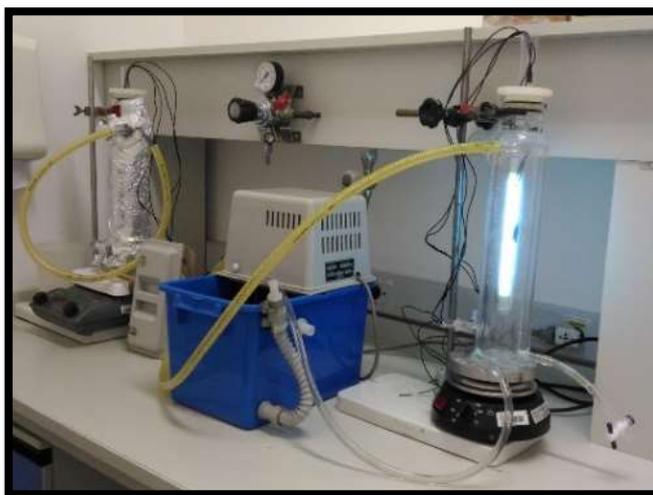


Figura 12. Reator utilizado nos experimentos de fotodegradação UV/ H_2O_2

5.4 Determinações físico-químicas

5.4.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise da DQO foi feita em amostras de esgoto bruto e tratado em triplicata. Para isso, foram colocados em um tubo para DQO 2,0 mL de amostra, 1,5 mL da solução digestora (dicromato de potássio com sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico) e 2,8 mL da solução catalítica (ácido sulfúrico com sulfato de prata). A reação de DQO foi realizada em um bloco digestor a uma temperatura de 150 °C por 2 horas. Realizada a digestão da amostra, o tubo foi resfriado a temperatura ambiente (25 °C) e a absorbância foi lida em um espectrofotômetro à 600nm. O resultado foi calculado a partir de uma curva de calibração pré-elaborada para a determinação da DQO da amostra em mg L⁻¹ (APHA, 2012).

5.4.2 Turbidez

O método para análise de turbidez foi baseado na comparação da intensidade da luz dispersada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz dispersada por uma suspensão padrão de referência. A análise de turbidez do esgoto tratado foi realizada em triplicata em um turbidímetro modelo 2100 P (Hach) (APHA, 2012).

5.4.3 Fósforo Total (PT)

A determinação de fósforo foi feita através de combinação adaptada do método de microdeterminação de Chen (1956) com o método de ácido ascórbico de APHA (2012).

Nesta análise, as amostras foram digeridas com solução digestora (1 parte de ácido sulfúrico para 5 de ácido nítrico), à 190 °C, para a mineralização do fósforo. Em seguida, foi adicionada solução de coloração (ácido ascórbico 10%, molibdato 2,5%, água e ácido sulfúrico 3M) para leitura da absorvância ($\lambda = 825\text{nm}$) no espectrofotômetro HACH (DR 2500).

5.4.4 Nitrogênio total

As análises de nitrogênio total (NT) foram realizadas em duplicata utilizando as amostras do esgoto bruto e tratado. As amostras foram colocadas em vials com um volume de 22 mL para que a análise de nitrogênio total fosse realizada no equipamento TOC – NT- Modelo (Shimadzu).

5.4.5 Sólidos em Suspensão Voláteis (SSV)

Para a determinação dos SSV foi preparado um conjunto de cadinho de porcelana com um filtro de microfibras de vidro, levado a um forno mufla a 550 +50 °C durante 1 hora. Após esse procedimento, o conjunto (cadinho + membrana) foi esfriado em dessecador e pesado em balança analítica sendo anotada a massa do conjunto em gramas (P0). Foi filtrado 20 mL da mistura do reator, em duplicata, através da membrana preparada e recolocada no seu respectivo cadinho. O conjunto foi levado a uma estufa a 103-105 °C por 24 horas. Em seguida, o conjunto foi deixado para esfriar em um dessecador e depois pesado em balança analítica sendo anotada a sua massa (P1). Após este procedimento, o conjunto foi levado ao forno mufla 550+50 °C por 1 hora para calcinar a matéria orgânica e, após esfriado no dessecador, foi determinada a sua massa em balança analítica (P2). O cálculo do teor de SSV na amostra foi determinado pela Equação 2 (APHA, 2012).

$$SSV (mg.L^{-1}) = \frac{((P1-P0)-(P2-P0))}{V} \times 10^6 \quad \text{Equação 2}$$

Onde: P0, P1 e P2 – pesos em g.

5.4.6 Carbono Orgânico Total (COT)

O COT foi determinado pelo equipamento TOC – L (Shimadzu) que utiliza o método de combustão catalítica oxidativa à 680 ° C em amostras líquidas. O resultado foi calculado automaticamente pelo programa do equipamento utilizando uma curva de calibração predefinida.

5.5 Determinação de E2 e EE2 nas amostras

5.5.1 Extração e purificação de E2 e EE2 das amostras

Os compostos E2 e EE2 foram quantificados em amostras de mistura de lodo biológico descartado e esgoto tratado, tanto advindo do tratamento biológico como do tratamento UV/H₂O₂. O preparo das amostras para a análise por cromatografia líquida foi realizado segundo Paula (2017).

Uma amostra de 500 mL de esgoto tratado coletada foi filtrada, primeiramente, com um filtro de microfibras de vidro de 0,7 µm (Millipore) e posteriormente em membrana de nylon de 0,45µm (Millipore). O filtrado resultante foi armazenado em um frasco (frasco nº1). As membranas foram colocadas em um béquer com 10 mL de metanol seguido de 10 minutos no ultrassom com o objetivo de extrair os micropoluentes que ficaram retidos nela.

O procedimento de extração com metanol seguido do ultrassom foi repetido por três vezes, totalizando um volume de 30 mL de metanol. O sobrenadante de metanol gerado foi levado a secura em um evaporador rotativo a 100°C e em seguida ressuspensos com 10 mL de água ultrapura (frasco nº2). O frasco nº2 ficou no ultrassom por 10 minutos e, em seguida, o volume de 10 mL de água deste frasco foi despejado no frasco nº1 inicialmente armazenado. A lavagem do frasco nº2 com água ultrapura foi realizado por mais duas vezes integrando seu conteúdo ao frasco nº1. O filtrado inicialmente armazenado e o extrato das membranas unidos foram percolados no cartucho de SPE HLB Oasis (Waters), pré-condicionado com 5 mL de metanol, 7 mL de acetonitrila (ACN) e 7 mL de água ultrapura. Foi realizada uma percolação lenta por um sistema de Manifold. A limpeza do cartucho (*clean up*) foi realizada com 10 mL de ACN:H₂O 30:70 (v/v) e posteriormente seco no vácuo por 20 minutos. A eluição dos micropoluentes foi feita com 10 mL de acetonitrila e recolhidos em um vial. O vial foi seco em fluxo de nitrogênio e o pellet foi ressuspense em 0,5 mL de uma solução Acetonitrila:Água (50:50 v/v). Com isso, os resíduos de E2 e de EE2 nas amostras de esgoto tratado foram concentrados em 1.000 vezes.

A Figura 13 abaixo apresenta um esquema simplificado do método de extração e purificação referente ao esgoto tratado.

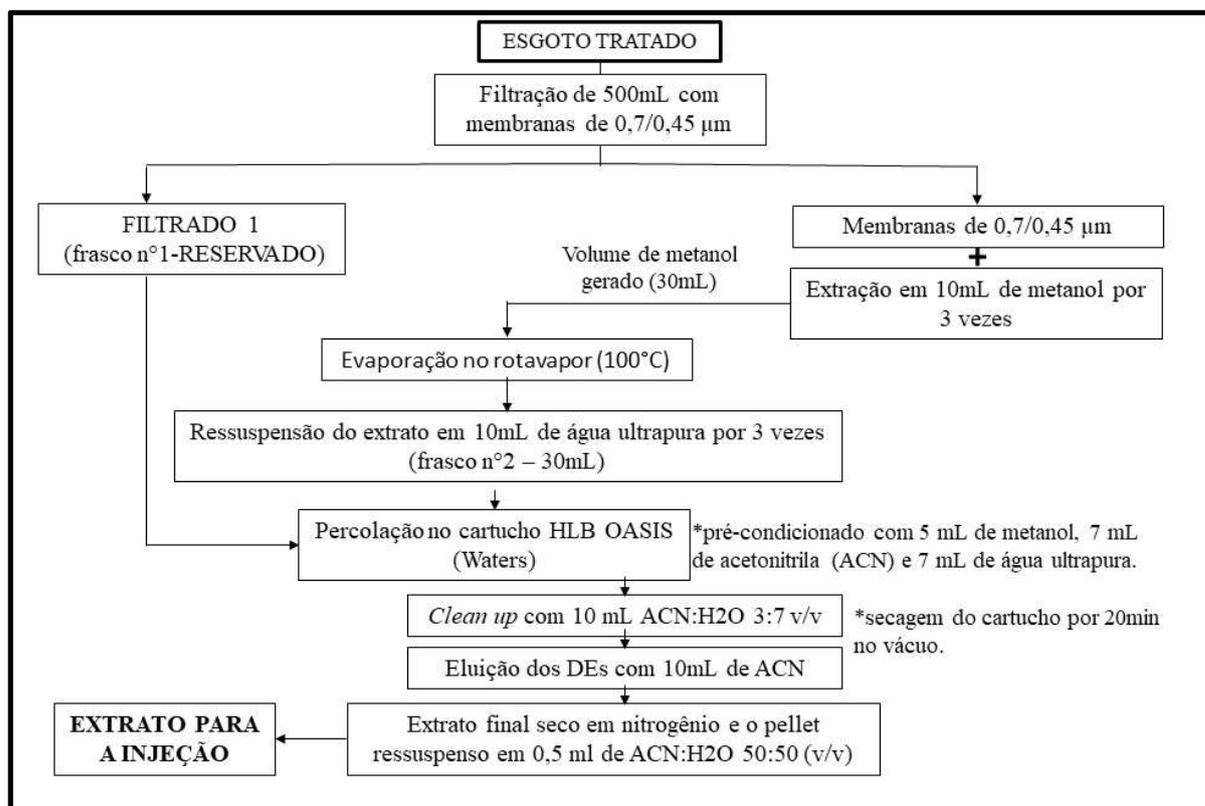


Figura 13. Preparação da amostra de esgoto tratado.

Em paralelo, uma amostra de 50 mL de mistura (lodo biológico + esgoto) passou pelos mesmos procedimentos das amostras de esgoto tratado com o acréscimo de uma etapa, onde o volume de metanol gerado passou pela filtração de uma membrana de 0,7 μm antes de seguir para evaporação e ressuspensão em água ultrapura como mostra a Figura 14. Com isso, os resíduos de E2 e de EE2 nas amostras de mistura foram concentradas 100 vezes.

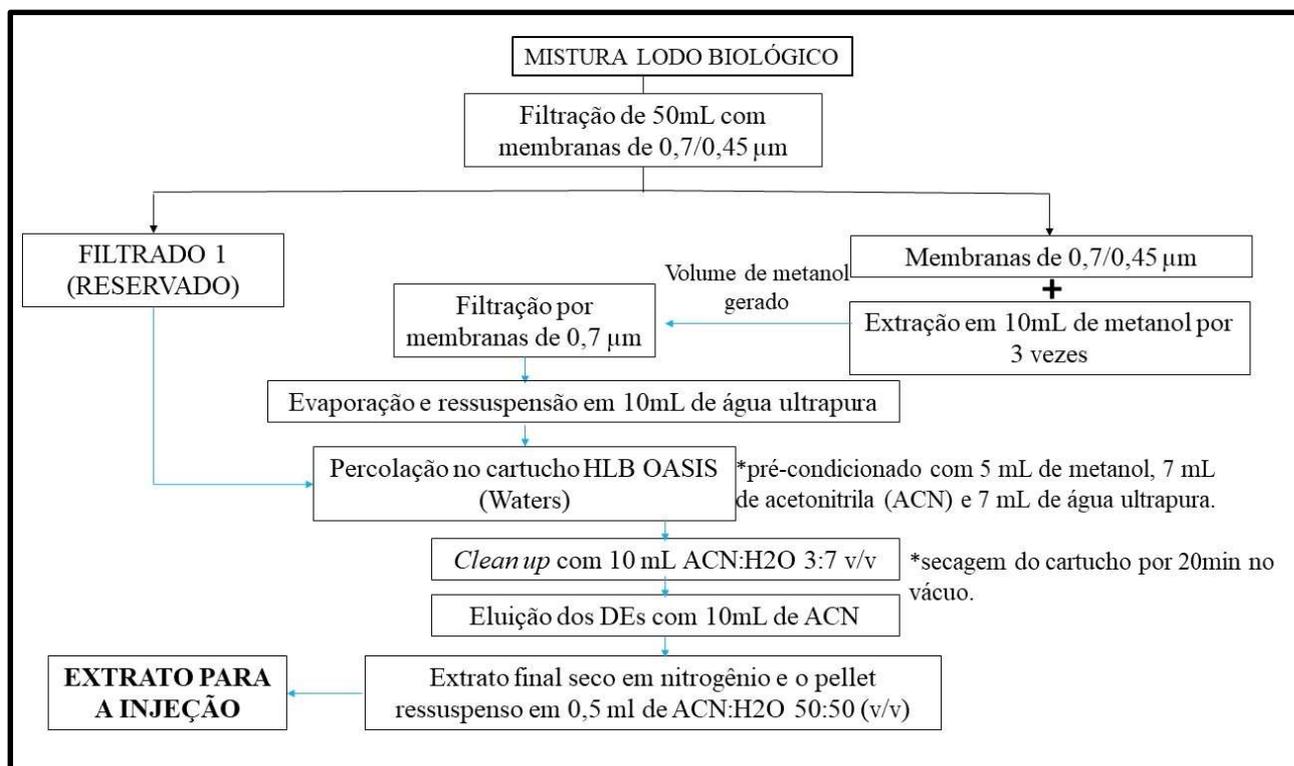


Figura 14. Preparação da amostra de mistura lodo biológico + esgoto.

5.5.3 Condições Cromatográficas

A análise cromatográfica foi realizada em um Cromatógrafo Líquido de Alta Performance com Detector de Fluorescência (HPLC-FL) modelo 1200 Series (Agilent Technologies) utilizando uma coluna de separação Eclipse Plus C18 5 µm, de 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno (Agilent). A eluição foi realizada no modo isocrático com acetonitrila:H₂O 50:50 (v/v) com o fluxo de 0,9 mL min⁻¹. Na detecção por fluorescência, o comprimento de onda utilizado para excitação foi de 230 nm e de emissão em 310 nm. O tempo de corrida foi de 15 minutos e um volume de injeção de 100 µL.

5.5.4 Construção da curva analítica

A curva de calibração foi realizada com padrões em diferentes concentrações, variando entre 100, 200, 300, 400 e 500 $\mu\text{g. L}^{-1}$. As curvas foram plotadas relacionando a área correspondente a cada padrão. As curvas também foram elaboradas diretamente na amostra sem os micropoluentes e para isso foram coletadas amostras de esgoto tratado e mistura do reator antes da adição do E2 e EE2 ao sistema RBS. Parte dessas amostras foram armazenadas para os testes de LQ e LD e parte para os testes de recuperação.

5.5.5 Determinação dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

As amostra sem os micropoluentes (esgoto tratado e mistura do reator) passaram pelo processo de extração e purificação (Figuras 13 e 14) com a ressalva na última etapa do processo, onde o pellet seco foi ressuspenso em 0,5mL de acetonitrila (ACN) e o material foi distribuído em quatro vials com insert e levados a secura em nitrogênio. Após a secura do líquido, cada vial foi ressuspendido por 120 μL de cada padrão (100, 200, 300, 400 e 500 $\mu\text{g. L}^{-1}$) e a amostra seguiu para a injeção e quantificação no cromatógrafo. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada uma das cinco faixas de padrão que formaram a curva de calibração.

Os limites de quantificação e detecção foram determinados segundo Anvisa (2003) onde limite de detecção é a menor quantidade de uma substância presente numa amostra que pode ser detectada, não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas; enquanto limite de quantificação é a menor quantidade de uma substância em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob condições experimentais estabelecidas. Os cálculos foram adotados segundo método da Anvisa (2003). Dessa

maneira, a estimativa do limite de detecção foi feita segundo a Equação 3 e a estimativa do limite de quantificação, segundo a Equação 4. Vale destacar que os limites de detecção e quantificação nas amostras de esgoto tratado e mistura do RBS foram multiplicados por 1.000 e por 100, respectivamente, em função do método concentrar os resíduos de hormônios nessas amplitudes.

$$LD = \frac{3 \times DP_A}{IC} \quad \text{Equação 3}$$

$$LQ = \frac{10 \times DP_A}{IC} \quad \text{Equação 4}$$

Onde, DP_A é o desvio padrão do intercepto com o eixo y de, no mínimo, 3 curvas de calibração construídas e IC é a inclinação da curva de calibração.

5.5.6 Efeito matriz e percentual de recuperação

A uma parte das amostras coletadas sem os micropoluentes (esgoto tratado e mistura do reator) foi adicionado padrão de E2 e EE2 obtendo uma concentração de $0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$. Essas amostras passaram pelo processo de extração e purificação elucidadas nas Figuras 13 e 14. Em seguida, o extrato foi quantificado no cromatógrafo. Este procedimento foi realizado em triplicata. O percentual de recuperação de cada composto foi calculado analisando em porcentagem da concentração obtida na injeção em comparação a concentração nominal adicionada ($0,25 \mu\text{g.L}^{-1}$).

5.5.7 Análise estatística

Foi realizado um teste de similaridade Mann-Whitney entre as eficiências de remoção de DQO, COT, Turbidez, NT e PT nas condições sem e com a adição dos micropoluentes para avaliar se houve impacto sob as condições físico-química do reator na presença de E2 e EE2.

5.5.8 Massa residual acumulada

Foi realizado o cálculo da porcentagem de massa residual acumulada ao longo dos treze ciclos, onde foi observado a porcentagem de massa de cada hormônio que foi liberada com o esgoto tratado em relação a massa dos hormônios inicialmente adicionados ao processo.

O cálculo foi realizado através da equação 3.

$$\% \text{ Massa acumulada} = \frac{\sum \text{massa do DE no esgoto tratado de cada ciclo}}{\text{massa do DE inicialmente adicionada ao processo}} \times 100$$

Eq. 3

Onde, a massa do DE inicialmente adicionada ao processo para E2 é igual a 47,5 µg e para o EE2 é igual a 38,8 µg.

6. RESULTADOS

6.1 Eficiência do RBS

A eficiência do reator foi avaliada em relação a remoção de matéria orgânica (DQO e COT), nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT), turbidez do efluente tratado e concentração de biomassa (SSV) no RBS nos experimentos sem adição dos micropoluentes (E2 e EE2), e nos experimentos com os hormônios não foi realizada a análise de SSV devido ao baixo volume de lodo coletado que era integralmente empregado nas análises de cromatografia.

Durante o monitoramento, o reator foi alimentado diariamente e, por não haver refrigeração do reservatório de esgoto sintético, foram observadas variações nas concentrações afluente. A taxa de decaimento da matéria orgânica observada foi de 0,6 % por hora no valor do COT.

O valor de potencial oxirredução (redox) na fase anaeróbia variou entre -86,7 e -404 mV, na fase aeróbia ele atingiu +207 mV e na anóxica oscilou entre -199 e + 218mV. Os valores de pH ao longo das fases variaram de 6,6 (fase anóxica) à 7,1 (fase anaeróbia). A temperatura no lodo de RBS ficou com uma média de 22°C.

A média da concentração de oxigênio dissolvido (OD) na fase anaeróbia dos treze ciclos analisados foi de 0,01 mg.O₂.L⁻¹ e desvio padrão de 0,05, durante a fase aeróbia a média da concentração de OD foi de 4,4 mg.O₂.L⁻¹ e desvio padrão de 1,28. A concentração máxima de OD medida na fase anóxica foi de 3,4 mg.O₂.L⁻¹, a mínima de 0,08 mg.O₂.L⁻¹ e a média ficou em 1,5 mg.O₂.L⁻¹. A Figura 15 apresenta a distribuição das concentrações de OD monitoradas ao longo de treze ciclos, bem como a ocorrência da separação das etapas metabólicas (anaeróbia, aeróbia e anóxica) propostas.

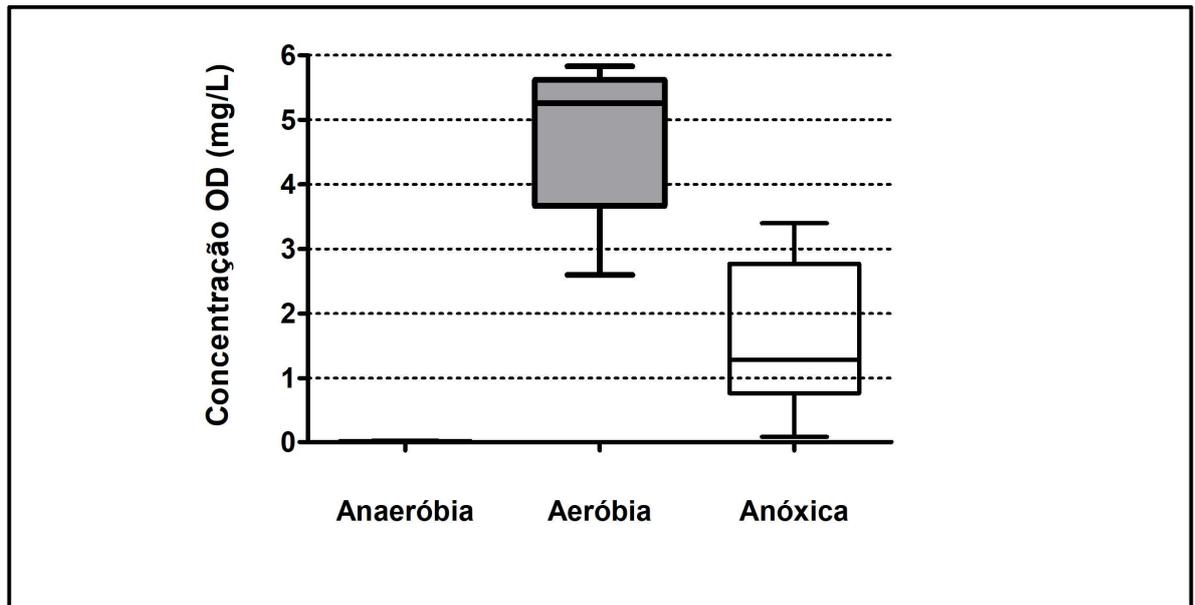


Figura 15. Distribuição da concentração média de OD ao longo dos ciclos do RBS separados pelas etapas metabólicas propostas

A Figura 16 apresenta o comportamento da concentração de OD durante o ciclo 4 com TDH de 8 horas e a ocorrência das etapas metabólicas propostas de acordo com a concentração de OD medida por minuto. A concentração de OD, para este ciclo, na fase anaeróbia foi nula, durante a fase aeróbia o OD aumentou progressivamente até alcançar um valor máximo de $5,8 \text{ mg.L}^{-1}$, ao término da fase aeróbia a concentração de OD diminuiu progressivamente chegando a medir o valor mínimo de $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$ na fase anóxica.

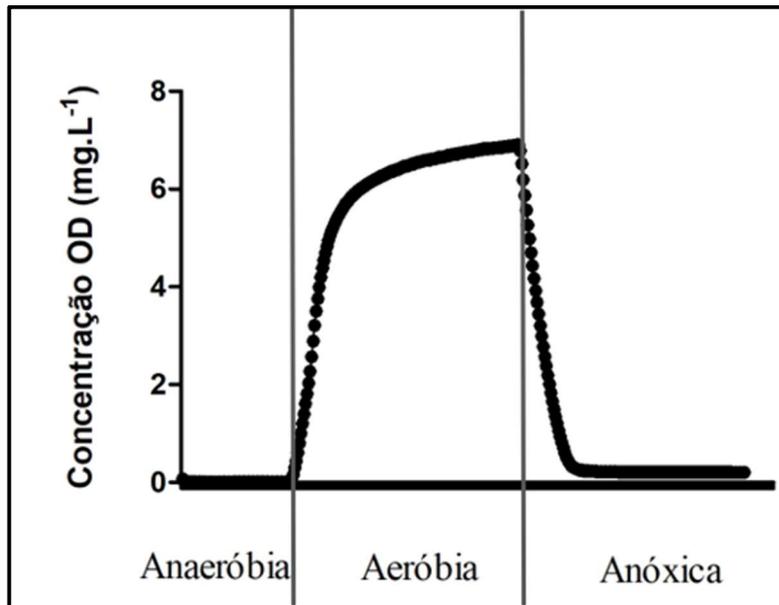


Figura 16. Concentração média de OD ao longo do ciclo 4 do RBS.

A Tabela 6 mostra as concentrações no afluente e no efluente de matéria orgânica (DQO e COT) e nutrientes (NT e PT), bem como as respectivas eficiências de remoção média do RBS.

Tabela 6. Concentrações afluentes, efluentes e o percentual de remoção de matéria orgânica (DQO e COT) e nutrientes pelo RBS sem e com a adição de EE2 e E2.

Parâmetro	SEM MICROPOLUENTES			COM MICROPOLUENTES			
	n=10			n=4			
	Afluente	Efluente	Remoção (%)	Afluente	Efluente	Remoção (%)	
DQO (mg. L ⁻¹)	Média	256,2	28,8	86,1	213,2	26,7	83
	Máximo	493,3	62,9	99,7	430,9	28,7	93,8
	Mínimo	142,8	0,5	62	109,1	23,8	74,8
	Desvio Padrão	96,5	19,6	12,7	149,9	2	9,2
COT (mg. L ⁻¹)	n=10			n=13			
	Média	106,9	9,8	87,8	105,5	7,9	89,7
	Máximo	230	14	96	204,8	9,5	95,9
	Mínimo	41	8	71	36,9	7,3	79,1
Desvio Padrão	59	2	8	62,8	0,7	5,6	
NT (mg. L ⁻¹)	n=5			n=4			
	Média	44,7	13,1	70,2	35,8	12,2	65,4
	Máximo	52,6	15,1	72,9	45,9	22,8	78,2
	Mínimo	40,7	12	68,2	25,2	8,6	45
Desvio Padrão	4,7	1,4	1,8	8,5	4,1	8,9	
PT (mg. L ⁻¹)	n=9			n=4			
	Média	9,3	2	78	4,6	2,1	54,7
	Máximo	11,3	4,6	94,5	5,1	4	93,3
	Mínimo	8,4	0,5	46	4	0,3	12
Desvio Padrão	0,9	1,6	18	0,5	1,6	35,1	

Nota. n: número de amostras

As concentrações de DQO e COT encontradas no efluente tratado sem adição dos micropoluentes foram, em média de 28,8 mg. L⁻¹ e de 9,8 mg. L⁻¹, respectivamente, enquanto com a adição de EE2 e E2 foram encontrados de 26,7 mg. L⁻¹ para DQO e de 7,9 mg. L⁻¹ para COT. A média de remoção de DQO foi de 86% sem a presença dos micropoluentes e de 83% com os micropoluentes. A remoção de COT para os dois experimentos também foram próximas (88 e 90% sem e com hormônios, respectivamente).

As concentrações médias de nitrogênio total (NT) no efluente tratado foram de 18,7 mg. L⁻¹ sem os hormônios e de 12,2 mg. L⁻¹ com os micropoluentes, e as respectivas remoções de NT foram em média de 70,2 e 65,4%, respectivamente. Em relação ao fósforo total, as concentrações de PT no efluente tratado sem a adição dos micropoluentes foi de 2 mg. L⁻¹ e com a adição foi de 2,1 mg. L⁻¹ com uma eficiência de remoção máxima acima de 90% para ambos os casos.

O valor médio de turbidez (n=10), (Figura 17) no esgoto tratado na etapa em que o reator operou sem a contaminação dos micropoluentes foi de 6,8 UNT, enquanto durante o monitoramento com os hormônios foi de 4,7 UNT, o que significa que as amostras ao longo de toda a campanha não tiveram dispersão. Além disso, a presença ou não dos micropoluentes no esgoto não alterou a eficiência do reator frente aos parâmetros analisados. A Figura 17 apresenta os valores médios de turbidez em quinze dias de análise, onde 10 dias foram na campanha pré-monitoramento e os últimos cinco dias durante o período de monitoramento do reator que operava com a adição dos hormônios. Cada ponto representa a média de turbidez dos três ciclos que ocorreram no dia da análise.

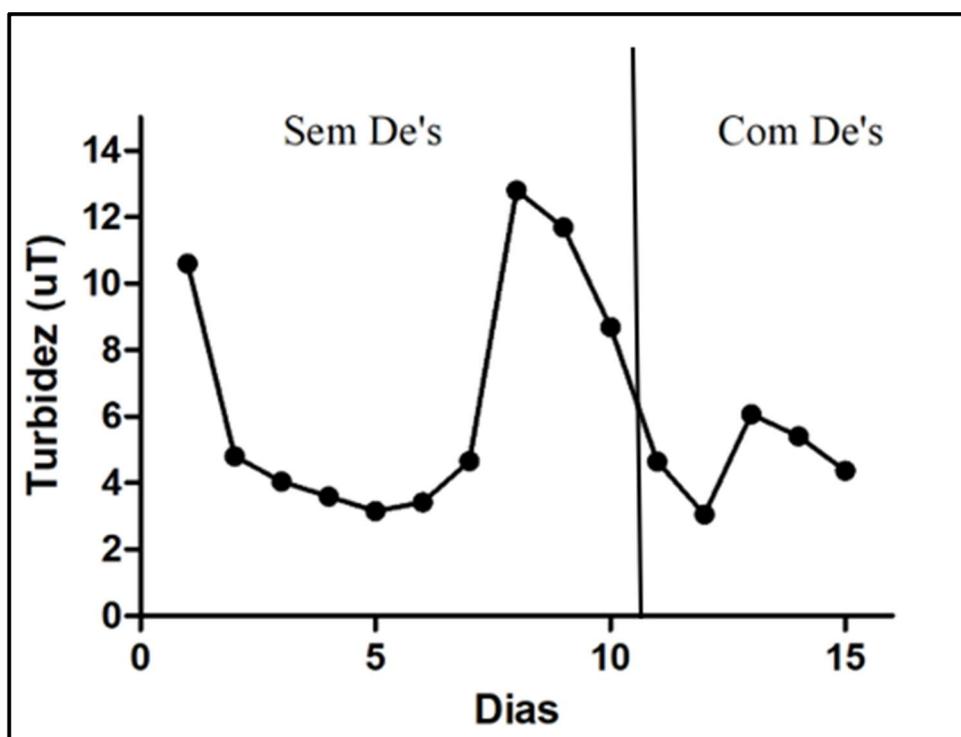


Figura 17. Turbidez no esgoto tratado do RBS antes e depois da adição dos desreguladores endócrinos E2 e EE2.

A Figura 18 mostra a variação na concentração de sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos suspensos totais (SST), respectivamente, no reator na etapa pré-monitoramento (antes do esgoto ser contaminado com os desreguladores endócrinos (DE's)). A concentração média de SSV durante esta etapa foi de 3.700 mg. L^{-1} e de SST foi de 4.600 mg. L^{-1} . Além disso, a relação SSV/SST ao longo de todo o processo se manteve em torno de 0,8, ou seja, 80% dos sólidos representavam biomassa. Em função do tamanho do RBS, não foi possível realizar um monitoramento da concentração de biomassa ao longo da semana que foi realizado o acompanhamento das concentrações de E2 e EE2 no RBS. Após este acompanhamento, as concentrações de SST e SSV foram respectivamente de 3.905 e 3.322 mg. L^{-1} e a relação SSV/SST se manteve constante com valor de 0,85.

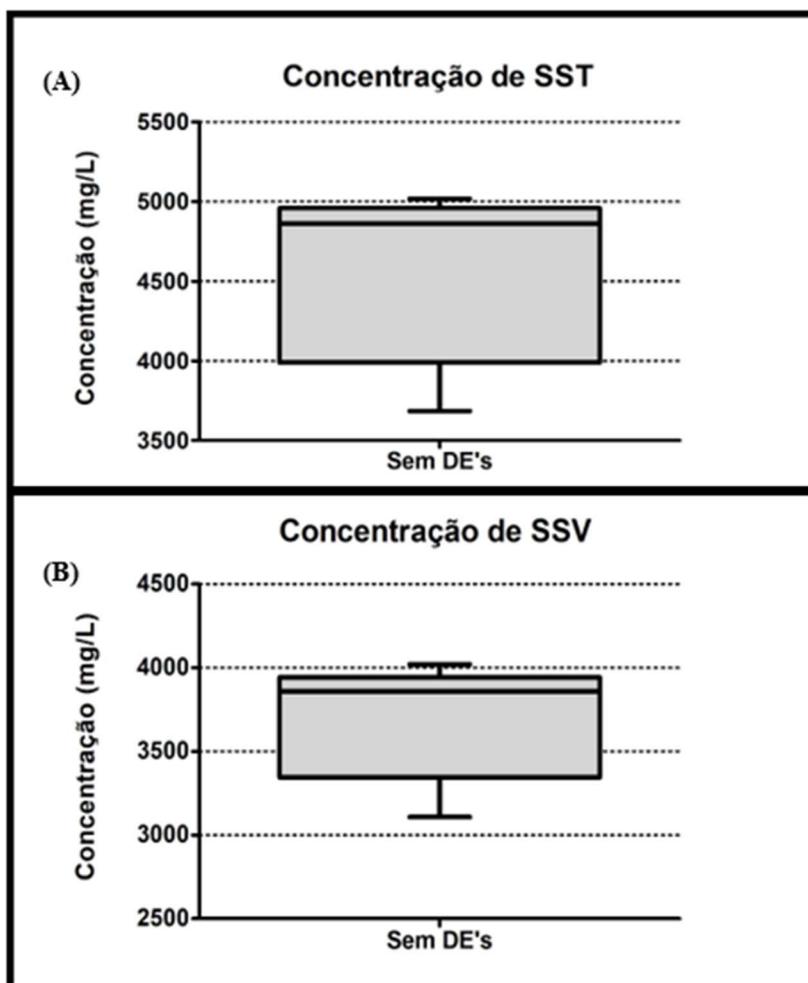


Figura 16. Concentração de sólidos suspensos totais (A) e voláteis (B) no RBS.

6.2 Remoção do 17 α -etinilestradiol e 17 β -estradiol

6.2.1 Condições cromatográficas

Para a determinação do tempo de retenção (TR) de cada contaminante e o tempo de corrida para cada amostra durante as análises de cromatografia foram realizados inicialmente testes apenas com padrões individuais de cada contaminante. O primeiro teste foi realizado com método isocrático (ACN:H₂O,50:50, v/v), onde o tempo de corrida foi de 9 minutos com o fluxo de 1,2 mL. min⁻¹ e as soluções padrão com concentração 0,5 mg. L⁻¹. Neste teste

notou-se um sinal no TR de 5,9 minutos referente ao padrão de E2 e uma área de 294 unidades de área (UA). Em relação ao padrão de EE2 o teste apresentou um pico no tempo de 7,5 minutos com área de 212 UA. O teste realizado com padrões individuais apontou que o TR referente ao E2 foi menor comparado ao TR aplicado ao EE2. A partir dessa premissa pode-se realizar testes com um único padrão contendo os dois DE's em mesma concentração de 1 mg. L⁻¹.

Um novo teste foi realizado com a solução padrão contendo os dois DE's onde o tempo de corrida foi ajustado para 15 minutos, fluxo para 0,9 mL. min⁻¹ e concentração do padrão de 0,5 mg. L⁻¹ como mostra a Figura 19. Nestas condições o TR referente ao E2 foi de 8,3 minutos com área de 275,8 UA, seguido pelo pico referente ao EE2 com TR de 10,15 minutos e área de 493 UA.

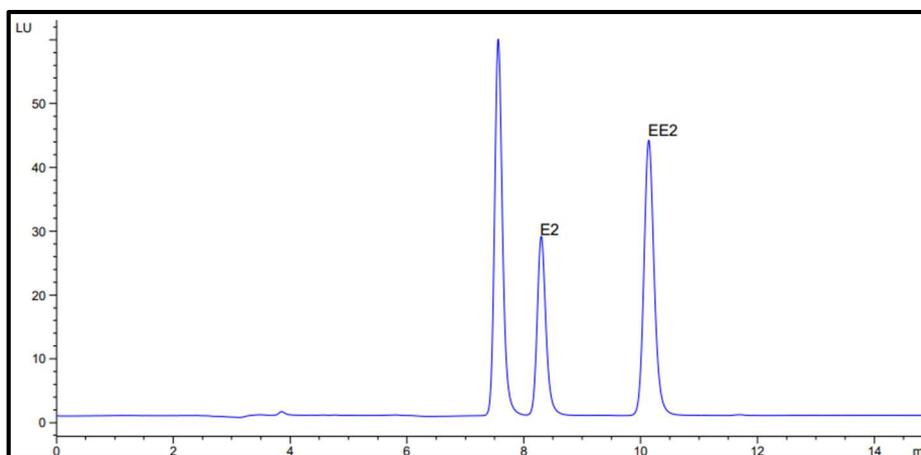


Figura 17. Perfil cromatográfico com padrão contendo 0,5 mg. L⁻¹ de E2 e EE2 no sistema isocrático (ACN:H₂O, 50:50, v/v)

6.2.2 Curva analítica e limites de detecção e quantificação

As Figuras 20 e 21 mostram as curvas de calibração realizadas com os padrões nos extratos das amostras de efluente tratado e de lodo descartado, respectivamente.

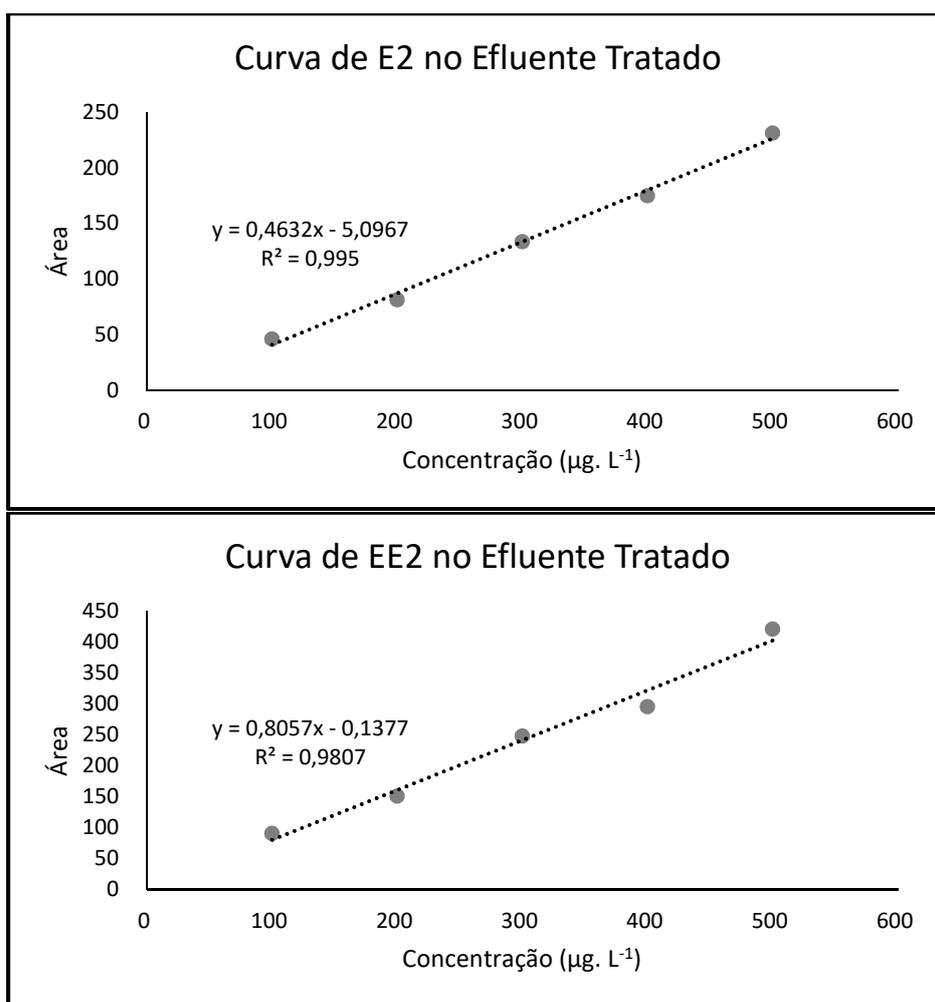


Figura 18. Curvas de calibração do E2 e do EE2 nos extratos de Esgoto Tratado mostrando as equações das respectivas retas e o coeficiente de regressão linear (R^2).

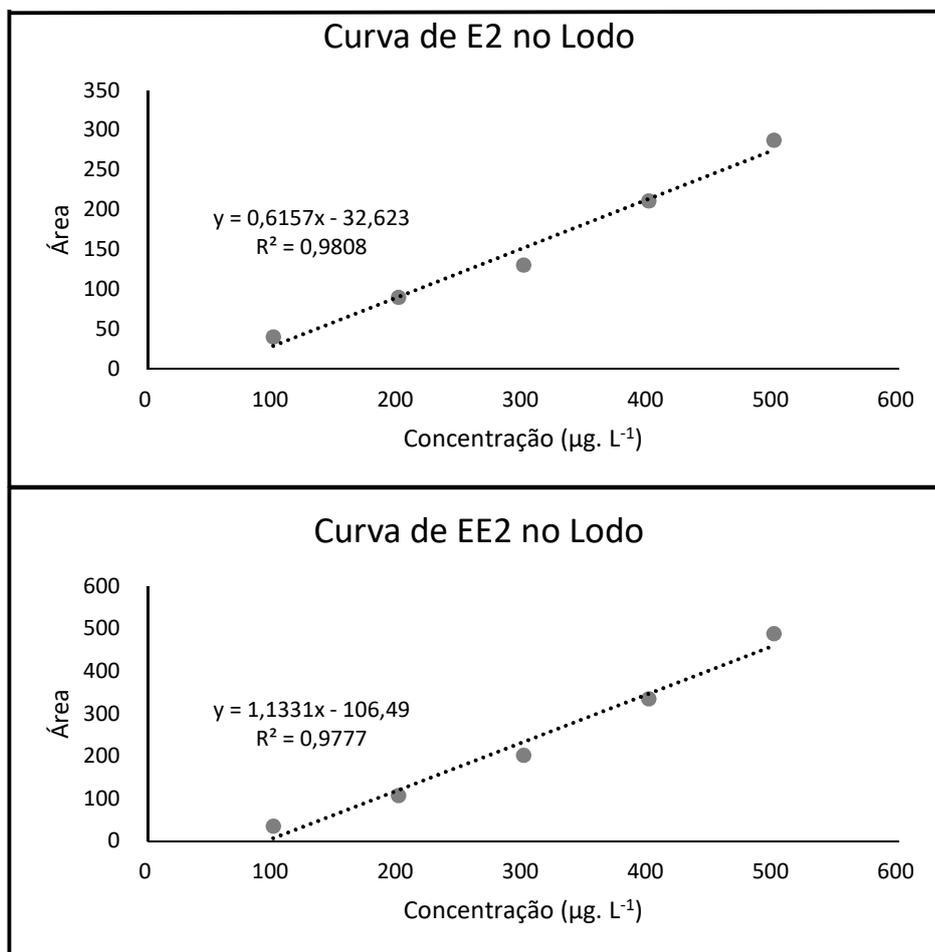


Figura 19. Curvas de calibração do E2 e do EE2 nos extratos do lodo mostrando as equações das respectivas retas e o coeficiente de regressão linear (R^2).

As Figuras 22 e 23 mostram as curvas utilizadas para os cálculos dos limites de detecção e de quantificação dos micropoluentes E2 e EE2 no esgoto tratado e no lodo, respectivamente.

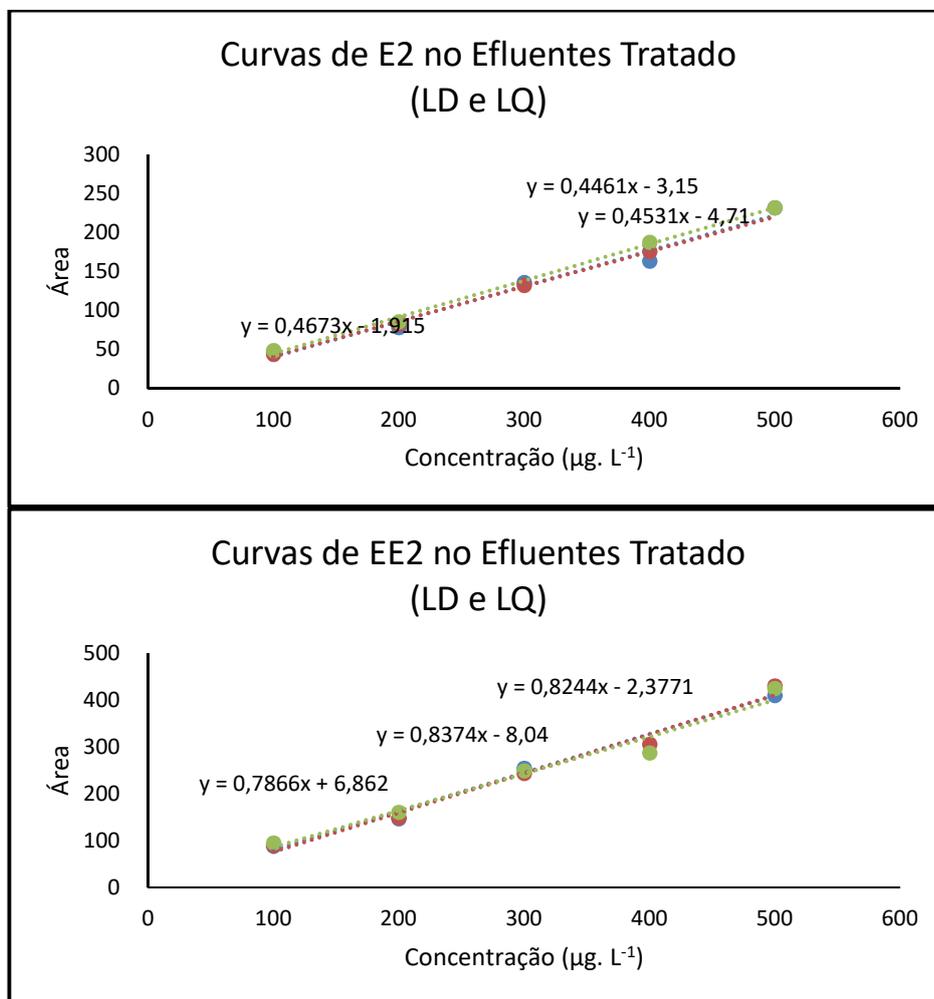


Figura 20. Curvas usadas para os calcular os limites de detecção e de quantificação de E2 e de EE2 nas amostras de efluente tratado mostrando as equações das respectivas retas. O desvio padrão dos coeficientes lineares das equações foi utilizado para determinar os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ).

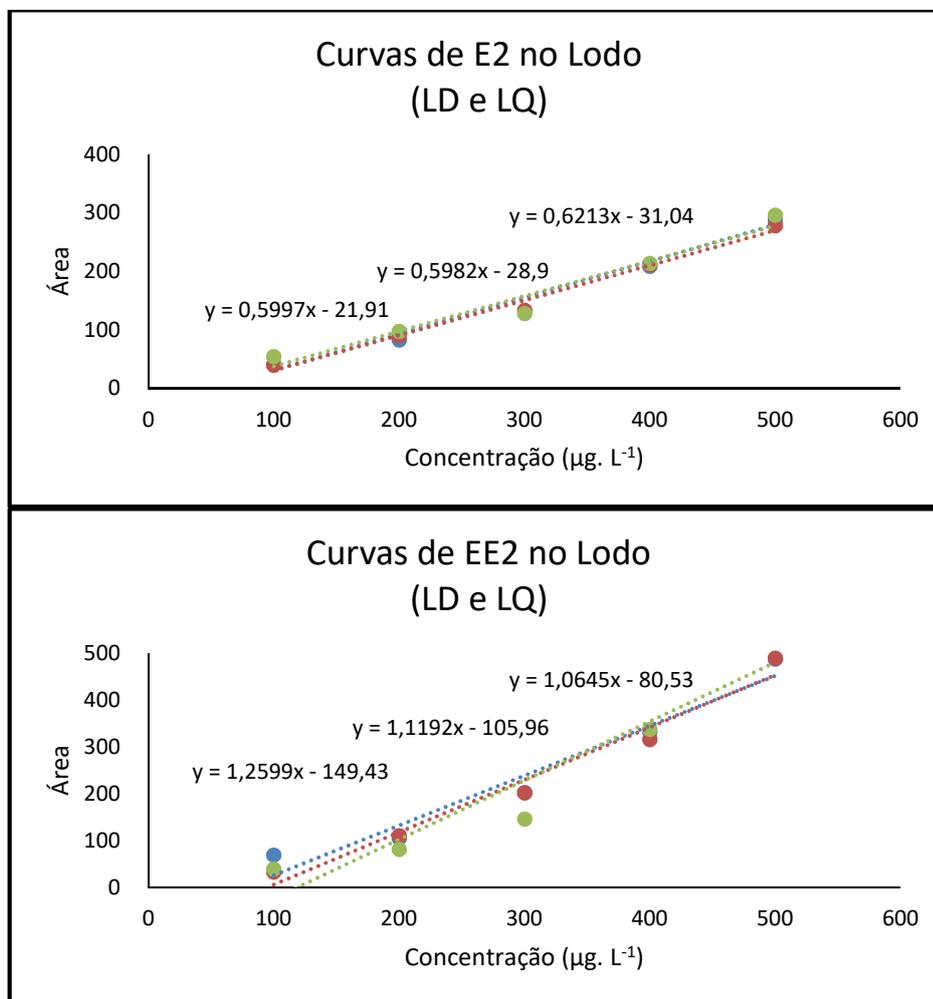


Figura 21. Curvas usadas para os calcular os limites de detecção e de quantificação de E2 e de EE2 nas amostras de lodo mostrando as equações das respectivas retas. O desvio padrão dos coeficientes lineares das equações foi utilizado para determinar os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ).

A Tabela 8 mostra o cálculo dos limites de detecção e de quantificação para cada analito e matriz analisada. Considerando que durante a metodologia de extração e purificação das amostras, o esgoto tratado foi concentrado 1.000 vezes, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) de E2 na amostra de esgoto tratado foram de 8,15 e 24,69 ng.L⁻¹, respectivamente. O LD e LQ do E2 no lodo foram de 209 e 633 ng.L⁻¹. Em relação ao EE2 o LD e LQ no esgoto tratado foram de 9,99 e 30,28 ng.L⁻¹, respectivamente e o LD e LQ no lodo de EE2 foram de 828 e 2.511 ng.L⁻¹, respectivamente. Vale ressaltar que as amostra de lodo foram concentradas apenas 100 vezes enquanto as de esgoto tratado foram concentradas 1000 vezes. Isto mostra que este método foi mais sensível para E2 do que para EE2.

Tabela 7. Cálculo dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) de E2 e EE2 no esgoto tratado e no lodo.

Matriz	Tra-	E2				EE2			
		s ¹	S ²	LD ³	LQ ³	s	S	LD	LQ
Esgoto	tra-	0,4632	1,1436	8,15	24,69	0,8057	2,4397	9,99	30,28
Lodo		0,6157	3,8987	209,0	633,20	1,1331	28,4479	828,5	2.510,6

Notas: ¹coeficiente angular da curva de calibração; ²desvio padrão dos coeficientes lineares obtidos por 3 curvas de calibração; ³LD e LQ em ng. L⁻¹.

6.2.3 Recuperação e efeito matriz

O percentual de recuperação do EE2 foi maior em relação ao E2 para as duas matrizes avaliadas. No esgoto tratado o EE2 alcançou uma recuperação média de 94%, enquanto para o E2 este percentual foi de 67% como mostra a Tabela 8. O percentual de recuperação média desses analitos no lodo foram de 83% para o EE2 e de 58% para o E2.

Esses percentuais de recuperação refletem o quanto as amostras de esgoto tratado e de lodo influenciaram na análise cromatográfica. A Figura 24 mostra os cromatogramas das

amostras de esgoto tratado e de lodo que foram contaminadas propositalmente por esses resíduos para cálculo dos percentuais de recuperação.

Tabela 8. Cálculo da média de recuperação do EE2 e E2 nas matrizes de esgoto tratado e lodo

Matriz	Contaminante	Média de recuperação (%)	Desvio Padrão
Esgoto tratado	E2	67,3	4,8
	EE2	94,3	11
Lodo	E2	58,1	4,8
	EE2	83,5	1,9

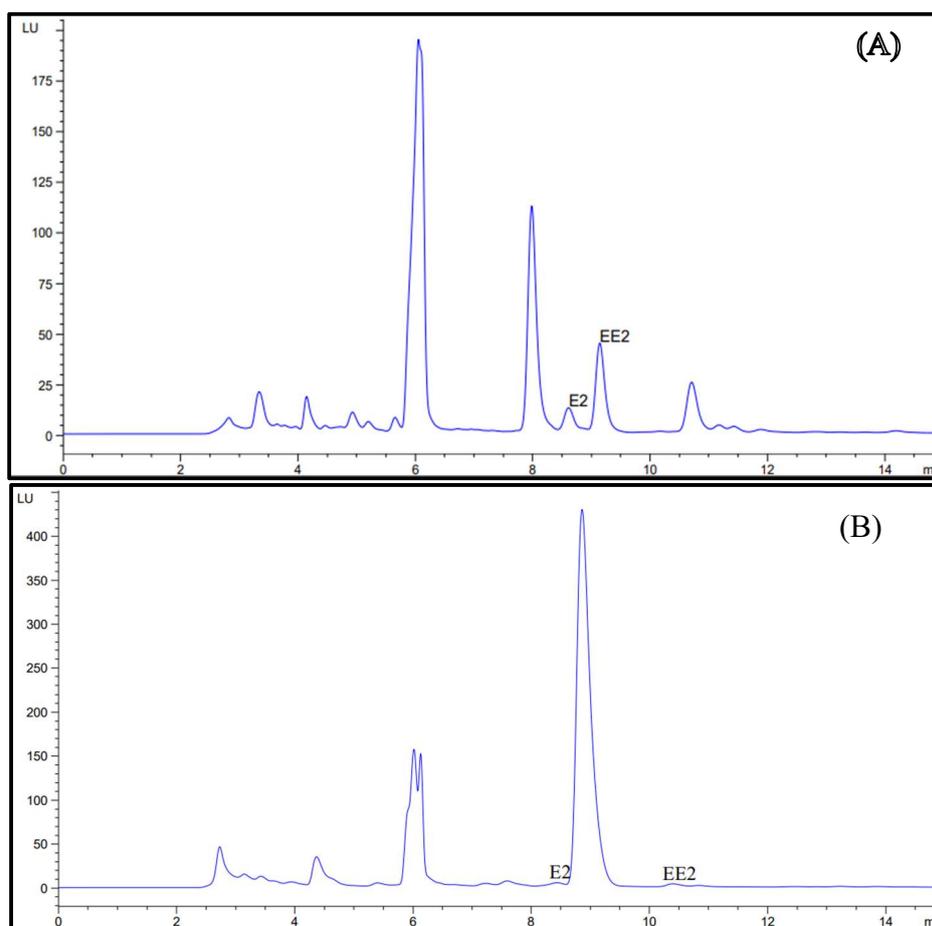


Figura 22. Efeito matriz na análise cromatográfica. Em (A) na amostra de esgoto tratado com $0,25 \mu\text{g. L}^{-1}$ de E2 e EE2 e em (B) na amostra de lodo com $2 \mu\text{g. L}^{-1}$ de E2 e EE2.

6.2.4 Eficiência de remoção do EE2 e E2 pelo RBS

A concentração nominal do 17α -etinilestradiol (EE2) e do 17β -estradiol (E2) adicionado uma única vez ao esgoto foi de $5 \mu\text{gL}^{-1}$, este esgoto alimentou o reator para o tratamento no ciclo 1. Os resultados obtidos nas amostras foram ajustados de acordo com a média do percentual de recuperação calculada para cada analito na sua respectiva matriz (Tabela 8), os resultados referentes ao EE2 foram considerados com 100% de recuperação por estar com uma valor de recuperação próximo a isto, e os resultados do E2 foram ajustados para uma recuperação de 67% no esgoto tratado e 58% no lodo. Com isso a concentração real de

cada contaminante no afluente do ciclo 1 foi de 3,88 $\mu\text{g. L}^{-1}$ de EE2 e 4,75 $\mu\text{g. L}^{-1}$ de E2. A Tabela 9 e Figura 24 mostram os valores de concentração de E2 e de EE2 medidos no esgoto tratado durante os treze ciclos de monitoramento, as concentração dos hormônios no lodo descartado estão apresentadas somente na Tabela 9. Os valores de contaminantes no esgoto tratado foram sendo reduzidos ao longo dos ciclos, o E2 não foi mais detectado a partir do 6º ciclo do RBS enquanto o EE2 foi detectado até o 13º ciclo monitorado. Os valores de resíduos nas amostras de lodo foram abaixo do limite de detecção deste método.

Tabela 9. Concentração de E2 e EE2 medidos no esgoto tratado e no lodo durante os 13 ciclos de monitoramento.

Ciclos	Concentração de E2 ($\mu\text{g. L}^{-1}$)		Concentração de EE2 ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	
	Esgoto Tratado	Lodo	Esgoto Tratado	Lodo
C1	0,51	< LD	0,940	< LD
C2	0,07	< LD	0,830	< LD
C3	0,026	< LD	0,510	< LD
C4	0,026	< LD	0,400	< LD
C5	0,025	< LD	0,220	< LD
C6	< LD	< LD	0,150	< LD
C7	< LD	< LD	0,064	< LD
C8	< LD	< LD	0,060	< LD
C9	< LD	< LD	0,040	< LD
C10	< LD	< LD	0,020	< LD
C11	< LD	< LD	0,030	< LD
C12	< LD	< LD	0,020	< LD
C13	< LD	< LD	0,020	< LD

Nota: < LD - valor encontrado foi menor que o limite de detecção do método

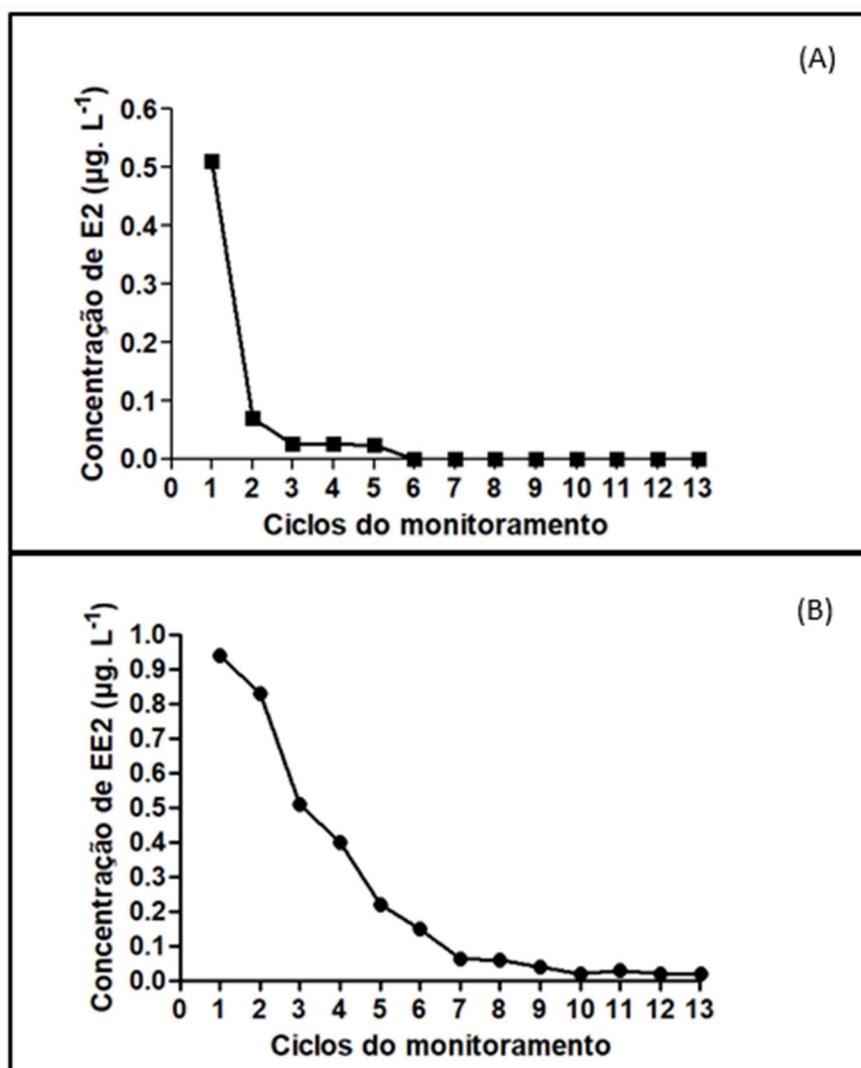


Figura 23. Concentrações dos hormônios E2 (A) e EE2 (B) no esgoto tratado ao longo do monitoramento do RBS.

A partir do volume de afluyente inicial de 10 litros, as respectivas massas de E2 e EE2 que entraram no RBS foram de 47,5 e 38,8 µg. A massa de E2 e de EE2 no esgoto tratado após o ciclo 1 foram respectivamente de 5,07 e 9,4µg como mostra as Tabelas 10 e 11. Com isso, já no primeiro ciclo os percentuais de remoção de E2 e EE2 foram de 89,3 e 76%, respectivamente. No entanto, foram observados comportamentos diferentes dos contaminantes no RBS. O montante em massa de EE2 que foi quantificado no esgoto tratado após os 13 ciclos atingiu 83,5% da massa inicialmente adicionada ao processo (Figura 25). Enquanto

os resíduos de E2 deixaram de ser detectados no esgoto tratado a partir do 6º ciclo, isto resultou em 13,8% da massa relativa recuperada de E2 no esgoto tratado (Figura 24). O residual desses contaminantes descartados pelo lodo ficou abaixo do limite de detecção.

Tabela 10. Massa residual de E2 presente no Esgoto Tratado, bem como seu residual no RBS e os percentuais de remoção ao longo dos 13 ciclos do RBS

Ciclos	Massa no Esgoto tratado (µg)	Massa Acumulada no Esgoto tratado (%)	Massa remanescente no RBS (µg)	Remoção (%)
C1	5,07	10,7	42,4	89,3
C2	0,70	12,1	36,4	98,3
C3	0,26	12,7	36,1	99,2
C4	0,26	13,2	35,8	99,3
C5	0,25	13,8	35,6	99,3
C6	-	-	-	-
C7	-	-	-	-
C8	-	-	-	-
C9	-	-	-	-
C10	-	-	-	-
C11	-	-	-	-
C12	-	-	-	-
C13	-	-	-	-
Total	6,54	13,8	41,0	86,2

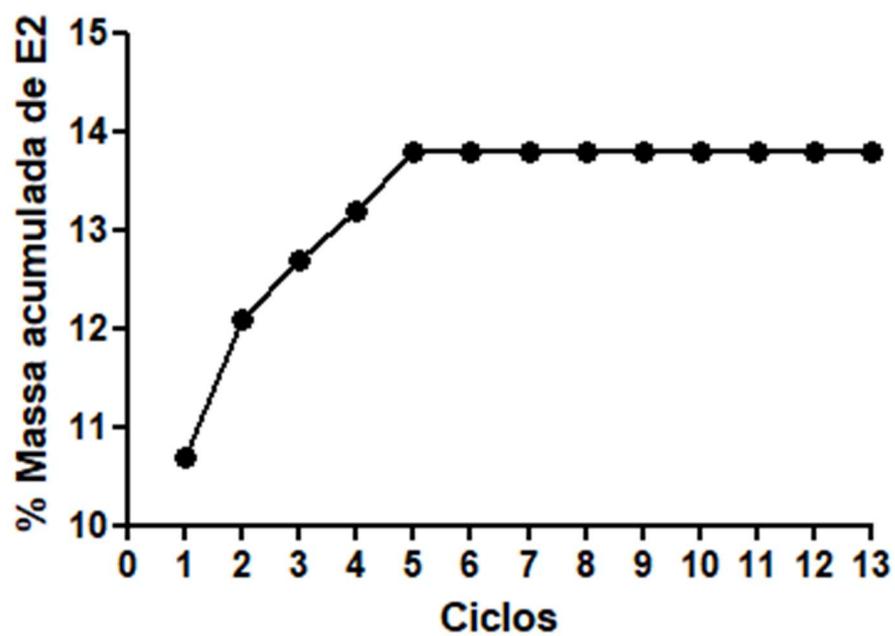


Figura 24. Massa residual de E2 presente no Esgoto Tratado acumulada ao longo dos treze ciclos de monitoramento do RBS.

Tabela 11. Massa de residual de EE2 presente no Esgoto Tratado, bem como seu residual no RBS e os percentuais de remoção ao longo dos 13 ciclos do RBS

Ciclos	Massa no Esgoto tratado (μg)	Massa Acumulada (%)	Massa remanescente(μg)	Remoção (%)
C1	9,4	24,0	29,5	76,0
C2	8,3	45,1	21,3	72,2
C3	5,1	58,0	16,3	76,5
C4	4,0	68,3	12,3	75,5
C5	2,2	74,0	10,1	82,1
C6	1,5	77,8	8,6	85,1
C7	0,6	79,6	7,9	91,9
C8	0,6	81,4	7,2	91,1
C9	0,4	82,7	6,7	93,1
C10	0,2	83,5	6,4	95,5
C11	0,3	84,3	6,1	95,3
C12	0,2	85,1	5,8	95,1
C13	0,2	85,6	5,6	96,6
Total	32,4	83,5	-	16,5

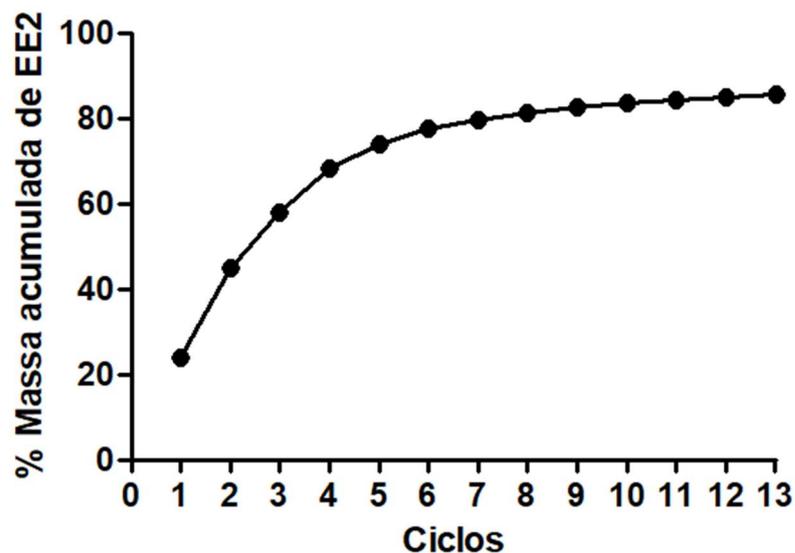


Figura 25. Massa residual de EE2 presente no Esgoto Tratado acumulada ao longo dos treze ciclos de monitoramento do RBS.

6.2.5 Degradação dos DEs por meio de UV/H₂O₂

Os contaminantes não foram totalmente removidos pelo RBS e, desta forma, foi aplicado o tratamento oxidativo avançado UV/H₂O₂ para amostras advindas dos primeiros ciclos do tratamento biológico. A degradação dos DE's pós tratamento biológico foi realizada nas concentrações de 3 e 6 mg. L⁻¹ de H₂O₂. O tempo da reação também foi variou de 30, 60 e 90 minutos, a intensidade de luz UV (UV_{254nm} = 14,79 mW.cm⁻²) se manteve constante em todos os experimentos. A Tabela 12 apresenta os resultados, em termos de remoção de DE's, dos experimentos realizados. O tratamento oxidativo avançado mostrou um bom resultado para a remoção dos contaminantes, com uma remoção acima de 97 % para sete dos oito experimentos realizados. A concentração de 3 mg. L⁻¹ de H₂O₂ removeu somente 40% do E2 em 90 min. Para a concentração de 6 mg.L⁻¹de H₂O₂ em 30 min de reação o E2 e EE2 foram removidos em 100 e 97,3%, respectivamente. Mantendo-se a concentração de H₂O₂ e prolongando o tempo para 60 e 90 min de reação, atingiu-se 100% de remoção para os dois DEs, dentro do limite de quantificação do método. Não foi avaliado o peróxido residual, as concentrações de peróxido adotadas foram baseadas no trabalho desenvolvido anteriormente por Chaves (2018).

Tabela 12. Degradação de E2 e EE2 por H₂O₂/UVC em esgoto tratado por um RBS;

T=25°C; pH=7.

Experimento	Analito	Concentração H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	Tempo Reação (min)	Concentração Inicial (µg.L ⁻¹)	Concentração Final (µg.L ⁻¹)	Remoção (%)
1 ⁽¹⁾	E2	3	90	0,51	0,3	40
	EE2	3	90	0,940	< LD	100
2 ⁽²⁾	E2	6	30	0,07	< LD	100
	EE2	6	30	0,830	<LQ(0,022)	97,3
3 ⁽²⁾	E2	6	60	0,07	< LD	100
	EE2	6	60	0,830	< LD	100
4 ⁽²⁾	E2	6	90	0,07	< LD	100
	EE2	6	90	0,830	< LD	100

Nota: ⁽¹⁾ Esgoto tratado proveniente do ciclo 1 do RBS. ⁽²⁾ Experimentos realizados com esgoto tratado no ciclo 2 do RBS.

A Figura 26(A) apresenta o perfil cromatográfico dos resíduos de E2 e EE2 no esgoto após ter sido tratado pelo RBS mostrando o remanescente de hormônios ainda presentes pós tratamento biológico. A Figura 25(B) mostra o perfil cromatográfico deste efluente após ter sido submetido ao tratamento pelo POA com [H₂O₂] = 6 mg.L⁻¹ e tempo de reação de 30 minutos.

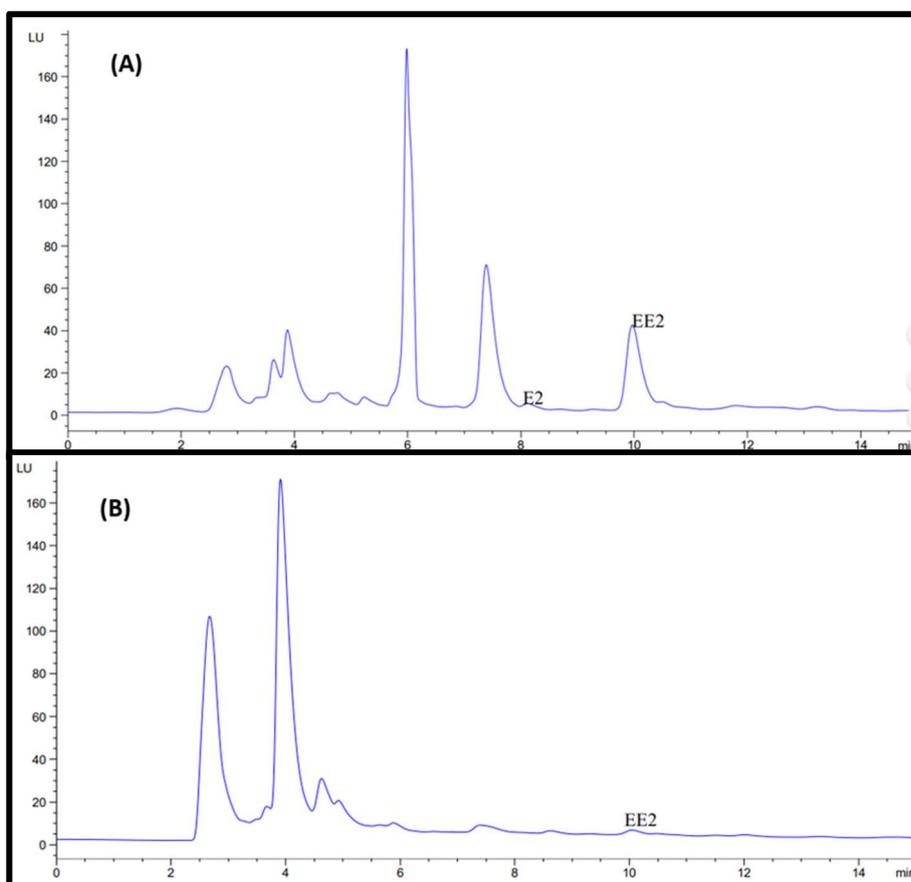


Figura 26. Cromatograma de Esgoto tratado por tratamento biológico com RBS do ciclo 2 (A) e pós- tratamento com UV/H₂O₂ (B) sob as melhores condições experimentais.

7. DISCUSSÃO

O reator em batelada sequencial (RBS) foi avaliado em relação a remoção de matéria orgânica em termos de DQO e COT, bem como de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Além disso, foram adicionados neste RBS os micropoluentes E2 e EE2 para verificação do potencial de remoção destes compostos. A adição dos micropoluentes não afetou a eficiência deste reator, uma vez que o teste estatístico de comparação entre o RBS com e sem hormônios apresentaram p valor abaixo de 0,05.

A remoção de matéria orgânica foi acima de 80% (em relação a DQO e COT). Este valor supera ao recomendado pela Resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011), que estabelece uma eficiência mínima de 60% em termos de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Apesar das medidas do presente estudo terem sido realizadas em DQO e COT, a DQO representa matéria orgânica que pode ser bioquimicamente degradada bem como a matéria orgânica parcialmente recalcitrante (APHA, 2012).

Este valor foi similar ao encontrado por Paula (2017) que utilizou dois RBS com idade do lodo de 10 e 30 dias e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 6 horas em escala de bancada atingindo uma remoção máxima de 80% de DQO. No entanto, a eficiência do presente estudo foi um pouco inferior ao obtido por Li et al. (2014) e Jiang et al. (2016). Li et al. (2014) monitoraram um reator programado nas fases aeróbia/anóxica/aeração-estendida com ciclos de TDH de 6 horas e idade do lodo de 8 dias e obtiveram uma eficiência de 87%. Jiang et al. (2016) que operaram um reator anaeróbio/aeróbio/anóxica com TDH variados (8 h/ 12h/16h) e relacionaram a melhor taxa de remoção de DQO ao TDH. Eles alcançaram uma eficiência de remoção máxima de 97% de DQO. Logo, o TDH pode ser um parâmetro importante para uma melhor eficiência de remoção da matéria orgânica em um RBS.

O resultado de remoção de nitrogênio total (NT) foi acima de 65%. Paula (2017), utilizando um RBS de bancada adotou TDH de 6 horas e atingiu remoção entre 30% a 40% de nitrogênio. Jiang et al. (2016) que variaram o TDH entre 12 e 16 horas, alcançaram remoções de 82 e 92%, respectivamente. Possivelmente o maior TDH favorece a remoção de NT.

Outro fator importante para a remoção de NT é a ocorrência de nitrificação e desnitrificação. No presente estudo o RBS operou com a ocorrência simultânea das fases anaeróbia/aeróbia/anóxica. Segundo Ferreira (2014), a alternância entre as fases anaeróbia e aeróbia favorece o processo de nitrificação. Uma das dificuldades da ocorrência da nitrificação é a competição entre bactérias heterotróficas e nitrificantes pelo oxigênio dissolvido (DERKS, 2007). A taxa de crescimento de bactérias heterotróficas é maior do que a das nitrificantes e com isto, se as condições forem favoráveis para as heterotróficas (disponibilidade de matéria orgânica e OD), elas saem em vantagem na competição com as nitrificantes (VON SPERLING, 2012). Com uma etapa anaeróbia preliminar, as bactérias heterotróficas promovem a redução da matéria orgânica, e por conta disto, ao entrar na etapa aeróbia as bactérias nitrificantes que são autotróficas tem maiores chances de se desenvolver promovendo a oxidação do nitrogênio a nitrito e a nitrato (DERKS, 2007; FERREIRA, 2014).

A próxima etapa para a efetiva remoção de NT é a desnitrificação que ocorre em condições anóxicas onde a concentração de OD recomendada é de $0,1 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (VON SPERLING, 2002; JIANG et al., 2016). No presente estudo a concentração média de OD em cada ciclo anóxico foi de $1,5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (Figura 14), bem acima do indicado por Von Sperling. Além disso, os valores de OD oscilaram, chegando no valor máximo de $3,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e ao mínimo de $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, o que corresponde ao valor ideal para a criação da zona anóxica e desnitrificação (VON SPERLING, 2002; JIANG et al., 2016; JORDÃO & PESSOA,

2014). Cybis et al. (2004) e Jiang et al. (2016) alcançaram eficiências de remoção de NT acima de 85% trabalhando com RBS, logo a oscilação observada na fase anóxica no presente estudo pode ter prejudicado a melhora na eficiência do processo.

A eficiência média de remoção de fósforo total (PT) foi de 55%, com máximo de 93%, mostrando uma alta variação na eficiência de remoção. Callado e Foresti (2000) trabalharam com RBS em bancada operando nas fases anaeróbio/aeróbio/anaeróbio com TDH de 12 horas e obtiveram 68% de eficiência de remoção de fósforo. Gomes (2017) operou um RBS bancada tendo as fases anaeróbia/aeróbia/anóxica, com TDH de 8 horas e idade do lodo de 30 dias, e alcançou a remoção de 41% de PT. Van Haandel e Marais (1999) recomendam uma idade do lodo ideal de 3 a 5 dias para uma melhor remoção de fósforo. Paula (2017) não encontrou diferença na eficiência de remoção de fósforo ao avaliar dois RBS com idades do lodo de 10 e 30 dias e He et al. (2013) utilizaram um processo variante de lodo ativado operando nas fases anaeróbia/aeróbia, com TDH de 6,7 horas e $\Theta=8$ dias e obtiveram 65% de remoção de PT. Portanto, o RBS do presente trabalho que utilizou uma idade do lodo de 60 dias corrobora com os resultados encontrados na literatura.

A concentração média de SST (4.600 mgL^{-1}) e SSV (3700 mgL^{-1}) com baixa variação nos resultados ao longo do estudo. Este parâmetro é importante para a operação do RBS e favorece o crescimento das bactérias responsáveis pela remoção de NT e PT (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999). A sedimentabilidade do lodo não foi afetada no processo pela adição dos micropoluentes. Desta forma, os hormônios não causaram impacto na biomassa do lodo, o que indica que houve uma boa sedimentabilidade (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999). Os valores de turbidez foram menores do que os encontrados na literatura por trabalhos similares (PAULA, 2017; GOMES, 2017).

A eficiência de remoção de E2 e EE2 pelo RBS no primeiro ciclo do processo foram respectivamente de 89 e 76%. Analisando a eficiência do reator de forma isolada em cada ciclo (Tabela 9) e considerando que a massa de EE2 e E2 presente no RBS nos ciclos subsequentes foi a porção não eliminada pelo esgoto tratado no ciclo anterior, a média de remoção de EE2 e E2 por ciclo foi de 87 e 99%, respectivamente. Paula (2017) alcançou uma remoção média de EE2 de 76% nos primeiros ciclos de tratamento com um RBS de bancada com idade do lodo de 10 dias e TDH de 6 horas que foi semelhante ao encontrado no presente trabalho. Baronti et al. (2000) avaliaram seis ETE's em Roma/Itália por cinco meses que utilizam lodo ativado como tratamento biológico e observaram uma média de remoção de 85% de EE2, 61% de E1, 87% de E2 e 95% de E3. Hashimoto e Murakami (2008) em processo de lodo ativado com valos de oxidação atingiu uma taxa de remoção de 85 % de EE2 por sorção ao lodo. Esses autores concluíram que um maior TDH permite uma maior remoção de estrogênios, pois favorece o desenvolvimento de bactérias de crescimento lento o que garante uma maior diversidade microbiana na biomassa o que pode promover a biodegradação e/ou a biossorção desses compostos. Por outro lado, Pholchan et al. (2008) observaram que a remoção de E1 aumentou de 64 para 100% quando a idade do lodo aumentou de 5,7 para 17,1 dias, em contrapartida, eles encontraram resultados inversos em relação a EE2 onde a sua remoção aumentou de 57 para 71% quando a idade do lodo diminuiu de 13,2 para 7,5 dias. Deste modo, o mecanismo de remoção desses micropoluentes tende a ser diferentes, enquanto o E2 e seus metabólitos (E1 e E3) podem sofrer biodegradação quando a idade do lodo é estendida, o EE2 parece ter maior resistência a biodegradação, logo uma menor idade do lodo favorece a sua remoção por sorção. Tal fato pode ser explicado pela presença do radical etinil no EE2 que dificulta a sua degradação por micro-organismos (LAYNTON et

al, 2000), diferentemente do comportamento do E2, o qual é rapidamente convertido em estrona (E1) (HE et al., 2013).

A Tabela 10 mostra que somente até o 5º ciclo do RBS foi detectado E2 no esgoto tratado, onde se recuperou 13,8% da massa inicialmente adicionada ao processo. Isto sugere que este composto pode ter sofrido biodegradação nesses primeiros ciclos. Estudos mostram à medida que a concentração de E2 diminui a de E1 aumenta sugerido a sua degradação parcial (TERNES et al., 1999; LAYNTON et al, 2000; LEE & KALETUNÇ, 2002; HASHIMOTO E MURAKAMI, 2008). Desta forma, a eliminação de E2 por sorção à biomassa parece ser menos significativo do que sua degradação (LI et al, 2005). É provável que 86,2% do E2 tenha sofrido degradação, logo o RBS foi capaz de remover este composto pois não foi identificado seus resíduos no efluente tratado ou lodo descartado durante o seu monitoramento.

Em relação ao EE2, foram detectados seus resíduos nos 13 ciclos monitorados onde o total que foi descartado pelo esgoto tratado atingiu 83,5% da massa inicialmente adicionada ao RBS (Tabelas 10 e 11). Vale destacar que como o processo teve seu monitoramento somente até o 13º ciclo, é provável que nos ciclos subsequentes o EE2 tenha sido eliminado com o esgoto tratado. Pholchan et al. (2008) observou que a remoção de EE2 do esgoto por um RBS foi principalmente pela sorção e que este mecanismo se deu em condições anóxicas; por outro lado, De Mes et al. (2005) observou que em condições aeróbias é possível ocorrer a dessorção de EE2 no lodo. Tal hipótese pode se relacionar com o presente estudo, pois, como foi discutido acima, a operação do RBS teve dificuldades na manutenção da fase anóxica durante o monitoramento. Além disso, os ciclos adotados neste estudo possuíam o descarte de lodo após a fase aeróbia para favorecer a remoção de fósforo que necessita de uma alternância entre anaerobiose e aerobiose (desfosfatação aneróbia e acumulação aeróbia).

Desse modo, é possível que no período de descarte do lodo o processo estivesse promovendo a dessorção do EE2 que por sua vez não sofreu sorção eficiente na fase anóxica sendo liberado com o esgoto tratado.

O descarte de EE2 no final dos 13 ciclos do RBS contrapõe os resultados apresentados por cada ciclo individualmente que mostra altas taxas de remoção do EE2 pelo sistema (Tabela 9). No entanto, os cálculos de massa mostram que a cada ciclo parte da fração de EE2 retida no reator foi liberada gradualmente, despejando assim 83,5 % da massa inicialmente adicionada ao RBS.

O esgoto tratado dos ciclos 1 e 2 do RBS foram submetidos ao processo oxidativo avançado por UV/H₂O₂. A Tabela 12 mostra que no experimento 1 não alcançou um bom desempenho em relação a remoção de E2, ao contrário do que ocorreu para o EE2. Este resultado pode ser justificado pela presença de material em suspensão no esgoto tratado do ciclo 1, o que não foi observado no gerado pelo ciclo 2. Neste caso, é provável que o EE2 tenha permanecido no sobrenadante ao contrário do E2 que pode ter ficado adsorvido no material em suspensão, fato que pode ser justificado pela diferença no valor do coeficiente de partição ($\log k_{ow} (E2) = 4,1$ e $\log k_{ow} (EE2) = 3,67$), não sofrendo a ação do agente oxidante (OH·). Isto justifica ainda a eficiência de remoção de EE2 em todos os experimentos testados. A melhor condição onde foi observada a degradação de ambos os compostos foi com o tempo de reação por 60 min a uma concentração de peróxido de 6 mg. L⁻¹.

Frontistis et al. (2015) avaliaram a degradação do EE2 (100 µg. L⁻¹) em efluente previamente tratado de forma secundária numa ETE na Grécia e alcançaram 100% de remoção tratando com UV/ H₂O₂ (10 mg. L⁻¹) por 15 minutos. Cédât et al. (2016) utilizaram processos de UV/ H₂O₂ (40 mg.L⁻¹) para tratar um efluente vindo de uma ETE e obtiveram

remoção maior que 90% para E1, E2 e EE2 e Ijpelaar et al. (2010) conseguiram alcançar os mesmos resultados com 10 mg.L⁻¹ de H₂O₂. Chaves (2018) realizou testes de UV/H₂O₂ para remoção de EE2 e E2 e todos os compostos ficaram abaixo do limite de detecção (LD) em experimento utilizando tempo de reação de 90 minutos e uma concentração de peróxido de 3 mg. L⁻¹, que foi um resultado semelhante ao presente estudo. No entanto, vale ressaltar que o LD no estudo de Chaves (2018) foi de 0,22 e 0,26 µg. L⁻¹ para E2 e EE2, respectivamente, enquanto neste estudo esses valores foram de 8,15 e 9,99 ng. L⁻¹, respectivamente.

Como o custo para um tratamento deste tipo é em maioria devido ao uso do oxidante H₂O₂ (CÉDAT et al., 2016) uma combinação que exija menor concentração do agente oxidante será a mais econômica para o mercado, uma vez que este processo possui grande capacidade para remover estrogênios de matrizes aquáticas e pode ser economicamente viável para estações de pequeno e médio porte (CÉDAT et al., 2016). Além do fato que o excesso de peróxido de hidrogênio também é considerado um inibidor reverso na taxa de degradação, pois o H₂O₂ em excesso pode atuar como um competidor pelos radicais hidroxila e acabando por inibir a oxidação do composto alvo (INCE, 1999; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2004).

A baixa concentração inicial dos compostos (E2=0,070 µg. L⁻¹; EE2= 0,830 µg. L⁻¹) no esgoto quando submetidos ao POA pode ter corroborado para a sua degradação completa. Zhang et al. (2010) associou a eficiência do processo UV/H₂O₂ ([H₂O₂] = 5mg. L⁻¹ e 2,669 W/m²) com as concentrações iniciais de EE2. Os autores observaram uma queda no percentual de remoção de 97,5 para 68,7 % quando a concentração inicial de EE2 no efluente bruto aumentou de 0,4 para 1,98 mg. L⁻¹. Eles apontaram que altas concentrações de EE2 podem servir como uma barreira na passagem dos fótons pela solução, inibindo o efeito da radiação UV, o que diminui a geração dos radicais hidroxila, gerando forte impacto na degradação do

EE2. Outro fator importante que pode favorecer a degradação desses compostos é a intensidade da luz UV. Zhang et al. (2010) observaram que a taxa de degradação de EE2 aumentava proporcionalmente com a intensidade de luz UV. Eles encontraram um aumento na taxa de degradação de $0,0223 \text{ EE2} \cdot \text{min}^{-1}$ para $0,4187 \text{ EE2} \cdot \text{min}^{-1}$ quando a intensidade de luz emitida foi de $2,456 \text{ W/m}^2$ para $15,0093 \text{ W/m}^2$. O presente trabalho adotou uma intensidade de luz emitida fixa de $14,79 \text{ mW/cm}^2$ ($147,9 \text{ W/m}^2$) e obteve a remoção completa dos dois DEs com 60 minutos, logo com uma taxa de remoção estimada de $0,00693 \text{ } \mu\text{gEE2} \cdot \text{min}^{-1}$ e $0,000583 \text{ } \mu\text{gE2} \cdot \text{min}^{-1}$.

Este trabalho mostrou baixa remoção total do EE2 que foi gradativamente liberado com o esgoto tratado. Assim, seria importante melhorar a etapa anóxica do RBS, além de alterar o momento de descarte do lodo para o final da fase anóxica de modo que permita uma melhor remoção de EE2. Por outro lado, o E2 que pode ter sido biodegradado parcialmente neste processo gerando subprodutos que deveriam ser monitorados para reforçar esta hipótese. Embora tenha sido obtida uma baixa eficiência na remoção desses compostos pelo RBS, o sistema UV/H₂O₂ conseguiu degradar totalmente esses resíduos, mas o detalhe do material em suspensão pode comprometer sua eficiência. Além disso, seria importante medir prováveis subprodutos e a redução do COT o que pode ajudar na melhor observação da mineralização desses compostos.

8. CONCLUSÃO

O reator em batelada sequencial (RBS) teve uma eficiência satisfatória em termos de matéria orgânica (acima de 80%), no entanto houve uma remoção não muito boa em relação a nutrientes (65% para NT e 55% para PT). Essa baixa eficiência pode ter ocorrido em função das condições operacionais do processo que comprometeram a etapa anóxica e pela alta idade do lodo adotada (60 dias).

A remoção de EE2 e E2 pelo RBS foi alta ao longo dos ciclos individuais (acima de 75%). No entanto, o RBS não foi capaz de reter o EE2 ao longo dos ciclos posteriores que foi descartado gradualmente junto com o esgoto tratado. As massas de EE2 e E2 encontradas na saída do RBS, sugerem que o EE2 possa ter sido removido via sorção ao lodo, enquanto o E2 pode ter sido biodegradado.

Por fim, o processo oxidativo avançado por UV/H₂O₂ como tratamento terciário foi bem eficaz na remoção total dos resíduos desses micropoluentes presentes no esgoto tratado pelo RBS.

REFERÊNCIAS

ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*, v. 99, p.107-119, 2017.

ANDRADE, L.I.F. Possibilidades de Redução da Carga Poluidora para a Indústria de Acabamento de Malhas do Estado de Minas Gerais. (Dissertação). Programa de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais. 1999.

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22th ed. Washington, DC, 2012.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, A.I. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application. *Jornal Chemical Technology Biotechnology*. v.76. p.53–60. 2001.

BARONTI, C.; CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; SAMPERI, R. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. *Environmental Science & Technology*. v.34, n.24, p. 5059-5066. 2000.

BILA, D.; DEZOTTI M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. *Química Nova*. v. 3: 651-666, 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Águas - ANA. Atlas Esgotos: despoluição de bacias hidrográficas. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Brasília. 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. MMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de Maio de 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. MMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005.

CAESB- COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL.
Estações de Tratamento de Esgotos.

Disponível em: <http://atlascaesb.maps.arcgis.com/apps/MapJournal/index.html?appid=9ba-bae05a8a1444180cdf3df83f67fb7>

Acessado em: 04/04/2018

CALLADO, N.H; FORESTI, E. Tratamento de esgoto doméstico com remoção de nitrogênio e fósforo em reatores sequenciais em batelada. Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Porto Alegre. Anais. 2000.

CÉDAT, B. BRAUER, C. Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. *Water Research*, v. 100, p. 357-366, 2016.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2001.

CUNHA, D. L., PAULA, L. M., SILVA, S. M. S., BILA, D. M., FONSECA, E. M., OLIVEIRA, J. L. M. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 12, n.2, p. 249-262, 2017.

CHAVES, F. P. Estudo da eficiência dos processos CI/UV e **H2O2**/UV na degradação de bisfenol-A, 17 β – estradiol e 17 α – etinilestradiol: Avaliação da atividade estrogênica e toxicidade. Dissertação (Saneamento Ambiental). Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental. UERJ. 2018.

CHRISTIANSEN, L. B.; NIELSEN, M. W.; HELWEG, C. Feminisation of fish the effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature. Danish Environmental Protection Agency. Environmental Project n. 729, 2002.

CYBIS, L.; SANTOS, A.; GEHLING, G. Eficiência do Reator Sequencial em Batelada (RBS) na Remoção de Nitrogênio no Tratamento de Esgoto Doméstico com DQO Baixa. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 9, n. 3, p. 260 – 264, 2004.

DESBROW, C.; ROUTLEDGE E.J.; BRIGHTY G.C.; SUMPTER J.P.; WALDOCK M. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent - Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environ Science Technology*. v. 32, p. 1549-1558, 1998.

DE MES, T.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. Occurrence and fate of estrone, 17 β -estradiol and 17 α - ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater. *Environmental Science Biotechnology*. v. 4, n.4, p. 275–311.2005.

DERKS, Y. M. Uso da respirometria para avaliar a influência de fatores operacionais e ambientais sobre a cinética de nitrificação. 103 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2007.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. *Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. 2001.

Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_la_eliminacion_de_contaminantes.

Acessado em: 30.01.19.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products*, 2015.

Disponível em: <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>.

Acessado em: 20/09/2016.

EPA, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *EPA and USGS scientists conduct study to determine prevalence of newly-emerging contaminants in treated and untreated drinking water*, 2015.

Disponível em: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-08/documents/epa_and_usgs_drinkingwater.pdf.

Acessado em : 20/9/2016. (b)

FERREIRA, P. S.F.; MOTTA, P. C.; SOUZA, T. C.; SILVA, S.; OLIVEIRA, J.F.; SANTOS, A. S. P.; Avaliação preliminar dos efeitos da ineficiência dos serviços de saneamento na saúde pública brasileira. *Revista Internacional de Ciências*, Rio de Janeiro, v. 06, n. 02, p. 214 - 229, dez. 2016.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FREIRE, S.R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*. V.23, p. 504-511, 2000.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 216, n. 1, p. 463-471, 2011.

FRONTISTIS, Z., KOURAMANOS, M., MORAITIS, S., CHATZISYMEON, E., HAPESHI, E., FATTAKASSINOS, D. UV and simulated solar photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in secondary-treated wastewater by hydrogen peroxide or iron addition. *Catal. Today*. v.252, p.84-92. 2015.

Disponível em: <https://scinapse.io/papers/2006875446>

Acessado em: 06/02/2019.

GHISELLI, G; JARDIM, F. W. Interferentes Endócrinos no Ambiente. *Química Nova*. v.30, n.3, p.11, 2007.

GIANNAKIS, S.; VIVES, F.A.G.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; ALENCASTRO, L.F. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. *Water research*, v. 84 , p.295-306. 2015.

GLAZE W. H.; KANG, J-W. Advanced oxidation processes: Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Industry Engineer Chemical Research*. V. 28, p.1573 - 80, 1989.

GOGATE, P. R; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advanced in Environment Research*, 8: 553 – 597, 2004.

HALLGREN, P.; NICOLLE, A.; HANSSON, L.A.; BRÖNMARK, C.; NIKOLERIS, L.; HYDER, M.; PERSSON, A. Synthetic estrogen directly affects fish biomass and may indirectly disrupt aquatic food webs. *Environmental Toxicology Chemist*. v.33, p. 930-936, 2014.

HASHIMOTO, T.; MURAKAMI, T. Removal and degradation characteristics of natural and synthetic estrogens by activated sludge in batch experiments. *Water Research*. v. 43, 573-582, 2008.

HE, Y-J.; W. CHEN, W.; X.-y. ZHENG,X-Y.; WANG,X-N.; HUANG,X. Fate and removal of typical pharmaceuticals and personal care products by three different treatment processes. *Science Total Environmental*, v.447, pp. 248-254. 2013.

HIGARASHI, Martha Mayumi. Processos oxidativos avançados aplicados a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. 77p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. 1999

Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/249650>.

Acessado em: 30 01. 2019.

HOLLER, S.; TRÖSCH, W. Treatment of urban wastewater in a membrane bioreactor at high organic loading rates. *Journal of Biotechnology*. v. 92. p. 95-101, 2001.

IJPELAAR, G.F.; HARMSSEN, D.J.H.; BEERENDONK, E.F.; VAN LEERDAM, R.C.; METZ, D.H.; KNOL, A.H.; FULMER, A.; KRIJNEN, S. Comparison of low pressure and medium pressure UV lamps for UV/H₂O₂ treatment of natural waters containing micro pollutants. *Ozone Science & Engineering*. V.32, p.329 -337. 2010.

IKEHATA K.; NAGHASHKAR N.J.; EL-DIN, M.G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science Technology*. v.28, p.353-414, 2006.

INCE, N.H. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation, *Water Resource*. v. 33. p. 1080–1084. 1999.

JETTEN, M.S.M.; STROUS, M.; SCHOONEN, K.T.; SCHALK, J.; VAN-DONGEN, U.G.J.M.; VAN-DE-GRAAF, A.A.; LOGEMANN, S.; MUYZER, G.; VAN-LOOSDRECHT, M. C. M.; KUENEN, J. G. The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiology*. v. 22, n.5, p. 421–437. 1998.

JIANG, Y.; WANG, H.; SHANG, Y.; YANG, K. Simultaneous removal of aniline, nitrogen and phosphorus in batch reactor. *Bioresource Technology*. v. 207. p. 422-429, 2016.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de esgotos domésticos, Ed. ABES. 7ª edição. 2014.

JOBLING, S.; NOLAN, M.; TYLER, C.R.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J.P. Widespread sexual disruption in wild fish. *Environmental Science Technology*. v. 32, p. 2498-2506, 1998.

JOBLING, S.; WILLIAMS, R.; JOHNSON, A. Predicted Exposures to Steroid Estrogens in U.K. Rivers Correlate with Widespread Sexual Disruption in Wild Fish Populations. *Environmental Health Perspectives*. v.114, p.32-39, 2006.

JÜRGENS, M. D., HOLTHAUS, K. I. E., JOHNSON, A. C., SMITH J. J. L., HETHERIDGE, M., WILLIAMS, R. J. The Potential for Estradiol and Ethinylestradiol Degradation in English Rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry*. v. 21, n. 3, p. 480-488, 2002.

KIDD, K.A.; BLANCHFIELD, P.J.; MILLS, K.H.; PALACE, V.P.; EVANS, R.E.; LAZORCHAK, J.M.; FLICK, R.W. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *National Academy of Sciences*. v. 104, p. 8897-8901, mai. 2007.

LAYTON, A.C.; GREGORY, B.W.; SEWARD, J.R.; SCHULTZ, T.W.; SAYLER, G.S. Mineralization of Steroidal Hormones by Biosolids in Wastewater Treatment Systems in Tennessee U.S.A. *Environmental Science & Technology*. v.34, n.18, p. 3925-3931. 2000.

LEE, J.; KALETUNÇ, G. Evaluation of the heat inactivation of *Escherichia coli* and *Lactobacillus plantarum* by differential scanning calorimetry. *Applied and Environmental Microbiology*. v.68, p.5379–5386. 2002.

LI, X.; CHEN, H.; YANG, Q.; WANG, D.; LUO, K.; ZENG, G. Biological nutrient removal in a sequencing batch reactor operated as oxic/anoxic/extended-idle regime. *Chemosphere*. v. 105(2014)75-81, 2014.

LI, F.; YUASA, A.; OBARA, A.; MATHEWS, A.P. Aerobic batch degradation of 17- β estradiol (E2) by activated sludge: Effects of spiking E2 concentrations, MLVSS and temperatures. *Water Research*. v.39, n.10, p. 2065-2075. 2005.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A.; Pure and Applied Chemistry. v.75, 2009.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. N.; NIGHIEM, 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*. v. 473-474, p. 619-641, 2014.

MARTÍNEZ, F.; MOLINA, R.; RODRÍGUEZ, I.; PARIENTE, M.I.; SEGURA, Y.; MELERO, J.A. Techno-economical assessment of coupling Fenton/biological processes for the treatment of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. v. 6. p. 485-494. 2018.

MOREIRA, N.F.F.; NARCISO-DA-ROCHA, C.; POLO-LOPÉZ, M.I.; MARTÍNEZ, L.M.P.; FARIA, J.L.; MANAIA, C.M.; IBÁÑEZ, P.F.; NUNES, O. C.; SILVA, A.M.T. Solar

treatment (H₂O₂, TiO₂-P25 and GO-TiO₂ photocatalysis, photoFenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater. *Water research*, v. 135 , p.195-206. 2018.

MUHAMMAD, A.; SHAFEEQ, A.; BUTT, M.A.; RIZVI, Z.H.; CHUGHTAI, M.A.; REHMAN, S. Decolorization and removal of COD and BOD from raw and biotreated textile dye bath effluent through advanced oxidation processes (AOPS). *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n.3. p. 453-459. 2008.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV/H₂O₂ process, *Dyes Pigments*. v. 62 . p. 269–275. 2004.

NIELSEN, P. H. Adsorption of ammonium to activated sludge. *Water Research*, v. 30, n. 3, p. 762-764, 1996.

PAULA, L. M. Avaliação da remoção simultânea de matéria orgânica, nutrientes e 17 α -etinilestradiol pelo sistema de tratamento de esgotos por reator em batelada sequencial. Dissertação apresentada na Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz-ENSP/FIOCRUZ, Rio de Janeiro, 2017.

PAŹDZIOR, K.; BILIŃSKA, L. LEDAKOWICZ, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2018.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>

Acessado em : 28/2/19

PESSOA, G. P.; SOUZA, N. C.; VIDAL, C. B. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 490, p. 288-295, 2014.

PHILIPS, S.; LAANBROEK, H. J.; VERSTRAETE, W. Origin, causes and effects of increased nitrite concentrations in aquatic environments. *Environmental Science Biotechnology*. v. 1, p. 115–141. 2002.

PHOLCHAN, P.; JONES, M.; DONNELLY, T.; SALLIS, P.J. Fate of Estrogens during the Biological Treatment of Synthetic Wastewater in a Nitrite-Accumulating Sequencing Batch Reactor. *Environmental Science Technology*. v.42. p.6141-6147. 2008.

QUEIROZ, F. B.; BRANDT, E. M. F.; AQUINO, S. F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. *Water Science & Technology*, v. 6612, p. 2562-2569, 2012.

ROBERTO, F. Estudos de remoção de 17 α -etinilestradiol de águas para abastecimento, utilizando dióxido de cloro, hipoclorito de sódio, carvão ativado em pó (cap) e tratamento físico-químico. (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

ROCHA, O.R.S.; Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduos de petróleo. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte.2010.

ROSENFELDT, E. J. et al. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *Science of the Total Environment*, v. 377, p. 105-113, 2007.

ROUTLEDGE, E. J.; SHEAHAN, D. C.; BRIGHTY, C. G.; WALDOCK, M.; SUMPTER, J. P. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. Z. In vivo responses in trout and ruack. Environmental Science & Technology. v. 32, n.11, p. 1559 – 1565, 1998.

RUAS, D. B. Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de cellulose *kraft* branqueada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo. 2008.

RACZ, L.; MULLER, J.G.; GOEL, R.K. Fate of selected estrogens in two laboratory scale sequencing batch reactors fed with different organic carbon sources under varying solids retention times. Bioresource Technology. v.110, p. 35-42. 2012.

ROSE, E.; PACZOLT, K.A.; JONES, A.G. The effects of synthetic estrogen exposure on pre mating and post mating episodes of selection in sex-role-reversed Gulf pipefish. Evolutionary Applications. v. 6, n.8, p. 1160-1170, ago. 2013.

SANASA – SOCIEDADE DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA E SANEAMENTO. ETE Capivari 1 amplia índice de tratamento de esgoto em Campinas.
Disponível em : http://www.sanasa.com.br/noticias/not_con3.asp?par_nrod=837&flag=TK
Acessado em : 19/04/2018.

SCOTT, J.P.; OLLIS, D.F. Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment. Review and Recommendations. Environmental Progress, 14, 88-110. 1995.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ep.670140212> .

Acessado em: 30/1/19

SHIODA, T., WAKABAYASHI, M., 2000 Effect of Certain Chemicals on The Reproduction of Medaka (*Oryzias latipes*). *Chemosphere*, v. 40, pp. 239-243

SILVA, L. O. Estrogênios no meio ambiente: seus efeitos na saúde humana e na biota aquática. *Sustentare*, v. 3, n.1. p.75. 2019.

SNIS - SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÃO EM SANEAMENTO (Brasil). Série Histórica. 2016.

Disponível em: <http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2016> .

Acessado em: 10/04/2018

SOUZA, M. B. Estudo Curitibano de Investigação do Ambiente e Reprodução (CUIDAR): avaliação da exposição gestacional a desreguladores endócrinos ambientais. Dissertação (Ciências Biológicas). Departamento de Fisiologia, Universidade Federal do Paraná. 2016.

SUMPTER, J.P. Endocrine disrupters in the aquatic environment: an overview. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, v. 33, p. 9-16.

TEIXEIRA, C.P.A.B. e JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos. Caderno Temático, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química-IQ. Laboratório de Química Ambiental-LQA, v.3, 2004.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J. Haberer, K.; Wilken, R. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – 1: Investigations in German, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 1-2, p. 81-90, 1999a.

TERNES, T. A., KRECKEL, P., MUELLER, J. Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants. Aerobic batch experiments with activated sludge. *The Science Total Environment*, v. 225 (1-2), p. 91-99, 1999b.

TOXNET -Toxicology Data Network. U.S. National Library of Medicine. Disponível em: <https://toxnet.nlm.nih.gov/> . Acessado em: 25/03/2018.

THORPE, K. L.; CUMMINGS, R. I.; HUTCHINSON, M. S.; SCHOLZE, M.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J. P. e TYLER, C.R. Relative potencies and combination effects of estrogens in fish. *Environmental Science & Technology*. v. 37, n. 2, p.1142– 1149, 2003.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado Teoria e Aplicações para Projetos e Operações. Campina Grande: Epgraf, 1999.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Ed. UFMG. Vol. 4. 3ª edição. 2012.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Ed. UFMG. Vol. 1. 4ª edição. 2014.

WILDERER, P.A. Sequencing batch reactor technology. Ed. IWA Publishing, Londres, Scientific and Technical, Report n. 10., 1997.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research*, 46:2815-2827, 2012.

ZHANG, Z.; FENG, Y.; LIU, Y.; SUN, Q.; GAO, P.; REN, N. Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17 α -ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ technology. *Journal of Hazardous Materials*. v. 181. p. 1127-1133. 2010.

