

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL DOUTORADO**

ARLINDO SOARES RÄDER

**Análise de desempenho de três Estações de Tratamento de Esgoto municipais
com diferentes tecnologias, quanto aos parâmetros físico-químicos,
microbiológicos e o Bisfenol A**

São Leopoldo

2024

ARLINDO SOARES RÄDER

**Análise de desempenho de três Estações de Tratamento de Esgoto municipais
com diferentes tecnologias, quanto aos parâmetros físico-químicos,
microbiológicos e o Bisfenol A**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Orientadora Prof.^a Dr.^a Luciana Paulo Gomes

São Leopoldo

2024

R127a Räder, Arlindo Soares.
Análise de desempenho de três estações de tratamento de esgoto municipais com diferentes tecnologias, quanto aos parâmetros físico-químicos, microbiológicos e o Bisferol A / Arlindo Soares Räder. – 2024.
264 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2024.

“Orientadora: Profa. Dra. Luciana Paulo Gomes”

1. Bisfenol A. 2. Esgoto sanitário. 3. Lodo ativado. 4. Micropoluente. 5. Moving Bed Biofilm Reactor. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Silvana Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família.

Aos meus colegas e amigos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Aos Professores do PPGEC/UNISINOS pelo profissionalismo e disciplinas de alto nível, sempre com abordagens modernas e atualizadas aplicadas na área de saneamento ambiental.

Ao Professor Dr. ^o Luís Alcides Schiavo Miranda na fase inicial do doutorado.

À Professora Dr.^a Luciana Paulo Gomes pela orientação, dedicação, paciência, questionamentos e conversas de alto nível que contribuíram para o bom e adequado desenvolvimento do presente trabalho.

À Professora Dr.^a Jéssica Fernanda Hofmann pelas conversas e procedimentos laboratoriais para uso do equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência e espectrômetro de massas do Instituto Tecnológico Nutrifer – UNISINOS (ITT) na fase experimental do trabalho.

Ao Professor Dr.^o Marcelo Oliveira Caetano, sempre parceiro para que as coisas acontecessem no Laboratório de Saneamento Ambiental do PPGEC/UNISINOS.

Aos professores e funcionários dos laboratórios da UNISINOS, entre eles Laboratório de Saneamento Ambiental e UNISINOS (ITT), pelo auxílio, agendamento e disponibilidade de uso das instalações e equipamentos laboratoriais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A COMUSA – Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo pelo fornecimento das amostras de esgotos sanitários. Em especial às Equipes Técnicas do Laboratório de Controle de Qualidade (LCQ) e às Equipes de Operação das Estações de Tratamento de Esgotos Sanitários (ETEs) da COMUSA.

A todos aqueles que contribuíram de maneira direta e indireta ao desenvolvimento do presente trabalho.

“O importante é não parar de questionar; a curiosidade tem sua própria razão de existir”

Albert Einstein

RESUMO

Dentre muitos micropoluentes, o agente plastificante bisfenol A (BPA), largamente utilizado na indústria de alimentos e bebidas, na fabricação de materiais e utensílios poliméricos, é considerado um xenoestrogênio e desregulador endócrino, o que justifica pesquisas contínuas na área. O presente trabalho efetuou uma análise de desempenho de três Estações de Tratamento de Esgoto municipais, compreendendo associação de diversas tecnologias disponíveis no mercado: *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, adicionado de filtro biológico aeróbio com aeração natural, lodos ativados e reator anóxico, ETE Morada dos Eucaliptos (ETE ME); *Moving Bed Biofilm Reactor*, adicionado de tratamento físico-químico, decantador de alta taxa e desinfecção ultravioleta, ETE Vila Palmeira (ETE VP) e lodos ativados tipo Reator Sequencial em Batelada, ETE Mundo Novo (ETE MN). Os resultados observados permitiram concluir que a melhor eficiência global para o tratamento do conjunto DBO, DQO, N_{am} , SST e SSed foi observada na ETE MN (95,3%, 89,8%, 94,9%, 92,8% e 88,4%). Para o parâmetro P_T os melhores resultados foram na ETE ME (61,5%) e ETE VP (61,2%). Todas as ETEs estudadas apresentaram remoção maior que 92% para o conjunto CT e *E. coli*, sendo na ETE VP (98,7% e 98,2%) o melhor resultado observado. Com relação ao micropoluente BPA, confeccionou-se uma curva de calibração, na matriz ambiental esgoto sanitário bruto, onde os resultados de linearidade apontaram faixa de trabalho de 10ng.L^{-1} a 900ng.L^{-1} . Foi adotado como Limite de Quantificação (LQ) o menor ponto de concentração conhecida da curva de calibração, 10ng.L^{-1} . Assim, pôde-se analisar e quantificar a presença de BPA nos esgotos brutos e tratados para as três ETEs. Observaram-se concentrações de BPA quantificadas dentro da faixa de linearidade da curva. O BPA apresentou comportamento complexo e adverso, estando presente no esgoto bruto e tratado nas três ETEs. Esse comportamento corrobora com pesquisas anteriores, onde identificou-se que o BPA se mostra presente em todas as matrizes ambientais, caracterizando um micropoluente ubíquo. Isso por si só justifica monitorar as ETEs quanto à possibilidade de ocorrência de micropoluentes (no presente caso, o BPA), considerando os processos de tratamento de esgoto sanitário adotados, bem como o avanço das metodologias e técnicas analíticas de identificação e quantificação, no sentido de se verificar a presença e remoção desses das matrizes ambientais para uma futura e adequada regulamentação legal.

Palavras-chave: esgoto sanitário, lodo ativado, *Moving Bed Biofilm Reactor*, micropoluente, bisfenol A.

ABSTRACT

Among many micropollutants, the plasticizing agent bisphenol A (BPA), widely used in the food and beverage industry, in the manufacture of polymeric materials and utensils, is considered a xenoestrogen and endocrine disruptor, which justifies continuous research in the area. The present work carried out a performance analysis of three municipal Wastewater Treatment Plant (WWTP), comprising the association of several technologies available on the market: Upflow Anaerobic Sludge Blanket, added to an aerobic biological filter with natural aeration, activated sludge and anoxic reactor, Morada dos Eucaliptos WWTP (ME WWTP); Moving Bed Biofilm Reactor, added to a physical-chemical treatment, high-rate decanter and ultraviolet disinfection, Vila Palmeira WWTP (VP WWTP); and activated sludge of the Sequential Batch Reactor type, Mundo Novo WWTP (MN WWTP). The results observed allowed us to conclude that the best overall efficiency for the treatment of the BOD, COD, N_{am} , TSS and SSed set was observed in the MN WWTP (95.3%, 89.8%, 94.9%, 92.8% and 88.4%). For the P_T parameter, the best results were in the ME WWTP (61.5%) and VP WWTP (61.2%). All the WWTPs studied presented removal greater than 92% for the CT and *E. coli* set, with the best result observed in the VP WWTP (98.7% and 98.2%). Regarding the micropollutant BPA, a calibration curve was created in the raw sewage environmental matrix, where the linearity results indicated a working range of 10ng.L^{-1} to 900ng.L^{-1} . The lowest known concentration point of the calibration curve, 10ng.L^{-1} , was adopted as the Limit of Quantification (LQ). Thus, it was possible to analyze and quantify the presence of BPA in raw and treated sewage for the three WWTPs. Quantified BPA concentrations were observed within the linearity range of the curve. BPA presented complex and adverse behavior, being present in raw and treated sewage in the three WWTPs. This behavior corroborates previous research, which identified that BPA is present in all environmental matrices, characterizing it as a ubiquitous micropollutant. This alone justifies monitoring WWTPs for the possibility of micropollutants (in this case, BPA) occurring, considering the sewage treatment processes adopted, as well as the advancement of methodologies and analytical techniques for identification and quantification, to verify their presence and removal from environmental matrices for future and adequate legal regulation.

Key-words: sewage, activated sludge, Moving Bed Biofilm Reactor, micropollutant, bisphenol A.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Constituição do esgoto sanitário, fração líquida (praticamente água, da ordem de 99,9%) e fração sólida (da ordem de 0,1%).	34
Figura 2 - Remoção de sólidos de diferentes naturezas e granulometrias.	35
Figura 3 - Alguns dados do Brasil e do estado do Rio Grande do Sul a partir das informações do SNIS.	41
Figura 4 - Possíveis de rotas de disseminação de micropoluentes na natureza.	52
Figura 5 - Representação da síntese do BPA.	62
Figura 6 - Representação esquemática simplificada de um volume reacional do tipo MBBR.	83
Figura 7 - Exemplo real de um volume reacional (reator MBBR) em operação, onde se pode visualizar claramente o crescimento de biofilme aderido sobre a superfície do meio suporte.	85
Figura 8 - Diferentes possibilidades de configurações e combinações de sistemas MBBR para distintas aplicações em tratamento de esgotos (sanitários e industriais).	86
Figura 9 - Representação esquemática simplificada de sistemas de Lodos Ativados e Filme Fixo Integrado (IFAS).	89
Figura 10 - Diagrama esquemático simplificado de alguns exemplos de pontos de utilização de meios suportes para biofilmes, considerando a remoção biológica de nitrogênio.	90
Figura 11 - Representação esquemática simplificada (fluxograma geral) do processo de tratamento da ETE ME (fluxo contínuo).	118
Figura 12 - Representação esquemática simplificada (fluxograma geral) do processo de tratamento da ETE VP (fluxo contínuo).	121
Figura 13 - Representação esquemática simplificada (fluxograma geral) do processo de tratamento da ETE MN (batelada ou fluxo intermitente).	123
Figura 14 - Objetivo de análise de desempenho de processos de tratamento de esgotos domésticos (parâmetros convencionais e micropoluentes BPA) das ETEs municipais reais estudadas.	127
Figura 15 - Frascos de vidro âmbar (1L, análises físico-químicas), frascos de vidro âmbar ou incolor estéril (250mL, análises microbiológicas) e volumes coletados.	131

Figura 16 - Etapas e metodologia para preparação de amostras aquosas sob a forma de fluxograma.	142
Figura 17 - Curva de calibração, contemplando 6 (seis) pontos distintos, a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).	152
Figura 18 - Valores de vazão de alimentação de esgoto sanitário bruto, para as ETEs ME, VP e MN.	155
Figura 19 - Valores de OD, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	157
Figura 20 - Valores de pH, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	162
Figura 21 - Valores de N_{am} , observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	165
Figura 22 - Valores de P_T , observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	169
Figura 23 - Valores de DBO, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	174
Figura 24 - Valores de DQO, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	177
Figura 25 - Valores de SST, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	181
Figura 26 - Valores de SSed, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	184
Figura 27 - Valores de CT, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	187
Figura 28 - Valores de <i>E. coli</i> , observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.	191
Figura 29 - Valores de BPA, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE ME.	205
Figura 30 - Valores de BPA, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE VP.	207
Figura 31 - Valores de BPA, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE MN.	209
Figura 32 - DQO versus BPA, esgoto tratado, ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.	214

Figura 33 - DBO versus BPA, esgoto tratado, ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.	215
Figura 34 - N_{am} versus BPA, esgoto tratado, ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.	216
Figura 35 - BPA esgoto tratado versus precipitação pluviométrica para a ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.	217
Figura 36 - Cromatograma do branco de metanol grau HPLC.	250
Figura 37 - Cromatograma da solução padrão de 1000ppm de BPA em metanol.	250
Figura 38 - Cromatograma de amostra esgoto.	251
Figura 39 - Espectro de massa do BPA.	251
Figura 40 - Histograma da vazão da ETE ME.	252
Figura 41 - Histograma da DBO do esgoto bruto da ETE ME.	253
Figura 42 - Histograma da DQO do esgoto bruto da ETE ME.	253
Figura 43 - Histograma do N_{am} do esgoto bruto da ETE ME.	254
Figura 44 - Histograma do P_T do esgoto bruto da ETE ME.	254
Figura 45 - Histograma da vazão da ETE VP.	255
Figura 46 - Histograma da DBO do esgoto bruto da ETE VP.	255
Figura 47 - Histograma da DQO do esgoto bruto da ETE VP.	256
Figura 48 - Histograma do N_{am} do esgoto bruto da ETE VP.	256
Figura 49 - Histograma do P_T do esgoto bruto da ETE VP.	257
Figura 50 - Histograma da vazão da ETE MN.	257
Figura 51 - Histograma da DBO do esgoto bruto da ETE MN.	258
Figura 52 - Histograma da DQO do esgoto bruto da ETE MN.	258
Figura 53 - Histograma do N_{am} do esgoto bruto da ETE MN.	259
Figura 54 - Histograma do P_T do esgoto bruto da ETE MN.	259

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais normas técnicas utilizadas para os sistemas de tratamento de esgotos.....	31
Quadro 2 - Equivalência de porcentagem para unidades log removidas na eficiência de remoção de coliformes.	38
Quadro 3 - Categorias principais, subclasses e ambientes onde normalmente se encontram em maior concentração os micropoluentes.	50
Quadro 4 - Principais propriedades físico-químicas do BPA.....	67
Quadro 5 – Presença de BPA nas matrizes ambientais lixiviados de aterros, esgotos brutos e tratados, lodos de ETE, materiais sólidos particulados em suspensão (retidos na filtração das amostras), sedimentos, tecidos e fluidos corporais e águas em geral.	73
Quadro 6 - Principais processos para a remoção de organismos patogênicos no tratamento de esgotos.....	92
Quadro 7 - Plano de monitoramento e amostragem para os estudos de caso do presente trabalho.	129
Quadro 8 - Parâmetros de monitoramento, metodologias analíticas e respectivas referências.....	132
Quadro 9 - Parâmetros convencionais e respectivos valores de LQ (Laboratório de Controle de Qualidade da COMUSA).....	134
Quadro 10 - Procedimento de preservação das amostras e o tempo de validade para a realização das análises (Laboratório de Controle de Qualidade da COMUSA). ..	135
Quadro 11 - Etapas e metodologia da EFS para o presente trabalho.....	143
Quadro 12 - Tentativas de pontos de concentrações conhecidas preparadas e analisadas e o branco de amostra.	149
Quadro 13 - Resultados do estudo de linearidade após o cumprimento dos critérios de aceitação para a linearidade.	151
Quadro 14 - Resultado do LQ do método (adotado como sendo o menor ponto de concentração conhecida da curva de calibração).	153
Quadro 15 - Vazões previstas em projeto e vazões observadas de alimentação de esgoto bruto para as três ETEs sob estudo.	156
Quadro 16 - Estatística básica para o parâmetro OD, bruto e tratado, para as três ETEs.	159

Quadro 17 - Estatística básica para o parâmetro temperatura, bruto, tratado e ambiente (ar atmosférico, momento da coleta das amostras), para as três ETEs. .	161
Quadro 18 - Estatística básica para o parâmetro pH, esgoto bruto e tratado, para as três ETEs.....	164
Quadro 19 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (N_{am}).	167
Quadro 20 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (P_T).	170
Quadro 21 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (DBO).	176
Quadro 22 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (DQO).....	179
Quadro 23 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (SST).....	182
Quadro 24 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (SSed).	186
Quadro 25 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (CT).	189
Quadro 26 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (<i>E. coli</i>).	193
Quadro 27 - Resumo das eficiências globais de cada ETE, para cada parâmetro convencional, conforme exhaustivamente apresentado e discutido previamente.	197
Quadro 28 - Análise estatística básica compilada em um único quadro, parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais, ETEs ME, VP e MN.	199
Quadro 29 - Resultado do teste de normalidade para parâmetros do esgoto sanitário bruto nas três ETEs estudadas.	201
Quadro 30 - Comparação padrão legal de descarte de esgoto líquido tratado para atendimento às restrições e exigências das licenças ambientais de operação (para os parâmetros convencionais avaliados na presente pesquisa).	203
Quadro 31 - Teste ANOVA para vazão, DBO, DQO e Nam para as três ETEs sob estudo (esgoto bruto).	260
Quadro 32 - Teste ANOVA para vazão, DBO, DQO e Nam para as três ETEs sob estudo (esgoto tratado).	261

Quadro 33 - Teste de <i>Tukey</i> para vazão, DBO, DQO e N_{am} para as três ETEs sob estudo (esgoto bruto).	263
Quadro 34 - Teste de <i>Tukey</i> para vazão, DBO, DQO e N_{am} para as três ETEs sob estudo (esgoto tratado).	264

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores típicos esperados para os parâmetros físico-químicos dos esgotos sanitários.	36
Tabela 2 - Características físico-químicas e microbiológicas dos esgotos sanitários brutos.	37
Tabela 3 - Gradiente de eluição do BPA.	146

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BCA	Biomassa de crescimento aderido, biomassa aderida
BPA	Bisfenol A
BOA	Bactérias oxidantes de amônia
CCLAAM	Certificado de Cadastro de Laboratório para Análises Ambientais
CE	Contaminantes emergentes
CH	Chácara Hamburguesa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COMUSA	Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul
CQPE	Contaminantes químicos de preocupação emergente
CT	Coliformes totais
CTC	Cloridrato de clortetraciclina
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DES	Dietilestilbestrol
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DQO	Demanda química de oxigênio
EFS	Extração em fase sólida
EM	Espectrômetro de massas, espectrometria de massas
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos, Estação de Tratamento de Efluentes, Estação de Tratamento de Efluentes Sanitários, Estação de Tratamento de Esgotos Sanitários
FBA	Filtro biológico anaeróbico
FB	Filtro biológico
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IFAS	<i>Integrated fixed-film activated sludge</i>
IQA	Índice de qualidade da(s) água(s)
JF	Jardim da Figueira
JS	Jardim do Sol
K _{oc}	Coeficiente de partição carbono orgânico/água
LA	Lodos ativados
LCQ	Laboratório de Controle de Qualidade
LDO	Oxigênio dissolvido por luminescência, luminescente
LO	Licença ambiental de operação, licença de operação
Log K _d	Coeficiente de distribuição sólido-líquido
Log K _{ow} (25°C)	Coeficiente de partição octanol/água
MBR	<i>Membrane Bio-Reactor</i>
MBBR	<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>
ME	Morada dos Eucaliptos

MS	<i>Mass spectrometer, mass spectrometry</i>
NH	Novo Hamburgo
NOB	Bactérias oxidantes de nitrito
MN	Mundo Novo
N _{am}	Nitrogênio amoniacal
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
NMP	Número mais provável
N _T	Nitrogênio total
OD	Oxigênio dissolvido
OH-PCB	Bisfenóis policlorados hidroxilados
OR	Osmose reversa
OTC	Cloridrato de oxitetraciclina
PAC	Policloreto de alumínio, cloreto de polialumínio
PAH	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PCB	Bifenilas policloradas
PE	Poluentes emergentes
PEAD	Polietileno de alta densidade
pK _a	Constante de dissociação ácida
PL	Procedimento Laboratorial
PNA	Nitrificação-anammox parcial
POA	Processos oxidativos avançados
POE	Poluentes orgânicos emergentes
POP	Poluentes orgânicos persistentes
PP	Polipropileno
PRNH	Parque Residencial Novo Hamburgo
PSM	Processo de separação por membranas
PVC	Policloreto de vinil(a)
pH	Potencial hidrogeniônico, potencial de hidrogênio
P _T	Fósforo total
RO	Roselândia
RSB	Reator sequencial em batelada
SBR	<i>Sequencing Batch Reactor</i>
SGQ	Sistema de Gestão da Qualidade
SPE	Substâncias poliméricas extracelulares,
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SMEWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
SS	Sólidos suspensos
SSed	Sólidos sedimentáveis
TC	Cloridrato de tetraciclina
TDN	Taxa de desnitrificação
THM	Trihalometanos
TOA	Taxa de oxidação da amônia
TRS	Tempo de retenção de sólidos
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UNISINOS	Universidade do Vale do Rio dos Sinos
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Radiação Ultravioleta ou Ultravioleta
VP	Vila Palmeira
WEF	<i>Water Environment Federation</i>

LISTA DE UNIDADES

d	Dia
g	Gramma
kg	Quilograma
L	Litro
L.s ⁻¹	Litros por segundo
m ³	Metro cúbico
m ³ .d ⁻¹	Metro cúbico por dia
mg	Miligrama
mg. L ⁻¹	Miligrama por litro
mL	Mililitro
mL. L ⁻¹	Mililitro por litro
m ²	Metro quadrado
m ² .m ⁻³	Metro quadrado por metro cúbico
ng	Nanograma
ng. L ⁻¹	Nanograma por litro
NMP	Número mais provável
NMP.100mL ⁻¹	Número mais provável por cem mililitros
pg	Picograma
pg. L ⁻¹	Picograma por litro
s	Segundo
µg	Micrograma
µg. L ⁻¹	Micrograma por litro

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	22
1.1.	OBJETIVOS	29
1.1.1.	Objetivo Geral	29
1.1.2.	Objetivos Específicos	29
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	30
2.1.	ESGOTO SANITÁRIO	30
2.2.	MICROPOLUENTES	41
2.3.	PRINCIPAIS CLASSES DE MICROPOLUENTES	49
2.4.	POSSÍVEIS ROTAS DE DISSEMINAÇÃO DE MICROPOLUENTES	51
2.4.1.	DESREGULADORES ENDÓCRINOS	54
2.4.2.	BISFENOL A	61
2.4.3.	PRESENÇA DE BPA NAS MATRIZES AMBIENTAIS COMPLEXAS (LIXIVIADOS, ESGOTOS, LODOS DE ETE, SEDIMENTOS, FLUIDOS CORPORAIS) 72	
2.4.4.	ANÁLOGOS AO BISFENOL A	78
2.5.	O PROCESSO DE LODOS ATIVADOS (LA)	80
2.5.1.	REATOR BIOLÓGICO DE LEITO MÓVEL (MBBR)	81
2.5.2.	POSSIBILIDADES DE CONFIGURAÇÕES E COMBINAÇÕES DE REATORES MBBR	85
2.5.3.	POSSIBILIDADES DE CONFIGURAÇÕES E COMBINAÇÕES DE REATORES IFAS	88
2.6.	REMOÇÃO DE ORGANISMOS PATOGÊNICOS	91
2.6.1.	RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)	94
2.7.	COMPILAÇÃO DOS PRINCIPAIS TRABALHOS TÉCNICOS RECENTES QUE UTILIZAM A TECNOLOGIA MBBR/IFAS E VARIANTES	96
2.8.	ESTUDOS DE CASOS	117
2.8.1.	ETE Morada dos Eucaliptos (ME)	117
2.8.2.	ETE Vila Palmeira (VP)	118
2.8.3.	ETE Mundo Novo (MN)	122
2.9	VALIDAÇÃO DE MÉTODO	124
3.	METODOLOGIA	126

3.1 PLANO DE MONITORAMENTO E AMOSTRAGEM.....	128
3.2 COLETA DE AMOSTRAS	130
3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS DOS PARÂMETROS CONVENCIONAIS	131
3.4 ANÁLISE DE MICROPOLUENTE BISFENOL A	136
3.4.1 INSTRUMENTAÇÃO	136
3.4.2 REAGENTES E SOLVENTES	137
3.4.3 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO	138
3.4.4 CONDIÇÕES DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	145
3.4.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO	147
3.4.5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O BPA	147
3.4.5.2 LINEARIDADE	150
3.4.5.3 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	152
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	154
4.3 AMOSTRAS DE ESGOTO NAS TRÊS ETES ESTUDADAS	154
4.3.1 PARÂMETROS CONVENCIONAIS	154
4.3.1.1 VALORES DE VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO	154
4.3.1.2 VALORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD).....	157
4.3.1.3 VALORES DE TEMPERATURA.....	160
4.3.1.4 VALORES DE pH	161
4.3.1.5 NITROGÊNIO AMONÍACAL.....	164
4.3.1.6 FÓSFORO TOTAL.....	168
4.3.1.7 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	173
4.3.1.8 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO	177
4.3.1.9 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS	180
4.3.1.10 SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS	183
4.3.1.11 COLIFORMES TOTAIS	187
4.3.1.12 <i>ESCHERICHIA COLI</i>	190
4.3.1.13 VALORES DE EFICIÊNCIA GLOBAL DE TRATAMENTO DOS PARÂMETROS CONVENCIONAIS.....	196
4.4.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA	198
4.4.1.1 TESTE DE NORMALIDADE DOS DADOS	198
4.5.1 COMPARAÇÃO COM AS LICENÇAS AMBIENTAIS	202
4.6.1 COM RELAÇÃO AO MICROPOLUENTE BPA.....	205

4.6.2 SOBRE A IDENTIFICAÇÃO DE RELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS CONVENCIONAIS E BPA	214
5. CONCLUSÕES	219
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	224
7. REFERÊNCIAS	226
APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS E ESPECTRO DE MASSA DO BPA	250
APÊNDICE B – TESTE DE NORMALIDADE DOS DADOS	252
APÊNDICE C – TESTE ANOVA.....	260
APÊNDICE D – TESTE DE <i>TUKEY</i>	262

1. INTRODUÇÃO

O bisfenol A (BPA) é um plastificante amplamente utilizado na fabricação de polímeros, tipo policarbonatos, revestimentos protetores em latas de embalagens de alimentos e bebidas, selantes dentários, bem como em inúmeros utensílios industriais e domésticos. A aplicação do BPA em grande escala na indústria de alimentos, bebidas e na odontologia acarreta a sua ampla distribuição no meio ambiente, bem como está associado a altas taxas de exposição humana, o que representa problemas de saúde xenobióticos. Devido a sua semelhança estrutural com o 17β -Estradiol, o BPA pode se ligar aos receptores de estrogênio e possuir atividade estrogênica, o que pode afetar as funções hormonais normais, causando perturbação endócrina (GEBRU e PANG, 2023, ADEGOKE *et al.*, 2022 e RUBIN, 2011).

O advento da revolução industrial, ocorrida no século XVIII, nem de longe poderia prever a atual fase de desenvolvimento científico e tecnológico. A rápida industrialização e o aumento do consumo de produtos industrializados são responsáveis por sérios impactos deletérios ao meio ambiente, ASSUNÇÃO e PESQUERO (1999). Em pleno século XXI, a contaminação das águas e do meio ambiente é um dos grandes desafios que se mostra presente. O desenvolvimento da tecnologia, seja no sentido de se otimizar os processos de tratamento de esgotos sanitários e demais efluentes, seja no sentido da evolução das metodologias e das técnicas analíticas que permitem identificar e quantificar substâncias e/ou compostos, em ínfimas concentrações (traço e ultra traço), na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} , bem como microrganismos, ainda não regulamentados por lei específica, BILA e DEZOTTI (2003, 2007), SILVA e COLLINS (2011), MONTAGNER e JARDIM (2011), MONTAGNER *et al.* (2017), MONTAGNER *et al.* (2019) e AHMAD e ESKICIOGLU (2019), onde MONTAGNER *et al.* (2017) expande a faixa de ng.L^{-1} para pg.L^{-1} , e que apresentam características polares em matrizes ambientais de natureza aquosa, denominados atualmente micropoluentes, contribui e converge a esforços para pesquisas na área de saneamento. Os micropoluentes podem ser constituídos inclusive por nanopartículas e nanomateriais (QUINA, 2004; ALIM *et al.*, 2018), bem como por materiais radioativos (radionuclídeos e radiofármacos; esgotos de clínicas de medicina nuclear), METCALF e EDDY (2016) e CARMO (2019).

Novas tecnologias, bem como associação de diferentes tecnologias (tanto convencionais quanto avançadas) para o tratamento de esgotos sanitários estão sendo estudadas e viabilizadas para possibilitar um melhor entendimento de como os parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais, assim denominados por estarem presentes em concentrações na faixa de miligramas por litro, mg.L^{-1} , sendo seus principais representantes DBO, DQO, nitrogênio, série de sólidos e compostos de fósforo, bem como microrganismos do grupo coliforme, dentre eles coliformes totais e *Escherichia coli*, medidos em NMP.100mL⁻¹, os quais são devidamente regulamentados e os parâmetros não convencionais (ou micropoluentes), presentes em concentrações inferiores, da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a pg.L^{-1} , bem como microrganismos diversos, no entanto ainda não regulamentados, se comportam ao serem submetidos às ETEs projetadas de acordo com a visão clássica do tratamento (remoção de parâmetros convencionais). Isto também para tentar se observar a existência de alguma relação existente entre a remoção de parâmetros convencionais, que podem ser analisados com metodologias e técnicas analíticas mais simples e micropoluentes, que exigem metodologias e técnicas analíticas mais complexas, avançadas e onerosas.

De acordo com VERLICCHI *et al.* (2010), AHMAD e ESKICIOGLU (2019), os micropoluentes incluem um amplo espectro de compostos químicos com grandes diferenças em suas principais propriedades físico-químicas (solubilidade, volatilidade, adsorvibilidade, absorvibilidade, biodegradabilidade, polaridade e estabilidade) que afetam seu comportamento e destino nas diferentes concepções de ETEs e, devido a isso, há grandes dificuldades na remoção de micropoluentes de águas residuais. Adicionalmente, por apresentarem concentrações na faixa de micro a nanogramas por litros, sendo muito menor que a dos parâmetros convencionais, na faixa de miligramas por litro (DBO, DQO, nitrogênio, série de sólidos e compostos de fósforo), há também dificuldades associadas a sua detecção e quantificação.

Conforme descrito por MONTAGNER *et al.* (2017), muitos dos efeitos dos micropoluentes são atribuídos à exposição crônica a esses compostos que ocorrem em concentrações extremamente baixas, principalmente em matrizes aquáticas, na ordem de nanograma a picograma por litro, o que torna ainda mais complexa a análise de avaliação de risco, seja considerando a preservação da vida aquática, dessedentação de animais, recreação ou à saúde humana.

A concentração de micropoluentes nas matrizes ambientais é variável, considerando diferentes países, culturas e regiões do planeta. No entanto, alguns compostos apresentam ocorrência generalizada em matrizes aquáticas, conforme STARLING *et al.* (2019), tais como o BPA, considerado um desregulador endócrino, segundo BELONG *et al.* (2008), PETRIE *et al.* (2015) e QI *et al.* (2018).

Ainda, conforme LUO *et al.* (2014), WILKINSON *et al.* (2016, 2017) e GEBRU e PANG (2023), os micropoluentes são ubíquos, entre eles o BPA (produto industrial e desregulador endócrino, BHANDARI *et al.*, 2015a, GEBRU e PANG, 2023) e existe uma grande variação na remoção desses micropoluentes nas diferentes concepções de ETEs. A remoção dos micropoluentes depende de fatores específicos (propriedades) dos micropoluentes e dos processos de tratamento utilizados e as tecnologias avançadas de tratamento conseguem atingir uma melhor remoção desses micropoluentes.

O BPA foi identificado como desregulador endócrino, podendo interromper a função celular normal e agir como agonista de estrogênios, ou seja, imitando os hormônios do corpo e, por consequência, podendo provocar danos à saúde (LIANG *et al.*, 2015 e GEBRU e PANG, 2023). Segundo COTRIM *et al.* (2016) e MONTAGNER *et al.* (2017), o BPA é um dos compostos mais estudados em matrizes ambientais; pode estar relacionado à diminuição da quantidade de esperma de animais (MONTAGNER *et al.*, 2017, GOTARDO *et al.*, 2014); menciona ainda que estão sendo estudados o mecanismo de transporte de compostos interferentes endócrinos, como o BPA, pela placenta e aponta possíveis efeitos deletérios no desenvolvimento neurológico dos bebês (WAN *et al.*, 2010). O BPA também pode ser bioacumulado em organismos de diferentes níveis tróficos (TIERNEY *et al.*, 2013).

Segundo trabalho desenvolvido por TSE *et al.* (2017), que documentou associações entre fatores de risco ambientais e câncer de próstata em Hong Kong, com especial referência ao BPA. O xenoestrogênio BPA está amplamente presente no meio ambiente. Variações geográficas nas taxas de incidência de câncer de próstata padronizadas por idade foram positivamente correlacionadas com a taxa de detecção de BPA urinário entre as populações chinesa e ocidental. O BPA, semelhante ao estrogênio, tem sido associado ao risco de câncer da próstata em animais e com evidência assustadora em humanos. Segundo os autores, este estudo fornece a primeira evidência epidemiológica sobre a carcinogenicidade do BPA na próstata humana.

A toxicidade dos compostos pode variar de acordo com o organismo exposto, mas concentrações ínfimas (traço) já são capazes de comprometer diretamente uma população por mudanças reprodutivas como a ocorrência de gônadas intersexuais e desvio da proporção sexual dos organismos. Efeitos adversos podem ser observados para os interferentes endócrinos Estrone (E1), 17 β -Estradiol (E2), BPA e 4-Nonilfenol (NP), BRANCO *et al.* (2021), WILKINSON *et al.* (2016), WEBER *et al.* (2017) e WEBER (2018). Ainda, tais efeitos podem ser visualizados por gerações (BHANDARI *et al.*, 2015a).

A realidade do sistema de saneamento básico brasileiro atende a população utilizando predominantemente o tratamento de água e esgoto do tipo convencional. Por exemplo, as Estações de Tratamento de Água (ETA) operam com processos convencionais do tipo físico-químico, contemplando as etapas de coagulação química, floculação, decantação, filtração e desinfecção química. Esse tipo de tratamento mostra-se adequado para atendimento pleno ao atual padrão de potabilidade de água para o consumo humano, que é estabelecido pela Portaria GM/MS n.º 888 (2021), do Ministério da Saúde, legislação federal, e pela Portaria n.º 320/2014, da Secretaria de Saúde do Estado do Rio Grande do Sul, específica ao Estado do Rio Grande do Sul. As legislações federal e estadual, em conjunto, contemplam uma grande quantidade de parâmetros físicos, químicos, físico-químicos, microbiológicos, organolépticos, radioativos, agrotóxicos, entre outros. No entanto, existe uma grande quantidade de micropoluentes, entre eles o BPA, que não são regulamentados por essas legislações e, nesse sentido, as águas potáveis podem ter, mesmo sendo consideradas potáveis pela atual legislação, a presença de micropoluentes.

Com relação às Estações de Tratamento de Esgotos Sanitários (ETEs), que normalmente operam com processos convencionais do tipo biológicos aeróbios, anaeróbios ou combinação de ambos, podendo ser complementado com desinfecção química (aplicação de agentes químicos desinfetantes) ou física (utilização de lâmpadas de radiação ultravioleta), mostram-se adequadas para redução de parâmetros denominados DBO e DQO, remoção de série de sólidos (sólidos suspensos totais e sólidos sedimentáveis), remoção de bactérias do grupo coliforme (coliformes totais e *Escherichia coli*) e, menos frequentemente, remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo), visando o atendimento à Resolução CONAMA n.º 430/2011 de âmbito federal e à Resolução CONSEMA n.º 355/2017, específica para o Estado do Rio Grande do Sul. Ambas legislações ambientais, de âmbitos federal e estadual, em

conjunto, contemplam vários parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais e uma determinada quantidade limitada de micropoluentes (Resolução CONSEMA n.º 355/2017). No entanto, permanece em aberto ainda um grande espectro de micropoluentes, entre eles o BPA, que não são regulamentados por essas legislações.

Em resumo, os processos convencionais de tratamento de água e esgoto podem não ser eficientes para remoção de substâncias ou compostos ainda não regulamentados (mesmo em concentrações ínfimas, traço e ultra traço), e que podem estar presentes nas matrizes ambientais, LUO *et al.* (2014), MACHADO *et al.* (2016), MONTAGNER *et al.* (2017). Por consequência, as ETAs e ETEs podem requerer tratamentos complementares do tipo avançados para a remoção adequada desses micropoluentes, entre eles o BPA, ainda não regulamentados, GONÇALVES (2003), MACÊDO (2007), METCALF e EDDY (2016), ARAÚJO *et al.* (2016), BAI *et al.* (2018), ČESEN *et al.* (2019).

Pode-se mencionar que é praticamente impossível monitorar e controlar todas as possíveis substâncias e/ou compostos químicos considerados deletérios ao meio ambiente, bem como a sua liberação ao meio aquático. Sendo assim, ter acesso a dados sobre a ocorrência, destino e efeitos dessas substâncias e compostos é fundamental e serve como base para definir critérios de prioridade sobre quais substâncias e compostos precisam ser monitorados e, consequentemente, devidamente regulamentados em termos de valores máximos permitidos para descarte ao meio ambiente, visando o desenvolvimento sustentável aliado ao equilíbrio ambiental e preservação da vida em geral.

Destarte, a presença de micropoluentes nas águas superficiais e subterrâneas (áreas urbanas e rurais), esgotos sanitários brutos e tratados, bem como na água potável, têm sido continuamente estudados e observados tanto na literatura técnica nacional quanto internacional. No território brasileiro, diversos estudos abordam esse tema relevante, tais como as pesquisas de REIS FILHO *et al.* (2006), SODRÉ *et al.* (2007), MONTAGNER e JARDIM (2011), MONTAGNER *et al.* (2014a, 2014b, 2014c), TORRES *et al.* (2015), CAMPANHA *et al.* (2015), MONTEIRO *et al.* (2016), TORRES *et al.* (2017), MONTAGNER *et al.* (2017), BHATNAGAR e ANASTOPOULOS (2017), ARSAND *et al.* (2018), SODRÉ *et al.* (2018a, 2018b, 2018c), REIS *et al.* (2019), MONTAGNER *et al.* (2019), PETEFFI *et al.* (2019), PIVETTA e GASTALDINI (2019),

SANTOS *et al.* (2020a), SCHMITT (2021), COSTA (2021), BRANCO *et al.* (2021) e KHAN *et al.* (2023).

Em paralelo, torna-se importante mencionar o desenvolvimento das metodologias e técnicas analíticas para identificação e quantificação de parâmetros convencionais e micropoluentes. As metodologias e técnicas analíticas empregadas para a determinação e quantificação de micropoluentes nem sempre são fáceis de serem executadas e quase sempre apresentam custos elevados, pois exigem um trabalho exaustivo sobre as amostras. As matrizes ambientais, principalmente os esgotos sanitários, industriais e hospitalares necessitam de vários níveis de filtração, desde filtração grosseira até filtrações mais finas com filtros de diâmetro de poro da ordem de 0,45µm a 0,2µm, o que exige tempo de processamento e posterior preparo do tipo Extração em Fase Sólida (EFS), com a aplicação de materiais e solventes químicos de elevada pureza (adequados para cromatografia) para permitir o uso de equipamentos analíticos de altíssima complexidade e sensibilidade (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) acoplada ao Espectrômetro de Massas (EM)). Se as amostras não estiverem adequadamente trabalhadas, além de não se conseguir resultados confiáveis, podem ainda resultar em danos aos equipamentos utilizados para análise. Muitas vezes, essas metodologias e técnicas analíticas precisam ser corretamente adaptadas para gerarem resultados confiáveis sem resultar em danos aos equipamentos.

A contribuição do presente trabalho reside no fato de se avaliar três ETEs municipais, em escala plena (real), com esgoto sanitário real, concebidas, projetadas e dimensionadas para o tratamento de parâmetros convencionais, previstos em norma técnica, considerando distintas tecnologias de tratamento disponíveis no mercado, em sua rotina operacional padrão para o tratamento desses parâmetros convencionais previstos em norma técnica e na atual legislação ambiental; e analisando-se o micropolvente bisfenol A.

Por ser um estudo em escala real, tanto o afluente que alimenta as ETEs, quanto as próprias ETEs e os esgotos sanitários tratados estão sujeitos às variações, muitas vezes adversas, que podem ocorrer ao longo do período de observação, conforme plano de amostragem específico e bem definido. As três ETEs municipais são:

ETE Morada dos Eucaliptos (ETE ME): basicamente combina tratamento anaeróbio (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, UASB), seguido de filtro biológico

aeróbio (leito de britas), reator de lodos ativados com aplicação de produto químico coagulante/floculante (policloreto de alumínio - PAC) e reator anóxico, fluxo contínuo. Operação em 2012 (agosto de 2012 – COMUSA).

ETE Vila Palmeira (ETE VP): basicamente combina dois *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR) arranjados em série, seguido de tratamento físico-químico constituído por dois floculadores mecanizados em série com aplicação de produtos químicos coagulantes/floculantes, polímero catiônico e policloreto de alumínio (PAC), decantador secundário de alta taxa e desinfecção física por lâmpadas de radiação ultravioleta, fluxo contínuo. Projeto de 2020. Em março/2021, iniciou a fase de pré-operação. E, a partir de junho-julho/2021, finalizada a pré-operação, deu-se início a fase de operação dessa ETE. Tecnologia de tratamento de esgotos sanitários mais recente e moderna, adquirida e operada pela COMUSA.

ETE Mundo Novo (ETE MN): basicamente dois reatores de lodos ativados, fluxo intermitente e que se alternam em reatores de lodos ativados e decantadores secundários, conforme sequência no tempo e programação de acionamento e desligamento dos equipamentos aeradores e ciclos de operação (Reator Sequencial em Batelada, RSB). Operação desde a década de 1980 pela antiga Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN) e, em 20 de dezembro de 1989, pela Companhia Municipal de Saneamento (COMUSA), ambas sociedades de economia mista. E, a partir de 1º de junho de 2008, pelo atual Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo (COMUSA) – autarquia municipal.

As três ETEs municipais em tela apresentam rede coletora separadora absoluta.

É relevante mencionar que se trata uma pesquisa pertencente a um projeto maior, projeto nº 88881.627945/2021-01 aprovado no Edital CAPES/DAAD Nº 6/2021, parceria entre a Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) e a Universidade de Stuttgart na Alemanha. Este é coordenado pela Prof.^a Dr.^a Luciana Paulo Gomes e intitulado como “Detecção e tratamentos avançados para remoção de micropoluentes presentes em água e esgoto”.

As perguntas de pesquisa definidas no início do curso foram: qual das três ETEs em escala real, com esgoto sanitário real, mostra-se mais eficiente e qual delas possui a tecnologia mais adequada para remoção de micropoluentes (nesse caso, o bisfenol A) em termos globais (entrada e saída do tratamento)?

Como hipótese, partiu-se do entendimento que, a princípio, a ETE Vila Palmeira, porque foi concebida com tratamento biológico do tipo reatores MBBR (versão mais recente e moderna da tecnologia de lodos ativados), seguida de tratamento do tipo físico-químico com floculadores mecanizados, decantador secundário de alta taxa e desinfecção física por lâmpadas de radiação ultravioleta, seria a estação que apresentaria os melhores resultados.

1.1.OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Análise de desempenho de três ETEs municipais, em escala real e em funcionamento, compreendendo associação de diversas tecnologias disponíveis no mercado, em termos de eficiência global de tratamento quanto aos parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais e o micropoluento BPA.

1.1.2. Objetivos Específicos

- a) Avaliar a eficiência de remoção de parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais nas três ETEs em estudo.
- b) Verificar e quantificar a presença do micropoluento BPA nas fases líquidas do afluente (esgoto bruto) e do esgoto sanitário tratado das três ETEs em estudo.
- c) Identificar relações entre os parâmetros convencionais DQO, DBO e N_{am} e o micropoluento BPA no esgoto sanitário tratado.
- d) Verificar a influência de precipitação pluviométrica sobre o micropoluento BPA no esgoto sanitário tratado.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo são apresentados os fundamentos teóricos e revisão bibliográfica que inclui características físico-químicas de esgotos sanitários, dados de saneamento do Brasil, do Rio Grande do Sul e de Novo Hamburgo (onde estão localizadas as três ETEs em estudo), bem como micropoluentes em matrizes ambientais, entre eles, o BPA e tecnologias de tratamento de esgotos.

2.1. ESGOTO SANITÁRIO

A compreensão da natureza dos esgotos sanitários é de primordial importância e necessidade para a otimização do projeto, operação e manutenção dos sistemas de coletas e de tratamento, bem como para o reúso adequado (quando for o caso). Ainda, é essencial para garantir uma gestão adequada e eficiente em termos de qualidade e equilíbrio ambiental.

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é o Foro Nacional de Normalização por reconhecimento da sociedade brasileira desde a sua fundação, em 28 de setembro de 1940, e confirmado pelo governo federal por meio de diversos instrumentos legais. A ABNT é responsável pela elaboração das Normas Brasileiras (ABNT NBR), elaboradas por seus Comitês Brasileiros (ABNT/CB), Organismos de Normalização Setorial (ABNT/ONS) e Comissões de Estudos Especiais (ABNT/CEE), (ABNT, 2023).

As principais normas técnicas utilizadas para os sistemas de tratamento de esgotos podem ser elencadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Principais normas técnicas utilizadas para os sistemas de tratamento de esgotos.

Norma técnica	Descrição	Aplicação
NBR 9648:1986	Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário – Procedimento	Esta norma fixa as condições exigíveis no estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário do tipo separador, com amplitude suficiente para permitir o desenvolvimento do projeto de todas ou qualquer das partes para que o constituem, observada a regulamentação específica das entidades responsáveis pelo planejamento e desenvolvimento do sistema de esgoto sanitário
NBR 9649:1986	Projeto de redes coletoras de esgoto sanitário - Procedimento	Esta norma fixa as condições exigíveis na elaboração de projeto hidráulico-sanitário de redes coletoras de esgoto sanitário, funcionando em lâmina livre, observada a regulamentação específica das entidades responsáveis pelo planejamento e desenvolvimento do sistema de esgoto sanitário
NBR 7229: 1993 Versão Corrigida: 1997	Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos	Esta norma fixa as condições exigíveis para projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos, incluindo tratamento e disposição de afluentes e lodo sedimentado. Tem por objetivo preservar a saúde pública e ambiental, a higiene, o conforto e a segurança dos habitantes de áreas servidas por estes sistemas
NBR 13969:1997	Tanques sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto, construção e operação	Esta norma tem por objetivo oferecer alternativas de procedimentos técnicos para o projeto, construção e operação de unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos de tanque séptico, dentro do sistema de tanque séptico para o tratamento local de esgotos. As alternativas aqui citadas devem ser selecionadas de acordo com as necessidades e condições locais onde é implantado o sistema de tratamento, não havendo restrições quanto à capacidade de tratamento das unidades. Conforme as necessidades locais, as alternativas citadas podem ser utilizadas complementarmente entre si, para atender ao maior rigor legal ou para efetiva proteção do manancial hídrico, a critério do órgão fiscalizador competente
NBR 8160:1999	Sistemas prediais de esgoto sanitário	Esta norma estabelece as exigências e recomendações relativas ao projeto, execução, ensaio e manutenção dos

Norma técnica	Descrição	Aplicação
	– Projeto e execução	sistemas prediais, de esgoto sanitário, para atenderem às exigências mínimas quanto á higiene, segurança e conforto dos usuários, tendo em vista a qualidade destes sistemas
NBR 12209:2011	Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários	Esta norma apresenta as condições recomendadas para a elaboração de projeto hidráulico e de processo de Estações de Tratamento de Esgoto Sanitário (ETE), observada a regulamentação específica das entidades responsáveis pelo planejamento e desenvolvimento do sistema de esgoto sanitário
NBR 12207:2016	Projeto de interceptores de esgoto sanitário	Esta norma especifica os requisitos para a elaboração de projeto hidráulico sanitário de interceptores de esgoto sanitário, observada a regulamentação específica das entidades responsáveis pelo planejamento e desenvolvimento do sistema de esgoto sanitário
NBR 12208:2020	Projeto de estação de bombeamento ou de estação elevatória de esgoto – Requisitos	Esta Norma especifica os requisitos para a elaboração de projeto de estação de bombeamento ou de estação elevatória de esgoto

Fonte: adaptado de ABNT (2023, 2024).

Com base na NBR 9648, o esgoto sanitário é definido como *“despejo líquido constituído de esgotos domésticos e industrial, água de infiltração e a contribuição pluvial parasitária”*.

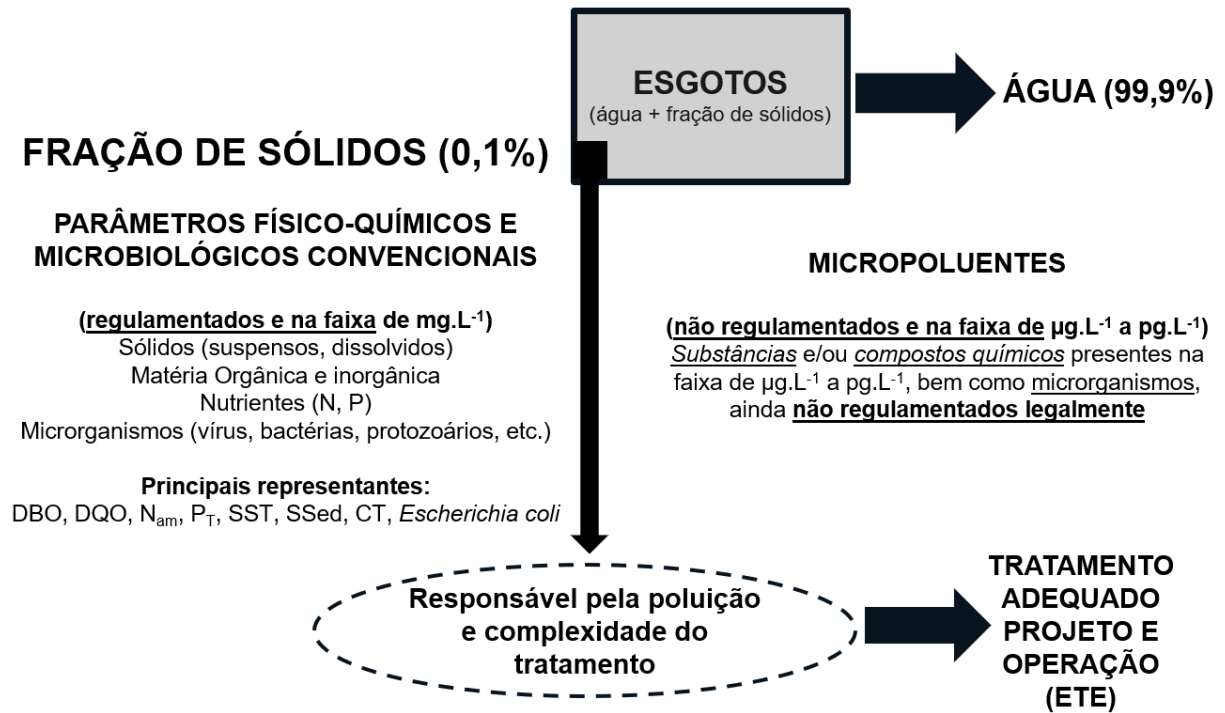
Com relação à atual legislação ambiental, pode-se mencionar a Resolução CONAMA n.º 430/2011, a qual *“Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA”* de âmbito federal e a Resolução CONSEMA n.º 355/2017, a qual *“Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul”*, específica para o Estado do Rio Grande do Sul. Ambas legislações ambientais, de âmbitos federal e estadual, em conjunto, elencam diversos parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais e uma determinada quantidade limitada de micropoluentes (Resolução CONSEMA n.º 355/2017). No entanto, permanece em aberto amplo espectro de micropoluentes,

entre eles o BPA, que até o presente momento, não são regulamentados por essas legislações ambientais.

Com relação às origens, o esgoto é denominado doméstico quando oriundo de residências e de instalações comerciais, institucionais e públicas. É influenciado pelos hábitos culturais de uma população. Não sofre grandes variações ao longo do tempo. O esgoto doméstico é também denominado de esgoto sanitário ou efluente sanitário. Normalmente é constituído por águas resultantes de cozinhas, lavagem de alimentos e implementos, banheiros, sanitários, higiene pessoal etc. O esgoto é denominado industrial quando oriundo de processos industriais, também conhecido como efluente industrial. É influenciado pelo tipo de indústria, tipo de processo e regime de produção. Sua qualidade e quantidade podem sofrer grandes variações ao longo do tempo e do espaço, sendo necessário um monitoramento contínuo de suas características. As águas pluviais são resultantes das precipitações pluviométricas (chuvas), escoamentos superficiais e resultantes de neve derretida (em países de clima frio). As águas de infiltração são águas provenientes do subsolo que infiltram à rede de coleta através de juntas danificadas e de fraturas ou rupturas das tubulações e conexões. Dependem das características do lençol freático, do solo da região e do tipo de material utilizado na rede coletora e da qualidade da sua execução. É indesejável ao sistema separador. Deve ser considerada no dimensionamento da rede de esgoto, conforme VON SPERLING (2014), METCALF e EDDY (2016) e JORDÃO e PESSOA (2017).

Com relação à constituição, o esgoto sanitário é praticamente água (aproximadamente 99,9%) com uma pequeníssima fração de sólidos (da ordem de 0,1%). Esses sólidos podem ser de natureza orgânica e inorgânica, suspensos e dissolvidos, bem como uma diversidade de microrganismos (vírus, bactérias, protozoários etc.). É essa fração de sólidos de aproximadamente 0,1%, presente no esgoto, que é responsável pela poluição e complexidade de tratamento (compreende frações de parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais e micropoluentes), exigindo processos e tecnologias adequadas de tratamento para atendimento à legislação ambiental, segundo VON SPERLING (2014), METCALF e EDDY (2016) e JORDÃO e PESSOA (2017). A Figura 1 ilustra essa situação, por meio de uma representação esquemática simplificada.

Figura 1 - Constituição do esgoto sanitário, fração líquida (praticamente água, da ordem de 99,9%) e fração sólida (da ordem de 0,1%).

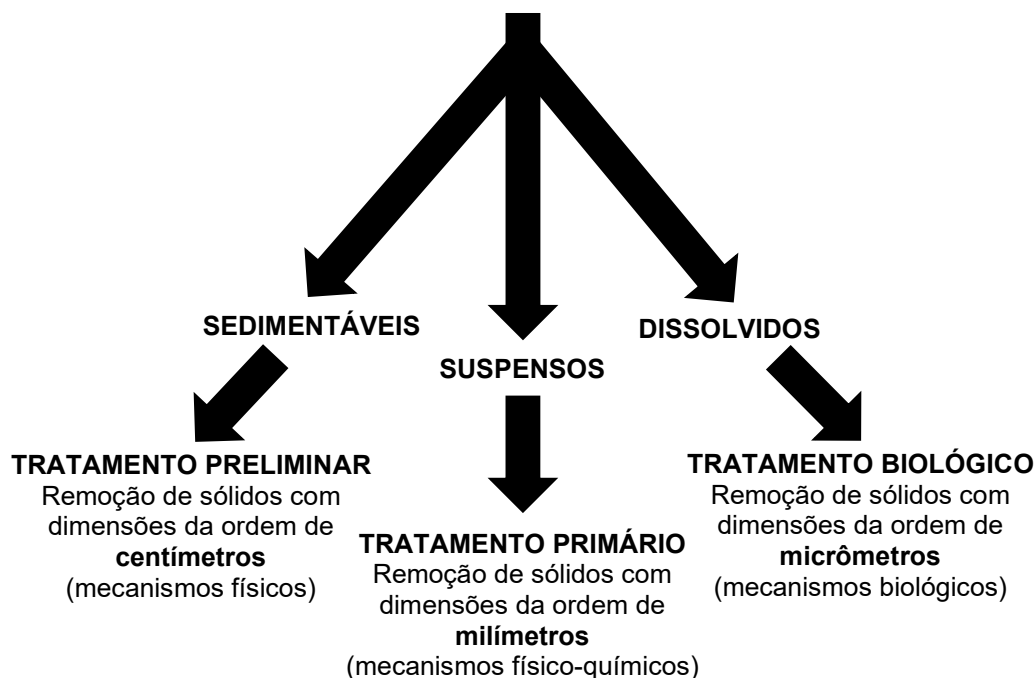


Fonte: adaptada de VON SPERLING (2014), METCALF e EDDY (2016) e JORDÃO e PESSÔA (2017).

Nesse contexto, o tratamento do esgoto se resume à remoção de sólidos de diferentes naturezas (orgânicos, inorgânicos, suspensos e dissolvidos) e granulometrias (centímetros, milímetros, micrômetros), que constituem a fração de aproximadamente 0,1% de sólidos do esgoto, VON SPERLING (2014), PEIRANO (2014), METCALF e EDDY (2016) e JORDÃO e PESSÔA (2017). A Figura 2 exhibe, por meio de uma representação esquemática simplificada, a remoção de sólidos de diferentes naturezas e granulometrias.

Figura 2 - Remoção de sólidos de diferentes naturezas e granulometrias.

O tratamento de esgoto resume-se à remoção de diferentes frações de sólidos



Fonte: adaptada de VON SPERLING (2014), PEIRANO (2014), METCALF e EDDY (2016) e JORDÃO e PESSÔA (2017).

Tendo em vista a grande variedade de constituintes que podem ser encontrados nos esgotos brutos, é comum a prática de caracterizar o esgoto de acordo com as suas propriedades físico-químicas e microbiológicas. Nessa linha, de acordo com VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017), pode-se classificar os esgotos sanitários em faixas de valores típicos esperados para os parâmetros físico-químicos, sendo denominados de forte, médio e fraco. A Tabela 1 ilustra essa classificação.

Tabela 1 - Valores típicos esperados para os parâmetros físico-químicos dos esgotos sanitários.

Parâmetros físico-químicos	Classificação dos esgotos sanitários brutos (com valores de concentrações medidos em mg.L ⁻¹)		
	Forte	Médio	Fraco
DBO	400	200	100
DQO	800	400	200
Oxigênio dissolvido (OD)	0	0	0
Nitrogênio total (N _T)	85	40	20
Nitrogênio orgânico	35	20	10
Amônio livre	50	20	10
Nitrito (NO ₂ ⁻)	0,10	0,05	0
Nitrato (NO ₃ ⁻)	0,40	0,20	0,10
Fósforo total (P _T)	20	10	5
Fósforo orgânico	7	4	2
Fósforo inorgânico	13	6	3

Fonte: adaptada de JORDÃO e PESSÔA (2017).

Adicionalmente, segundo VON SPERLING (2014), as características físico-químicas e microbiológicas dos esgotos sanitários brutos, podem ser sintetizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características físico-químicas e microbiológicas dos esgotos sanitários brutos.

Parâmetros físico-químicos	Características físico-químicas dos esgotos sanitários (com exceção do parâmetro pH que é adimensional, os valores declarados estão medidos em mg.L ⁻¹)		
	Valores da faixa (mínimos e máximos)		Valor típico
DBO	250	400	300
DQO	450	800	600
Nitrogênio total (N _T)	35	60	45
Nitrogênio orgânico	15	25	20
Amônia (NH ₃)	20	35	25
Nitrito (NO ₂ ⁻)	0	0	0
Nitrato (NO ₃ ⁻)	0	1	0
Fósforo total (P _T)	4	15	7
Fósforo orgânico	1	6	2
Fósforo inorgânico	3	9	5
pH (adimensional)	6,7	8,0	7,0
Alcalinidade	100	250	200
Metais pesados	traços	traços	traços
Compostos orgânicos tóxicos	traços	traços	traços
Parâmetros microbiológicos	Características microbiológicas dos esgotos sanitários (valores declarados em org.100mL ⁻¹)		
	Faixa típica (mínimos e máximos)		
Coliformes totais (CT)	10 ⁶	10 ¹⁰	
Coliformes fecais (CF) (termotolerantes)	10 ⁶	10 ⁹	
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	10 ⁶	10 ⁹	

Nota: amônia (NH₃), nitrogênio amoniacal e N_{am} referem-se à mesma forma de nitrogênio. Fonte: adaptada de VON SPERLING (2014).

As características físico-químicas consideradas típicas, conforme apresentadas nas Tabelas 1 e 2 são usualmente utilizadas em estudos e projetos de ETEs. Como se pode verificar, são valores considerados típicos para fins de referência. Os valores usualmente podem variar de localidade para localidade e, a melhor opção é sempre realizar um estudo prévio para conhecimento do perfil físico-

químico e microbiológico do esgoto sanitário, ao longo do tempo, para melhor definição dos valores a serem considerados em projeto. No entanto, no caso de não se ter o esgoto sanitário disponível para análise e conhecimento do perfil físico-químico e microbiológico da localidade em questão, pode-se adotar os valores de referência considerados típicos disponibilizados na literatura técnica.

Com relação aos parâmetros microbiológicos (CT, CF, *E. coli*), torna-se relevante destacar que é prática comum expressar a remoção através de conceituação em escala logarítmica, em unidades “log removidas”, diferente daquelas utilizadas por meio de porcentagens para expressar a redução de DBO e DQO, por exemplo. Essa escala logarítmica também pode ser usada para avaliar a remoção de outros microrganismos, tais como bactérias patogênicas, cistos e oocistos de protozoários, vírus entéricos, ovos de helmintos, entre outros (NUNES, 2012 e 2014). O Quadro 2 ilustra a equivalência entre as unidades de porcentagem e unidades log removidas na eficiência de remoção de coliformes.

Quadro 2 - Equivalência de porcentagem para unidades log removidas na eficiência de remoção de coliformes.

Eficiência de remoção de coliformes	
Unidade expressa em porcentagem (%)	Unidades log removidas
90	1
99	2
99,9	3
99,99	4
99,999	5
99,9997	5,7
99,9998	5,8

Fonte: adaptado de NUNES (2012 e 2014).

No Quadro 2, a quantidade de algarismos nove na leitura da eficiência de remoção de coliformes em porcentagem, corresponde ao número de unidades log removidas. Assim, para a eficiência de remoção igual a 99,99%, corresponde a 4 unidades log removidas, ou a concentração de coliformes é reduzida 4 ordens de grandeza. Da mesma forma, para a remoção de 90%, corresponde a 1 unidade log removida, ou a concentração de coliformes é reduzida a 1 ordem de grandeza. A unidade log removida não necessariamente é um número inteiro, podendo resultar em 5,8 por exemplo e, nesse caso, corresponde à remoção de 99,9998%. No caso em

que uma concentração de coliformes é reduzida de $10^7 \text{org.100mL}^{-1}$ para $10^4 \text{org.100mL}^{-1}$, por exemplo, tem-se uma remoção de 3 ordens de grandeza, ou seja, 99,9% de remoção. Caso sejam calculados os logaritmos das concentrações, a remoção é de 7 para 4 unidades, ou seja, 3 unidades log removidas (NUNES, 2012 e 2014).

As normas técnicas brasileiras, e também estrangeiras, utilizadas para estudos de concepção e projeto de ETEs estabelecem padrões específicos e bem definidos para parâmetros considerados convencionais, tais como demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos (SS), nitrogênio amoniacal (N_{am}), fósforo total (P_T), temperatura, pH, sólidos sedimentáveis, coliformes totais (CT) e *Escherichia coli* (*E. coli*), mas ainda são deficitárias com relação a parâmetros considerados não convencionais (micropoluentes). O mesmo ocorre com as legislações ambientais que estabelecem valores máximos permitidos para padrões de descarte de esgotos sanitários ao meio ambiente, onde muitos micropoluentes não são regulamentados, o que pode fazer com que esses micropoluentes sejam transportados através dos sistemas de tratamento sem sofrer ação dos mecanismos de remoção. Geralmente, são empregados nas ETEs processo primário, secundário e, opcionalmente, processos terciários de tratamento. Esse último é utilizado, normalmente, quando é necessário um esgoto sanitário de melhor qualidade para determinadas aplicações específicas, tais como o reúso de esgoto, pois ainda remove certos patógenos mais resistentes às etapas anteriores. Mesmo assim, não se demonstra geralmente eficaz para a remoção de micropoluentes (LUO *et al.*, 2014 e ALVES *et al.*, 2017).

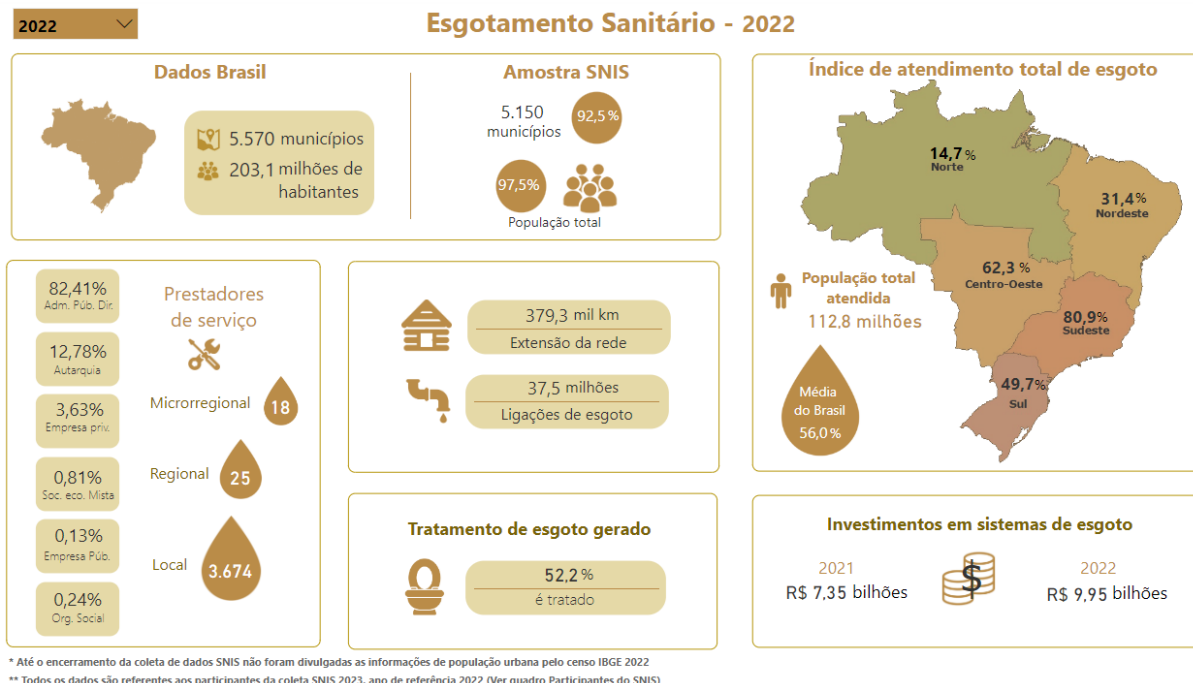
Conforme AGOSTINHO *et al.* (2005) e BRANCO *et al.* (2021), o Brasil possui 8.510.820,623 km² de Bacia Hidrográfica, o que representa aproximadamente 12% da água doce superficial do planeta, ocupando cerca de 47,3% do território Sul-Americano. As bacias hidrográficas estão distribuídas ao longo de seis biomas que abrigam diferentes tipos de vegetação, fauna, características físico-químicas e geológicas, a saber, Amazônia, Caatinga, Cerrado, Mata Atlântica, Pampa e Pantanal. Nesta vasta área é encontrada uma ampla biodiversidade aquática com enorme significado global: algas (25% das espécies do planeta), porífera (*Demospongiae*, 33%), Cladocera (*Branchiopoda*, 20%) e peixes (21%).

De acordo com BRANCO *et al.* (2021), Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2024) e Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento

(SNIS, 2023), a distribuição da quantidade de habitantes não é homogênea considerando todas as regiões geográficas brasileiras, bem como a disponibilidade hídrica. A população brasileira é em torno de 203,1 milhões de habitantes. Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA, 2023), no Brasil, a água é utilizada principalmente para irrigação de lavouras, abastecimento público, atividades industriais, geração de energia, extração mineral, aquicultura, navegação, turismo e lazer. Cada uso depende e pode afetar condições específicas de quantidade e de qualidade das águas. Os usos podem ser classificados em consuntivos (que retiram e consomem água, como o industrial) e não consuntivos (não consomem diretamente, mas dependem da manutenção de condições naturais ou de operação da infraestrutura hídrica, como o turismo e o lazer). Cerca de 93 trilhões de litros de água são retirados anualmente de fontes superficiais e subterrâneas para atender aos diversos usos consuntivos múltiplos e setoriais. A evaporação líquida, a irrigação, a termoeletricidade e algumas indústrias apresentam forte sazonalidade, ou seja, o consumo de água pode variar expressivamente dentre os meses de um mesmo ano. Este fato acarreta diferentes pressões ambientais que levam à degradação dos recursos hídricos ao longo deste vasto território de dimensões continentais, BRANCO *et al.* (2021), IBGE (2024), ANA (2023) e SNIS (2023).

De acordo com o SNIS (2023), para o esgotamento sanitário relativo ao ano de 2022, o Brasil possui 5.570 municípios, 203,1 milhões de habitantes, e a média do Brasil para o índice de atendimento total de esgoto é de 56%, correspondente a população total atendida de 112,8 milhões de pessoas. E, também segundo o SNIS (2023), o estado do Rio Grande do Sul possui 497 municípios, população total de 10.882.965 pessoas e 35,98% da população têm atendimento total de esgoto; tratamento de esgoto 76,82%. A Figura 3 mostra alguns dados do Brasil e do estado do Rio Grande do Sul a partir das informações do SNIS.

Figura 3 - Alguns dados do Brasil e do estado do Rio Grande do Sul a partir das informações do SNIS.



Fonte: SNIS (2023).

Com relação ao município de Novo Hamburgo, estado do Rio Grande do Sul, segundo o IBGE (2024) e o SNIS (2023), esse município apresenta população, conforme último censo de 2022, de 227.646 pessoas, e densidade demográfica de 1.022,96 habitantes por quilômetro quadrado. O município de Novo Hamburgo apresenta nove ETES denominadas Mundo Novo (MN), Morada dos Eucaliptos (ME), Novo Nações Unidas (NN), Parque Residencial Novo Hamburgo (PRNH), Jardim da Figueira (JF), Chácara Hamburguesa (CH), Jardim do Sol (JS), Vila Palmeira (VP) e Roselândia (RO). Todas essas ETES estão construídas, encontram-se em operação e contribuem com aproximadamente 6% do tratamento de esgoto sanitário de Novo Hamburgo (COMUSA, 2024, SNIS, 2023).

2.2. MICROPOLUENTES

Novos tipos de contaminantes, oriundos de produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal e limpeza e de processos industriais estão cada vez mais adentrando ao ecossistema com impactos desconhecidos. A criação de novas substâncias

sintéticas, por exemplo, está diretamente associada ao desenvolvimento da sociedade e de tecnologias que visam melhorar a qualidade de vida. No entanto, quando amplamente utilizadas, essas novas substâncias sintéticas acabam sendo introduzidas na natureza, podendo causar impactos deletérios, a partir de alterações nas características físicas, químicas e microbiológicas dos ecossistemas envolvidos. Adicionalmente, águas pluviais mal gerenciadas provenientes de áreas urbanizadas e desenvolvimento em rápida expansão de terras fora dos núcleos urbanos estão fazendo com que maiores volumes de águas carregadas de poluentes entrem nas bacias hidrográficas (CANTWELL, 2017; TONDERA *et al.*, 2018; STARLING *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2022a, 2022b, POMPEO *et al.*, 2022). Adicionalmente, segundo STEPIEN *et al.* (2013), micropoluentes podem ser introduzidos aos sistemas subterrâneos após a filtração pelo próprio solo ou pela recarga de aquíferos com águas de reúso.

De acordo com MACÊDO (2007), JORDÃO e PESSÔA (2009, 2014 e 2017) e METCALF e EDDY (2016), inúmeros impactos ambientais deletérios e inconvenientes à população são causados devido ao déficit no saneamento básico. O tratamento dos esgotos, sejam de origem sanitária, industrial, hospitalar, lixiviado de aterros de resíduos é fundamental e necessário para a proteção e equilíbrio ambiental. O tratamento normalmente empregado nas ETEs não é capaz de eliminar totalmente todo o conjunto de poluentes e contaminantes que podem constituir os esgotos atualmente. Por exemplo, conforme BILA e DEZOTTI (2003, 2007), MELO *et al.* (2009), SILVA e COLLINS (2011), LUO *et al.* (2014), ALVES *et al.* (2017) e LIMA *et al.* (2017), os micropoluentes referem-se a quaisquer compostos químicos presentes numa grande variedade de produtos comerciais como medicamentos (fármacos, de uso humano e veterinário), embalagens de alimentos, produtos de higiene e limpeza, agrotóxicos, etc., ou ainda quaisquer microrganismos, que podem ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas, que não são usualmente monitorados ou que ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas que apresentam risco potencial à saúde humana, ao meio ambiente e à vida em geral e que podem estar presentes em concentrações na faixa de microgramas por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$) a nanogramas por litro (ng.L^{-1}). Ainda, MONTAGNER *et al.* (2017), amplia para a faixa de concentração compreendida entre nanogramas por litro (ng.L^{-1}) a picogramas por litro (pg.L^{-1}), o que torna ainda mais complexa a análise de avaliação de risco, seja considerando a preservação da vida aquática, dessedentação de animais, recreação

ou à saúde humana. Percebe-se que os micropoluentes identificados nos ecossistemas aquáticos, muitas vezes presentes em níveis de traços e ultra traços, apresentam grande diversidade de substâncias e compostos, bem como de estruturas químicas de suas moléculas, exigindo por consequência, tecnologias de alto nível tecnológico e qualidade para a sua identificação e quantificação. Isso dificulta não apenas a sua detecção conjunta, mas também o desenvolvimento e aplicação de metodologias analíticas confiáveis.

Para fins de esclarecimento, as expressões poluentes orgânicos emergentes (POE), poluentes emergentes (PE), contaminantes emergentes (CE), microcontaminantes, micropoluentes orgânicos (MPO), contaminantes químicos de preocupação emergente (CQPE) podem ser consideradas sinônimas e se referem às substâncias e/ou aos compostos químicos que podem estar presentes na faixa de concentração de microgramas por litro ($\mu\text{g.L}^{-1}$) a picogramas por litro (pg.L^{-1}), bem como microrganismos, ainda não regulamentados por legislação específica, nas mais diversas matrizes ambientais (ar, água, solo, sedimentos, esgotos, lodos de estações de tratamento de água e esgotos) e também matrizes biológicas (sangue, fluidos corporais, ovos). Inúmeras pesquisas são publicadas todos os anos, no mundo todo, em relação aos micropoluentes (entre eles o BPA), sendo esses uma das grandes preocupações ambientais da atualidade, pois impactam deletariamente os organismos vivos mesmos em concentrações ínfimas (níveis traço), BILA e DEZOTTI (2003, 2007), SILVA e COLLINS (2011), MONTAGNER *et al.* (2017), CANTWELL (2017) e AHMAD e ESKICIOGLU (2019). Adicionalmente, o termo emergente pode descrever tanto o contaminante (substância ou composto químico) quanto a preocupação sobre os potenciais efeitos, que podem ser muitas vezes adversos e deletérios, desses micropoluentes sobre o meio ambiente e sobre as formas de vida que nele habitam, KUMAR *et al.* (2022a, 2022b).

BILA e DEZOTTI (2003, 2007), SILVA e COLLINS (2011), LUO *et al.* (2014), ALVES *et al.* (2017), MONTAGNER *et al.* (2017), AHMAD e ESKICIOGLU (2019) e POMPÊO *et al.* (2022), relatam a interferência normalmente deletéria desses micropoluentes ao meio ambiente e às formas de vida que nele habitam (desde microrganismos unicelulares até seres de alta complexidade, inclusive os seres humanos). Pode-se mencionar ainda questões de possível sinergismo entre diferentes substâncias e/ou compostos, características de persistência no ambiente

(característica recalcitrante), com efeitos a longo prazo não totalmente estudados e conhecidos.

Segundo KÜMMERER (2010), por causa da sensibilidade cada vez maior dos instrumentos analíticos, uma diversidade de micropoluentes (entre eles, fármacos, pesticidas, substâncias retardadoras de chama, entre muitos outros) são encontrados presentes no ambiente em ínfimas concentrações (ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$). Essas moléculas, muitas vezes, acabam no meio ambiente não por uso indevido, mas por uso adequado. Embora alguns possam se preocupar sobre o uso excessivo, quando os produtos farmacêuticos não são completamente usados, às vezes são descartados através do vaso sanitário, do ralo ou no lixo, que não são procedimentos adequados de descarte. A presença de fármacos no meio ambiente é um fato amplamente aceito. Adicionalmente, cita que em todos os países desenvolvidos, as concentrações farmacêuticas no ambiente aquático são semelhantes estando na mesma faixa (da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ para menos); no entanto, não está claro se isso vale para países menos desenvolvidos.

Conforme a NBR 12808, os medicamentos vencidos, contaminados, interditados ou não utilizados são classificados como resíduos especiais de serviço de saúde (tipo B.2 – resíduo farmacêutico), devendo ser adequadamente gerenciados e descartados, pois apresentam potencial risco ao meio ambiente e à saúde pública (ABNT, 1993). Adicionalmente, torna-se importante mencionar o uso de medicamentos em residências particulares onde, segundo pesquisas realizadas junto à população em geral, muitos usuários não sabem o que fazer com os medicamentos vencidos, assim como desconhecem os impactos negativos oriundos do descarte inadequado dos mesmos (CARVALHO *et al.*, 2009). Segundo PINTO *et al.* (2014), evidencia-se uma falta de preocupação do poder público para investir em campanhas de promoção visando à conscientização da população com relação ao descarte adequado de medicamentos vencidos; quase a totalidade das pessoas pesquisadas não faz o descarte adequado, não tem conhecimento sobre os locais de entrega e de campanhas ou divulgação pública sobre os locais de recolhimento adequado de medicamentos vencidos. E, de acordo com RAMOS *et al.* (2017), o descarte inadequado de medicamentos mostra-se uma prática comum, o que gera a necessidade da discussão do tema em políticas específicas e nos meios de comunicação.

BILA e DEZOTTI (2007), apresentaram um resumo de seminários, comitês e relatórios de avaliação sobre micropoluentes, de 1995 a 2004, ocorridos em diversos países do mundo (Estados Unidos da América, Comunidade Europeia, Alemanha, outros), bem como os seus respectivos objetivos e providências; sumário das concentrações médias (faixas de concentrações) de micropoluentes (nesse caso, desreguladores endócrinos, entre eles o BPA) detectados no meio ambiente, em diferentes matrizes ambientais (águas superficiais, águas naturais, esgotos diversos, sedimentos marinhos, lodo biológico de ETEs), em diferentes países do mundo e Comunidade Europeia (e também o Brasil); tabela com efeitos e anomalias atribuídos aos desreguladores endócrinos, efeitos relatados aos seres humanos, efeitos relatados em fetos e espécies jovens e animais (peixe, mamífero, réptil, mexilhão, molusco, tartaruga, pássaro e anfíbio); métodos analíticos para identificação e quantificação de micropoluentes, tais como a EFS e o sistema CLAE/EM; possíveis tratamentos aplicados visando a remoção de micropoluentes, abordando tratamentos convencionais, carvão ativado, Processos de Separação por Membranas (PSM) (nanofiltração (NF), osmose reversa (OR)), processos oxidativos avançados (POA) (O_3/H_2O_2 , H_2O_2/UV , Reativo de *Fenton* (Fe^{2+}/H_2O_2), outros), fotocatalise com dióxido de titânio (TiO_2), entre outros, visando a remoção em água potável e em esgotos.

SILVA e COLLINS (2011), apresentaram um panorama geral da presença de várias classes de micropoluentes, entre eles, BPA e fármacos, em águas e alimentos de diversos países, inclusive o Brasil, e técnicas analíticas para identificação e quantificação desses micropoluentes. Segundo esses pesquisadores, a principal fonte de contaminação ambiental das águas ocorre por meio de esgotos domésticos não tratados, uma vez que a grande maioria dos esgotos urbanos não passa pelo processo de tratamento terciário para remoção de nutrientes e desinfecção. Citam ainda a presença de BPA e outros micropoluentes nas faixas de 0,005 até $41,7 \mu g L^{-1}$ (amostras de água superficial dos rios Atibaia, Ribeirão Anhumas, Capivari e Jundiaí, Bacia do rio Atibaia, localizados na região metropolitana da cidade de Campinas, no Estado de São Paulo, em 2006, utilizando a técnica de EFS para concentração e extração dos analitos e o sistema CLAE/EM para análise).

Conforme ALVES *et al.* (2017), em trabalho técnico de revisão sobre micropoluentes, os esgotos sanitários e hospitalares são a principal fonte de entrada desta classe de espécies químicas no meio ambiente, podendo atingir mananciais de águas superficiais ou subterrâneas. Uma vez atingindo o meio ambiente aquático,

expõem animais de vários níveis tróficos à periculosidade e aos efeitos adversos. Os micropoluentes podem bioacumular ou serem biopersistentes. Entre os diversos problemas que podem causar, citam, em linhas gerais, a possível relação com cânceres e infertilidade aos animais e também aos seres humanos, feminização de peixes e desenvolvimento de bactérias mais resistentes, entre outros.

Com relação às águas subterrâneas, STEPIEN *et al.* (2013) cita que micropoluentes podem ser introduzidos aos sistemas subterrâneos após a filtração do próprio solo ou pela recarga de aquífero com água de reúso. Ainda, conforme relatado por ALVES *et al.* (2017) e DOUGHERTY *et al.* (2010), durante o escoamento subsuperficial ao sistema subterrâneo, podem estar presentes e atuar os fenômenos de diluição, adsorção e degradação e tempo de lixiviação, os quais promovem a diminuição da concentração dos poluentes desde sua fonte. Nesses casos, as propriedades físico-químicas do solo e dos micropoluentes são importantes, desde a origem até o destino, no processo de transporte e mobilidade até as águas subterrâneas. Por exemplo, o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) pode prever quais compostos podem atingir os lençóis freáticos. Compostos com K_{ow} inferiores a 1,5 tendem a ter uma elevada solubilidade em água, sendo mais propícios de serem encontrados em águas subterrâneas.

KHAN *et al.* (2020), apresentaram trabalho técnico compilando diversas tendências recentes em tecnologias para descarte e tratamento de micropoluentes (entre eles, o BPA) ao meio ambiente. Com relação às tecnologias de tratamento, menciona inclusive reatores UASB, LA e MBBR. Trata-se de um artigo de revisão de literatura, destacando que os produtos farmacêuticos estão emergindo como uma importante fonte de poluição para o meio ambiente. Cita que o lançamento de esgotos dos hospitais tem uma quantidade eminente de resíduos químicos como antibióticos, desinfetantes e outros resíduos de tratamentos. Os esgotos farmacêuticos são bioativos e sua existência no meio ambiente foi considerada prejudicial tanto para a vida aquática quanto para os seres humanos. Nos países em desenvolvimento, as águas residuais não tratadas são descartadas em corpos hídricos apenas seguindo os regulamentos locais. Os atuais desafios globais, incluindo a alta taxa de crescimento populacional e as mudanças climáticas, têm contribuído para a disseminação de epidemias e surgimento de doenças. Adicionalmente, ressalta a questão de antibióticos e resíduos patogênicos presentes durante o processo de tratamento que podem levar a situações onde é necessária uma proibição total de

esgotos hospitalares. No caso de resíduos farmacêuticos, observou-se que apenas 18 a 32% dos resíduos farmacêuticos poderiam ser degradados pelo tratamento secundário e que poderia ser aumentado para 30 a 65% por tratamento terciário.

Segundo descrito por LUO *et al.* (2014) e ALVES *et al.* (2017), com relação à legislação mundial, não existem diretrizes ou normas que regulamentem o descarte para a maioria dos micropoluentes. No entanto, alguns países têm adotado regimentos apenas para uma pequena parte desses micropoluentes.

Segundo HILTON e THOMAS (2003), BILA e DEZOTTI (2003, 2007), REIS FILHO *et al.* (2006), NIKOLAOU *et al.* (2007), SILVA e COLLINS (2011), AQUINO *et al.* (2013), LUO *et al.* (2014), CASAS *et al.* (2015), BITTENCOURT *et al.* (2016), SILVA *et al.* (2016), RICHARDSON e KIMURA (2016), ALVES *et al.* (2017), MONTAGNER *et al.* (2014a, 2014b, 2014c), MONTAGNER *et al.* (2017), BHATNAGAR e ANASTOPOULOS (2017), MONTAGNER *et al.* (2019), OOI *et al.* (2018), SILVA (2019), SCHMITT (2021), KAHN *et al.* (2020) e KAHN *et al.* (2023), os micropoluentes estão presentes em esgotos (brutos e tratados) de natureza doméstica, industrial, hospitalar, águas superficiais, águas subterrâneas (em menor frequência), água tratada, água envasada, água do mar e peixes (NIKOLAOU *et al.*, 2007), em sedimentos marinhos (COTRIM *et al.*, 2016), em sedimentos superficiais de áreas costeiras brasileiras (BARBOSA, 2020), em lixiviados de aterros sanitários (BHATNAGAR e ANASTOPOULOS, 2017), em materiais sólidos particulados de esgotos, em lodos biológicos de ETEs, em solos e inclusive na água potável (em menores concentrações).

A presença de micropoluentes em amostras ambientais do tipo lodos biológicos e sedimentos tem chamado a atenção de pesquisadores e vem exigindo, cada vez mais, o desenvolvimento de técnicas, que muitas vezes necessitam de etapas de extração com solventes, purificação (normalmente com sílica gel), cromatografia de permeação em gel e EFS dos componentes antes de serem analisados em cromatografia gasosa ou líquida acoplada ao espectrômetro de massas, segundo BILA e DEZOTTI (2007). GEBRU e PANG (2023) reportam presença de BPA em lodos e biossólidos, bem como no ar atmosférico.

Segundo MONTAGNER *et al.* (2021), os microplásticos são considerados contaminantes onipresentes no ambiente. Podem ser classificados como primários (partículas criadas e usadas propositalmente, por exemplo, em produtos de higiene e limpeza, indústria farmacêutica etc.) e secundários (partículas originadas da

fragmentação e desintegração de produtos poliméricos, exemplo: embalagens). Em trabalho que avaliou a ocorrência ambiental de microplásticos, menciona que os microplásticos podem ser potenciais vetores de transporte de microrganismos, incluindo patógenos, por meio da formação de um biofilme na superfície desses materiais poliméricos. Relata também que espécies invasoras também podem ser transportadas por microplásticos, sendo os efeitos à biodiversidade de ecossistemas ainda não totalmente conhecidos, bem como prejuízos relacionados à migração de espécies exóticas para outros habitats. Cita ainda que os microplásticos podem inclusive favorecerem a liberação de aditivos químicos, tais como, estabilizantes, corantes, plastificantes (BPA), retardantes de chama, entre inúmeros outros, ou seja, microplásticos como vetores de transporte de outros contaminantes (que podem ser microbiológicos, bem como outros elementos e/ou substâncias químicas).

POMPÊO *et al.* (2022) reportam que a superfície de fragmentos de materiais poliméricos (microplásticos) pode permitir a adsorção de poluentes orgânicos persistentes, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e bifenilpoliclorados. Estes poluentes orgânicos podem causar diversos efeitos sobre os seres humanos. A capacidade de adsorver poluentes faz com que estes fragmentos promovam a dispersão de outros poluentes contribuindo para a distribuição global de poluentes, o que amplia a problemática ambiental dos microplásticos sobre ecossistemas aquáticos. Fragmentos de materiais microplásticos podem influenciar a distribuição de outros poluentes, tais como os micropoluentes. Nesses contextos, a presença de micropoluentes (bem como a sua distribuição nos sistemas aquáticos) e a presença de partículas de microplásticos estão fortemente relacionadas (MONTAGNER *et al.*, 2021 e POMPÊO *et al.*, 2022).

Torna-se relevante mencionar que, segundo GATIDOU *et al.* (2007), WALTERS *et al.* (2010), SILVA *et al.* (2011), BAKER *et al.* (2012), BAKER *et al.* (2013), BITTENCOURT *et al.* (2016), WILKINSON *et al.* (2016, 2017) e SCHMITT (2021), os materiais sólidos particulados (orgânicos) removidos de amostras de esgoto, nos processos de filtração grosseira e fina, podem conter micropoluentes aderidos/agregados. Isso irá depender das características físico-químicas dos micropoluentes e dos materiais sólidos particulados em suspensão. Nesse caso, ao se analisar apenas a fase líquida (dissolvida), de uma determinada amostra de esgoto, e não se analisar a fração sólida particulada (removida pelos processos de filtração), pode-se ter resultados subnotificados da presença de micropoluentes na amostra

(subnotificação analítica). Contabilizando-se as concentrações de micropoluentes nas frações líquida (dissolvida) e sólida particulada (em suspensão), tem-se o valor da concentração do micropoluento na amostra. Para tanto, deve-se trabalhar adequadamente com os materiais sólidos particulados, sedimentos, lodos de estações de tratamento de água e esgotos, considerando metodologias analíticas adequadas para permitir a identificação e quantificação de micropoluentes em sólidos particulados.

2.3. PRINCIPAIS CLASSES DE MICROPOLUENTES

De acordo com LUO *et al.* (2014) e ALVES *et al.* (2017), os micropoluentes podem ser divididos em seis categorias principais: fármacos, produtos de higiene e limpeza pessoal, hormônios esteroides, surfactantes, produtos químicos industriais e pesticidas. O Quadro 3 sintetiza essas seis categorias principais, as subclasses e as principais fontes de contaminação (ambientes onde normalmente se encontram em maior concentração).

Quadro 3 - Categorias principais, subclasses e ambientes onde normalmente se encontram em maior concentração os micropoluentes.

Categorias principais (classes)	Subclasses	Ambientes normalmente com maior concentração de micropoluentes (fontes de contaminação)
Fármacos	Reguladores de apetite, anticonvulsantes, antibióticos, β -bloqueadores, anti-inflamatórios não esteroidais (AINES), antidepressivos, estimulantes, analgésicos, drogas psiquiátricas, diuréticos, antidiabéticos, meios de contrastes de raios X, entre outros	Esgotos de natureza sanitária e hospitalar; escoamento superficial a partir de criações de animais confinados e aquicultura
Produtos de higiene e limpeza pessoal	Fragrâncias, desinfetantes, filtros solares, inseticidas e repelentes	Esgotos sanitários e hospitalares, piscinas, escoamento superficial de criações de animais confinados e aquicultura
Desreguladores endócrinos; hormônios esteroides	Estrogênios	Esgotos sanitários e escoamento superficial a partir de criações de animais confinados e aquicultura (devido à excreção)
Surfactantes	Surfactantes não iônicos	Esgotos de natureza sanitária e industrial
Produtos químicos industriais	Materiais poliméricos de engenharia, tais como poli (tereftalato de etileno) (PET), policloreto de vinila (PVC), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), plastificantes (BPA), retardantes de chama, entre outros	Esgotos de natureza sanitária e industrial (pela lixiviação do material)
Pesticidas	Inseticidas, fungicidas, herbicidas	Esgotos sanitários (limpeza imprópria de jardins, escoamento superficial de áreas de jardins, rodovias), industriais, despejos na agricultura e escoamento superficial agropecuário

Fonte: adaptado de LUO *et al.* (2014) e ALVES *et al.* (2017).

Adicionalmente ao Quadro 3, outras classificações podem ser encontradas na literatura técnica, onde a classificação dos micropoluentes pode ser feita de acordo

com sua fonte ou suas características. Assim, de um modo geral, podem ser consideradas como categorias principais: fármacos, produtos de higiene de limpeza pessoal, desreguladores endócrinos, aditivos alimentícios, drogas ilícitas, filtros UV, pesticidas e retardadores de chama, conforme PEÑA-GUZMÁN *et al.* (2019). A divisão dos micropoluentes e sua classificação não é algo estático, mas dinâmico, podendo haver variações temporais (épocas, períodos) e espaciais (países, regiões geográficas).

Considerando o aumento do impacto antropogênico junto ao meio ambiente e aos ecossistemas aquáticos, o elenco de micropoluentes identificados tende a crescer cada vez mais ano após ano. Nesse sentido, pode-se mencionar o projeto NORMAN (*Network of Reference Laboratories, Research Centres and Related Organisations for Monitoring of Emerging Environmental Substances*), que foi desenvolvido objetivando o monitoramento e a criação de um banco de dados sobre os micropoluentes detectados (BRANCO *et al.*, 2021 e FARIAS, 2021). Esse banco de dados é mantido e sustentado com a parceria entre laboratórios, centros de pesquisas, indústrias, academias, com a participação de mais de 20 países no mundo. Esse banco de dados possui uma lista contemplando, pelo menos, 1036 compostos e seus subprodutos, oriundos de processos de biotransformação (DEY *et al.*, 2019, PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019, FARIAS, 2021 e NORMAN, 2023).

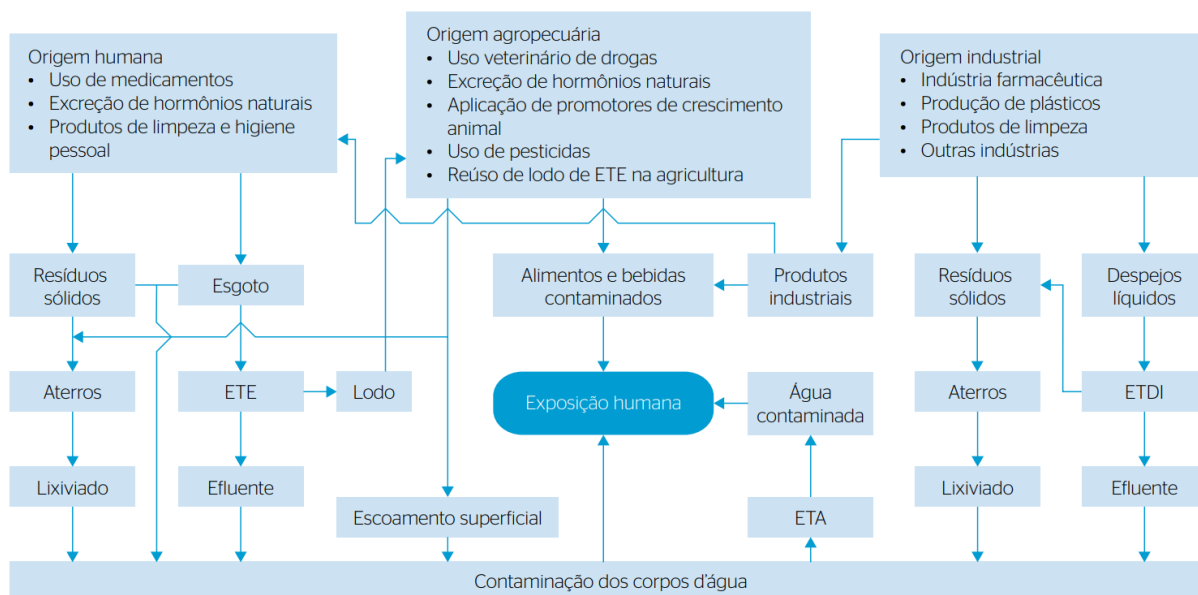
Dentro desse contexto, dependendo da literatura técnica consultada, variações na classificação dos principais micropoluentes podem ser encontradas ao longo do tempo e do espaço e estudos e pesquisas para avaliar a presença de micropoluentes em águas e esgotos são de extrema importância (e necessidade) para poder se avaliar a qualidade dos mananciais e dos esgotos brutos e tratados com relação às substâncias e compostos consideradas micropoluentes; produtos de degradação, cinética de transformação desses compostos químicos, bem como estudos para avaliar quais são os novos compostos químicos formados e seu potencial efeito de toxicidade ao meio ambiente e à vida em geral.

2.4. POSSÍVEIS ROTAS DE DISSEMINAÇÃO DE MICROPOLUENTES

Devido à grande diversidade de estruturas químicas e propriedades físico-químicas dos micropoluentes, não é possível fazer generalizações sobre o seu

comportamento e o destino no meio ambiente aquático. Sabe-se, contudo, que os recursos hídricos podem ser contaminados tanto por águas residuárias descartadas diretamente sem o devido tratamento, de origem doméstica, hospitalar ou industrial, quanto por esgotos de ETEs com baixa ou moderada eficiência de remoção (MELO *et al.*, 2009, BOTTONI *et al.*, 2010, BHANDARI *et al.*, 2015b, LIMA *et al.*, 2017, TONDERA *et al.*, 2018, POMPÊO *et al.*, 2022 e MARSON *et al.*, 2022). Adicionalmente, podem atingir corpos d'água via lançamento de lixiviados de aterros (BHANDARI *et al.*, 2015b) e de drenagens superficiais agrícolas (LIMA *et al.*, 2017). A Figura 4 mostra possíveis rotas de disseminação de micropoluentes na natureza.

Figura 4 - Possíveis rotas de disseminação de micropoluentes na natureza.



ETE e ETDI: Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA: Estação de Tratamento de Água.

Fonte: adaptada de BILA e DEZOTTI (2003), AQUINO *et al.* (2013) e LIMA *et al.* (2017).

Segundo BILA e DEZOTTI (2007) e MELO *et al.* (2009), a presença de desreguladores endócrinos em ETEs e em fontes de água potável demonstra que é necessária uma avaliação criteriosa dos processos de tratamento envolvidos com relação à eficiência de remoção dessas substâncias. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) (O_3/H_2O_2 , fotocatalise com TiO_2 , H_2O_2/UV) e a ozonização são tecnologias estudadas para a oxidação dessas substâncias no tratamento de água e no esgoto doméstico. Uma discussão dos POA pode ser encontrada em GONÇALVES (2003), MACÊDO (2007) e ARAÚJO *et al.* (2016). Outros tratamentos também devem ser investigados, tais como, cloração, filtração, Processos de Separação com

Membranas (PSM), tais como nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), entre outros. Uma discussão mais detalhada dos fundamentos dos PSM pode ser encontrada em HO e SIRKAR (1992), MULDER (1996) e JORDÃO e PESSÔA (2017). No entanto, atenção deve se ter ao conhecimento dos subprodutos desses compostos, bem como a avaliação dos seus efeitos, pois o produto de degradação pode ser mais danoso ao meio ambiente e à vida vegetal e animal do que a própria substância ou composto a ser oxidado (degradado). O foco principal da eliminação dos desreguladores endócrinos do meio ambiente deve levar em conta, principalmente, a remoção de sua atividade biológica.

Segundo NIKOLAOU *et al.* (2007), os sistemas de esgoto servindo como caminho de descarte para a maioria dos contaminantes naturalmente excretados por seres humanos (entre eles, fármacos e metabólitos) constituem a principal via de transferência de tais compostos. As estações municipais de tratamento de águas residuais (esgotos) são, portanto, importantes fontes pontuais de micropoluentes no meio aquático no “Ciclo Urbano da Água”.

Conforme destacado por LIMA *et al.* (2017), uma vez que tais micropoluentes presentes nas águas residuárias alcançam os corpos d’água passíveis de serem utilizados como mananciais de abastecimento, as perspectivas de remoção dos mesmos pelo tratamento adquirem proeminência.

MARSON *et al.* (2022) apresentam dados sobre a ocorrência e tratamento de micropoluentes no Brasil na última década; uma revisão da literatura, de 2011 a 2021, que revelou a detecção de 87 medicamentos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal, 58 pesticidas, 8 hormônios, 2 drogas ilícitas, cafeína e BPA em matrizes distintas, ou seja, águas residuais, águas subterrâneas, água do mar, águas pluviais, águas superficiais, água potável e esgotos hospitalares. As concentrações desses micropoluentes variaram de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} dependendo da localização, composto e matriz. Citam ainda que a ineficiência dos métodos convencionais de tratamento de águas residuais na remoção desses micropoluentes e a falta de saneamento básico em algumas regiões do país agravam a contaminação dos ambientes aquáticos brasileiros e representam potenciais riscos ambientais e de saúde. Apontam como possíveis alternativas os processos oxidativos avançados mas, ressaltam que muitas pesquisas são efetuadas avaliando o tratamento de águas destiladas ou esgotos simulados. Nesse contexto, dado os possíveis impactos deletérios ao meio ambiente

e à saúde humana, enfatizam a necessidade de realização de estudos em matrizes reais, a fim de evitar a contaminação de matrizes ambientais no Brasil.

Ainda, conforme MONTAGNER *et al.* (2017) e MARSON *et al.* (2022), sabe-se que há variação nas eficiências de remoção de micropoluentes nas ETEs devido tanto às condições operacionais quanto às características físico-químicas dos micropoluentes (grande diversidade de estruturas químicas existentes e propriedades variadas).

2.4.1. DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Segundo BILA e DEZOTTI (2007), GHISELLI e JARDIM (2007), BIRKETT e LESTER (2003), GUILLETTE *et al.* (1996) e CARLSEN *et al.* (1992), pode-se considerar que a hipótese da ação dos desreguladores endócrinos (DE) teve origem com aparecimento de câncer no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram a substância dietilestilbestrol na gravidez, entre os anos de 1940 a 1970; anomalias no sistema reprodutivo observadas em jacarés que habitavam um lago na Flórida contaminado com o pesticida diclorodifeniltricloroetano (DDT) e seu metabólito diclorodifenildicloroetileno (DDE) e um estudo na Dinamarca que relata o declínio da qualidade do sêmen de homens durante aproximadamente 50 anos, entre os anos de 1938 e 1990.

Segundo NIKOLAOU *et al.* (2007), a incidência de doenças endócrinas e efeitos fisiológicos adversos na vida selvagem estão aumentando, e há indícios de que mudanças na saúde reprodutiva dos seres humanos, incluindo o declínio da fertilidade masculina, defeitos congênitos, e câncer de mama e testículo, pode estar ligada à exposição de produtos químicos desreguladores endócrinos. A maioria desses desreguladores endócrinos são produtos químicos orgânicos sintéticos (por exemplo, surfactantes, pesticidas, produtos farmacêuticos, retardadores de chama bromados, PAH, PCB, ftalatos, etc.) introduzidos no meio ambiente antropogenicamente, embora alguns (por exemplo, estrona, 17β -estradiol) ocorram naturalmente. Desreguladores endócrinos antropogênicos e naturais são ubíquos em ambientes aquáticos que recebem esgoto; isso aumenta a preocupação com a exposição da vida selvagem e humanos a esses compostos.

A Comissão Europeia define desreguladores endócrinos (DE) como “*produtos químicos que podem interferir no sistema hormonal e, como resultado, produzir efeitos deletérios tanto nos seres humanos como na vida selvagem. Uma vasta gama de produtos químicos, tanto naturais como produzidos pelo homem, podem causar desregulação endócrina*” (EUROPEAN COMMISSION, 2023).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (*United States Environmental Protection Agency – USEPA*) adota a seguinte definição: “*desreguladores endócrinos são agentes externos que interferem na síntese, na secreção, no transporte, na ligação, na ação ou na eliminação dos hormônios naturais do corpo, hormônios esses que são responsáveis por manter normais o equilíbrio (homeostasia), a reprodução, o desenvolvimento e o comportamento*” (KAVLOCK et al., 1996; COOPER e KAVLOCK, 1997; KAVLOCK, 1999; BILA e DEZOTI, 2007 e USEPA, 1997, 2023).

Por sua vez, a Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization – WHO*) define desregulador endócrino como “*substância ou mistura exógena que altera a(s) função(ões) do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos à saúde em um ambiente intacto organismo, ou sua progênie, ou (sub) populações*” (WHO, 2023). Outras definições de DE encontradas na literatura normalmente se baseiam nessas citadas. A dificuldade de se definir os DE advém do fato de eles compreenderem uma grande variedade de compostos, tanto de origem natural quanto sintética. Como exemplos de DE de origem natural, pode-se citar os hormônios naturais liberados no ambiente por animais e as substâncias químicas naturais produzidas por plantas, também chamadas de fitoestrogênios. Define ainda “*um potencial desregulador endócrino é uma substância ou mistura exógena que possui propriedades que se pode esperar que leve a alterações endócrinas em um organismo intacto, ou sua descendência ou (sub) populações*” (WHO, 2023).

Outras definições têm sido propostas para um interferente endócrino, por exemplo, segundo PESSOA et al. (2012) e LINTELMANN et al. (2003), “*compostos definidos como desreguladores endócrinos (DEs) são aqueles que mimetizam ou bloqueiam a ação dos hormônios naturais. Esses compostos exógenos ligam-se aos receptores celulares alterando suas respostas normais*”. No entanto, em todas elas existe um ponto pacífico, ou seja, trata-se de uma substância química que pode interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos. Tal substância pode ser de origem antrópica, também

denominada xenoestrogênio, ou de origem natural, como exemplo, os fitoestrogênios, GHISELLI (2006), GHISELLI e JARDIM (2007), PESSOA *et al.* (2012) e AQUINO *et al.* (2013).

Os DE confundem os receptores celulares, podendo alterar as funções do sistema endócrino no organismo e interferir nas mensagens bioquímicas naturais de várias formas, a saber:

- a) Ser compostos similares a estrogênios.
- b) Imitar/mimetizar hormônios naturais.
- c) Obstruir a atividade de hormônios naturais.
- d) Alterar a forma como os hormônios e seus receptores proteicos são metabolizados (BIRKETT e LESTER, 2003).

Segundo BIRKETT e LESTER (2003), os distúrbios endócrinos ocorrem quando os DE interagem com o hormônio receptor, alterando o padrão de resposta natural do sistema endócrino. Os DE, quando atuam como hormônios imitadores, podem ligar-se ao receptor e ativar uma resposta. Esse efeito é chamado agonístico. Por outro lado, se os DE se ligarem ao receptor e nenhuma resposta for produzida, o hormônio natural não conseguirá interagir. Trata-se do efeito antagonístico.

Há indícios de que os DE, dependendo da dose e do tempo de exposição, possam ser responsáveis por deficiências no desenvolvimento e em dificuldades no aprendizado de crianças, por problemas relacionados à fertilidade em homens e mulheres e pela crescente frequência de certos tipos de câncer, como o de mama, o testicular e o de próstata (WENZEL *et al.*, 2003). Normalmente os DE resistem à degradação, tanto química quanto biológica e, por conseguinte, acumulam-se no meio ambiente. Por isso, praticamente todos os organismos vivos estão direta ou indiretamente expostos a essas substâncias, seja pela respiração do ar contaminado, pela ingestão de alimentos e/ou água contaminados ou meramente por contato com o solo, com sedimentos ou com a água (BIRKETT e LESTER, 2003).

Os trabalhos de pesquisa de STUMPF *et al.* (1997), STUMPF *et al.* (1999), TERNES *et al.* (1999) e LANCHOTE *et al.* (2000) podem ser considerados os primeiros a analisar e relatar a presença de micropoluentes no ano de 1995 no Brasil, com a determinação de diversos pesticidas da classe das triazinas no córrego Espreado na região de Ribeirão Preto, São Paulo, (LANCHOTE *et al.*, 2000); STUMPF *et al.* (1997), estudaram a presença de 60 pesticidas na Lagoa de

Juturnaíba, na região dos Grandes Lagos no Rio de Janeiro e de subprodutos de desinfecção de água na água distribuída à população oriunda da mesma lagoa; STUMPF *et al.* (1999) e TERNES *et al.* (1999), pesquisaram hormônios, reguladores lipídicos, fármacos do tipo anti-inflamatórios e alguns metabólitos nos esgotos brutos, tratados e águas de rios no Estado do Rio de Janeiro, Brasil.

Como exemplos de riscos potenciais à saúde humana e ao meio ambiente em geral, de acordo com SILVA e COLLINS (2011) e ALVES *et al.* (2017), pode-se mencionar a disfunção no sistema endócrino e reprodutivo dos seres humanos e dos animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e incidência de neoplasias malignas, além da indução de bactérias mais resistentes. Não necessitam ser persistentes no meio ambiente, ao contrário dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POP), também conhecidos como recalcitrantes, para causar efeitos deletérios devido à entrada contínua desses compostos no meio ambiente. São obtidos como resultado de processos industriais, descarte de produtos comerciais ou ainda por sua excreção (por seres humanos e animais) na forma não metabolizada ou metabolizada, sendo descartados diretamente nos corpos hídricos ou na rede de esgotos. Também podem ser descartados no solo e sedimentos, o que leva à contaminação de mananciais superficiais por escoamento e aquífero por infiltração.

Os micropoluentes não necessitam ser recalcitrantes para causar efeitos deletérios devido à entrada contínua desses compostos no meio ambiente, como resultado de processos industriais, descarte de produtos comerciais ou ainda por sua excreção na forma não metabolizada ou metabolizada, sendo descartados diretamente nos corpos hídricos ou na rede de esgotos. Também podem ser descartados no solo e sedimentos, o que leva à contaminação de mananciais superficiais por escoamento e aquífero por infiltração (SILVA e COLLINS, 2011). Adicionalmente, micropoluentes da classe fármacos podem apresentar substâncias que permanecem biologicamente ativas e, assim, a sua presença no meio ambiente pode significar alto potencial de risco aos ecossistemas e à vida em geral (seres humanos, animais e vegetais).

Ainda, segundo relatado em pesquisa de LINS (2010), a exposição de seres vivos a substâncias contraceptivas descartadas em corpos hídricos receptores gera anomalias e deterioração em seus sistemas reprodutivos, até mesmo a feminização de peixes machos, por exemplo. Dependendo do tempo e da dose a qual foram expostos, essas substâncias promovem câncer de mama, testículo e próstata, ovários

policísticos, redução da fertilidade masculina e alteração na produção de ovos. Adicionalmente, a presença de antibióticos no meio ambiente promove a resistência de bactérias ao próprio antibiótico; principalmente quando as bactérias são expostas a baixas concentrações e tempo prolongado. Relata também o desenvolvimento de colônias de bactérias resistentes a antibióticos em hospitais, águas de subsolo e sedimentos marinhos.

Espera-se que o consumo de fármacos seja ampliado em decorrência de seus efeitos benéficos à saúde. Dessa forma, espera-se maior consumo humano e veterinário dessas substâncias e, por consequência, resultar em aumento na sua ocorrência no meio ambiente, AQUINO *et al.* (2013, 2017), LIMA *et al.* (2017).

Outro ponto de relevante interesse refere-se a uma avaliação de impacto, avaliação de risco, no meio ambiente, por meio de dados ecotoxicológicos (KÜMMERER, 2010, LINS, 2010, JEMBA, 2006, REIS FILHO *et al.*, 2006, SILVA, 2019).

Conforme descrito por SILVA e COLLINS (2011), os micropoluentes referem-se a quaisquer compostos químicos presentes numa variedade de produtos comerciais como medicamentos (produtos farmacêuticos ou fármacos, de uso humano ou veterinário), embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, etc., ou ainda quaisquer microrganismos, que podem ser encontrados nas mais diversas matrizes ambientais (ar, emissões gasosas, água, solo, sedimentos, esgotos industriais e/ou sanitários), amostras biológicas (urina, sangue, leite, saliva, tecidos, etc.), alimentos e (inclusive) ovos de pássaros, que não são usualmente monitorados ou que ainda não possuem legislação regulatória correspondente, em baixas concentrações (na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a pg.L^{-1} , BILA e DEZOTTI (2003, 2007), SILVA e COLLINS (2011), MONTAGNER e JARDIM (2011), MONTAGNER *et al.* (2014a, 2014b, 2014c), MONTAGNER *et al.* (2017) e MONTAGNER *et al.* (2019)), mas que apresentam risco potencial à saúde humana, ao meio ambiente e à vida em geral, mesmo em concentrações ínfimas (traços e ultra traços).

A exposição ao BPA, em particular, é ubíqua em todas as espécies e locais mostrando presença em água e alimentos, com até 100 toneladas lançadas atmosféricamente todos os anos (RUBIN, 2011). Exposição humana proposta a plastificantes no entanto, ocorre principalmente por via oral através de fontes como alimentos e outras substâncias expostas a plastificante ou revestimentos de epóxi

(como alimentos enlatados e água embalada/outros alimentos) (CALAFAT *et al.*, 2005, 2008; LIAO e KANNAN, 2012).

Adicionalmente, conforme GOGOI *et al.* (2018) e KASONGA *et al.* (2021), como a ocorrência de concentração de micropoluentes no meio ambiente é ínfima, da ordem de níveis traço (de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$), é complexa e difícil a sua detecção e posterior quantificação. No entanto, mesmo nessas concentrações de níveis traço, não reduz a importância e necessidade de pesquisas na área pois, mesmo nessas ínfimas concentrações, os micropoluentes podem causar efeitos adversos e muitas vezes impactos deletérios aos organismos vivos nos ecossistemas aquáticos. Os DE, por exemplo, podem afetar negativamente o sistema endócrino, pois apresentam atividades androgênicas ou estrogênicas em ínfimas concentrações.

Conforme BILA e DEZOTTI (2007), uma avaliação de eficiência de remoção de micropoluentes nos processos de tratamento de água e de esgoto é necessária; não se verifica a remoção completa de micropoluentes usando-se processos convencionais de tratamento de água e de esgoto, devendo ser investigados outros processos. A associação de diferentes tecnologias, integrando-se tecnologias convencionas e não convencionais mostra-se promissora do ponto de vista técnico para melhorar as eficiências de remoção de micropoluentes nos tratamentos de água e de esgotos. No entanto, o conhecimento dos subprodutos desses compostos, bem como a avaliação dos seus efeitos são extremamente importantes. O foco principal da eliminação dos desreguladores endócrinos do meio ambiente deve levar em conta, principalmente, a redução de sua atividade biológica.

Segundo KÜMMERER (2010), nenhuma tecnologia de tratamento de esgotos funciona adequadamente para todos os compostos; o tratamento avançado de esgotos não é sustentável devido ao consumo de energia, eficiência e eficácia e sua adequação deve ser avaliada em cada caso; o tratamento avançado de esgotos não deve ser considerado como uma solução geral do problema, mas como parte da solução a ser estudada caso a caso. Torna-se relevante analisar a relação custo/benefício das tecnologias a serem consideradas.

Conforme descrito por TAMBOSI (2008), no tratamento de esgotos, pode-se elencar dois processos como importantes: a adsorção em sólidos suspensos (lodo de esgoto) e a biodegradação. A adsorção irá depender das características físico-químicas do fármaco específico, tais como a hidrofobicidade e interações eletrostáticas e, dependendo dessas características, o fármaco irá se agregar a

partículas sólidas ou microrganismos. Menciona que fármacos com caráter ácido, como alguns anti-inflamatórios não esteroidais (AINES) (ácido acetilsalicílico, ibuprofeno, fenoprofeno, cetoprofeno, naproxeno, diclofenaco, indometacina), que apresentam valores de pK_a na faixa de 4,9 a 4,1, bem como ácido clofíbrico, bezafibrato (pK_a 3,6) e gemfibrozila ocorrem como íons em pH neutro, e têm pouca tendência de adsorção no lodo. Uma redução de pH aumenta razoavelmente este processo. Ainda, segundo relatado por BUSER *et al.* (1998), KÜMMERER *et al.* (1997) e TAMBOSI (2008), quando em pH neutro, esses compostos farmacêuticos possuem carga negativa e, por esse motivo, ocorrem principalmente na fase dissolvida no esgoto; a sorção parece não ser relevante.

Segundo AMÉRICO *et al.* (2012), fármacos com caráter ácido, tais como alguns anti-inflamatórios, quando ocorrem em sistemas de tratamento com pH neutro, apresentam reduzida tendência de serem adsorvidos ao lodo. Ainda, a redução de pH pode representar um aumento no processo de eliminação dessa classe de composto farmacêutico. De acordo com KRAMER *et al.* (2015), em pesquisa realizada para determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento da bacia do Alto Iguaçu, Curitiba, Paraná, concluíram que o ibuprofeno não foi quantificado nos sedimentos por não apresentar efeito cumulativo nessa matriz devido ao seu K_{ow} , ou seja, por ser hidrofílico, sendo quantificado na forma dissolvida.

Ainda, de acordo com TAMBOSI (2008), a adsorção de fármacos com características ácidas no lodo, geralmente, não parece ser muito importante; e menciona que as concentrações de fármacos no lodo e nos sedimentos são relativamente baixas. No entanto, para fármacos de características básicas e anfóteros, podem adsorver no lodo de forma significativa (exemplos: antibióticos do grupo fluoroquinolonas).

KASONGA *et al.* (2021) enfatiza a relevância de pesquisas na área, com especial atenção às substâncias consideradas desreguladoras endócrinas, pois podem provocar várias disfunções e doenças em seres humanos e também na vida selvagem (eclodibilidade e vitelogenina), por afetar a função dos hormônios no corpo, interferindo na reprodução, nas funções da tireoide, provocando Alzheimer, cânceres e também obesidade, como resultado de remoção incompleta em ETE.

Embora sejam normalmente encontrados em ínfimas concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1}), seus efeitos ao organismo humano não podem ser ignorados, uma vez que algumas dessas substâncias apresentam características acumulativas nos tecidos

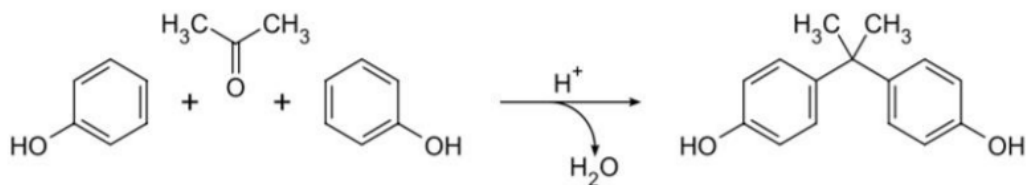
humanos, resultando em efeitos crônicos deletérios à saúde (GARDINALI e ZHAO, 2002, AQUINO *et al.*, 2013 e LIMA *et al.*, 2017).

2.4.2. BISFENOL A

Os bisfenóis são compostos com estrutura química semelhante que possuem dois grupos fenólicos. O primeiro a ser descrito foi o bisfenol A (BPA, na sigla em inglês), em 1891, pelo químico russo *Alexander Dianin* (BERNARDO *et al.*, 2015, DIANIN, 1891 *apud* INÁCIO, 2018, ENCARNAÇÃO, 2007, FARIAS, 2021). A síntese do BPA ocorreu pela primeira vez em 1905, tendo sido feita por *Thomas Zincke* a partir de fenol e acetona (razão do sufixo A no nome), na proporção de 2:1, catalisada por um ácido forte (ácido clorídrico, HCl, por exemplo), na Universidade de *Marburg* na Alemanha, tendo como subproduto a água (HUANG *et al.*, 2012, BERNARDO *et al.*, 2015, INÁCIO, 2018, FARIAS, 2021). Em 1938, *Dodds* e seus colaboradores ao estudarem as propriedades biológicas de vários bisfenóis, detectaram as propriedades estrogênicas do BPA e, nesse estudo, concluíram que a capacidade estrogênica dos bisfenóis está relacionada com a presença de grupos OH em posição “para” (BERNARDO *et al.*, 2015). Em 1953 os cientistas *Daniel Fox* da *General Electric* e *Hermann Schnell* da *Bayer AG* descobriram que o BPA tinha a capacidade de formar ligações cruzadas durante o processo de polimerização de policarbonatos, sendo assim, a partir de 1957 o BPA começou a ser produzido industrialmente para fabricação de policarbonatos nos Estados Unidos da América (EUA) e, no ano seguinte, na Europa (ENCARNAÇÃO, 2007). Assim, somente a partir dos anos 50 do século XX é que o BPA começou a ser utilizado como componente de polímeros policarbonatos e resinas epóxi, sendo usado até hoje em diferentes indústrias, com maior projeção para a indústria alimentícia (WOLSTENHOLME *et al.*, 2011, BERNARDO *et al.*, 2015 e INÁCIO, 2018).

A Figura 5 ilustra a representação da síntese do BPA.

Figura 5 - Representação da síntese do BPA.



Fonte: adaptada de BERNARDO *et al.* (2015) e FARIAS (2021).

Após o aparecimento do BPA, começaram a surgir muitos outros bisfenóis, com propriedades físico-químicas semelhantes, tais como o BPB, BPE, BPZ, BPS, BPF e BPAF. Diversos estudos reportam que estes bisfenóis podem ter as mesmas aplicações do BPA. As investigações realizadas mostram-se em fase preliminar pelo que ainda não são conhecidas todas as suas propriedades físico-químicas (ELADAK *et al.*, 2015, INÁCIO, 2018).

Os bisfenóis apresentam estrutura química de difenilalcanos hidroxilados contendo dois anéis aromáticos unidos por uma ligação de carbono. São empregados constantemente na produção de diversos polímeros. O 2,2 – bis – (4 – hidroxifenil) propano ou 4,4 – isopropilideno difenol ou simplesmente bisfenol A (BPA) é um composto orgânico sintético muito comum (monômero), utilizado atualmente na fabricação de policarbonato, poliéster, resinas como as epóxi, resinas para obturação dentária, fungicidas, antioxidantes, retardantes de chama, em vernizes para revestimentos em embalagens de alimentos, garrafas e potes poliméricos, brinquedos, revelador de cores em papel térmico, esmaltes para unhas, entre inúmeros outros utensílios e materiais poliméricos industriais (LINTELMANN *et al.*, 2003, CALAFAT *et al.*, 2005, KANG *et al.*, 2006a, 2006b, GHISELLI, 2006, BILA e DEZOTTI, 2007, GHISELLI e JARDIM, 2007, CAO *et al.*, 2010, SILVA e COLLINS, 2011, RUBIN, 2011, HENGSTLER *et al.*, 2011, GEENS *et al.*, 2012, HUANG *et al.*, 2012, AQUINO *et al.*, 2013, MICHALOWICZ, 2014, BAHRAMIFAR *et al.*, 2014, BERNARDO *et al.*, 2015, WILKINSON *et al.*, 2016, BHATNAGAR e ANASTOPOULOS, 2017, SHAFEI *et al.*, 2018, HUELSMANN e MARTENDAL, 2020, LEE *et al.* 2021, POMPÊO *et al.*, 2022, XING *et al.*, 2022 e GEBRU e PANG, 2023).

O BPA é um composto orgânico que foi sintetizado por meio de reações químicas entre o fenol e o acetato em 1891 (HUANG *et al.*, 2012) e tem sido largamente utilizado desde a década de 1950 (KANG *et al.*, 2006b).

A liberação do BPA no meio ambiente pode acontecer devido à reação de polimerização incompleta ou devido à hidrolização causada por altas temperaturas (KRISHNAN *et al.*, 1993, FELDMAN, 1997 e GOLOUBKOVA e SPRITZER, 2000).

De acordo com HUELSMANN e MARTENDAL (2020) e GEBRU e PANG (2023), a controvérsia relativa ao potencial desregulador endócrino do BPA surgiu pela primeira vez na década de 1930, quando o bioquímico britânico *Edward Charles Dodds* o testou como um estrogênio artificial. No entanto, relatórios detalhados sobre a toxicidade do BPA começaram a ser publicados na década de 1990, quando investigadores da Universidade de Stanford identificaram e chamaram a atenção para o possível impacto dos baixos níveis do componente policarbonato BPA na saúde humana. Desde então, houve centenas de artigos publicados associando diferentes níveis de exposição ao BPA a uma variedade de doenças apoiadas por estudos *in vivo*, *in vitro* e em modelos clínicos.

Segundo RUBIN (2011), AQUINO *et al.* (2013), o BPA, por ser sintético, caracteriza o que se denomina como xenoestrogênio; o prefixo grego “*xeno*” significa estranho ou estrangeiro. Assim sendo, substâncias sintéticas que possam competir com os hormônios naturais (estrone, estradiol, estriol, outros), tal como o BPA, são denominados xenoestrogênios.

A exposição humana ao BPA pode acontecer pelos simples hábitos diários, principalmente via oral, cutânea, mão-oral e outros mecanismos, devido ao uso de materiais e utensílios poliméricos usados para armazenamento e consumo de água, alimentos, remédios etc. A alimentação pode ser considerada a via mais importante pela qual a população em geral pode estar exposta ao BPA, sem descartar outras formas de exposição, tais como a poeira atmosférica, por exemplo (RUBIN, 2011, XING *et al.*, 2022, GEBRU e PANG, 2023).

Conforme POMPEO *et al.* (2022), o BPA é uma substância considerada cancerígena (CHEN *et al.*, 2021) e desreguladora endócrina (HUELSMANN e MARTENDAL, 2020 e LAWS *et al.*, 2021). Isso é preocupante, devido à capacidade do BPA em migrar das embalagens e utensílios para produtos alimentícios (alimentos, água) (FELDMAN, 1997 e GOLOUBKOVA e SPRITZER, 2000).

Como a questão dos efeitos do BPA envolve os interesses da indústria química, menciona-se que existem trabalhos que reportam a segurança da utilização de produtos contendo BPA em suas formulações (MOUNTFORT *et al.*, 1997, ASHBY, 1997, HOWE e BORODINSKY, 1998, GOLOUBKOVA e SPRITZER, 2000).

O BPA foi identificado como desregulador endócrino, podendo interromper a função celular normal e agir como agonista de estrogênios, ou seja, imitando os hormônios do corpo e, por consequência, podendo provocar danos à saúde (LIANG *et al.*, 2015 e SHAFEI *et al.*, 2018). Ação desse tipo foi investigada em vários organismos, como exemplo, peixes-zebra, em que a exposição ao BPA causou alterações em níveis de genes e de hormônios envolvidos na reprodução, desenvolvimento e crescimento de peixes-zebra (LEE *et al.*, 2021). Conforme RUBIN (2011), SHAFEI *et al.* (2018), o BPA está amplamente presente em materiais e utensílios da vida moderna; é considerado um desregulador endócrino, ação semelhante ao estrogênio, pois se liga aos mesmos receptores celulares alterando assim o equilíbrio hormonal do corpo. A exposição ao BPA está ligada a várias doenças que são influenciadas pela variação no nível de estrogênio, como doenças ovarianas e câncer de mama. Ainda, reporta relação entre a distribuição de gordura corporal (obesidade). Reporta ainda que a exposição ao BPA tem sido associada ao desenvolvimento de câncer de próstata em ratos e no epitélio da próstata humana (SHAFEI *et al.*, 2018). Embora o câncer cervical não seja uma neoplasia dependente de estrogênio, concentrações nanomolares de BPA podem estar relacionadas a cânceres cervicais (SHAFEI *et al.*, 2018).

De acordo com HUELSMANN e MARTENDAL (2020), a produção industrial de BPA foi estimada em 10 milhões de toneladas por ano em 2022, tendo sido 8 milhões em 2016. Aproximadamente 95% da produção de BPA é usada na indústria de materiais poliméricos, incluindo policarbonatos e resinas epóxi. Assim, o BPA é aplicado a muitos produtos todos os dias, tais como garrafas d'água, equipamentos eletrônicos, papéis e brinquedos.

Com relação aos seres humanos, o BPA foi relatado na urina, sangue e outros fluidos biológicos, tais como líquido amniótico, líquido neonatal, placenta, sangue de cordão umbilical e leite materno, o que pode causar patologias do tipo câncer de mama, próstata, em fases posteriores do ciclo de vida (CIMMINO *et al.*, 2020; SHIVAM *et al.*, 2022). Tendo como base estudos realizados a nível de mundo e de Brasil, o BPA tem sido detectado em amostras de esgotos sanitários e de água bruta e tratada (JARDIM *et al.*, 2012, SCHMITT, 2021, GAO *et al.*, 2020 e KUMAR *et al.*, 2022a, 2022b). Pelo exposto, é fato a contaminação das matrizes ambientais com BPA, abrindo possibilidades de discussões quanto as vias de ocorrência, rotas e destino do BPA no ambiente. Pode-se mencionar, nesse caso, que isso ocorra devido aos déficits

nos serviços de coleta de tratamento de esgotos sanitários e de sistemas convencionais de tratamento nas ETE, onde o destino dos esgotos acaba sendo o corpo hídrico receptor (GAO *et al.*, 2020 e KUMAR *et al.*, 2022a, 2022b).

Segundo GEENS *et al.* (2012), o BPA é um revelador de cor comumente usado em papel térmico. Nesta aplicação, o BPA está presente na sua forma livre e não ligada e pode ser facilmente liberado, tornando o papel térmico uma fonte potencial de exposição humana. Neste estudo, o BPA foi determinado em 44 amostras de papel térmico coletadas na Bélgica. O BPA foi detectado em todas as amostras; 73% das amostras apresentaram concentrações entre 0,9% e 2,1% (entre 9 e 21mg BPA.g⁻¹ papel), enquanto os restantes 27% das amostras apresentaram concentrações inferiores a 0,01% (0,1mgBPA.g⁻¹ papel). As concentrações de BPA medidas em papel térmico foram comparáveis às relatadas em outros estudos internacionais. Como o papel térmico é matéria-prima para processos de reciclagem de papel, pode ocorrer contaminação de outros papéis “livres de BPA”. Uma estimativa da exposição humana através de papel térmico resulta numa ingestão média de 445ngBPA.dia⁻¹ para a população em geral, o que corresponde a uma exposição de 6,4ng.kg⁻¹ de peso corporal.dia⁻¹ para uma pessoa de 70kg. A exposição das pessoas que entram em contato ocupacional com papel térmico pode ser muito maior.

De acordo com STAPLES (1998), LINTELMANN *et al.* (2003), GHISELLI e JARDIM (2007), MICHALOWICZ (2014) e BERNARDO *et al.* (2015), alguns países como Estados Unidos da América, Canadá, Dinamarca, França, Costa Rica e Brasil proibiram a fabricação de utensílios e brinquedos para crianças contendo BPA, devido à migração do BPA de policarbonatos e de sua toxicidade. Com relação ao Brasil, pode-se mencionar as Resoluções de Diretoria Colegiada (RDC) emitidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). A RDC n.º 41/2011, a qual proíbe a importação e fabricação de mamadeiras contendo BPA (ANVISA, 2011) e a RDC n.º 17/2002, a qual estabelece um limite de migração específico de 0,6 mg de BPA por quilograma de alimento (ANVISA, 2008).

GEBRU e PANG (2023) reportam que embora a concentração de BPA no corpo humano varie muito dependendo do estado de saúde e da exposição, os estudos mais recentes estimam a sua concentração média na urina humana em torno de 0,81 a 3,5 µg.L⁻¹. Adicionalmente, de acordo com a estimativa da Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos da América (FDA dos EUA) e da Organização Mundial da Saúde (OMS), a exposição diária ambientalmente relevante ao BPA é de

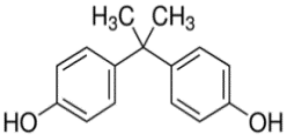
1,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ por dia e 2,42 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ por dia para adultos e crianças, respectivamente. Por outro lado, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) também rotulou 5 mg.kg^{-1} e 50 mg.kg^{-1} por dia como o nível sem efeito adverso observado e o nível mais baixo de efeito adverso observado, respectivamente.

A exposição ao BPA, em particular, é ubíqua em todas as espécies e locais, mostrando presença em água e alimentos, com até 100 toneladas lançado atmosféricamente todos os anos (RUBIN, 2011). A exposição humana a agentes plastificantes, dentre eles o BPA, no entanto, ocorre principalmente por via oral através de fontes como alimentos e outras substâncias expostas a plastificante ou revestimentos de epóxi (como alimentos enlatados e água embalada/outros alimentos) (CALAFAT *et al.*, 2005, 2008; LIAO e KANNAN, 2012).

De acordo com BHATNAGAR e ANASTOPOULOS (2017), o BPA é uma substância considerada desreguladora endócrina, de origem sintética, comumente liberada no meio ambiente. Diversas pesquisas realizadas em diferentes países do mundo indicam a presença de BPA em mais de 90% da população estudada nessas pesquisas. O BPA apresenta toxicidade e atividade estrogênica, mesmo quando presente em concentrações ínfimas.

O Quadro 4 resume as principais propriedades físico-químicas de interesse do BPA para o presente trabalho

Quadro 4 - Principais propriedades físico-químicas do BPA.

Propriedades	Bisfenol A (BPA)
Fórmula química	$C_{15}H_{16}O_2$ ou $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$
Estrutura química	
Aplicação	plastificante
Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	228,29
Solubilidade em água (de 20 a 25°C; $mg \cdot L^{-1}$)	120 a 300
Ponto de fusão (°C)	155 a 160
Ponto de ebulição (°C)	220
Tamanho molecular (espessura) (nm)	Eixo x: 0,383 Eixo y: 0,587 Eixo z: 1,068
pK_a ; constante de dissociação ácida (constante de ionização)	9,6 a 10,2
Log K_{ow} (25°C); coeficiente de partição octanol/água	2,20 a 3,82
Log K_d ; coeficiente de distribuição sólido-líquido (indicador de processo de sorção)	2,28
Log K_{oc} ; coeficiente de adsorção normalizado em função do conteúdo orgânico (indicador de processo de sorção, mais conveniente para se estimar a adsorção em matriz sólida no tratamento de esgoto)	2,5 a 3,2
Constante Lei de Henry (25°C)	1×10^{-10}
Solúvel	Etanol, éter, benzeno
Massa específica a 25°C ($g \cdot cm^{-3}$)	1,195
Chemical Abstracts Service (CAS)	80-05-7
Na temperatura ambiente apresenta-se como:	Substância sólida, branca e cristalina

Fonte: adaptado de STAPLES *et al.* (1998), LINTELMANN *et al.* (2003), TERNES *et al.* (2004), ZHANG *et al.* (2006b), GHISELLI (2006), GHISELLI e JARDIM (2007), GÓMEZ *et al.* (2007), CIRJA *et al.* (2008), GAROMA e MATSUMOTO (2009), SU-HUA (2010), SOUZA (2011), ARAÚJO (2015), ADEEL *et al.* (2017), AQUINO *et al.* (2013), QUEIROZ *et al.* (2014), BERNARDO *et al.* (2015), BARREIROS *et al.* (2016), COTRIM *et al.* (2016), WILKINSON *et al.* (2017), KRAMER *et al.* (2018), NAZARI e SUJA (2016), ALVES *et al.* (2017), SCHMITT (2021), COSTA (2021) e FARIAS (2021).

O pK_a ou constante de dissociação de uma substância informa que quanto menor for o valor de pK_a , mais ácida será a substância e, quando analisada juntamente com informações sobre o pH do meio, pode-se prever a tendência dessa molécula em se dissociar; ou seja, têm-se informações sobre interações eletrostáticas e sobre a tendência da substância em se ionizar ou se dissociar no meio aquoso, AQUINO *et al.* (2013).

Segundo GHISELLI e JARDIM (2007) e AQUINO *et al.* (2013), o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) é usado para se determinar o grau de hidrofobicidade de uma determinada substância; por questão de conveniência matemática é normalmente utilizado na sua forma logarítmica decimal ($\log K_{ow}$), em função da magnitude dos valores envolvidos.

O $\log K_{ow}$ ou logaritmo do coeficiente de partição octanol/água está relacionado à lipossolubilidade de uma determinada substância. Valores altos de $\log K_{ow}$, maiores que 4,0, significam que a substância é altamente lipossolúvel (altamente hidrofóbica) e tende a sofrer absorção aos sólidos (biomassa e frações lipídicas dos sólidos suspensos) enquanto uma substância com valores baixos de $\log K_{ow}$, menores que 2,5, apresenta maior tendência a permanecer na fase aquosa (maior tendência hidrofílica). E, para valores de $\log K_{ow}$ na faixa compreendida entre 2,5 e 4,0, espera-se uma tendência moderada de absorção nessas matrizes, segundo ROGERS (1996), TER LAAK *et al.* (2005), GHISELLI e JARDIM (2007), CIRJA *et al.* (2008) e AQUINO *et al.* (2013).

O $\log K_d$ ou coeficiente de distribuição sólido-líquido descreve a partição dos contaminantes entre as fases sólida e líquida. Quando analisado em conjunto com o coeficiente de partição e a hidrofobicidade, influencia na distribuição da substância (contaminante) entre as diferentes matrizes água, material suspenso e sedimento, AQUINO *et al.* (2013).

O coeficiente de adsorção K_{oc} pode ser útil para descrever a adsorção de uma determinada substância química no material em suspensão (matéria orgânica) presente nas águas superficiais. Este parâmetro aumenta com o aumento da hidrofobicidade de uma substância, isto é, quanto maior o valor de K_{ow} , maior será a hidrofobicidade e maior será a afinidade da substância pela matéria orgânica, GHISELLI e JARDIM (2007).

Conforme AQUINO *et al.* (2013), por ser dependente do K_d e, por consequência, do pK_a e do $\log K_{ow}$, o K_{oc} é um coeficiente que caracteriza a adsorção

referente às interações eletrostáticas e não eletrostáticas, tais como exemplo, as forças de Van der Waals e as ligações de hidrogênio, com as superfícies da matéria orgânica.

À face do exposto, considerando as propriedades físico-químicas do BPA já apresentadas no Quadro 4, a solubilidade em água é moderadamente elevada. Os valores para os coeficientes de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) e entre materiais sólidos suspensos ($\log K_{oc}$), indicam uma tendência do BPA a ser adsorvido na matéria orgânica (LINTELMANN *et al.*, 2003, SOUZA, 2011 e ARAÚJO, 2015). De acordo com STAPLES *et al.* (1998), SOUZA (2011) e ARAÚJO (2015), a aplicação de um modelo de distribuição sugere que 48% do BPA lançado no meio ambiente apresenta tendência de se ligar ao solo e sedimento, enquanto 50% permaneceriam na coluna d'água; sua pressão de vapor é considerada baixa.

De acordo com KRAMER *et al.* (2018), existe uma relação entre as constantes $\log K_d$, $\log K_{ow}$ e a eficiência de tratamento de uma ETE. Compostos que apresentam valores mais elevados ou mais baixos em ambos os coeficientes citados, têm uma porcentagem menor de persistência no esgoto final (inferior a 20%), ou seja, elevada porcentagem de remoção.

A constante Lei de Henry, Lei de Henry ou constante de Henry, é o coeficiente de partição da substância entre o ar atmosférico e a solução; constante essa que pode ser significativamente afetada pela temperatura e mostra a tendência de evaporação de uma determinada substância.

Todas essas propriedades são pertinentes e necessárias, devendo ser levadas em consideração, para melhor entendimento e possibilitar a otimização da eficiência dos processos de tratamento de água e de esgotos. O conhecimento e a análise conjunta dessas características (propriedades) permitem entender e direcionar o foco em uma fase na qual uma determinada substância tende a se mostrar presente (meio aquoso, material sólido em suspensão, sedimento).

Conforme WILKINSON *et al.* (2015), os seres humanos estão expostos a diversos microcontaminantes, tais como plastificantes e compostos perfluorados, principalmente através da ingestão (alimentos e líquidos contaminados), bem como interação com produtos do dia a dia (detergentes, compostos de almíscar em fragrâncias etc.). Poucos, ou nenhum, estudos investigaram a toxicidade em nível de vestígios de tais microcontaminantes para humanos, uma vez que os ensaios de exposição direta são altamente antiéticos. No entanto, existem numerosas ligações

epidemiológicas entre a presença de contaminantes em humanos (sangue, urina e tecidos) e a ocorrência de doenças ou outras alterações fenotípicas. Apesar do crescente interesse e pesquisa, tais efeitos em nível de traços sobre humanos são muito debatidos e frequentemente criticados.

Segundo WILKINSON *et al.* (2017), há uma perspectiva interdisciplinar entre a toxicologia ambiental e a química. Respostas fisiológicas aos produtos químicos presentes no meio ambiente provavelmente variam entre organismos e a sensibilidade pode variar entre os diferentes estágios de desenvolvimento da vida (WILKINSON *et al.*, 2016). Alguns produtos de cuidados pessoais e outros contaminantes emergentes imitam a ação de hormônios endógenos (particularmente aqueles que interagem com receptores de estrogênio) e perturbam a fisiologia, comportamento e/ou expressão proteica de organismos aquáticos expostos. Baixas concentrações de desreguladores endócrinos como BPA, etinilestradiol e alguns compostos perfluorados podem ser biologicamente ativos durante períodos sensíveis de desenvolvimento ou reprodução, que só podem ocorrer em determinadas épocas do ano. A avaliação da ocorrência e do destino desses micropoluentes podem ser mais significativas se as campanhas de amostragem coincidirem com eventos biológicos significativos ocorrendo em organismos expostos.

Plastificantes são usados para aumentar a fluidez/plasticidade de um material e estão entre os contaminantes mais comumente detectados mostrando uma presença quase onipresente em todos componentes da sociedade moderna. O uso de plastificantes é vasto e pode ser encontrado em todos os meios desde garrafas plásticas até selantes dentários e em alimentos por meio de embalagens plásticas. A toxicidade dos plastificantes é relativamente bem estudada, tanto em doses crônicas (baixas doses) como agudas (altas doses). O mais conhecido e estudado dos plastificantes ecotóxicos é o BPA. Os efeitos tóxicos sugeridos do BPA e de outros plastificantes são numerosos e frequentemente classificados como compostos desreguladores endócrinos. Plastificantes e em particular BPA, são indicados como compostos desreguladores endócrinos, desreguladores reprodutivos, obesogênicos, genotoxinas, toxinas do desenvolvimento, desreguladores neurocomportamentais (autismo e transtorno de déficit de atenção e hiperatividade), estimulantes de cânceres mediados por hormônios e estão associados a vários desfechos epidemiológicos (KURUTO-NIWA *et al.*, 2005, BREDHULT *et al.*, 2007, 2009, AVISSAR-WHITING *et al.*, 2010, RUBIN, 2011, VOM SAAL *et al.*, 2012, FENG *et al.*, 2012, WHYATT *et al.*,

2014, HUELSMANN e MARTENDAL, 2020). O BPA, em particular, tem sido indicado como um possível perturbador da biologia humana, embora tal pesquisa seja altamente debatida.

Estruturalmente semelhante ao DE (um composto reconhecidamente teratogênico e carcinogênico para os humanos) o BPA é um dos xenoestrogênios poluentes mais ubiqüitários que se conhece (CALAFAT *et al.*, 2005; MAFFINI *et al.*, 2006 e WILSON *et al.*, 2007). O BPA é detectado em praticamente todos os tecidos humanos (fígado, medula óssea, testículos, urina, sangue, saliva, sêmen, placenta, cordão umbilical, feto, líquido amniótico e leite) (MAFFINI *et al.*, 2006) e está altamente disseminado no meio ambiente (KANG *et al.*, 2006, ENCARNAÇÃO, 2007, MICHALOWICZ, 2014).

As principais formas de exposição humana aos bisfenóis, entre eles o BPA, são a ingestão, a inalação e o contato dérmico. A exposição aos bisfenóis é majoritariamente realizada através da ingestão de comidas e/ou bebidas embaladas que podem conter bisfenóis devido à sua migração das embalagens. A inalação ocorre por exposição a aerossóis ou mesmo a tintas contendo BPA. Através da pele, podem ser absorvidas pequenas quantidades de BPA, por exemplo através do contato com papel térmico. A metabolização do BPA no organismo humano corresponde majoritariamente à sua glucuronidação. Por consequência, o composto encontra-se presente no sangue majoritariamente sob a forma conjugada e apenas uma pequena fração na forma livre, sendo rapidamente distribuído pelos órgãos e tecidos, não apresentando, todavia, afinidade especial para com nenhum órgão, INÁCIO (2018).

A exposição ao BPA pode originar no organismo humano anomalias no sistema reprodutor, sendo que as alterações mais significativas passam pela infertilidade ou pelo aparecimento de cancro em órgãos do aparelho reprodutivo, INÁCIO (2018).

Os efeitos associados à exposição ao BPA na saúde humana levaram a uma legislação cada vez mais restritiva relativamente ao uso do composto. Isto tem tido como consequência a sua gradual substituição por outros bisfenóis nomeadamente BPF e BPS. Poucos estudos reportam o efeito destes novos bisfenóis na saúde humana; porém, já existem evidências de que o BPS terá o mesmo nível de potência estrogênica que o BPA, e o BPF poderá ser ainda mais potente, INÁCIO (2018).

Conforme, GU *et al.* (2023), o BPA tem sido amplamente utilizado na fabricação de materiais poliméricos. O BPA é considerado um produto químico desregulador endócrino, representando uma grande ameaça à saúde pública. Neste estudo, uma

cepa bacteriana LM-1, capaz de utilizar BPA como única fonte de carbono e energia em condições aeróbicas, foi originalmente isolada de uma amostra de lodo ativado. O isolado foi identificado como *Pseudomonas sp.* com base na análise da sequência do gene 16S rRNA. A cepa LM-1 foi capaz de degradar completamente 25-100 mg.L⁻¹ de BPA em 14-24 horas e também exibiu alta capacidade de degradação de BPA em uma faixa de pH de 6 a 8, (NH₄)₂SO₄ e NH₄NO₃ foram as fontes de nitrogênio adequadas para seu crescimento e biodegradação do BPA, e a degradação do BPA poderia ser acelerada quando fontes exógenas de carbono fossem introduzidas como co-substratos. Íons metálicos como Zn²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ poderiam suprimir consideravelmente o crescimento da cepa LM-1 e a degradação do BPA. De acordo com a análise de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa de alta resolução *Q-Exactive*, hidroquinona, p-hidroxibenzaldeído e p-hidroxibenzoato foram os metabólitos predominantes na biodegradação do BPA. Este estudo é importante para avaliar o destino do BPA em sistemas naturais e de engenharia e possivelmente para projetar estratégias de biorremediação.

2.4.3. PRESENÇA DE BPA NAS MATRIZES AMBIENTAIS COMPLEXAS (LIXIVIADOS, ESGOTOS, LODOS DE ETE, SEDIMENTOS, FLUIDOS CORPORAIS)

Micropoluentes, entre eles, o BPA, têm sido encontrados nas mais diversas matrizes ambientais complexas (ar atmosférico, alimentos, águas superficiais, águas subterâneas, água potável, esgotos sanitários brutos e tratados, lixiviados de aterros sanitários, tecidos e fluidos corporais de corpos humanos (YAMAMOTO *et al.*, 2001, BEHNISCH *et al.*, 2001, EUROPEAN COMMISSION, 2008, STEPIEN *et al.*, 2013, ALVES *et al.*, 2017, DOUGHERTY *et al.*, 2010, MICHALOWICZ, 2014, GONG *et al.*, 2014, BAHRAMIFAR *et al.*, 2014, BHANDARI *et al.*, 2015b, FRANÇA, 2016). BHANDARI *et al.* (2015b), menciona que o BPA pode ser inserido nas águas superficiais por diversos caminhos ou rotas, inclusive esgotos industriais, sanitários e disposição e tratamento de resíduos. Porém, a penetração e consequente contaminação nas águas subterrâneas é menos direta, podendo ser devido aos aterros sanitários, fossas sépticas, esgotos e misturas com águas superficiais.

A presença de BPA na natureza é resultado da atividade humana. Como principais fontes, pode-se mencionar a síntese, a produção, o tratamento e o

processamento de BPA, bem como a degradação de materiais poliméricos diversos, incluindo-se os policarbonatos e as resinas epoxi. Tudo isso termina por resultar na liberação da substância BPA no meio ambiente (MICHALOWICZ, 2014).

O Quadro 5, na sequência, apresenta uma breve relação compilada de diversos trabalhos, englobando diferentes países, que identificaram e quantificaram a presença de BPA nas matrizes ambientais complexas denominadas lixiviados de aterros, esgotos brutos, esgotos tratados, lodos de ETE, materiais sólidos particulados em suspensão (retidos na filtração das amostras), sedimentos, tecidos e fluidos corporais e águas em geral. A proposta do quadro não é compilar todos os trabalhos que existem, mas mostrar que o BPA mostra-se presente em uma ampla variedade de matrizes ambientais complexas.

Quadro 5 – Presença de BPA nas matrizes ambientais lixiviados de aterros, esgotos brutos e tratados, lodos de ETE, materiais sólidos particulados em suspensão (retidos na filtração das amostras), sedimentos, tecidos e fluidos corporais e águas em geral.

Lixiviados de aterros		
Concentração BPA	País	Referência
1,3 a 17.200 µg.L ⁻¹	Japão	YAMAMOTO <i>et al.</i> (2001)
0,18 a 4.300 µg.L ⁻¹	Países Asiáticos	TEUTEN <i>et al.</i> (2009)
26,83 µg.L ⁻¹	Brasil (Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, aterro sanitário municipal, líquido lixiviado)	VIECELLI <i>et al.</i> (2014)
Identificaram a presença de BPA (qualitativo) (relata problema de entupimento de cartuchos na etapa de EFS)	Brasil (Divinópolis, Estado de Minas Gerais)	ARAÚJO (2015)
101, a 125,8 µg.L ⁻¹	Irã	BAHRAMIFAR <i>et al.</i> (2014)
3,6 µg.L ⁻¹	China	GONG <i>et al.</i> (2014)
74,1 a 1.513,3 µg.L ⁻¹	Brasil	FRANÇA (2016)
Inferior ao LD/LQ a 4.500 µg.L ⁻¹	China	QI <i>et al.</i> (2018)
Esgotos brutos de ETEs		
Concentração BPA	País	Referência
0,018 a 0,16 µg.L ⁻¹	Alemanha	FROMME <i>et al.</i> (2002)
160 a 1.010 ng.L ⁻¹	Grécia (ETE Municipal)	GATIDOU <i>et al.</i> (2007)

0,222 a 1,163 ng.L ⁻¹	Reino Unido (Gales do Sul)	KASPRZYK-HORDERN <i>et al.</i> (2009)
8,6 µg.L ⁻¹	Brasil (Região Metropolitana de Campinas)	SODRÉ <i>et al.</i> (2010)
0,97 a 88,31 µg.L ⁻¹	Brasil	FROEHNER <i>et al.</i> (2011)
0,673 a 1,168 µg.L ⁻¹	China	ZHOU <i>et al.</i> (2012)
0,52 a 1,59 µg.L ⁻¹	Grécia	SAMARAS <i>et al.</i> (2013)
165 ng.L ⁻¹	Brasil	QUEIROZ <i>et al.</i> (2014)
55,7 a 308,8 ng.L ⁻¹	Brasil (compilação de diversos trabalhos, diferentes regiões brasileiras)	MONTAGNER <i>et al.</i> (2017) (compilação de diversos trabalhos, diferentes regiões brasileiras)
110 a 22.730 ng.L ⁻¹ (média 1.200 ng.L ⁻¹)	Colômbia (Bogotá)	BEDOYA-RÍOS <i>et al.</i> (2018)
Inferior ao LD/LQ a 1.412,46 ng.L ⁻¹	Brasil (ETE Unisinos)	SCHMITT (2021)
Esgotos tratados de ETEs		
Concentração BPA	País	Referência
7,9 µg.L ⁻¹	Brasil (Região Metropolitana de Campinas)	SODRÉ <i>et al.</i> (2010)
Inferior ao LD/LQ a 0,02 µg.L ⁻¹	Brasil	FROEHNER <i>et al.</i> (2011)
0,031 a 0,237 ng.L ⁻¹	Reino Unido (Gales do Sul)	KASPRZYK-HORDERN <i>et al.</i> (2009)
130 a 220 ng.L ⁻¹	Grécia (ETE Municipal)	GATIDOU <i>et al.</i> (2007)
0,0843 µg.L ⁻¹	China	ZHOU <i>et al.</i> (2012)
242 ng.L ⁻¹	Reino Unido	WILKINSON <i>et al.</i> (2017)
220 a 5.310 ng.L ⁻¹	Brasil (compilação de diversos trabalhos, diferentes regiões brasileiras)	MONTAGNER <i>et al.</i> (2017) (compilação de diversos trabalhos, diferentes regiões brasileiras)
Inferior ao LD/LQ a 991,23 ng.L ⁻¹	Brasil (ETE Unisinos)	SCHMITT (2021)
Lodos de ETEs		
Concentração BPA	País	Referência
0,004 a 1.363 mg.kg ⁻¹	Alemanha	FROMME <i>et al.</i> (2002)
620 ng.g ⁻¹	Grécia (lodo de ETE Municipal)	GATIDOU <i>et al.</i> (2007)
150 a 9.630 ng.g ⁻¹	Brasil	FROEHNER <i>et al.</i> (2011)
300 a 1.620 ng.g ⁻¹	China	ZHOU <i>et al.</i> (2012)
Inferior ao LD/LQ a	Coreia (lodo de ETE industrial)	LEE <i>et al.</i> (2015)

25.700 ng.g ⁻¹		
Materiais sólidos particulados em suspensão (retidos na filtração das amostras)		
Concentração BPA	País	Referência
660 a 3.750 ng.g ⁻¹	Grécia (de esgoto bruto)	GATIDOU <i>et al.</i> (2007)
770 a 10.400 ng.g ⁻¹	Grécia (de esgoto tratado)	GATIDOU <i>et al.</i> (2007)
0,44 a 1,65 ng.g ⁻¹	China (Estuário de Humen)	YANG <i>et al.</i> (2016)
16,86 a 38,10 ng.mg ⁻¹	Brasil (de esgoto bruto)	SCHMITT (2021)
3,78 a 18,35 ng.mg ⁻¹	Brasil (de esgoto tratado)	SCHMITT (2021)
Sedimentos		
Concentração BPA	País	Referência
0,01 a 0,19 mg.kg ⁻¹	Alemanha	FROMME <i>et al.</i> (2002)
60,8 a 265,9 ng.g ⁻¹	Hong Kong (sedimento marinho, Cape D'Aguilar Marine Reserve)	COTRIM <i>et al.</i> (2016) (apresenta estudo compilado de vários países; escolheu-se a referência com maior concentração de BPA) e XU <i>et al.</i> (2015)
66 a 343 µg.kg ⁻¹	Alemanha (sedimento de rio, Rio Elba)	HEEMKEN <i>et al.</i> (2001)
Solo		
Concentração BPA	País	Referência
21,30 µg.kg ⁻¹	Brasil (Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, solo proveniente de aterro sanitário municipal)	VIECELLI <i>et al.</i> (2014)
Tecidos e fluidos corporais		
Concentração BPA	País	Referência
Inferior ao LD/LQ a 0,81 µg.L ⁻¹	Japão (fluido amniótico)	YAMADA <i>et al.</i> (2002)
0,64 a 6,63 µg.L ⁻¹	Japão (soro materno)	YAMADA <i>et al.</i> (2002)
0,71 ± 0,09 a 1,17 ± 0,16 ng.mL ⁻¹	Japão (sangue; mulheres obesas e não obesas)	TAKEUCHI <i>et al.</i> (2004)
4,3 a 55,3 ng.mL ⁻¹	Polônia (plasma materno)	ZBUCKA-KRETOWSKA <i>et al.</i> (2019)
0,3 a 10,1 ng.mL ⁻¹	Polônia (fluido amniótico)	ZBUCKA-KRETOWSKA <i>et al.</i> (2019)
Até 950 µg de BPA após a primeira hora de tratamento	Brasil (saliva, após tratamento dentário com resinas, reação	GOLOUBKOVA e SPRITZER (2000)

dentário com resinas contendo BPA	de polimerização, contendo BPA)	
Entre 90 a 931 µg de BPA após a primeira hora de tratamento dentário com resinas contendo BPA (3,3 a 30 µg.mL ⁻¹)	Granada/Espanha (saliva, após tratamento dentário com resinas, reação de polimerização, contendo BPA)	OLEA <i>et al.</i> (1996)
0,11 a 123 ng.mL ⁻¹	Brasil (Distrito Federal, Ceilândia, urina de crianças em escola pública)	MOURA <i>et al.</i> (2020)
Águas		
Concentração BPA	País	Referência
0,0005 a 0,016 µg.L ⁻¹	Alemanha (água superficial de rio no sul da Alemanha)	KUCH e BALLSCHMITER (2001)
9 a 776 ng.L ⁻¹	Alemanha (Rio Elba)	HEEMKEN <i>et al.</i> (2001)
0,0005 a 0,41 µg.L ⁻¹	Alemanha (água superficial)	FROMME <i>et al.</i> (2002)
0,2 a 4 µg.L ⁻¹	Portugal (água superficial)	AZEVEDO <i>et al.</i> (2001)
0,0003 a 0,002 µg.L ⁻¹	Alemanha (água potável)	KUCH e BALLSCHMITER (2001)
5 a 1.760 ng.L ⁻¹	Brasil (Região Metropolitana de Campinas, água superficial)	SODRÉ <i>et al.</i> (2007)
204 a 13.016 ng.L ⁻¹	Brasil (Campinas, água superficial, Rio Atibaia)	MONTAGNER e JARDIM (2011)
22,7 ng.L ⁻¹	Reino Unido (água superficial)	WILKINSON <i>et al.</i> (2017)
2,8 a 39.860 ng.L ⁻¹	Brasil (água superficial, compilação de diversos trabalhos, diferentes regiões brasileiras)	MONTAGNER <i>et al.</i> (2017) (água superficial, compilação de diversos trabalhos, diferentes regiões brasileiras)
160 a 3.610 ng.L ⁻¹	Brasil (água potável, compilação de diversos trabalhos, diferentes regiões brasileiras)	MONTAGNER <i>et al.</i> (2017) (água potável, compilação de diversos trabalhos, diferentes regiões brasileiras)
2 a 2.470 ng.L ⁻¹	Costa de Singapura (água do mar)	COTRIM <i>et al.</i> (2016) (apresenta estudo compilado de vários países; escolheu-se a referência com maior concentração de BPA) e BASHEER <i>et al.</i> (2004)

14,1 a 206,5 ng.L ⁻¹	Hong Kong (água marinha, Cape D'Aguilar Marine Reserve)	COTRIM <i>et al.</i> (2016) (apresenta estudo compilado de vários países) e XU <i>et al.</i> (2015)
110 a 76.820 ng.L ⁻¹ (média 220 ng.L ⁻¹)	Colômbia (água superficial)	BEDOYA-RÍOS <i>et al.</i> (2018)
100 a 64.370 ng.L ⁻¹ (média 150 ng.L ⁻¹)	Colômbia (água potável)	BEDOYA-RÍOS <i>et al.</i> (2018)
Inferior ao LD/LQ a 517 ng.L ⁻¹	Brasil (água superficial, Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos)	PETEFFI <i>et al.</i> (2019)
2 a 13.016 ng.L ⁻¹ (média 513 ng.L ⁻¹)	Brasil (Estado de São Paulo, água superficial, compilação de 10 anos de observações)	MONTAGNER <i>et al.</i> (2019)
Inferior ao LD/LQ a 178 ng.L ⁻¹ (média 23 ng.L ⁻¹)	Brasil (Estado de São Paulo, água potável, compilação de 10 anos de observações)	MONTAGNER <i>et al.</i> (2019)
Inferior ao LD/LQ a 3.294,63 ng.L ⁻¹	Brasil (água superficial, Rio dos Sinos)	SCHMITT (2021)
Inferior ao LD/LQ a 2.573,34 ng.L ⁻¹	Brasil (água potável)	SCHMITT (2021)

Nota: LQ significa limite de quantificação; LD significa limite de detecção. Fonte: elaborado pelo autor.

Estudos compilados contemplando extensas tabelas comparativas, envolvendo diversos países ao redor do mundo, reportando a identificação e a quantificação de BPA em variadas matrizes ambientais complexas, podem ser encontrados nas referências EUROPEAN COMMISSION (2008) e COTRIM *et al.* (2016). MONTAGNER *et al.* (2017) apresenta concentrações mínimas e máximas (ng.L⁻¹) para cada classe de microcontaminantes (entre eles o BPA) nas diferentes matrizes aquáticas brasileiras e as técnicas analíticas usadas nas determinações.

Isso por si só justifica monitorar as ETEs quanto à possibilidade de ocorrência de micropoluentes (no presente caso, o BPA), considerando os processos de tratamento de esgoto sanitário adotados, bem como o avanço das metodologias e técnicas analíticas de identificação e quantificação, no sentido de se verificar a presença e remoção desses das matrizes ambientais visando uma futura e adequada regulamentação legal.

2.4.4. ANÁLOGOS AO BISFENOL A

O BPA é um dos compostos químicos sintéticos mais produzidos do mundo sendo amplamente utilizado como aditivos em materiais poliméricos incluindo produtos para bebês, embalagens de comida/bebida, papel térmico e muitos outros produtos domésticos/industriais. O possível papel do BPA na desregulação endócrina resultante da sua atividade mimética à do estrogênio levou à sua proibição gradual, principalmente em produtos destinados a crianças. Nos últimos anos, o BPA tem vindo a ser gradualmente substituído por outros bisfenóis, como o bisfenol F (BPF) e o bisfenol S (BPS), cuja similaridade química com o BPA pode traduzir-se em efeitos semelhantes ou ainda mais agravados para a saúde humana, INÁCIO (2018).

Assim, os bisfenóis estão presentes na nossa dieta diária e podem afetar deletariamente a saúde reprodutiva, embora investigações adicionais devam ser realizadas, principalmente em relação às atividades dos análogos ao BPA, INÁCIO (2018).

O bisfenol S (BPS) tem sido cada vez mais utilizado como substituto do bisfenol A (BPA) em alguns bens de consumo “livres de BPA” e em papéis térmicos. Foi relatada ampla exposição humana ao BPS; no entanto, os efeitos biológicos e potenciais tóxicos do BPS são pouco compreendidos, GAO *et al.* (2015), WILKINSON *et al.* (2015).

Semelhante ao BPA, outros plastificantes são indicados como desreguladores endócrinos. Bisfenol AF (BPAF), um composto bifenílico trifluorometilado, demonstrou inibir a produção de testosterona alterando a expressão de genes e proteínas na via de biossíntese de testosterona de ratos *Sprague-Dawley* machos expostos oralmente ao BPAF em altas concentrações (ambos 50 e 200 mg.kg⁻¹ de peso corporal por dia) durante 14 dias (FENG *et al.*, 2012). Além do BPAF, o bisfenol S (BPS), um substituto comum para o BPA, é indicado por afetar pró-arritmicamente corações femininos com gordura como GAO *et al.* (2015) relatam aumento da arritmia ventricular em resposta a a 2,28µg.L⁻¹ de BPS (exposição via perfusão aguda). Resposta pró-arrítmica a O BPS seguiu uma relação dose-resposta em U invertido (não monotônico) e também foi associada à alteração nos canais de Ca²⁺ (incluindo a liberação espontânea de Ca²⁺ de retículo sarcoplasmático) via sinalização do receptor de estrogênio β, bem como aumentos na fosforilação de proteínas de manipulação de Ca²⁺ (receptor de rianodina e fosfolamban) (GAO *et al.*, 2015).

Conforme anteriormente exposto, o BPA é amplamente utilizado na fabricação de plásticos de polycarbonato e resinas epóxi, mas seu uso foi proibido em mamadeiras plásticas devido a preocupações com perturbação endócrina. Substâncias com estruturas químicas semelhantes têm sido utilizadas como alternativas ao BPA, tais como bisfenol AF (BPAF), bisfenol C (BPC), bisfenol F (BPF), bisfenol S (BPS), bisfenol SIP (BPSIP), e bisfenol Z (BPZ); no entanto, há informações limitadas disponíveis sobre seus efeitos tóxicos (LEE *et al.*, 2021).

LEE *et al.* (2021), em suas pesquisa, estudaram o potencial de desregulação endócrina nas gônadas e no sistema endócrino da tireoide em peixe-zebra após exposição ao BPA e suas alternativas (ou seja, bisfenol AF, bisfenol C, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol SIP, e bisfenol Z). A maioria das alternativas ao BPA perturba o sistema endócrino, alterando os níveis de genes e hormônios envolvidos na reprodução, desenvolvimento e crescimento do peixe-zebra. Mudanças na expressão gênica relacionada à esteroidogênese e produção de hormônios sexuais foram mais prevalentes em homens do que nas mulheres. Vitelogenina, um precursor da gema de ovo produzido em fêmeas, também foi detectada em homens, confirmando que poderia induzir estrogenicidade. Exposição a bisfenóis nos pais geração induziu uma diminuição na eclodibilidade associada à geração de descendentes. Em peixe-zebra expostos a bisfenóis, foram comumente observadas reduções significativas nas concentrações de tiroxina e aumentos nas concentrações de hormônio estimulador da tireoide. Compostos alternativos usados para substituir um produto químico preocupante que se acredita ser menos tóxico do que o composto original; no entanto, várias alternativas de BPA parecem ter efeitos semelhantes ou maiores no sistema endócrino do peixe-zebra. Como os sistemas endócrinos interagem entre si, são necessários mais estudos para avaliar o alvo de alternativas ao BPA entre os eixos endócrinos.

2.5. O PROCESSO DE LODOS ATIVADOS (LA)

Como as três ETEs sob estudo apresentam em comum o processo de lodos ativados em pelo menos, uma de suas etapas, a saber, a ETE MN é constituída de dois reatores sequenciais em batelada (RSB), a ETE ME possui um reator de lodos ativados fluxo contínuo e a ETE VP apresenta uma variante recente e moderna denominada *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR) em fluxo contínuo, será apresentado o conceito geral de lodos ativados e da variante MBBR, mesmo sendo atualmente ambos de conhecimento geral. Na sequência, será apresentado um breve descritivo do sistema de desinfecção física baseado em lâmpadas de radiação ultravioleta, pois a ETE VP apresenta inclusive essa tecnologia associada. Com relação às demais tecnologias que constituem as ETEs em estudo, elas são de conhecimento geral.

De acordo com VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017), pode-se definir que Lodo Ativado (LA) é o floco produzido por um esgoto sanitário bruto ou decantado por meio do crescimento de bactérias **zoogleias** ou outros organismos, na presença de oxigênio dissolvido, e acumulado em concentração suficiente proporcionado pelo retorno de outros flocos (retorno de lodo) previamente formados ao sistema. O processo de LA é de natureza biológica, onde o esgoto e o LA são intimamente misturados, agitados e aerados (em unidades denominadas tanques de aeração ou reatores aerados), para após se separar os LA do esgoto (por simples sedimentação em decantadores/sedimentadores). A maior parte do LA assim separado retorna para o processo, enquanto uma parcela menor é retirada para tratamento específico ou destinação final, o chamado lodo em excesso. O esgoto denominado tratado verte por canaleta vertedora do decantador no qual ocorre a separação, caracterizando o esgoto final ou tratado. O processo de LA originou-se na Inglaterra em 1913. Por cerca de 30 anos permaneceu inalterado surgindo suas modificações, variantes e desenvolvimentos específicos paralelamente com o desenvolvimento da tecnologia permitindo pesquisas científicas objetivas e eficientes. Percebe-se que o tratamento de esgotos é um assunto, no mínimo, multidisciplinar, exigindo vastos conhecimentos nas áreas de engenharia (civil, elétrica, mecânica, química, automação, gestão, legislação ambiental etc.) e biologia (microbiologia e meio ambiente, principalmente).

2.5.1. REATOR BIOLÓGICO DE LEITO MÓVEL (MBBR)

A tecnologia denominada *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR) ou Reator de Leito Móvel com Biofilme (RLMB) ou Reator Biológico de Leito Móvel (RBLM), mostra-se promissora, podendo ser considerada uma variante recente e moderna do processo de Lodos Ativados (LA), mas que ainda carece de conhecimento sobre os aspectos físico-químicos e microbiológicos que podem potencializar (otimizar) sua eficiência. A literatura técnica da área faz menção ainda à tecnologia denominada *Integrated Fixed Film Activated Sludge* (IFAS) ou Lodo Ativado com Filme Integrado Fixo (LAFIF), onde a principal diferença entre os processos MBBR e IFAS é a recirculação de lodo que acontece apenas no IFAS, da mesma forma em que se aplica ao processo de lodos ativados. Essa recirculação visa aumentar a concentração de biomassa (ativa) suspensa no interior do reator, bem como propiciar uma idade do lodo maior que o tempo de detenção hidráulico e, por conseguinte, melhorar o desempenho do tratamento (VON SPERLING, 2014, METCALF e EDDY, 2016). Entende-se que pela maior quantidade de biomassa no interior do sistema, a tecnologia MBBR pode admitir a supressão da etapa de recirculação de lodo (OLIVEIRA, 2008, 2015) e OLIVEIRA *et al.* (2013).

Os sistemas MBBR podem ser projetados para utilizar uma grande variedade de materiais como meio suporte para o crescimento biológico de biofilme. No entanto, os meios suportes confeccionados em materiais poliméricos são os mais utilizados. A maioria dos trabalhos relacionados aos sistemas MBBR que utilizam meio suporte confeccionado em material polimérico foi desenvolvida na Universidade de Ciências e Tecnologia da Noruega (NTNU), em *Trondheim*, com o objetivo de disponibilizar um sistema compacto para a remoção biológica de nitrogênio, visando à redução das emissões pontuais no Mar do Norte. Em 1989, a empresa norueguesa denominada *Kaldnes Miljøteknologi A/S* efetuou o registro da patente da tecnologia e iniciou a comercialização de sistemas MBBR utilizando meios suportes poliméricos de vários fabricantes, embora a maioria dos sistemas instalados em todo o mundo utilize o meio suporte *Kaldnes*, METCALF e EDDY (2016), FALLETTI *et al.* (2014), LARIYAH *et al.* (2016), SAIDULU *et al.* (2021), ØDEGAARD (1999, 2006), ØDEGAARD *et al.* (2000) e ØDEGAARD *et al.* (1994).

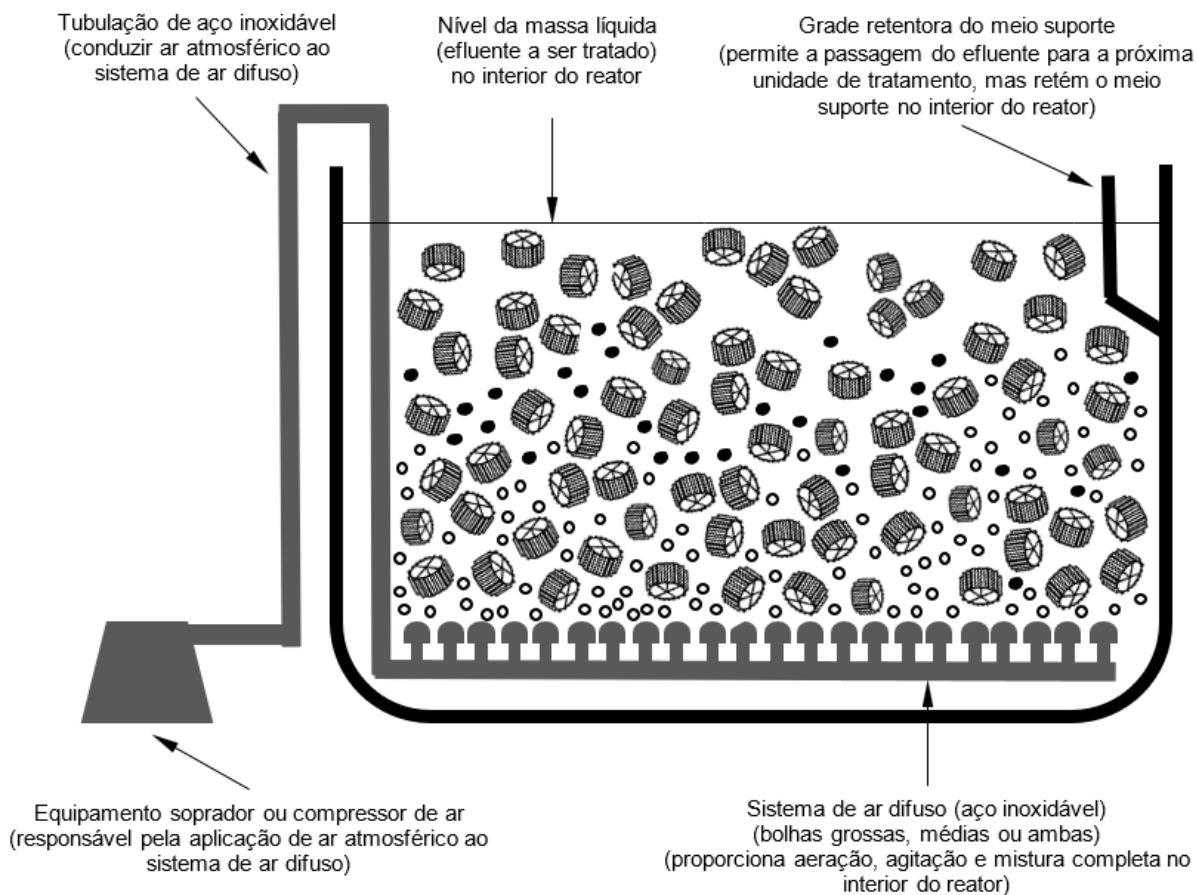
A tecnologia MBBR teve origem na Noruega na década de 90, através de um trabalho conjunto da empresa *Kaldnes Miljøteknologi A/S* com a Universidade da

Noruega, sendo hoje já considerados clássicos os primeiros trabalhos publicados por *Rusten* e *Ødegaard*. Esses autores, e muitos outros, vêm realizando pesquisas e publicando trabalhos na área que demonstram o desenvolvimento dessa tecnologia e sua completa aplicabilidade, tanto para novas ETEs como no caso de melhorias de ETEs já existentes, JORDÃO e PESSÔA (2017).

De acordo VON SPERLING (2014), METCALF e EDDY (2016), JORDÃO e PESSÔA (2017), FALLETTI *et al.* (2014), LARIYAH *et al.* (2016) SAIDULU *et al.* (2021), ØDEGAARD (1999, 2006), ØDEGAARD *et al.* (2000) e ØDEGAARD *et al.* (1994), o processo de LA denominado Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR) é uma tecnologia que se baseia na introdução de um meio suporte móvel e flutuante no interior do tanque de aeração do processo de LA, com vistas à melhoria de seu desempenho, sem alterar sua configuração original. O meio suporte é constituído de pequenas peças poliméricas, que se mantêm em suspensão e em movimentação no interior do tanque de aeração, sujeitas à agitação promovida pelo sistema de ar difuso, apresentando elevada mobilidade, exposição e contato com a massa líquida a ser tratada (esgoto). Dessa forma, o tanque de aeração se comporta como um reator biológico híbrido, no qual os organismos decompositores são mantidos tanto em suspensão na massa líquida quanto aderidos ao meio suporte polimérico sob a forma de biofilme. As pequenas peças poliméricas podem ser introduzidas tanto nos reatores aerados (ou óxicos) quanto em reatores anóxicos e anaeróbios, por exemplo.

A Figura 6 ilustra esquematicamente, de modo simplificado e para fins didáticos, um volume reacional de um tanque aerado com leito móvel, contendo biomassa suspensa e aderida em meio suporte (simultaneamente) e bolhas de ar atmosférico aplicadas por sistema de aeração difusa; e de um tanque anóxico (podendo ser também anaeróbio) com leito móvel, contendo biomassa suspensa e aderida em meio suporte (simultaneamente) e sistema mecânico de agitação e mistura da massa líquida.

Figura 6 - Representação esquemática simplificada de um volume reacional do tipo MBBR.



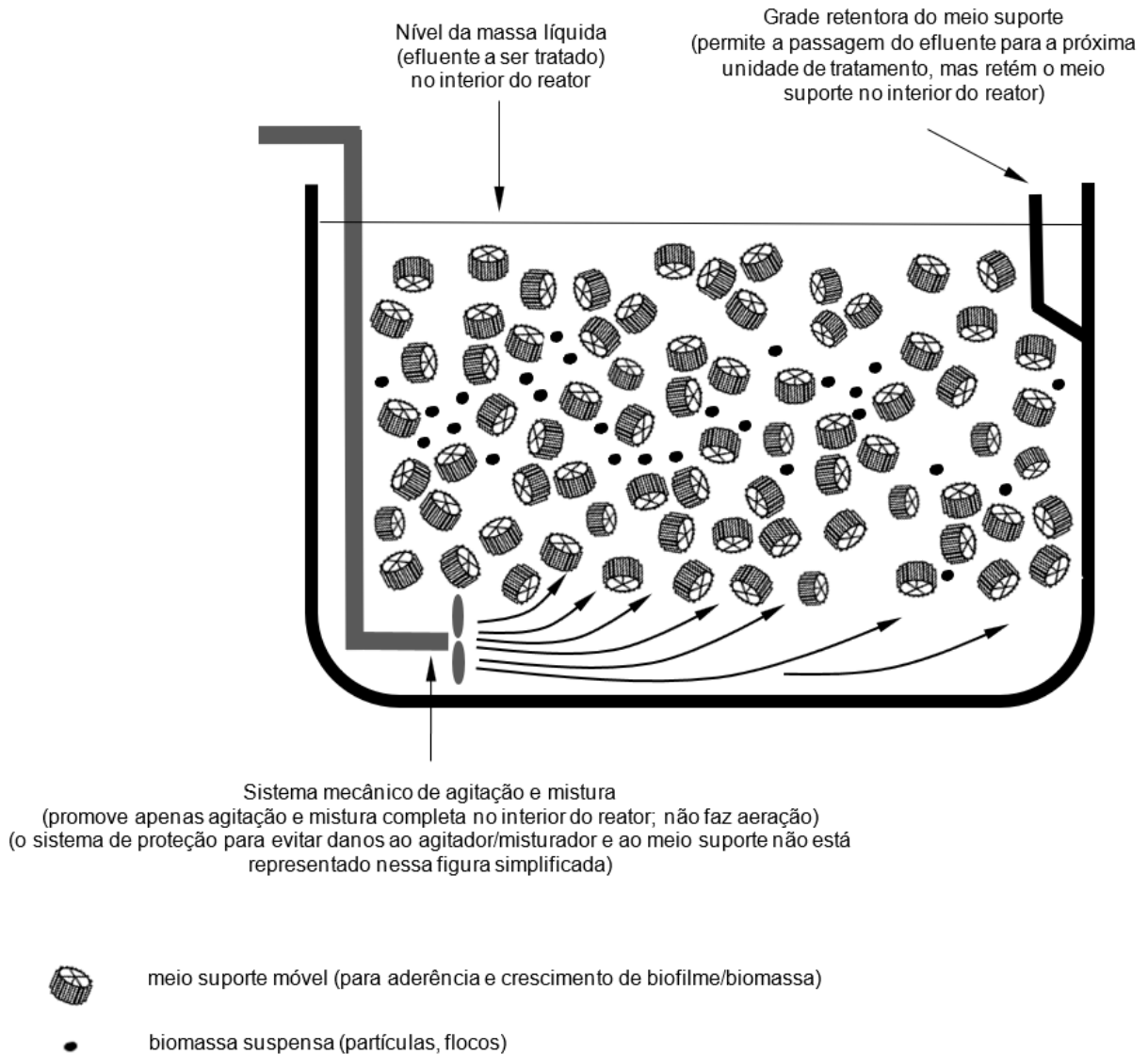
-  meio suporte móvel (para aderência e crescimento de biofilme/biomassa)
- biomassa suspensa (partículas, flocos de lodos ativados)
- bolhas de ar atmosférico

Tanque aerado com leito móvel, contendo biomassa suspensa e aderida em meio suporte (simultaneamente) e bolhas de ar atmosférico aplicadas por sistema de aeração difusa

(a)

Continua

Continuação



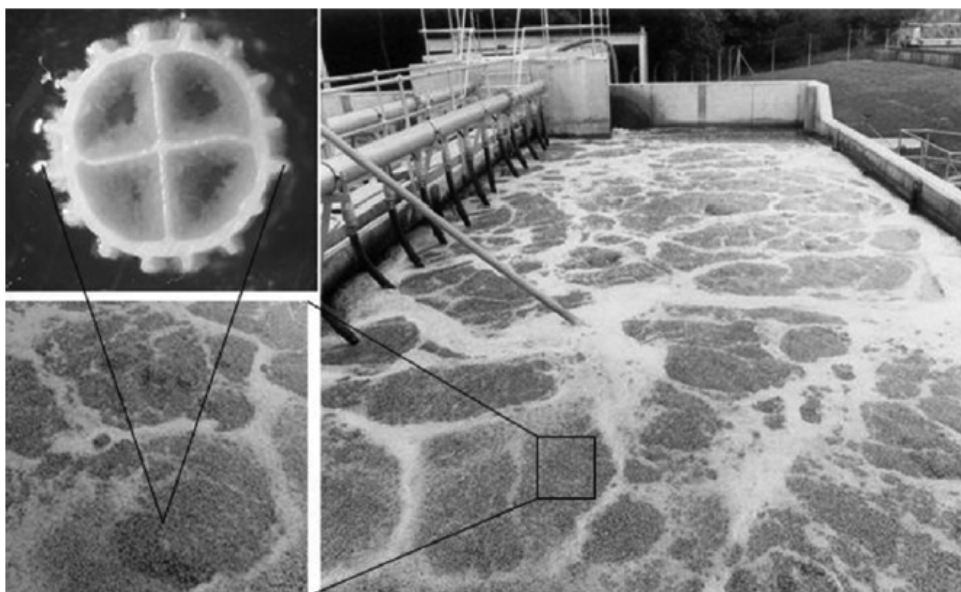
Tanque anóxico (podendo ser também anaeróbico) com leito móvel, contendo biomassa suspensa e aderida em meio suporte (simultaneamente) e sistema mecânico de agitação e mistura

(b)

Fonte: adaptada de VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017).

A Figura 7 mostra exemplo real de um volume reacional (reator MBBR) em operação, onde se pode visualizar claramente o crescimento de biofilme aderido sobre a superfície do meio suporte.

Figura 7 - Exemplo real de um volume reacional (reator MBBR) em operação, onde se pode visualizar claramente o crescimento de biofilme aderido sobre a superfície do meio suporte.



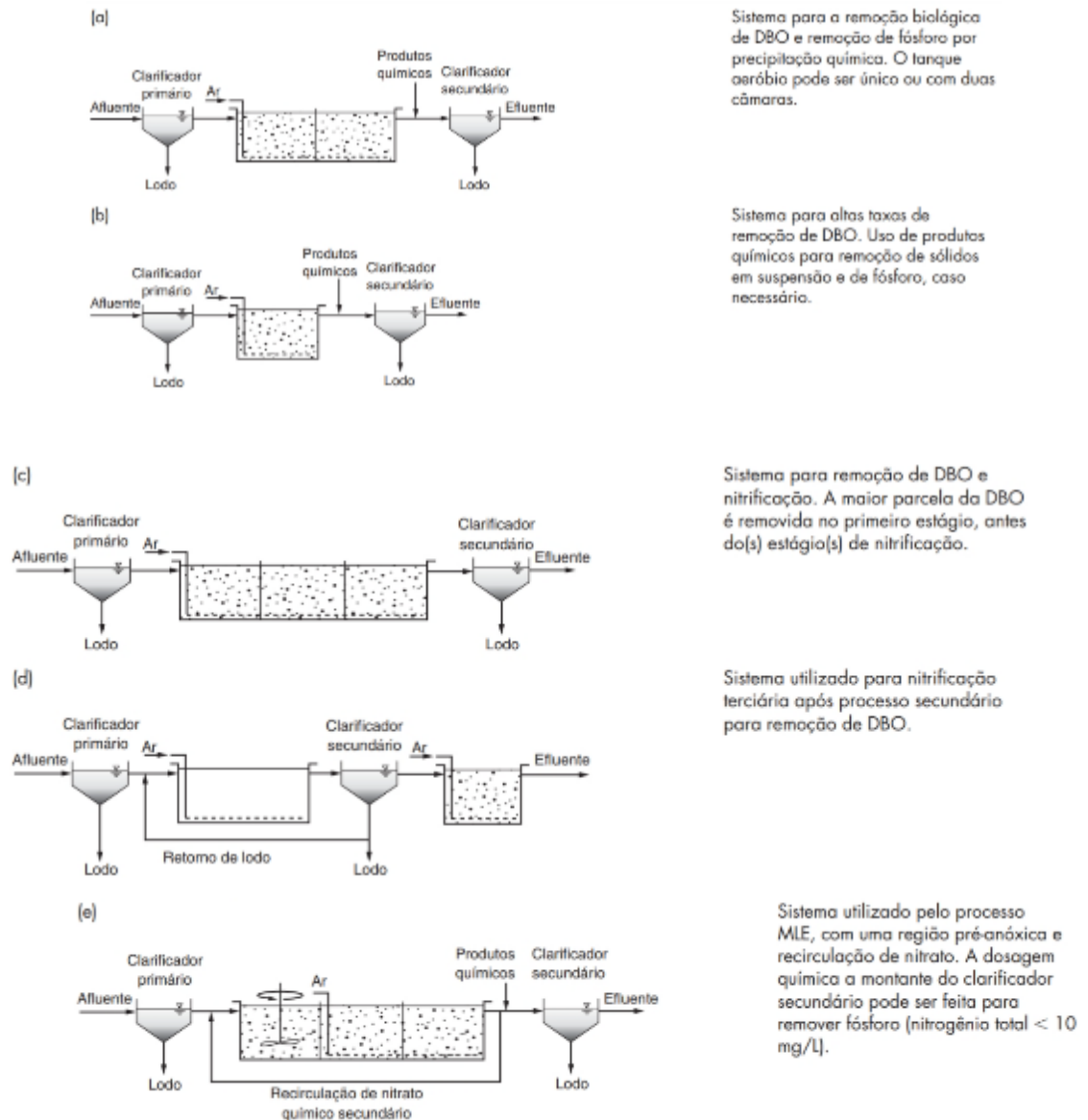
Fonte: VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE (2012).

2.5.2. POSSIBILIDADES DE CONFIGURAÇÕES E COMBINAÇÕES DE REATORES MBBR

Os reatores MBBR podem ser utilizados no tratamento de esgotos sanitários e industriais para as mais diversas finalidades, tais como a redução de matéria orgânica carbonácea (redução de DBO e DQO), a nitrificação, a desnitrificação, a remoção de fósforo e a remoção de poluentes específicos (fármacos, POE, POP, entre outros conforme situação particular). Adicionalmente, a tecnologia MBBR admite diferentes possibilidades de configurações e combinações, podendo inclusive ser agregada a outros processos e tecnologias já existentes, atuando de modo sinérgico (seja como tratamento principal ou auxiliar), com o objetivo de otimizar o tratamento de todo o sistema (global).

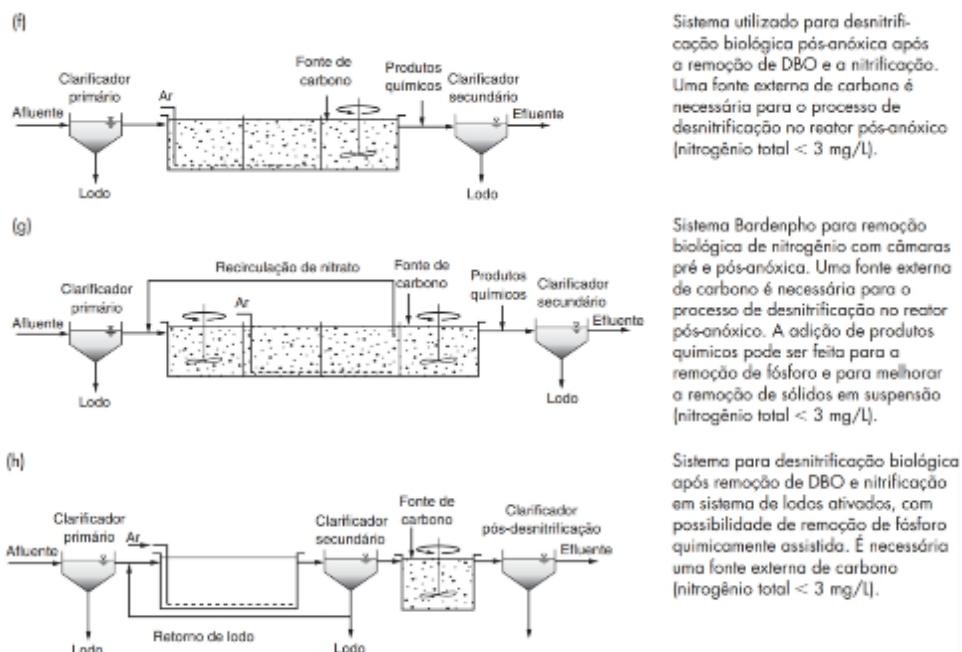
A Figura 8 ilustra diferentes possibilidades de configurações e combinações de sistemas MBBR para distintas aplicações em tratamento de esgotos (sanitários e industriais).

Figura 8 - Diferentes possibilidades de configurações e combinações de sistemas MBBR para distintas aplicações em tratamento de esgotos (sanitários e industriais).



Continua

Continuação



Fonte: adaptada de METCALF e EDDY (2016).

Os sistemas MBBR apresentam o mesmo desempenho que os processos de lodos ativados para a redução de DBO e DQO e remoção de nitrogênio (METCALF e EDDY, 2016).

As principais vantagens do sistema MBBR em relação ao sistema de Lodos Ativados são (METCALF e EDDY, 2016):

- Exigência de menor requisito de área.
- Simplicidade na operação, sem a necessidade do descarte manual do lodo e controle do TRS, bem como da recirculação de lodo.
- Eliminação da preocupação com a formação de lodos de difícil sedimentação (*bulking*) e com os seus efeitos na operação dos clarificadores secundários e na qualidade do esgoto final.
- Robustez para suportar variações nas vazões de pico em períodos de chuva.

Os sistemas MBBR são adequados para a modernização (otimização) de sistemas de lodos ativados, com reduzido tempo de implantação e com mínima necessidade de construção de unidades adicionais (tanques). Os sistemas MBBR são muito versáteis, podendo ser adaptados para a remoção biológica de nitrogênio e não requerem atenção especial durante a sua operação ou interrupção do tratamento para controle da espessura do biofilme ou procedimentos de lavagem para remoção do excesso de sólidos.

As principais desvantagens do sistema MBBR em relação ao sistema de Lodos Ativados são:

- a) Por consequência, maior consumo de energia elétrica em função da necessidade de operar o sistema com concentrações de oxigênio dissolvido mais elevadas.
- b) Utilização de meios suportes patenteados.
- c) Problemas associados à remoção do meio suporte para permitir acesso para a manutenção dos difusores de ar instalados ao fundo dos reatores aerados.
- d) Necessidade de melhorar a qualidade do afluente ao sistema por meio do uso de peneiras.
- e) Perda de carga adicional, devido ao escoamento da massa líquida através do meio suporte e de dispositivos de retenção (do meio suporte), alterando o perfil hidráulico do reator.
- f) Remoção de fósforo, que só pode ser obtida por meio da aplicação de produtos químicos ao sistema.

Não é, necessariamente, uma desvantagem. No entanto, torna-se importante mencionar que deve ser considerada a instalação de retentores gradeados de aço inoxidável, na saída do esgoto, para retenção dos meios suportes móveis no interior do reator. Os retentores podem ser placas planas perfuradas, cilindros perfurados, outros adequados, para permitir a passagem do esgoto e, ao mesmo tempo, reter o meio suporte dentro do reator. Esses dispositivos contribuem para aumento da perda de carga nos reatores.

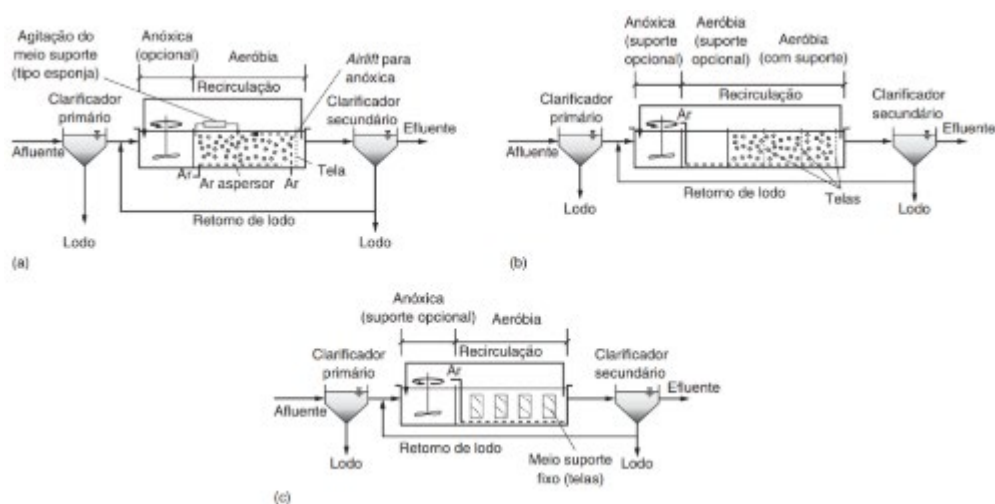
2.5.3. POSSIBILIDADES DE CONFIGURAÇÕES E COMBINAÇÕES DE REATORES IFAS

Conforme abordado anteriormente, *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR) pode ser traduzido como Reator Biológico de Leito Móvel ou Reator de Biofilme com Leito Móvel; e *Integrated Fixed-Film Activated Sludge* (IFAS) pode ser traduzido como Lodo Ativado de Filme Fixo Integrado. A principal diferença entre os processos MBBR e IFAS é a recirculação de lodo que acontece apenas no IFAS. Da mesma forma em que se aplica ao processo de lodos ativados, essa recirculação visa aumentar a concentração de biomassa (ativa) suspensa no interior do reator, bem como propiciar

uma idade do lodo maior que o tempo de detenção hidráulico. Ambos os processos MBBR e IFAS apresentam biomassa suspensa e aderida simultaneamente, caracterizando um sistema híbrido, reunindo as melhores características dos processos de lodos ativados (biomassa em suspensão) adicionada à parcela de biomassa aderida (em meio suporte que se move livremente no interior do reator).

A Figura 9 ilustra uma representação esquemática simplificada, para fins didáticos, de sistemas de Lodos Ativados e Filme Fixo Integrado (IFAS). Nota-se a presença da recirculação (retorno) de lodo ao sistema.

Figura 9 - Representação esquemática simplificada de sistemas de Lodos Ativados e Filme Fixo Integrado (IFAS).

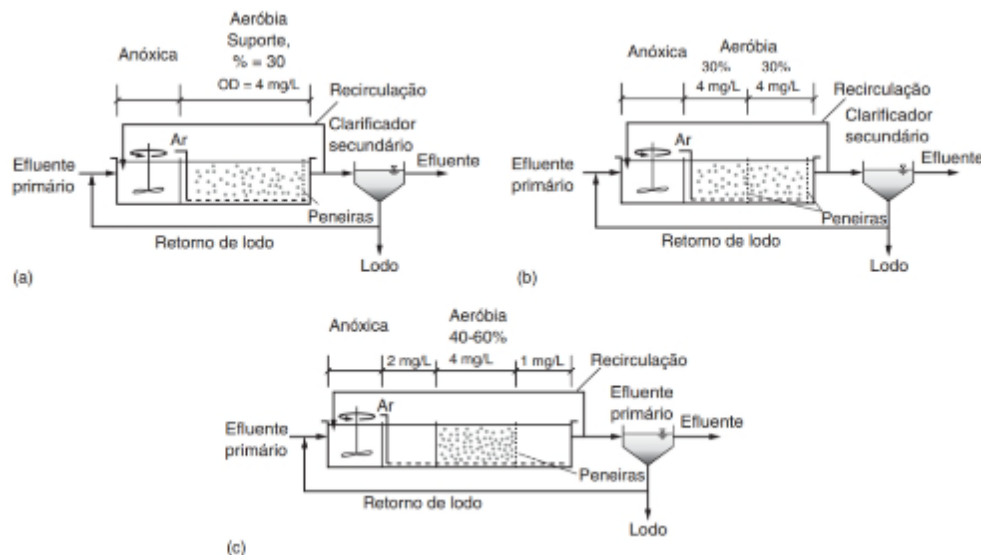


(a) Sistema com meio suporte tipo esponja. (b) Sistema com suportes poliméricos em suspensão. (c) Sistema com meio suporte fixo. Nota-se a presença de recirculação de lodo ao sistema.

Fonte: adaptada de METCALF e EDDY (2016).

A Figura 10 exibe um diagrama esquemático simplificado de alguns exemplos de pontos de utilização de meios suportes para biofilmes, considerando a remoção biológica de nitrogênio.

Figura 10 - Diagrama esquemático simplificado de alguns exemplos de pontos de utilização de meios suportes para biofilmes, considerando a remoção biológica de nitrogênio.



(a) Reator com câmara anóxica seguido de câmara única de aeração com meios suportes. (b) Reator com câmara anóxica seguido de câmara de aeração com dois estágios em série com meios suportes. (c) Reator com câmara anóxica seguido de três câmaras de aeração com meios suportes apenas na câmara aerada central. As porcentagens típicas de preenchimento dos reatores aerados com meios suportes e valores de oxigênio dissolvido também são mostrados no diagrama. Nota-se o retorno de lodo ao sistema.

Fonte: adaptada de METCALF e EDDY (2016).

Diversas são as vantagens do sistema IFAS em relação ao sistema de LA (METCALF e EDDY, 2016):

- Aumento da capacidade de tratamento com uma menor área.
- Aumento eficaz na concentração de sólidos na massa líquida, entre 4.000 e 8.000 mg.L⁻¹, sem um aumento significativo na carga de sólidos no clarificador secundário.
- Capacidade de modular a capacidade de tratamento ou melhorar o desempenho do sistema com a adição de meio suporte.
- Obtenção de uma comunidade (microbiana) estável para nitrificação devido ao maior inventário de bactérias com crescimento aderido (ao meio suporte).
- Potencial para nitrificação e desnitrificação simultâneas por meio do controle da carga e concentração de oxigênio dissolvido.

Algumas desvantagens do sistema IFAS em relação ao sistema de LA (METCALF e EDDY, 2016):

- a) Por consequência, maior consumo de energia elétrica em função da necessidade de operar o sistema com maior concentração de oxigênio dissolvido.
- b) Necessidade de utilização de meios suportes de biofilme patenteados.
- c) Necessidade de remoção dos meios suportes para permitir acesso e manutenção dos difusores de ar instalados ao fundo dos reatores aerados.
- d) Necessidade de melhorar a qualidade do afluente por meio do uso de peneiras.
- e) Perda de carga adicional, devido ao escoamento através do meio suporte e de telas; alteração do perfil hidráulico do reator.

Não é, necessariamente, uma desvantagem. No entanto, torna-se importante mencionar que deve ser considerada a instalação de retentores gradeados de aço inoxidável, na saída do esgoto, para retenção dos meios suportes móveis no interior do reator. Os retentores podem ser placas planas perfuradas, cilindros perfurados, outros adequados, para permitir a passagem do esgoto e, ao mesmo tempo, reter o meio suporte dentro do reator.

2.6. REMOÇÃO DE ORGANISMOS PATOGÊNICOS

A desinfecção dos esgotos sanitários não visa a eliminação total dos microrganismos (esterilização), conforme ocorre na medicina e na indústria de alimentos. Desinfetar esgoto é uma prática que visa inativar seletivamente determinadas espécies de microrganismos presentes, em especial aquelas que representam ameaça à saúde humana, em consonância com os padrões de qualidade estabelecidos para as diferentes situações (legislação ambiental aplicável – federal, estadual e/ou municipal). Em resumo, o propósito da desinfecção, nesse caso, é reduzir as concentrações de agentes patogênicos a níveis aceitáveis (VON SPERLING, 2014, DAVIS, 2016).

Os processos elencados no Quadro 6 são capazes de atingir remoções de coliformes da ordem de 99,99% ou mais. Com relação aos organismos patogênicos, a eficiência na remoção de bactérias é bastante elevada, sendo igual ou superior à remoção de coliformes. Com relação aos demais organismos patogênicos,

protozoários, vírus, nematodas, cestodas, também é usualmente elevada, mas variável, em função do mecanismo de remoção e da resistência de cada espécie ao agente desinfetante utilizado. Nos processos naturais (lagoas de maturação e polimento, infiltração no solo), adicionalmente aos agentes químicos e físicos naturalmente presentes, a ação de predação ou competição de outros organismos resulta na inativação de patógenos (VON SPERLING, 2014). Com relação aos coliformes, em esgoto sanitário, normalmente são monitorados os coliformes totais (CT) e *Escherichia coli* (*E. coli*), no esgoto bruto e tratado.

Quadro 6 - Principais processos para a remoção de organismos patogênicos no tratamento de esgotos.

Tipo	Processo	Comentários
Natural	Lagoa de maturação e polimento	São lagoas de menores profundidades, onde a penetração da radiação solar ultravioleta e as condições ambientais desfavoráveis causam uma elevada mortandade das bactérias e vírus. Os cistos de protozoários e os ovos de helmintos tendem a sedimentar. As lagoas de maturação ou polimento não necessitam de produtos químicos ou energia, mas requerem grandes áreas. Devido a sua grande simplicidade e baixos custos, são sistemas bastante recomendáveis (desde que haja área disponível).
	Infiltração no solo	As condições ambientais desfavoráveis no solo favorecem a mortandade de patógenos. Dependendo do tipo de aplicação dos esgotos, deve-se atentar para a possível contaminação de vegetais, os quais usualmente não devem ser ingeridos. Não necessita de produtos químicos. Requer grandes áreas.
Artificial (químico)	Cloração	O cloro (Cl_2) mata os microrganismos patogênicos. São necessárias elevadas dosagens, o que encarece o processo. Quanto maior a prévia redução de matéria orgânica, menor a dosagem requerida de cloro. Há certa preocupação com relação à geração de subprodutos tóxicos aos seres humanos (compostos organoclorados carcinogênicos, trihalometanos (THM), por exemplo), mas deve-se levar em consideração o grande benefício em termos de saúde pública da remoção de patogênicos. Em corpos d'água, deve-se ter também preocupação com a toxicidade causada pelo cloro residual aos seres aquáticos do corpo hídrico receptor. O cloro residual deve apresentar valores bem baixos, frequentemente exigindo uma etapa de

Tipo	Processo	Comentários
		descoloração. Em vários países em desenvolvimento, há bastante experiência com cloração na área de tratamento de água.
	Ozonização	O ozônio (O ₃) é um agente bastante eficaz para a remoção de patógenos. A ozonização é usualmente cara, embora os custos estejam se reduzindo, tornando essa alternativa competitiva, em determinadas circunstâncias. Há menor experiência com ozonização na maior parte dos países em desenvolvimento.
Artificial (físico)	Radiação Ultravioleta	A radiação ultravioleta, gerada por lâmpadas especiais, impede a reprodução dos agentes patogênicos. Não há geração de subprodutos tóxicos. Idealmente, o esgoto deve ser bem clarificado, para que a radiação ultravioleta possa penetrar bem na massa líquida. Esse processo tem se desenvolvido bastante recentemente, tornando-se competitivo ou mais vantajoso que a cloração em várias aplicações.
	Membranas	A passagem dos esgotos tratados por processos de separação por membranas (ultrafiltração, nanofiltração) constitui-se em uma barreira física aos microrganismos patogênicos, os quais apresentam maiores dimensões que os diâmetros dos poros dessas membranas. O processo é bastante atraente e não introduz produtos químicos na massa líquida. Os custos são ainda elevados, mas têm se reduzido bastante recentemente.
Artificial (físico e químico)	Outros processos de desinfecção	Dentre os desinfetantes químicos, podem ser citadas as cloraminas, as misturas oxidantes MOGGOD/MOGOD, o permanganato de potássio (KMnO ₄), o íon ferrato (IV), o ácido peracético (mistura em equilíbrio de peróxido de hidrogênio, ácido acético e água, C ₂ H ₄ O ₃), o peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂), o dicloroisocianurato de sódio (C ₃ Cl ₂ N ₃ NaO ₃), sais de bromo, iodo, ouro e prata, gluturaldeído (C ₅ H ₈ O ₂) e fenol/fenato, entre os principais. No que se refere aos processos físicos, devem ser citados a filtração por membranas, o ultrassom e a radiação gama. Têm ainda alternativas baseadas na combinação de produtos e processos, tais como os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) ; exemplos: mistura de peróxido de hidrogênio com ozônio (H ₂ O ₂ + O ₃) ou radiação ultravioleta com ozônio (UV + O ₃), têm sido testadas na desinfecção de esgotos sanitários.

Fonte: adaptado de VON SPERLING (2014).

O Quadro 6 é resumido e não pretende esgotar o assunto. Uma descrição mais detalhada dos principais processos, produtos químicos e agentes desinfetantes utilizados para a remoção de microrganismos patogênicos em águas e esgotos de

natureza sanitária e industrial estão descritos em SANTOS *et al.* (1990b), MEYER (1994), DANIEL (2001), BORGES *et al.* (2002), GONÇALVES (2003), SANCHES *et al.* (2003), MACÊDO (2007), LINS (2010), SOUZA (2010), VON SPERLING (2014), METCALF e EDDY (2016), DAVIS (2016) e JORDÃO e PESSÔA (2009, 2014 e 2017).

2.6.1. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

A utilização de radiação ultravioleta mostra-se muito promissora e competitiva com a cloração/descloração devido a não geração dos subprodutos tóxicos, como os do cloro (exemplos: organoclorados, trihalomentanos e outros). O mecanismo primário da inativação de microrganismos consiste no dano direto aos ácidos nucleicos celulares. Sua eficiência depende, principalmente, das características do afluente, da concentração de coloides e partículas presentes nos esgotos, da intensidade da radiação ultravioleta aplicada, do tempo de exposição dos microrganismos à radiação e da configuração do reator. Os principais componentes de um sistema de desinfecção física por radiação ultravioleta são as lâmpadas tipo arco de mercúrio, o equipamento de acionamento e o reator. A energia eletromagnética ultravioleta normalmente é gerada pelo fluxo de elétrons de uma fonte elétrica através de vapor de mercúrio ionizado (lâmpada). Diversos fabricantes desenvolveram sistemas para alinhar as lâmpadas de ultravioleta em reservatórios ou canais para fornecer luz ultravioleta na faixa espectral germicida, para inativar bactérias, vírus e outros microrganismos. As lâmpadas ultravioletas são semelhantes às lâmpadas fluorescentes domésticas, exceto que as lâmpadas fluorescentes são confeccionadas em vidro e revestidas com fósforo, que converte a luz ultravioleta em luz visível. As lâmpadas de radiação ultravioleta são confeccionadas em quartzo e não possuem revestimento interno com fósforo. As colisões entre os elétrons e os átomos de mercúrio provocam as emissões de radiação ultravioleta que não são visíveis ao olho humano. Quando esses raios colidem com o revestimento interno de fósforo, eles “*fluorescem*” e se convertem em luz visível (é o caso das lâmpadas fluorescentes domésticas). No caso da radiação ultravioleta, o tubo de quartzo é o mais adequado pois transmite 93% dos raios ultravioletas da lâmpada; já o vidro, muito pouco. Verifica-se que o comprimento de onda com maior efeito bactericida (254nm) apresenta uma energia associada ao comprimento de onda no valor de 112,6kcal/einstein, que se mostra superior à energia de ligação para alguns grupos

de ligações encontrados em sistemas biológicos. Proteínas e ácidos nucleicos absorvem intensamente a radiação na faixa de 100 a 280nm, o que resulta em modificações fotoquímicas que podem desequilibrar o metabolismo de células e, eventualmente, resultar em morte. A região mais efetiva do espectro nesse sentido se situa em torno do comprimento de onda de 260nm, em que a energia é mais intensamente absorvida pelos ácidos nucleicos, GONÇALVES (2003) e MACÊDO (2007), VON SPERLING (2014), METCALF e EDDY (2016) e JORDÃO e PESSÔA (2017).

Segundo MACÊDO (2007), pode-se mencionar ainda que a radiação ultravioleta apresenta duas funções distintas, as quais são definidas pelo comprimento de onda emitido:

- a) A oxidação da matéria orgânica (comprimento de onda de 185nm).
- b) A desinfecção (comprimento de onda de 254nm).

A fonte de radiação ultravioleta que emite luz em comprimento de onda igual a 185nm, tem a finalidade de transformar os compostos orgânicos totais em gás carbônico. O processo se caracteriza por elevada eficiência quando empregado em águas que apresentam menos de 5ppb de compostos orgânicos totais. O processo é utilizado como pós-tratamento e não tem a função de reduzir sólidos ionizados dissolvidos, gases ionizados dissolvidos, nem material particulado em suspensão. Para o processo de desinfecção, a fonte de radiação ultravioleta, conforme já descrito, deve emitir luz com comprimento de onda igual a 254nm (faixa com maior efeito bactericida). O processo de desinfecção por radiação ultravioleta deve levar em consideração a intensidade da luz que é relacionada com a vida útil da lâmpada, a distância da lâmpada ao local de desinfecção, o tempo de desinfecção e a vazão de água/esgoto (quantidade de massa líquida a sofrer o processo de desinfecção).

Torna-se importante mencionar que a presença de alguns materiais dissolvidos ou em suspensão podem limitar a ação da radiação ultravioleta aos elementos alvo. Por exemplo, a presença de ferro, sulfitos, nitritos e fenóis absorvem radiação ultravioleta; a presença de substâncias químicas e filmes biológicos, que se depositam sobre a superfície das lâmpadas de radiação ultravioleta, também contribuem na limitação da ação da radiação ultravioleta; a presença de cor (material dissolvido) e de turbidez (material em suspensão), bem como curtos-circuitos hidráulicos de água/esgoto no sistema acabam limitando a ação da radiação ultravioleta. Incrustações de cálcio, magnésio e ferro. Concentrações de ferro superiores a

0,1mg.L⁻¹, dureza maior que 140mg.L⁻¹ e concentrações de sulfeto de hidrogênio (H₂S) maiores que 0,2mg.L⁻¹ também interferem no sentido de limitar a ação da radiação ultravioleta aos elementos alvo na massa líquida a ser tratada, MACÊDO (2007).

2.7. COMPILAÇÃO DOS PRINCIPAIS TRABALHOS TÉCNICOS RECENTES QUE UTILIZAM A TECNOLOGIA MBBR/IFAS E VARIANTES

Na sequência, tem-se uma breve apresentação dos principais trabalhos técnicos recentes que utilizam a tecnologia MBBR/IFAS e suas variantes, combinadas ou não com outras unidades de tratamento, sendo tanto usadas como tratamento principal quanto auxiliar, sendo utilizadas inclusive para modificação (atualização/modernização/otimização) de unidades já existentes, com foco no processo utilizado e nos resultados obtidos, no sentido de verificar que a tecnologia MBBR/IFAS mostra-se versátil e adequada para fins de tratamento de esgotos de natureza sanitária e industrial.

CANZIANI *et al.* (2006), estudaram a remoção biológica de nitrogênio amoniacal (concentrações da ordem de 0,5 até 3g.L⁻¹) no lixiviado de antigos aterros italianos, utilizando a tecnologia MBR com oxigênio puro (MBR-OP) seguido de desnitrificação em MBBR. Verificou-se que quando o amônio é biologicamente oxidado a nitrito, somente 75% do oxigênio requerido para a nitrificação plena é necessário. Adicionalmente, verificaram que a desnitrificação pode ser efetuada economizando-se de 30 a 40% do carbono necessário. O processo foi realizado em um tanque de oxidação denominado biorreator de membrana (MBR) de volume igual a 500 litros equipado com membrana cerâmica de ultrafiltração (UF) seguido por um tanque de pós-desnitrificação de volume igual a 540 litros contendo meios suportes de materiais poliméricos. Foram analisadas as melhores condições operacionais para a obtenção da nitrificação parcial. A taxa de carregamento de nitrogênio total Kjeldahl (NTK) variou de 50 a 120g NTK (kgSST dia)⁻¹ com uma concentração de amônia influente entre 1000 e 1500mg.L⁻¹. Quando a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no MBR foi mantida na faixa de 0,2 a 0,5mg.L⁻¹, 90% de oxidação de amônia a nitrito foi alcançada, com inibição estável de bactérias oxidantes de nitrito mesmo em

tempo de retenção de lodo superior a 45 dias. Comparado à nitrificação convencional, o processo testado durante este experimento (a oxidação da amônia cessou em nitrito) permite economia de até 25% na demanda de oxigênio e até a 40% na demanda de DQO para desnitrificação. O processo testado durante esse programa experimental foi muito diferente do processo SHARON porque o tempo de retenção de lodo (TRL) não foi um parâmetro de controle. Valores típicos de TRL para o processo SHARON são da ordem de 1 a 11 dias, enquanto nesse experimento conduzido foi sempre mantido por mais de 45 dias. Esse trabalho evidenciou que a concentração de OD deve ser mantida abaixo de $0,5\text{mg.L}^{-1}$, a fim de alcançar uma inibição estável de organismos oxidantes de nitrito. Isso leva a um elevado acúmulo de nitrito, mesmo com alto tempo de retenção de lodo. Temperatura superior a 30°C e concentração de amônia livre acima de $2,5\text{mg.L}^{-1}$ aumentam esse efeito, mas o oxigênio dissolvido continua sendo o principal fator de controle. Nessas condições, foi possível oxidar mais de 95% do NTK afluente a nitrito na concentração de nitrogênio de amônio do esgoto sempre menor que 50mg.L^{-1} . Processo utilizado: reator MBR com membrana cerâmica de UF seguido de reator MBBR de aeração com oxigênio puro. Esgoto utilizado: lixiviado de aterros sanitários antigos localizados na Itália.

GONG *et al.* (2012), estudaram o processo denominado reator integrado incorporado a um reator de biofilme anóxico de leito fixo (FBBR), reator de biofilme de leito móvel (MBBR) e decantador na sequência para a remoção de nitrogênio de esgotos domésticos de áreas rurais. Para fins de obtenção de alta eficiência, baixo custo e fácil manutenção, características da biomassa e nitrificação-desnitrificação simultânea (NDS) foram investigadas sob longo tempo de retenção de lodo durante um período de 149 dias. Os resultados mostraram que NDS aprimorada com proporções de 37,7 a 42,2% exploraram os potenciais de eficiência e economia do reator, apesar da relação C/N de 2,5 a 4,0 no afluente. Nitrogênio total (NT) foi reduzido em média em 69,3%, pelo menos, mesmo sob razão de reciclo interna de 200% e menos proporções de assimilação de biomassa ($<3\%$). Consequentemente, menor reciclo interno e descarte de lodo mostrou-se viável, juntamente com não retorno de lodo e agitação anóxica. A configuração de reator de biofilme anóxico/óxico integrado seguido de decantação, operado com tempo de retenção de lodo (TRL) elevado é uma alternativa possível para uso em áreas rurais em países em desenvolvimento. Promove a nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) em proporções de 37,7 a 42,2%, mesmo com a relação C/N entre 2,5 a 4 no afluente

(esgoto doméstico bruto de áreas rurais). O retorno de lodo e agitação nos reatores anóxicos mostraram-se desnecessários em contraste com o processo anóxico/óxico convencional. Remoção eficiente de nitrogênio por NDS sob baixa relação C/N e menor descarga de lodo. O lodo residual no reator MBBR foi simplesmente descartado de forma intermitente sob tempo TRL elevada. TRL de 42 ± 4 dias promoveu redução e estabilização da biomassa aeróbia no reator MBBR. Processo utilizado: configuração de dois reatores de biofilmes anóxicos de leito fixo (FBBR), seguidos de quatro reatores óxicos (reatores de biofilme de leito móvel, MBBR), formando um bloco hidráulico denominado reator de biofilme anóxico/óxico integrado e decantação ao final. Todos os reatores anóxicos, óxicos e decantador final foram arranjados em série. Considera recirculação de lodo do decantador para o primeiro reator MBBR (necessário no *start up*) e recirculação de lodo do último reator MBBR para o primeiro reator FBBR (recirculação interna óxico/anóxico). Esgoto utilizado: esgoto doméstico bruto de propriedades rurais.

CALDERÓN *et al.* (2012), estudaram o comportamento de diferentes tipos de meios suportes, em um reator de biofilme de leito móvel (MBBR) em escala laboratorial, utilizado para tratar águas residuais urbanas sob três diferentes condições de tempo de retenção hidráulica (TRH) e fatores de enchimentos (FE). A diversidade bacteriana desenvolvida nos biofilmes responsáveis pelo tratamento foi estudada usando-se uma abordagem independente de cultivo com base na cadeia de polimerase técnica de eletroforese em gel de gradiente de temperatura de reação (PCR-TGGE). As análises mostraram diferenças significativas na estrutura da comunidade, dependendo das diferentes condições aplicadas. A análise de redundância (RDA) foi usada para determinar a relação entre as condições operacionais (tipo de meio suporte, tempo de retenção hidráulica e fator de enchimento) e a diversidade do biofilme bacteriano, demonstrando um efeito significativo para 50%. Análise filogenética de bandas TGGE reamplificadas e sequenciadas por PCR revelou que as populações de bactérias prevalentes no biofilme estavam relacionadas a Betaproteobactéria (46%), Firmicutes (34%), Alphaproteobactéria (14%) e Gammaproteobactéria (9%). Os sistemas MBBR estão difundindo-se para tratamento de águas residuais, e estudos sobre o impacto das condições de operação sobre a composição e o desempenho da comunidade bacteriana estão ganhando importância na melhoria do projeto e otimização do reator. Os resultados apresentados mostram que o fator de enchimento é o principal fator

operacional que influencia a estrutura da comunidade bacteriana do biofilme em uma ETE urbana em escala de laboratório. Isso demonstra que o fator de enchimento do meio suporte está relacionado ao desempenho de sistemas MBBR em termos de redução biológica de DQO e remoção de nitrogênio. Os dados apontam para a otimização do fator de enchimento como uma etapa crítica na partida de ETEs urbanas baseadas em MBBR. Em resumo, o fator de enchimento do meio suporte é o principal parâmetro operacional para a formação de biofilme em reatores MBBR em escala de laboratório; o tempo de retenção/detenção hidráulico (TRH/TDH) e o tipo de meio suporte não influenciam estatisticamente na diversidade bacteriana do biofilme; o fator de enchimento dos meios suportes é o parâmetro crítico no *start up* de uma ETE baseada em reatores MBBR. Processo utilizado: a planta em escala laboratorial consistia em três reatores MBBR, operados em paralelo. Esgoto utilizado: esgoto da saída do decantador primário da ETE de Puente de Los Vados (EMASAGRA, Granada, Espanha). Os tipos de meios suportes utilizados foram AQWISEC5, K1 e BIOCONS. Os fatores de enchimento foram 20, 35 e 50%, para cada um dos tipos de meios suportes considerados. Os TRH foram 5, 10 e 15h.

LEYVA-DÍAZ *et al.* (2013), estudaram um sistema de reatores MBBR-MBR em duas escalas diferentes para analisar o efeito de aumento de escala sobre o sistema. Usaram duas plantas de tratamento de águas residuais municipais, sendo uma confeccionada em escala de laboratório (menor tamanho, ambiente interno – laboratório) e outra em escala piloto (maior tamanho, ambiente externo), sob condições operacionais semelhantes. Ambos os sistemas demonstraram ser adequados para porcentagens de redução de DQO superiores a $90,97 \pm 2,55\%$. No sistema MBBR-MBR em escala laboratorial, o tempo de retenção de lodo (TRL) foi maior, mas a densidade de biofilme foi menor, devido ao “efeito parede” (o desprendimento de biomassa aderida aos meios suportes devido aos choques mecânicos dos meios suportes com as paredes do reator, por causa da aeração, é mais pronunciado em escalas menores (de laboratório) se comparado ao observado em escalas maiores (piloto)), então os efeitos se cancelaram e as eficiências de redução de DQO encontradas foram semelhantes nos dois sistemas. Dessa forma, o TRL do sistema influenciou o comportamento cinético. O estudo identificou as variáveis mais influentes e seus respectivos efeitos sobre o processo. As variabilidades de temperatura e de carga orgânica foram maiores na escala piloto (planta externa) do que na escala de laboratório (planta interna). A escala afeta a

formação de biofilme devido ao *efeito parede* ser mais pronunciado na escala laboratorial do que na escala piloto. Adicionalmente, a água residuária armazenada usada na escala laboratorial foi capaz de sofrer leve biodegradação, o que também contribuiu para menor formação de biofilme no sistema. Portanto, a densidade de biofilme é menor na escala laboratorial se comparada com a escala piloto. Ambos os sistemas (escala de laboratório e piloto) foram influenciados pela biomassa suspensa e aderida e temperatura, enquanto a taxa de carregamento de afluente (aporte de carga orgânica) afetou somente o sistema em escala piloto. Variações de carga orgânica e temperatura são os dois efeitos de escala. A escala de trabalho dos reatores afeta o TRL e a biomassa aderida. De um modo geral, o sistema em escala piloto apresentou melhor performance do ponto de vista da cinética de biomassa heterotrófica. Processo utilizado: sistema MBBR e MBR arranjados em sequência, com recirculação de lodo do MBR ao MBBR; sendo um sistema em escala laboratorial (ambiente interno) e outro em escala piloto (ambiente externo). Esgoto utilizado: esgoto municipal.

FALLETTI *et al.* (2014), apresentaram um estudo de caso em que a ETE de Porto Tolle (Itália), constituída originalmente de reator circular de lodo ativado com sistema de aeração difuso de bolhas finas seguido de decantador secundário (sendo este sistema configurado em dois tanques cilíndricos concêntricos, reator de lodos ativados cilindro interno e decantador secundário cilindro externo) e dois leitos de secagem de lodo, vazão $550\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$, foi modernizada com uso de reator MBBR. A justificativa para essa modernização foi em função de critérios mais restritivos para descarte de esgoto devido à atualização da legislação ambiental regional com relação ao parâmetro nitrogênio, bem como aumento de contribuição à ETE esperada para os próximos anos. Para tanto, o decantador secundário (tanque cilíndrico externo, circunscrito ao reator de lodos ativados) foi dividido em duas secções, sendo uma o reator MBBR e outra um reator de pré-desnitrificação. O reator MBBR usou o meio suporte AnoxKaldnes K3 (superfície específica efetiva de $500\text{m}^2/\text{m}^3$) com razão de enchimento inicial de 50% e aerado com sistema difusor de ar de bolhas médias. A ETE sofreu outras modificações ao longo de sua operação, tal como aumento da razão de enchimento, por exemplo. O estudo mostra que a tecnologia MBBR é versátil e adequada para modernizar plantas já existentes e com limitação de área para construção de novas unidades. A ETE de Porto Tolle estava sobrecarregada hidraulicamente e por nitrogênio, e não contemplava desnitrificação em seu projeto

original. Dessa forma, a planta foi modernizada com o aproveitamento da unidade já existente decantador secundário transformado em um reator MBBR e em um reator de pré-desnitrificação. Ao final, a planta modernizada ficou com capacidade otimizada, atendendo à atualização da legislação ambiental regional, inclusive com folga para atender acréscimos de contribuições, bem como limites de emissão mais restritivos que os atuais (à época) se for o caso. Processo utilizado: modernização de planta já existente, com uso de reator MBBR e reator de pré-desnitrificação. Esgoto utilizado: esgoto sanitário municipal diluído (águas pluviais e fluviais locais).

CASAS *et al.* (2015), apresentaram estudo de biodegradação de produtos farmacêuticos oriundos de águas residuais da secção de oncologia do Hospital Universitário de Aarhus, usando-se três reatores MBBR idênticos arranjados em série de volume 3 litros cada. Os suportes utilizados foram AnoxKaldnes K5 e razão de recheio de 50%. Escolheu-se o arranjo de três reatores MBBR em série para minimizar a entrada de carbono orgânico total (COT) na etapa de polimento posterior constituída de ozonização; ser capaz de separar COT (primeiro MBBR), realizar nitrificação (segundo MBBR) e efetuar remoção de micro poluentes orgânicos (terceiro MBBR). Entende-se que a redução de COT e nitrificação já tenha ocorrido no primeiro MBBR. Os parâmetros pH, oxigênio dissolvido, DQO, carbono orgânico dissolvido (COD) e a nitrificação foram medidos regularmente. Os produtos farmacêuticos denominados meios de contrastes de raios X (ácido diatrizoico, iopromide, iopamidol, iohexol e iomeprol), beta bloqueadores (atenolol, metoprolol, propranolol e sotalol), analgésicos (ibuprofeno) e antibióticos (acetilsulfadiazina, sulfadiazina, sulfametoxazole, sulfametizole) também foram medidos. Lista dos produtos farmacêuticos apresentados no trabalho: acetilsulfadiazina, atenolol, azitromicina, carbamazepina, citalopram, claritromicina, ciprofloxacina, clindamicina, ácido diatrizoico, diclofenaco, eritromicina, ibuprofeno, iohexol, iomeprol, iopamidol, iopromide, metoprolol, fenanzone, propranolol, sotalol, sulfadiazina, sulfametizole, sulfametoxazole, trintoprim, tramadol e venlafaxine. A remoção dos produtos farmacêuticos foi estudada em dois experimentos distintos, sendo um conduzido em batelada (onde os produtos farmacêuticos foram adicionados em cada reator) e outro conduzido em fluxo contínuo com concentrações naturais dos produtos farmacêuticos presentes nas águas residuais do hospital. A sequência dos três reatores MBBR alcançou eficiência de remoção similar ou melhor que lodos ativados ou MBR, especialmente para compostos como meios de contraste de raios X. A degradação dos produtos

farmacêuticos ocorreu geralmente em paralelo com a redução de DQO e remoção de nitrogênio, indicando que a remoção de micro poluentes ocorria por co-metabolismo. Adicionalmente, os reatores MBBR atingiram baixos valores de DQO, tornando-os adequados para serem combinados com tratamento posterior por ozônio. O experimento em batelada permitiu estimar o potencial de biodegradação dos produtos farmacêuticos nos reatores MBBR, enquanto o experimento conduzido em fluxo contínuo permitiu conhecer as taxas de biodegradação, as quais se mostraram inferiores às obtidas no experimento em batelada. Os experimentos realizados, conduzidos tanto em batelada quanto em fluxo contínuo, permitiram analisar parâmetros específicos que são essenciais para um melhor projeto de reatores MBBR em termos de biodegradação de compostos farmacêuticos específicos. Os experimentos também permitiram avaliar a eficiência individual para cada reator MBBR. Enquanto a quantidade de biomassa estava diminuindo do primeiro ao último reator MBBR, a atividade específica da biomassa na sucessão dos reatores estava aumentando. O último reator mostrou conter a biomassa mais eficiente, projetos futuros, prevendo aumento de escala, devem prever um terceiro estágio contendo capacidade para maior concentração de biomassa ou área superficial para maximizar a remoção de produtos farmacêuticos recalcitrantes. A tecnologia MBBR é compacta, robusta e fácil de operar e se mostrou eficiente na redução de DQO, remoção de nitrogênio e de alguns micropoluentes recalcitrantes. Pode ser vista como promissora para o tratamento de águas residuais hospitalares. Processo utilizado: três reatores MBBR arranjados em série e experimentos conduzidos em batelada e em fluxo contínuo. Esgoto utilizado: águas residuais da seção de oncologia do Hospital Universitário de Aarhus já contendo naturalmente a presença de produtos farmacêuticos (experimentos em fluxo contínuo) e esgoto preparado adicionando-se artificialmente produtos farmacêuticos (experimentos em batelada).

ZHU *et al.* (2015), apresentaram estudo com objetivo de investigar a evolução das propriedades do biofilme durante a partida em um sistema MBBR. As características físico-químicas do biofilme incluíam força de adesão, substâncias poliméricas extracelulares (SPE), morfologia, bem como sólidos voláteis e comunidade microbiana. Os resultados mostraram que a formação e desenvolvimento de biofilmes exibiram quatro estágios incluindo fixação inicial e formação de biofilme jovem (I), acúmulo de biofilme (II), descamação de biofilme e atualização (III), e maturação de biofilme (IV). Durante todo o período de partida do sistema, a força de

adesão mostrou-se fortemente correlacionada como as SPE, especialmente o conteúdo de polissacarídeo. Ainda, o aumento da força de adesão e SPE foram benéficos para a retenção do biofilme. Bactérias gram-negativas, principalmente *Sphaerotilus*, *Zooglea* e *Haliscomenobacter* foram dominantes no estágio inicial. A presença da *Actinobacteria* foi benéfica para resistir à descamação. Além disso, a presença de bactérias filamentosas mostrou-se dominante na maturação do biofilme. A evolução do biofilme no reator MBBR esteve associada às propriedades físico-químicas e microbianas. As bactérias filamentosas foram componentes importantes para a formação do biofilme, bem como *Sphaerotilus*, *Zooglea* e *Haliscomenobacter*. Em resumo, caracterizou-se a força de adesão durante o desenvolvimento do biofilme; realizou-se sequenciamento de DNA para revelar a estrutura da comunidade microbiana; *Sphaerotilus*, *Zooglea* e *Haliscomenobacter* foram predominantes no estágio inicial e observou-se correlação positiva da força de adesão com conteúdo SPE. Muitas dessas características foram intimamente relacionadas e agiram para se reforçarem mutuamente. Processo utilizado: reator MBBR cilíndrico com volume de 9 litros e operado em batelada sequencial. Ciclo de operação de 12h (15min. de alimentação, 11h e 30min. de aeração e 15min. de descarte). Suportes poliméricos com $460\text{m}^2/\text{m}^3$, razão de recheio de 35%. Esgoto utilizado: esgoto sintético inoculado com lodo ativado de uma ETE municipal (Xianlin, Nanjing, China).

REVILLA *et al.* (2016), propuseram um modelo matemático integrado para modelar um reator MBBR para a redução de DQO em condições aeróbias. O modelo composto combina: (I) um modelo unidimensional de biofilme, (II) um modelo para o volume de líquido e (III) processos biológicos no volume de líquido e no biofilme considerando as interações entre os microrganismos autotróficos, heterotróficos e predadores. Dependendo dos valores para a taxa de aporte de DQO biodegradável solúvel, o modelo matemático leva em consideração: (a) a hidrólise dos compostos lentamente biodegradáveis na massa líquida, e (b) o crescimento de microrganismos predadores na massa líquida e no biofilme. A integração do modelo e a taxa de aporte de DQO biodegradável solúvel permitem uma descrição geral do comportamento de redução de DQO pelo reator MBBR sob diversas condições. O modelo proposto é então aplicado a duas Estações de Tratamento de Águas Residuais com reatores MBBR em série, ou seja, aplicado em escala real, que trata águas residuais com grande quantidade de matéria orgânica de uma planta industrial de produção integrada de celulose e viscose e descreve com precisão as concentrações

experimentais de DQO, sólidos suspensos totais, nitrogênio e fósforo obtidos durante 14 meses trabalhando com diferentes taxas de aporte de DQO biodegradável solúvel e dosagens de nutrientes. A representação da distribuição do grupo de microrganismos no biofilme e na massa líquida permitem a verificação da presença de microrganismos predadores no segundo reator MBBR sob algumas condições operacionais. Esse modelo pode ser aplicado para diferentes tipos de águas residuais sob diferentes condições operacionais. A validade do modelo integrado proposto foi confirmada usando-se águas residuais de uma indústria de celulose e viscose. Os valores simulados para DQO solúvel (ou filtrada), sólidos suspensos totais, nitrogênio total e fosfato (fósforo inorgânico), obtidos pelo modelo matemático aplicado aos reatores MBBR, foram comparados com os valores experimentais. Os desvios padrão entre as concentrações simuladas pelo modelo matemático e as obtidas experimentalmente foram inferiores a 15% para os três cenários previstos na simulação. O crescimento de microrganismos predadores foi confirmado em duas condições operacionais distintas e, em combinação com a hidrólise, permite a interpretação de resultados atípicos do segundo reator MBBR como o decréscimo nos sólidos suspensos totais na massa líquida. O modelo proposto permitiu a simulação das concentrações de oxigênio e de fósforo no biofilme e determinar o substrato limitante no biofilme. A biomassa heterotrófica reduzida na massa líquida como no biofilme causada pela predação leva a um fenômeno interessante: as concentrações de fósforo inorgânico solúvel e de nitrogênio total no afluente foram consumidas por microrganismos heterotróficos, e quando esses microrganismos heterotróficos foram, por sua vez, consumidos por predadores, as concentrações de fósforo e nitrogênio total foram regeneradas na massa líquida e, eventualmente, disponíveis para o crescimento de microrganismos heterotróficos. Futuramente, o modelo proposto poderá ser usado para otimizar o custo operacional da ETE por meio da otimização da dosagem de nutrientes para diferentes condições operacionais. Processo utilizado: Duas Estações de Tratamento de Águas Residuais com reatores MBBR em série de uma planta industrial. Volume dos dois reatores MBBR 5331m³. Suporte AnoxKaldnes BiofilmChip P com superfície específica efetiva de 900m²/m³, razão de recheio de 10%. Esgoto utilizado: água residual com grande quantidade de matéria orgânica oriundo de uma planta industrial de produção de celulose e viscose (indústria de polpa e papel).

LARIYAH *et al.* (2016), apresentaram artigo de revisão sobre a tecnologia MBBR e IFAS para purificação de águas de rios urbanos, incluindo métodos convencionais e novas tecnologias emergentes. Apresentaram as tecnologias denominadas MBBR e IFAS como métodos de tratamento alternativos e bem-sucedidos para diferentes tipos de esgotos em diferentes condições. A revisão incluiu pesquisas encontradas em diferentes países, conduzidas tanto em escala de laboratório quanto em escala piloto. Apresentaram informações compiladas sobre os tipos de suportes utilizados (material de confecção, geometria, relação área/volume), razão de recheio, tempos de retenção/detenção hidráulico (TRH/TDH), perfil físico-químico do afluente utilizado (esgoto bruto), perfil físico-químico do esgoto tratado e países de origem. Concluíram que existe uma grande variedade de suportes disponíveis atualmente no mercado local e internacional. Os tipos de suportes, responsáveis pela relação área/volume para permitir o crescimento adequado de biofilmes em suas superfícies, podem ser caracterizados considerando os diversos tipos de sistemas de tratamento. Diferentes tipos de suportes têm seu desempenho exclusivo com base em certas condições de tratamento. Além da eficiência de redução (para o caso de DBO e DQO) ou remoção (para outros parâmetros) proporcionada pelo suporte e características físicas de fluxo conforme projeto, outros aspectos importantes que afetam a decisão na seleção dos suportes para a tecnologia MBBR e IFAS são a frequência de manutenção e os custos envolvidos. Os pesquisadores comentaram que, com base em estudos anteriores, os suportes para MBBR e IFAS foram amplamente testados para esgoto doméstico ou industrial, incluindo-se esgoto de aquicultura. Comentaram que essa situação traz consigo algumas limitações, no sentido de que não encontraram estudos controlados referentes ao tratamento de águas de rios tropicais locais. Ao final, os pesquisadores informam que a tecnologia mais viável, com base nessa revisão, para esse fim, poderia ser a combinação de diferentes processos biológicos de tratamento avançados (tipo MBR), incluindo-se os reatores MBBR e IFAS.

YOUNG *et al.* (2016), publicaram estudo que investigou o efeito de três tipos de suportes para reatores MBBR e duas taxas de carga orgânica de área sobre a espessura do biofilme, morfologia e estrutura da comunidade bacteriana de sistemas MBBR nitrificantes pós redução de carbono junto com os efeitos dos tipos de suportes e cargas sobre as taxas de remoção de amônia e sedimentação de sólidos de esgotos pelo período de nove meses. As análises realizadas mostraram que a cinética das

bactérias oxidantes de amônia (BOA) variou conforme as condições de carga, mas independentemente com os tipos de suportes. Aumentos de carga mostraram aumentos na espessura do biofilme com suportes com área superficial disponível mais elevada estando inclinados a desenvolver e manter biofilmes mais espessos. Os espaços dos poros desses suportes com relação a área superficial/volume mais elevada também demonstraram potencial de obstrução (entupimento) em condições de cargas mais elevadas. Embora a espessura do biofilme tenha aumentado durante as condições de cargas mais elevadas, as porcentagens relativas das células viáveis e não viáveis incorporadas em condições de alta carga e carga convencional permaneceram estáveis para todos os suportes; indicando que a reduzida cinética de remoção de amônia observada durante os eventos de obstrução dos suportes foi devida provavelmente à redução observada na área superficial do biofilme aderido. As análises da comunidade microbiana demonstraram que as BOAs dominantes para todos os suportes foram as *Nitrosomonas* enquanto as bactérias oxidantes de nitrito dominantes foram as *Nitrospira*. A pesquisa mostrou que as espécies filamentosas de bactérias foram abundantes sob condições de altas cargas para todos os suportes estudados, o que provavelmente resultou na redução observada na sedimentação de sólidos no esgoto em altas condições de carga em oposição às condições de carga convencional. Apesar da sedimentação dos sólidos do esgoto estar correlacionada ao aumento em abundância dos organismos filamentosos no biofilme, de acordo com as análises realizadas, as taxas de remoção de amônia não mostraram ser diretamente correlacionadas às características em meso (associada às propriedades do biofilme) e micro (associada à comunidade de células bacterianas) escala. As BOAs viáveis presentes no biofilme sob cargas elevadas pareceram ter cinética mais rápida em comparação com as BOAs viáveis presentes no biofilme sob carga convencional. Ainda, os resultados sugerem que os eventos de bloqueio (entupimento) reduzem a área superficial efetiva dos suportes, mas não parece inibir a atividade celular das BOAs presentes no biofilme. O estudo mostrou taxas de atividade celular semelhantes na população das BOA, independentemente do tipo de suporte utilizado, tanto em condições de carga alta quanto em carga convencional. Portanto, a presente pesquisa sugere que o desempenho do reator não pode ser previsto somente pela espessura do biofilme, a massa de biofilme por reator, a porcentagem abundante das BOA e a porcentagem de células viáveis. Ao invés disso, a cinética de remoção de amônia pós redução de carbono no sistema MBBR mostrou ser relacionada à cobertura das

células viáveis das BOA dos suportes; o que foi calculado normalizando-se a taxa de redução de área superficial pela espessura do biofilme, a porcentagem bacteriana abundante de BOA e a porcentagem de células viáveis. Processo utilizado: quatro reatores MBBR em escala de laboratório com três tipos diferentes de suportes (K3, P e M) sendo operados em duas condições distintas (alta carga e carga convencional). Esgoto utilizado: esgoto sintético preparado artificialmente.

ZHANG *et al.* (2017), investigaram o comportamento da remoção de nitrogênio em três reatores MBBR em escala de bancada, utilizando esponjas cortadas em formato cúbico na função de suportes e com razões de recheio de 10, 20 e 30%. As taxas de nitrificação e desnitrificação com os suportes de esponja foram calculadas. Os resultados mostraram que as elevadas eficiências de remoção de nitrogênio total para os três reatores MBBR foram 84,5% (para razão de recheio de 10%), 93,6% (para razão de recheio de 20%) e 95,3% (para razão de recheio de 30%). Correspondentemente, as taxas de nitrificação e desnitrificação simultânea (NDS) foram de 90,9%, 97,6% e 100%, respectivamente. Embora a razão de recheio de 20% tenha apresentado a mais elevada biomassa de crescimento aderido (BCA) por grama de esponja quando comparado aos outros dois reatores, a razão de recheio de 30% mostrou a máxima taxa de oxidação de amônio (TOA) e taxa de desnitrificação (TDN), seguido pelas razões de recheios de 20 e 10%. Esses resultados indicaram que as TOA, TDN e BCA foram afetadas pelas razões de recheios sob as mesmas condições operacionais. Processo utilizado: três reatores MBBR em escala de bancada (laboratorial), com volume de trabalho de 12 litros, utilizando esponjas de poliuretano cortadas em formato cúbico ($15 \times 15 \times 15\text{mm}^3$) como suportes (densidade de 28kg.m^{-3}), com razões de recheio de 10, 20 e 30%. Esgoto utilizado: esgoto sintético preparado artificialmente em laboratório.

TANG *et al.* (2017), apresentaram artigo técnico que demonstra que a tecnologia MBBR (biomassa aderida) consegue reduzir produtos farmacêuticos de esgotos com melhor eficiência do que a tecnologia de lodos ativados (somente biomassa suspensa). Nesse estudo, foi utilizado um sistema de reatores MBBR para efetuar o polimento do esgoto oriundo de uma ETE que utiliza a tecnologia de lodos ativados. Para superar a falta de matéria orgânica no esgoto já tratado pelo processo de lodos ativados e, para poder sustentar de modo suficiente a biomassa, o biofilme foi alimentado de modo intermitente com água residual bruta. A capacidade de degradação dos produtos farmacêuticos foi investigada por realçar a presença desses

produtos. A remoção durante o tratamento foi avaliada por meio de amostragens nas entradas e saídas dos reatores MBBR. A remoção da maioria dos fármacos estudados foi aprimorada através da alimentação de modo intermitente dos reatores MBBR. Biofilmes crescidos sobre suportes em reatores alimentados de modo intermitente com água residual rica em DBO (sedimentada) podem ser utilizados para remoção de produtos farmacêuticos de esgotos oriundos de estações de tratamento de águas residuais de lodos ativados convencional e, dessa forma, realizar o polimento desse esgoto. Esse biofilme também consegue efetuar elevada remoção de amônia. O biofilme no reator MBBR alimentado de modo intermitente demonstrou a capacidade de degradar produtos farmacêuticos que até então eram considerados recalcitrantes (diclofenaco, por exemplo) pois não eram reduzidos pelo processo de lodos ativados. Nesse estudo, verificou-se que os produtos farmacêuticos denominados diclofenaco e atenolol foram reduzidos acima de 50% do esgoto oriundo da ETE de lodo ativado pelo polimento realizado pelo biofilme no reator MBBR, o qual cresceu sob condição de alimentação intermitente. Em resumo, biofilmes em reatores MBBR alimentados de modo intermitente com água residual, foram usados para polimento de esgoto oriundo de uma ETE de lodos ativados convencional. Os biofilmes formados foram capazes de reduzir significativamente amônia acima de 95%. Os biofilmes degradaram produtos farmacêuticos não degradados pelo processo de lodos ativados na ETE. Diclofenaco e atenolol foram reduzidos acima de 50% do esgoto da ETE de lodos ativados por meio do biofilme de polimento. Processo utilizado: três reatores MBBR idênticos, confeccionados em vidro, volume de três litros cada, com suportes AnoxKaldnes K5 e com razão de recheio de 50%. Experimentos conduzidos em fluxo contínuo e em batelada. Esgoto utilizado: esgoto já tratado pelo processo de lodos ativados convencional na ETE municipal de Viby (Aarhus, Dinamarca), misturado com esgoto bruto e realçado em termos de produtos farmacêuticos. Produtos analisados: antibióticos (ciprofloxacina, sulfadiazina, sulfametizole, sulfametoxazole, trimetoprim, azitromicina e sulfadiazina metabólito acetil-sulfadiazine); reguladores de pressão sanguínea (atenolol, metoprolol, propranolol e sotalol); analgésicos (carbamazepine, diclofenaco, ibuprofeno, fenazona e tramadol); antidepressivos (venlafaxina); meio de contraste de raio X (iopromide, iohexol e iopamidol).

OOI *et al.* (2017), apresentaram artigo onde investigaram a remoção de produtos farmacêuticos (clindamicina) de esgotos de ETEs utilizando-se reatores do tipo MBBR. A clindamicina é amplamente prescrita por sua capacidade de tratar uma

série de infecções bacterianas comuns. Desse modo, a clindamicina entra nas águas residuais ou através da excreção humana ou por meio da eliminação de medicamentos não utilizados e a detecção de produtos farmacêuticos nos rios comprova a ineficiência das estações de tratamento de águas residuais convencionais na remoção da clindamicina. Recentemente foi descoberto que a tecnologia baseada em reatores do tipo MBBR obtém uma elevada remoção de produtos farmacêuticos se comparada com as estações de tratamento de água residuais de lodos ativados. Em um primeiro momento, um experimento conduzido em modo batelada foi executado com elevada concentração inicial de clindamicina para identificar a sua transformação em produtos. Demonstrou-se que a clindamicina pode ser removida das águas residuais pelos reatores MBBR e o processo de tratamento converte a clindamicina em produtos, possivelmente persistentes, sulfóxido de clindamicina e N-desmetil clindamicina, bem como três outros produtos monoxigenados. Posteriormente, a cinética de remoção de clindamicina e a formação de dois produtos identificados foi investigada nos experimentos em batelada com reatores MBBR de polimento e nitrificação. O reator MBBR nitrificante teve uma alta atividade biológica, maior que a do reator MBBR de polimento que, novamente, tem uma atividade biológica muito maior para a remoção de clindamicina que as bactérias em suspensão (controle sem biofilme). O sulfóxido de clindamicina foi o principal produto de transformação que foi encontrado em concentrações superiores a 10% da concentração inicial de clindamicina depois de um dia de tratamento com MBBR. Nesse contexto, MBBR não devem ser considerados necessariamente como reatores mineralizantes de clindamicina à medida que realizam reações de transformação, pelo menos até certo ponto. Em resumo, reatores MBBR são eficientes para remoção de produtos farmacêuticos, incluindo antibióticos. No entanto, os produtos de transformação ainda precisam ser estudados em maior profundidade. A contribuição desse artigo é: a clindamicina pode ser parcialmente removida das águas residuais usando reatores MBBR de polimento ou nitrificação; o processo de tratamento converte clindamicina em produtos, possivelmente persistentes, sulfóxido de clindamicina e N-desmetil clindamicina, bem como em outros três produtos monoxigenados; os reatores MBBR estão formando metabólitos, pelo menos até certo ponto e não mineralizam completamente os produtos farmacêuticos estudados. Processo utilizado: dois experimentos em batelada com reatores MBBR, sendo um em escala de laboratório para identificar os produtos de transformação da clindamicina

em metabólitos e outro em escala piloto para determinar a cinética de reação. Esgoto utilizado: esgoto de hospitais.

OOI *et al.* (2018), estudaram uma planta piloto constituída por seis reatores do tipo MBBR arranjados em série, com a intenção de integrar a redução de DBO, nitrificação e desnitrificação, bem como pré-polimento de DQO para o processo de ozonização e remoção de fármacos de esgotos líquidos hospitalares. Com base em resultados experimentais, reatores MBBR nitrificantes atingem elevada remoção quando comparados a reatores MBBR desnitrificantes, exceto para azitromicina, claritromicina, ácido diatrizoico, propranolol e trimetropim. Nos experimentos em batelada, os reatores MBBR nitrificantes mostram ser capaz de reduzir a maioria dos fármacos analisados, com constantes de taxa de degradação variando de $5,0 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ até $2,6 \text{ h}^{-1}$. Em geral, as mais elevadas constantes de taxa de degradação foram observadas nos reatores MBBR nitrificantes, enquanto os últimos reatores MBBR (no arranjo em série) apresentaram as mais baixas constantes de taxa de degradação. Entretanto, quando as constantes taxas de degradação foram normalizadas para as suas respectivas biomassas, os reatores alimentados de forma intermitente apresentaram a maior atividade específica. Fora dos 22 compostos estudados, 17 compostos foram reduzidos com mais de 20%. A planta piloto constituída por seis reatores MBBR em série mostrou-se eficaz para a remoção de fármacos de águas residuais hospitalares. A degradação dos fármacos ocorreu, geralmente, em paralelo à redução de DQO e à remoção de nitrogênio, indicando que atividades co-metabólicas estão principalmente envolvidas. Esgotos de baixos valores de DQO obtidos fizeram um tratamento sequencial com ozonização mais viável. A alimentação intermitente de biofilme aumenta a concentração de biomassa efetiva contra os fármacos e, portanto, a remoção desses produtos farmacêuticos. Embora a tecnologia MBBR pareça promissora, os produtos de transformação gerados, que podem ser possivelmente persistentes, podem resultar do processo de tratamento, uma vez que a mineralização através de reatores MBBR não foi observada. Mais investigações são necessárias a fim de alinhar as vias de degradação. Processo utilizado: planta piloto constituída por seis reatores do tipo MBBR arranjados em série. Experimentos realizados em modo batelada e em modo contínuo. Esgoto utilizado: esgoto de hospitais, contendo seis grupos de fármacos: analgésicos (diclofenaco, ibuprofeno e fenazona), antibióticos (azitromicina, ciprofloxacina, claritromicina e trimetropim), antiepilépticos/antidepressivos (carbamazepina e venlafaxina), betabloqueadores

(atenolol, metoprolol, propranolol e sotalol), sulfonamidas (sulfadiazina, sulfametizole e sulfametoxazole) e metabólito (acetil sulfadiazina), e meio de contraste de raio X (ácido diatrizoico, iohexol, iomeprol, iopamidol e iopromide).

CHEN *et al.* (2018), estudaram um sistema de reatores do tipo MBBR anaeróbico (A)/aeróbico (ou óxico) (O) para verificar a eficiência de tratamento de antibióticos aquosos em águas residuais. Estudaram também os efeitos desses antibióticos aquosos sobre as comunidades microbianas no sistema A/O-MBBR. Para tanto, construíram um sistema combinado de A/O-MBBR e decantador secundário e investigaram os efeitos dos fatores de operação sobre a performance da composição da comunidade microbiana desenvolvida nesse sistema. Verificaram que, quando uma baixa concentração de tetraciclina (TC) era adicionada aos sistemas de reatores (concentrações decresciam de 10 para em torno de $2,8\mu\text{g.L}^{-1}$), elevada eficiência de remoção de poluentes convencionais era alcançada. Quando misturas de diferentes TC ($50\mu\text{g.L}^{-1}$) eram adicionados ao sistema, as eficiências de remoção de clortetraciclina (CTC), TC e oxitetraciclina (OTC) alcançaram 52,03, 41,79 e 38,42%, respectivamente. A degradação de TC diminuiu para 21,16% quando a concentração de antibiótico foi de $500\mu\text{g.L}^{-1}$. A exposição a essa concentração de TC destruiu a comunidade microbiana do lodo ativado no interior do sistema de reatores. Os produtos das análises da biodegradação revelaram uma possível rota de degradação funcionando no sistema de reatores estudado A/O-MBBR. O sistema de reatores obteve boa eficiência de remoção quando esses três TC foram adicionados à concentração de $50\mu\text{g.L}^{-1}$. Nessa concentração, a taxa de degradação de TC foi maior que 42% com tempo de retenção hidráulica de 8h. Adicionando-se TC em baixas concentrações, da ordem de 1 a $10\mu\text{g.L}^{-1}$, durante o estágio inicial do desenvolvimento do lodo ativado/biofilme, melhora-se a resistência das bactérias em relação ao fármaco antibiótico e pode-se aumentar a eficiência de remoção de TC do sistema A/O-MBBR. A análise da comunidade bacteriana sugere que as bactérias nos reatores podem ser afetadas pelas variações nas concentrações de TC quando essas drogas foram adicionadas individualmente e simultaneamente. As eficiências de remoção de CTC, TC e OTC parecem ser inversamente relacionadas à complexidade de suas estruturas moleculares. Processo utilizado: sistema constituído por reator anaeróbico (volume 12L), seguido por reator aeróbico (16L) do tipo MBBR (A/O-MBBR) e decantador secundário; recirculação de lodo do decantador secundário para o reator anaeróbio. Esgoto utilizado: sistema estabilizado com água residual oriunda de uma

ETE municipal e adicionado de esgoto sintético preparado em laboratório, solução aquosa com antibióticos (cloridrato de oxitetraciclina – OTC, cloridrato de clortetraciclina – CTC e cloridrato de tetraciclina – TC).

JABRI *et al.* (2019), estudaram a avaliação de desempenho um sistema de reatores do tipo MBBR de múltiplos estágios em escala real para o tratamento de água cinza. Verificaram que o sistema apresentou alto desempenho para a redução de matéria orgânica carbonácea e remoção de matéria nitrogenada, com eficiências de redução de 93%, 80%, 99%, 89% e 78% para DQO, carbono orgânico dissolvido (COD), DBO, amônia ($\text{NH}_4\text{-N}$) e NT, respectivamente. Os resultados confirmaram que o sistema MBBR é uma tecnologia promissora para ser usada em sistemas de reciclagem descentralizados que garantem alta qualidade de água para ser utilizada em aplicações não potáveis. Adicionalmente, foi utilizado um modelo matemático que integra processos biológicos, para se efetuar a simulação de estado estacionário do sistema MBBR. Os dados relacionados com a caracterização da água cinza utilizados no modelo matemático foram coletados ao longo de cinco meses. Os resultados obtidos mostraram uma boa compatibilidade entre os resultados simulados e experimentais com relação às concentrações de amônio, COD, SST e a concentração de oxigênio dissolvido para o afluente e mesmo para um estágio inicial (R1) e avançado (R5) de tratamento. O ajuste dos parâmetros estequiométricos, relacionados com a determinação da concentração de NT, mostrou uma boa semelhança entre os valores medidos e simulados para R1 e R5. Consequentemente, o melhor ajuste entre os resultados simulados com base na modelagem e os dados reais concluem que o modelo é promissor e poderia ser usado como um primeiro suporte para o projeto e o desenvolvimento de condições operacionais mais eficientes para o tratamento de água cinza (maior concentração de oxigênio dissolvido para R1, por exemplo). A utilização de simulação dinâmica pode ser o próximo passo para a calibração e validação do modelo matemático. Processo utilizado: sistema de reatores MBBR de múltiplos estágios (nove reatores MBBR), seguido de decantação secundária, filtro de areia e desinfecção por radiação UV. Esgoto utilizado: água cinza de um conjunto habitacional localizado em Berlim, Alemanha. A água cinza era constituída de águas residuais de chuveiros, banheiras, pias, cozinhas e máquinas de lavar.

SANTOS *et al.* (2020c), estudaram a performance de um sistema MBBR em escala laboratorial, operando em modo batelada e contínuo, utilizando esgoto sintético

confeccionado a partir de leite desnatado e água, abordando diferentes variações de carga orgânica em termos de DQO (600, 800, 1.100 e 1.200mg.L⁻¹), diferentes razões de recheio (20 e 40%) e distintos tempos de detenção hidráulico (até 8 horas). O sistema MBBR mostrou ser mais estável quando a razão de recheio foi de 40%, permitindo uma redução do tempo de detenção hidráulico de 8 para 4 horas, atingindo redução de DQO de 95%, permitindo uma redução no consumo de energia, em comparação com os processos de lodos ativados convencionais. O MBBR demonstrou ter um bom desempenho no tratamento de esgotos de laticínios, atingindo uma eficiência de redução de DQO de 98% após 8 horas de tratamento, usando uma razão de recheio de 20%, para uma concentração de DQO mais baixa de 600 a 800mg.L⁻¹. Quando a concentração inicial de DQO foi aumentada para 1.100 a 1.200mg.L⁻¹, a razão de recheio de 20% mostrou-se não ser suficiente para reduzir a quantidade de DQO desejada, confirmando a necessidade de uma razão de recheio maior. Em relação ao modo de operação contínuo, mais uma vez a razão de recheio de 20% não foi suficiente para tratar o esgoto em ordem para permitir o seu descarte no meio aquático, para tempo de detenção hidráulico inferior a 6 horas. Após os testes realizados ao longo do estudo, foi possível concluir que uma razão de recheio de 40% reproduziu os melhores resultados para a eficiência de redução de DQO, com menor tempo de reação e permitiu o descarte no meio aquático de acordo com a legislação Portuguesa (país onde o experimento foi realizado). Com uma razão de recheio de 40%, conseguiu-se uma grande eficiência de redução de DQO usando-se um pequeno número de suportes dentro do reator, uma vez que a razão de recheio ideal pode chegar até a 70%, podendo ocasionar maiores custos associados à energia elétrica. Usando-se uma razão de recheio inferior a 70% e atingindo uma redução de DQO de 80% em menos tempo de reação do que os tratamentos convencionais de águas residuárias, isso pode ser traduzido em menor necessidade de energia e, por consequência, redução nos custos associados ao consumo de energia elétrica no processo. Processo utilizado: reator MBBR, volume útil 900mL, suportes de 836m²/m³ de área de filtro e 494m²/m³ de área protegida e densidade de 0,84kg.dm⁻³. Esgoto utilizado: esgoto sintético composto por leite desnatado e água, com quatro cargas orgânicas diferentes (valores de DQO de 600, 800, 1.100 e 1.200mg.L⁻¹), duas razões de recheio (20 e 40%), tempo de detenção hidráulico de até 8 horas; o lodo biológico inicial foi obtido a partir de um tratamento de esgoto doméstico convencional de lodos ativados, país Portugal.

XIONG *et al.* (2018), estudaram o tratamento de lixiviado de aterro sanitário maduro, contendo baixos níveis de matéria orgânica biodegradável, mas níveis extremamente elevados de amônia, usando a tecnologia MBBR. Tendo como foco o processo de nitrificação, esse estudo examinou a eficiência da nitrificação do reator MBBR inoculado com suportes de uma ETE municipal. O MBBR foi operado para tratar lixiviado de aterro sanitário maduro durante um período de 126 dias para avaliar a sua eficiência de nitrificação em cinco fases com condições de operação variáveis em termos de modo de operação, tempo de retenção hidráulico, fonte de carbono, duração de aeração e agitação, pH e concentração de amônia afluente. Os resultados obtidos indicaram que o MBBR poderia tolerar grandes flutuações nas concentrações de amônio em níveis elevados e manter uma eficiência de nitrificação acima de 60% sob várias condições de operação. A abundância de bactérias oxidantes de amônia, como β -Proteobactéria, e bactérias oxidantes de nitrito, como α -Proteobactéria, no lodo de biofilme facilitou o processo de nitrificação no MBBR. Como mais ETES municipais são esperadas para instalar MBBR em um futuro próximo, inocular o MBBR com biocarregadores de ETES municipais para tratamento de lixiviado de aterro sanitário maduro pode fornecer uma solução viável para o risco iminente de poluição secundária de lixiviado de aterro sanitário na China e possivelmente em outros países ao redor do mundo.

MALOWANY *et al.* (2015), testaram a combinação de um reator UASB e um reator de biofilme de leito móvel de desamonificação (MBBR) para tratamento de águas residuárias. A competição entre bactérias oxidantes de amônia aeróbicas (AOB) e bactérias oxidantes de nitrito (NOB) foi estudada durante um período de 5 meses de transição da água rejeitada para águas residuais principais, seguido por um período de 16 meses de tratamento de águas residuais principais. A diminuição da concentração de amônio afluente levou a uma lavagem da biomassa suspensa, que teve uma contribuição importante para a produção de nitrito. A influência de uma concentração de oxigênio dissolvido e um mecanismo de anoxia transiente de supressão de NOB foram estudados. Foi demonstrado que a duração da fase anóxica não tem efeito na recuperação do metabolismo de NOB e na difusão de oxigênio, ao invés de afinidades de AOB e NOB para o oxigênio determinar a taxa de conversão de nitrogênio em um sistema de biofilme. A atividade do Anammox permaneceu no nível comparável aos sistemas de tratamento de água rejeitada.

BIASE *et al.* (2019), apresentaram uma revisão que abrange o desenvolvimento do processo de tratamento de águas residuais municipais usando MBBR desde os estágios iniciais, aplicação estabelecida e avanços recentes. Uma visão geral dos principais fatores que levam ao desenvolvimento da tecnologia MBBR em seu estágio inicial é discutida. Os tipos e características dos suportes, juntamente com o desenvolvimento do biofilme e o papel das substâncias poliméricas extracelulares (EPS), são apresentados, enfim, abordando o desafio de diminuir o tempo de inicialização necessário para a operação completa. Além disso, a revisão investiga o estado da arte da tecnologia MBBR para remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) e redução de matéria orgânica (DBO e DQO), através da funcionalidade e configuração do processo de aplicações estabelecidas (por exemplo, IFAS) e em desenvolvimento. As características operacionais do reator, como frações de enchimento, propriedades de mistura, requisitos de oxigênio dissolvido e taxas de carregamento são apresentadas e relacionadas a exemplos em escala real. É apresentada a literatura atual que discute os estudos mais recentes sobre a capacidade do MBBR na redução e remoção de produtos químicos de preocupação emergente. Por fim, a redução de alta taxa de carbono e remoção de nitrogênio por meio do processo de estágio é examinada em seus principais parâmetros operacionais e sua aplicação em relação à neutralidade de energia, sugerindo uma nova aplicação de MBBR para reduzir ainda mais os requisitos de energia e a pegada da planta. Destaques: a forma, dimensão e propriedades dos biotransportadores desempenham um papel crucial na sua aplicação; o biofilme heterotrófico pode acelerar a inicialização de microrganismos de crescimento lento; os sistemas IFAS são uma solução confiável para a atualização de estações de tratamento de águas residuárias existentes e MBBR anóxico (AnMBBR) combinado com anammox com nitrificação parcial (PNA) é um futuro processo promissor de baixa produção de lodo e consumo de energia.

GUSTAVSSON *et al.* (2020), a remoção de nitrogênio do fluxo principal de águas residuais municipais com nitrificação-anammox parcial (PNA) seria altamente benéfica no que diz respeito ao uso de energia e carbono orgânico. No entanto, os desafios de instabilidade do processo, baixas taxas de remoção de nitrogênio (NRR) e oxidação aeróbica de nitrito indesejada precisam ser resolvidos para alcançar uma implementação em larga escala. Operou-se reatores de biofilme de leito móvel em escala piloto (MBBR) para tratamento de fluxo principal, juntamente com tratamento

de fluxo lateral de licor de lodo de digestores anaeróbios, por mais de 900 dias para investigar a estabilidade do processo, o desempenho do reator e a estrutura da comunidade microbiana em condições realistas. O biofilme MBBR continha abundâncias relativas estáveis e elevadas de bactérias anammox (10-32%), consistindo em duas populações principais *Brocadia sp.*, e várias populações de bactérias aeróbicas oxidantes de amônia (AOB) dentre elas *Nitrosomonas sp.* (0,2–3,1%), conforme avaliado pelo sequenciamento 16S rDNA. Além disso, bactérias oxidantes de nitrito (NOB) consistindo de *Nitrospira sp.* (0,4–0,8%) e *Nitrotoga sp.* (até 0,4%) estavam presentes. O nitrogênio foi reduzido a uma taxa de pico de $0,66\text{gNm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ($0,13\text{kgNm}^{-3}\text{d}^{-1}$) com uma produção de nitrato sobre o consumo de amônio de 15% pelas NOB, em operação com aeração contínua a 15°C. No entanto, durante a maioria dos períodos com aeração contínua, a NRR foi menor ($\approx 0,45\text{g Nm}^{-2}\text{d}^{-1}$), com maior produção relativa de nitrato ($\approx 40\%$), presumivelmente devido a problemas para manter as concentrações de amônio residual estáveis durante fluxos principais do clima úmido. Alterar a operação do reator para aeração intermitente diminuiu a NRR, mas não ajudou a suprimir a NOB. O estudo mostrou que com MBBR, PNA convencional estável pode ser obtida em NRR realista, mas com necessidade de pós-tratamento de nitrato, uma vez que a supressão efetiva de NOB era difícil de alcançar. Destaques: o PNA foi avaliado em um MBBR em escala piloto recebendo esgoto municipal pré-tratado; manutenção bem-sucedida de bactérias anammox em altas concentrações por período superior a 900 dias; a supressão de NOB foi um grande desafio, independentemente da estratégia de aeração e taxas de remoção de nitrogênio razoáveis para implementação, mas com necessidade de polimento de nitrato.

KHAN *et al.* (2023), estudaram o tratamento de esgotos hospitalares (fonte de fármacos) baseado no processo foto-*Fenton* usando MnO_2 e tratamento biológico do tipo MBBR seguido de ozonização. O estudo demonstrou taxas de remoção satisfatórias de ibuprofeno e ofloxacina $> 90\%$. Avaliaram também os parâmetros operacionais, tais como tempo de retenção hidráulica (HRT), licor misto de sólidos em suspensão (MLSS), consumo de ozônio (OC), tempo de exposição ao ozônio (TOE) e concentração de óxido de manganês (MnO_2) (MOC). O desempenho ótimo ocorreu nas seguintes condições: HRT (16 - 20 h), MLSS ($2.500 - 3.500\text{ mg.L}^{-1}$), OC ($7 - 9\text{ L.h}^{-1}$), TOE (4 - 10 min.) e MOC ($1,9 - 2,7\text{ mg.L}^{-1}$). Propuseram controle do esgoto hospitalar em duas etapas: a primeira inclui testes preliminares para avaliação do

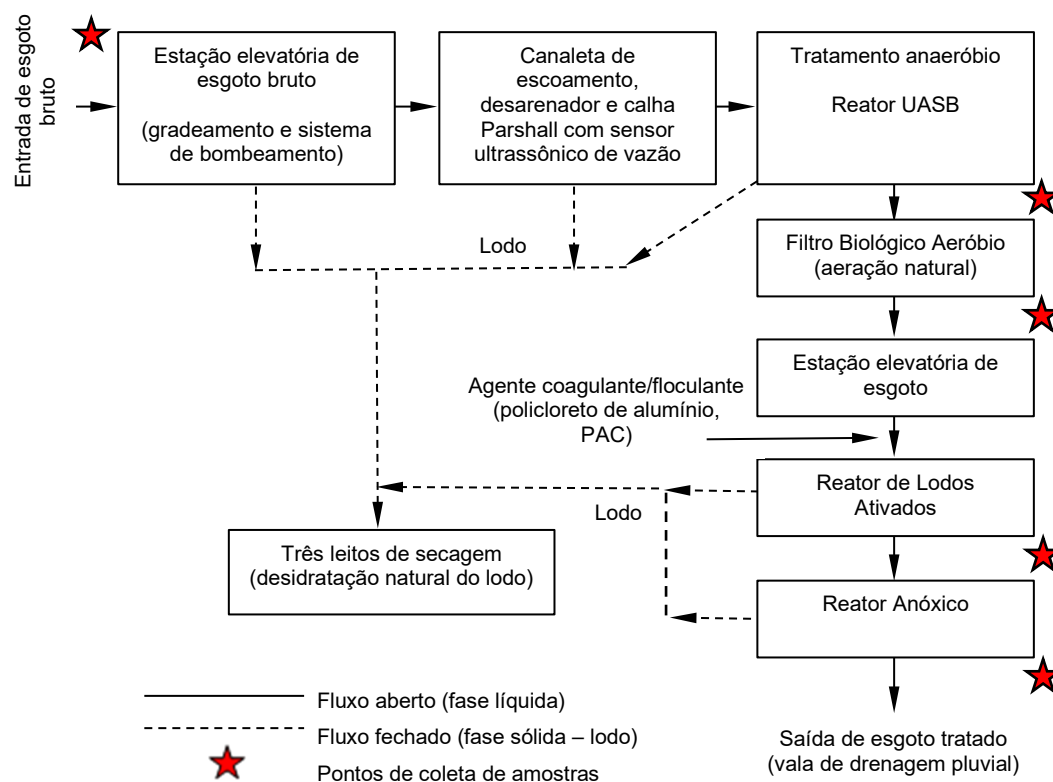
MOC ótimo; a segunda inclui avaliação contínua de HRT e TOE usando funções de modelagem analítica.

2.8. ESTUDOS DE CASOS

2.8.1. ETE Morada dos Eucaliptos (ME)

A ETE ME está localizada no bairro Canudos em NH, próxima da divisa dos municípios de Novo Hamburgo e Campo Bom, e é responsável por receber e tratar o esgoto doméstico de aproximadamente 6.000 habitantes. A ETE ME foi projetada para uma vazão média de 20L.s^{-1} ($1.728\text{m}^3.\text{d}^{-1}$), mas a parte construída e em operação apresenta vazão limitada a 10L.s^{-1} ($864\text{m}^3.\text{d}^{-1}$), fluxo contínuo. A ETE ME encontra-se em fase de operação desde o ano de 2012. A ETE ME combina tratamento anaeróbio com tratamento aeróbio e aplicação de PAC. Tem-se o pré-tratamento com estação elevatória de esgoto bruto e gradeamento, seguido de canal de escoamento desarenador e calha Parshall com sensor ultrassônico de vazão e gradeamento (comporta gradeada). Na sequência tem-se tratamento anaeróbio do tipo *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) seguido de filtro biológico aeróbio (aeração natural em leito de brita). Desse filtro, o esgoto é conduzido para uma segunda elevatória de esgoto com gradeamento. Essa segunda elevatória bombeia o esgoto já tratado no reator UASB e filtro biológico aeróbio para o reator de Lodos Ativados (LA). Nesse ponto, o esgoto recebe aplicação de PAC em linha, alimentando o reator de LA com a mistura esgoto e PAC. Do reator de LA, o esgoto é conduzido por gravidade para o reator anóxico. Após passar pelo reator anóxico, o esgoto está apto para ser descartado em vala de drenagem localizada na frente da ETE ME. Essa vala de drenagem é conduzida para uma segunda vala de drenagem, de maior porte, comum aos municípios de NH e Campo Bom e, por fim, deságua na área de banhados do Rio dos Sinos. A Figura 11 ilustra uma representação esquemática simplificada (fluxograma geral) do processo de tratamento da ETE ME (fluxo contínuo).

Figura 11 - Representação esquemática simplificada (fluxograma geral) do processo de tratamento da ETE ME (fluxo contínuo).



Fonte: elaborada pelo autor.

2.8.2. ETE Vila Palmeira (VP)

O presente trabalho foi desenvolvido em escala plena real na ETE denominada Vila Palmeira (ETE VP), pertencente à autarquia COMUSA – Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo. A ETE VP está localizada no bairro Santo Afonso, Vila Palmeira, município de Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul. A ETE VP é responsável pelo tratamento de esgotos sanitários de uma população equivalente de 5.411 habitantes, moradores da Vila Palmeira. A ETE VP foi projetada para uma vazão mínima de $0,5 \text{ L.s}^{-1}$ ($43 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$), média de $12,22 \text{ L.s}^{-1}$ ($1.055 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$) e máxima de $17,69 \text{ L.s}^{-1}$ ($1.528 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$), para fluxo contínuo. Iniciou a fase de pré-operação com vazão pequena, da ordem de $0,8$ a 3 L.s^{-1} , aproximadamente, para ambientação gradual do bloco hidráulico, desenvolvimento gradual dos microrganismos

responsáveis pela formação de biofilme nos meios suportes móveis dos reatores MBBR, dosagens pequenas de PAC e de polímero catiônico, proporcional à vazão de alimentação e perfil físico-químicos e microbiológico do esgoto sanitário bruto afluente ao sistema. E, entrou efetivamente em operação no primeiro semestre de 2021. Vazão efetiva que alimenta a ETE atualmente da ordem de 2 a 4 L.s⁻¹. O esgoto tratado é conduzido para uma elevatória de esgoto tratado a qual bombeia o esgoto tratado para o arroio Luiz Rau. Com relação ao arroio Luiz Rau (localizado em Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul), segundo PETRY *et al.* (2016), é um dos principais afluentes no trecho inferior do Rio dos Sinos; apresenta 14 km de extensão; recebe intensa carga de esgoto doméstico e industrial, sendo denominado “*arroio Preto*” devido à coloração de suas águas; o Índice de Qualidade das Águas (IQA) do arroio Luiz Rau tem recebido o conceito “*ruim*” de forma constante ao longo da sequência histórica de 20 anos pela FEPAM (FEPAM, 2023); a qualidade da água próximo à foz é mais baixa e sua genotoxicidade é mais alta do que próximo à nascente e contribui com agentes poluentes e genotóxicos para o Rio dos Sinos. A ETE VP é constituída por um sistema de pré-tratamento conforme segue: gradeamento manual em aço inoxidável (para remoção de sólidos grosseiros), peneira rotativa automática em aço inoxidável (para remoção de sólidos remanescentes), calha Parshall (em aço inoxidável) com sensor ultrassônico de vazão (para medição de vazão de esgoto afluente à ETE) e raspador automático de gordura/escuma em aço inoxidável, com sistema regulador de altura, para redução e remoção de materiais flotantes causadores de escuma. É um sistema simples de raspagem de superfície na interface ar/esgoto líquido. Esse raspador automático de gordura/escuma está localizado em um tanque (câmara) que antecede os reatores MBBR. Na sequência, tem-se tratamento biológico do tipo aeróbio. Esse tratamento aeróbio é constituído basicamente de dois reatores do tipo MBBR em série, confeccionados em aço inoxidável, utilizados para redução e remoção de matéria orgânica dissolvida. Os reatores MBBR apresentam enchimento randômico de suportes poliméricos com razão de preenchimento 50% e relação área/volume de 575 m²/m³ (área interna ou protegida da ordem de 500 m²/m³). Nesses reatores ocorre a fixação e desenvolvimento de biofilme (biomassa) na superfície interna e nas reentrâncias externas do suporte polimérico para redução das frações de DBO e DQO solúveis. Após os reatores MBBR, tem-se tratamento do tipo físico-químico constituído por dois floculadores arranjados em série, com misturadores/agitadores mecanizados, onde se

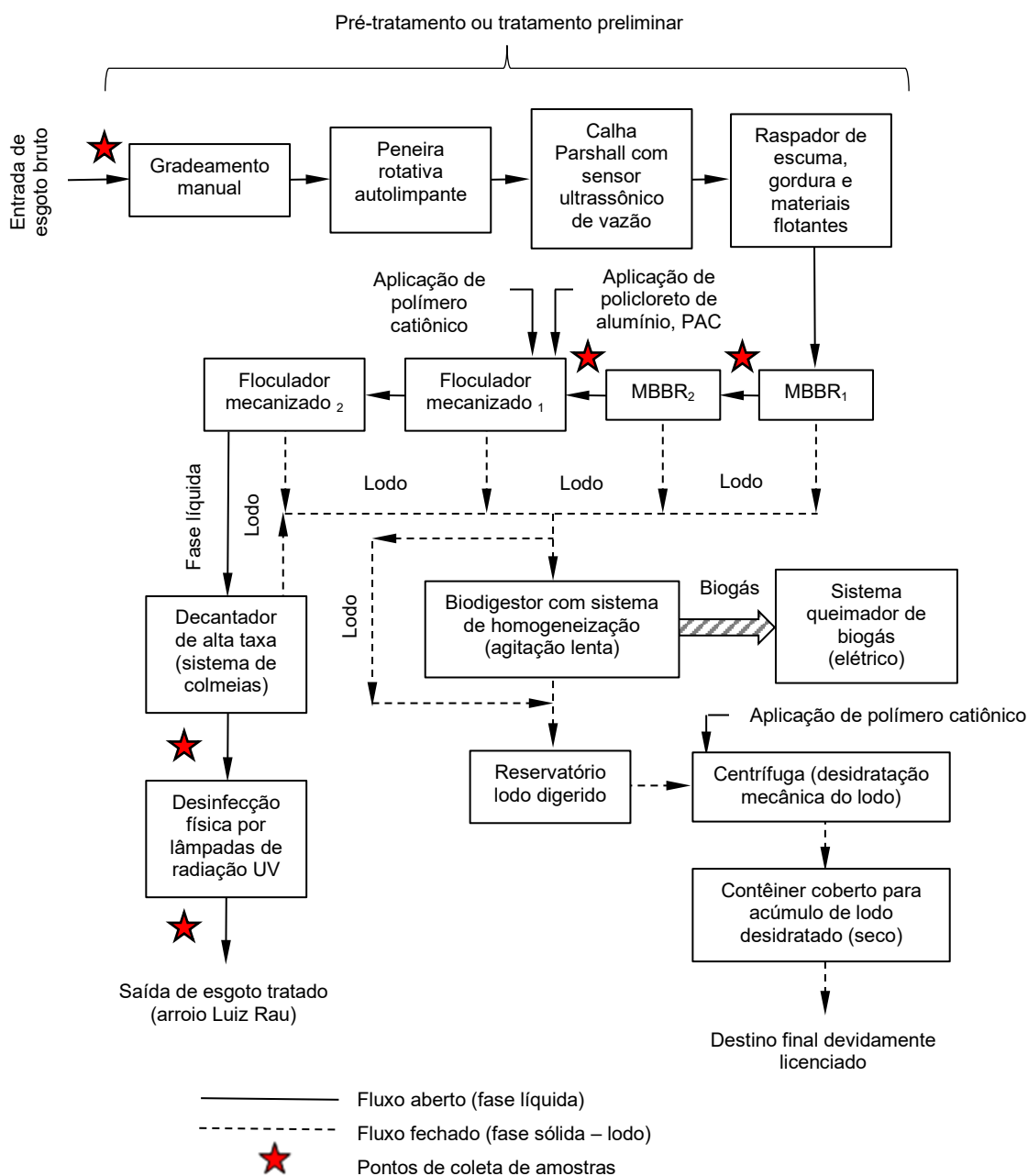
pode atuar sobre a velocidade de rotação de ambos flocculadores de modo independente, confeccionados em aço inoxidável. Nessa etapa, tem-se a aplicação de agente coagulante/flocculante (policloreto de alumínio – PAC) e polímero catiônico. Na sequência dos flocculadores com misturadores/agitadores mecanizados, tem-se um decantador de alta taxa também confeccionado em aço inoxidável e sistema de lamelas (ângulo de inclinação 60°) confeccionadas em material polimérico de engenharia (PEAD). O tratamento físico-químico (floculação com misturadores/agitadores mecanizados e decantação de alta taxa) serve para efetuar a redução e remoção de matéria orgânica particulada e remanescentes do tratamento pelos reatores MBBR (redução das frações de DBO e DQO particuladas). Do decantador de alta taxa, o esgoto líquido é conduzido ao sistema de desinfecção física constituído por um sistema de lâmpadas de radiação ultravioleta (sistema Trojan UV 3000, constituído de 4 conjuntos de 4 lâmpadas, totalizando 16 lâmpadas, enclausuradas em tubulações de quartzo). A fase sólida (lodo excedente das etapas MBBR, flocculadores mecanizados e decantador de alta taxa) é conduzida ao digestor anaeróbio e, na sequência, ao tanque de acúmulo de lodo digerido. O lodo digerido é desidratado mecanicamente por meio de uma centrífuga. O biogás gerado na etapa de digestão dos lodos é queimado no sistema elétrico queimador de biogás. Pode-se mencionar que a ETE VP apresenta um arranjo compacto, sendo todo o bloco hidráulico que concentra o pré-tratamento, dois reatores MBBR em série, dois flocculadores mecanizados em série e um decantador de alta taxa, é totalmente confeccionado em aço inoxidável. Os tanques para digestão da fase sólida excedente (lodo excedente) e lodo digerido também são confeccionados totalmente em aço inoxidável.

Com relação ao processo de tratamento, pode-se mencionar que ambos os processos (reatores biológicos aeróbios MBBR e físico-químico flocculadores mecanizados e decantador de alta taxa) apresentam a vantagem de permitirem melhor atender às possíveis mudanças repentinas de vazão associadas à chuva e à infiltração, bem como às oscilações da própria vazão de alimentação de esgoto bruto à ETE. O uso de desinfecção física por radiação ultravioleta mostra-se eficiente para eliminação de organismos patogênicos sem efeitos secundários (produtos químicos residuais). A operação do sistema é relativamente simples. A ETE VP é totalmente automatizada, com os devidos intertravamentos (de processo e de quesitos de segurança), podendo ser acompanhada e operada via interface homem-máquina

intuitiva (interface amigável e de fácil entendimento). Tecnologia de tratamento de esgoto sanitário mais recente adquirida e operada pela COMUSA.

A Figura 12 mostra uma representação esquemática simplificada (fluxograma geral) do processo de tratamento da ETE VP (fluxo contínuo).

Figura 12 - Representação esquemática simplificada (fluxograma geral) do processo de tratamento da ETE VP (fluxo contínuo).



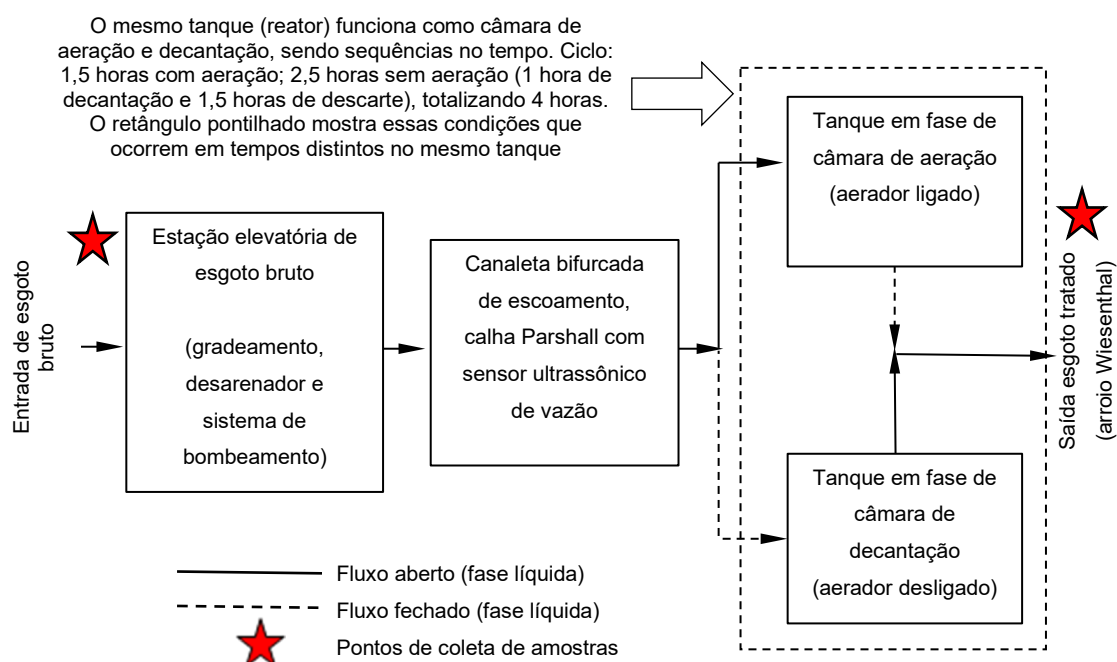
Fonte: elaborada pelo autor.

2.8.3. ETE Mundo Novo (MN)

A ETE MN está localizada no bairro Canudos em NH e é responsável por receber e tratar o esgoto doméstico de aproximadamente 5.000 habitantes, população máxima 6.740 habitantes. A tecnologia de tratamento é por lodos ativados (LA), reator sequencial em batelada (RSB). A ETE MN foi projetada para uma vazão mínima de $7,3\text{L.s}^{-1}$ ($630\text{m}^3.\text{d}^{-1}$), média de $13,15\text{L.s}^{-1}$ ($1.136\text{m}^3.\text{d}^{-1}$) e máxima de $18,21\text{L.s}^{-1}$ ($1.573\text{m}^3.\text{d}^{-1}$). Tem-se a tecnologia de lodos ativados (LA) em nível secundário, redução 85% DBO, reator sequencial em batelada (RSB), vazão média atual da ordem de $247,3\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$. A ETE MN encontra-se em fase de operação desde o ano de 1998 com a COMUSA. A ETE apresenta tratamento preliminar com elevatória contendo gradeamento, duas bombas centrífugas rotor aberto (principal e reserva), caixa de areia, calha Parshall com sensor ultrassônico de vazão e canaleta bifurcada para conduzir o esgoto até os reatores de LA. O tratamento ocorre em dois reatores quadrados de lado 17 metros e profundidade útil 2 metros (volume total 1.184m^3). Cada reator apresenta um aerador mecânico superficial (flutuante) de eixo vertical, fluxo ascendente, responsável pelo fornecimento de ar necessário ao processo. A potência do motor de cada aerador é 30CV. Os dois aeradores funcionam alternadamente em ciclos de operação específicos e bem definidos. Esses equipamentos aeradores foram projetados para proporcionar completa mistura e aeração à massa líquida no interior dos reatores minimizando-se, dessa forma, a (possível) presença de zonas mortas (sem aeração e mistura) em cada reator, pois a completa mistura e aeração alcança todo o volume reacional do sistema. A operação da ETE é efetuada de tal forma que o afluente alimenta o tanque quando exercendo a função de câmara de aeração (aerador flutuante ligado); e deixe o sistema, na condição de esgoto tratado, quando este mesmo tanque esteja exercendo a função de câmara de decantação (aerador flutuante desligado). Assim, o mesmo tanque exerce as funções de reator biológico aerado e decantador secundário como uma sequência no tempo. Ciclo de operação simplificado: (a) uma hora e meia de aeração: período em que o esgoto bruto é alimentado no reator; nesse caso, esse reator está funcionando na condição de reator biológico aerado; (b) duas horas e meia sem aeração: na primeira uma hora sem aeração, tem-se a condição de câmara de decantação; seguido de uma hora e meia de descarte do esgoto tratado, através da regulação da altura do vertedouro de saída de esgoto líquido do tanque, permitindo

o descarte do esgoto tratado pela superfície. O ciclo total de operação simplificado resulta quatro horas. O esgoto líquido tratado é descartado no arroio local denominado Wiesenthal (localizado aos fundos da ETE). Ajustes no ciclo de operação são efetuados, quando necessário. O arroio Wiesenthal deságua na área de banhados do Rio dos Sinos. A Figura 13 mostra uma representação esquemática simplificada do processo de tratamento de esgotos sanitários sob estudo com destaque ao ciclo operacional.

Figura 13 - Representação esquemática simplificada (fluxograma geral) do processo de tratamento da ETE MN (batelada ou fluxo intermitente).



Fonte: elaborada pelo autor.

Pretende-se acompanhar e monitorar as eficiências de tratamento das três ETEs (ME, VP e MN), conforme plano de amostragem específico e bem definido.

O presente estudo está sendo efetuado em três ETEs em escala plena, com esgoto sanitário real, gerado por comunidades locais de aproximadamente 6.000 habitantes cada denominadas Morada dos Eucaliptos, Vila Palmeira e Mundo Novo, localizadas no município de Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul, Brasil. As três ETEs em questão fazem uso de processos de tratamento de natureza biológica para o

tratamento de esgotos sanitários. A ETE MN foi concebida conceitualmente para utilizar somente o tratamento biológico (livre de químicos), enquanto as ETE ME e ETE VP fazem uso de complementos físico-químicos, adicionalmente ao tratamento biológico, para o tratamento de esgotos sanitários e atendimento aos padrões legais de tratamento.

2.9 VALIDAÇÃO DE MÉTODO

Com relação à quantificação de micropoluentes em matrizes ambientais não há um procedimento ou metodologia padrão que deva ser aplicada e não há legislação que estabeleça níveis de confiança que garantam a preservação da vida aquática, por exemplo, até o presente momento, MONTAGNER *et al.* (2017). Destaca-se que os esgotos sanitários brutos e tratados são matrizes ambientais de alta complexidade.

No entanto, no Brasil, as instituições denominadas Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) apresentam documentos guias que dispõem sobre a validação de métodos analíticos. São eles a Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n.º 166, de 24 de julho de 2017 da ANVISA (ANVISA, 2017) e o documento de caráter orientativo denominado orientação sobre validação de métodos analíticos DOQ-CGCRE-008, revisão de junho de 2020 do INMETRO (INMETRO, 2020). Nesse contexto, de modo resumido, validar significa demonstrar que o método analítico é adequado ao propósito a que se destina (RIBANI *et al.*, 2004, ANVISA, 2017 e INMETRO, 2020).

Segundo essas duas instituições, conforme a ANVISA (2017) e o INMETRO (2020), o processo de validação consiste na avaliação de diferentes parâmetros, a saber:

- a) Linearidade: capacidade que um método possui de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra. Recomenda-se que a linearidade seja determinada, ao menos, pela análise de 5 (cinco) pontos com concentrações distintas.
- b) Efeito de matriz: aplicado para matrizes complexas. Deve ser determinado por meio da comparação entre os coeficientes angulares das curvas de calibração

confeccionadas com o padrão analítico do analito em solvente e com a amostra fortificada com o padrão do analito.

- c) Precisão: demonstra a concordância entre diversas medições analíticas de uma mesma amostra ou padrão. Pode ser expressa por meio da repetibilidade, da precisão intermediária ou da reprodutibilidade.
- d) Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ): o LD deve ser demonstrado pela obtenção da menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. O LQ é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.

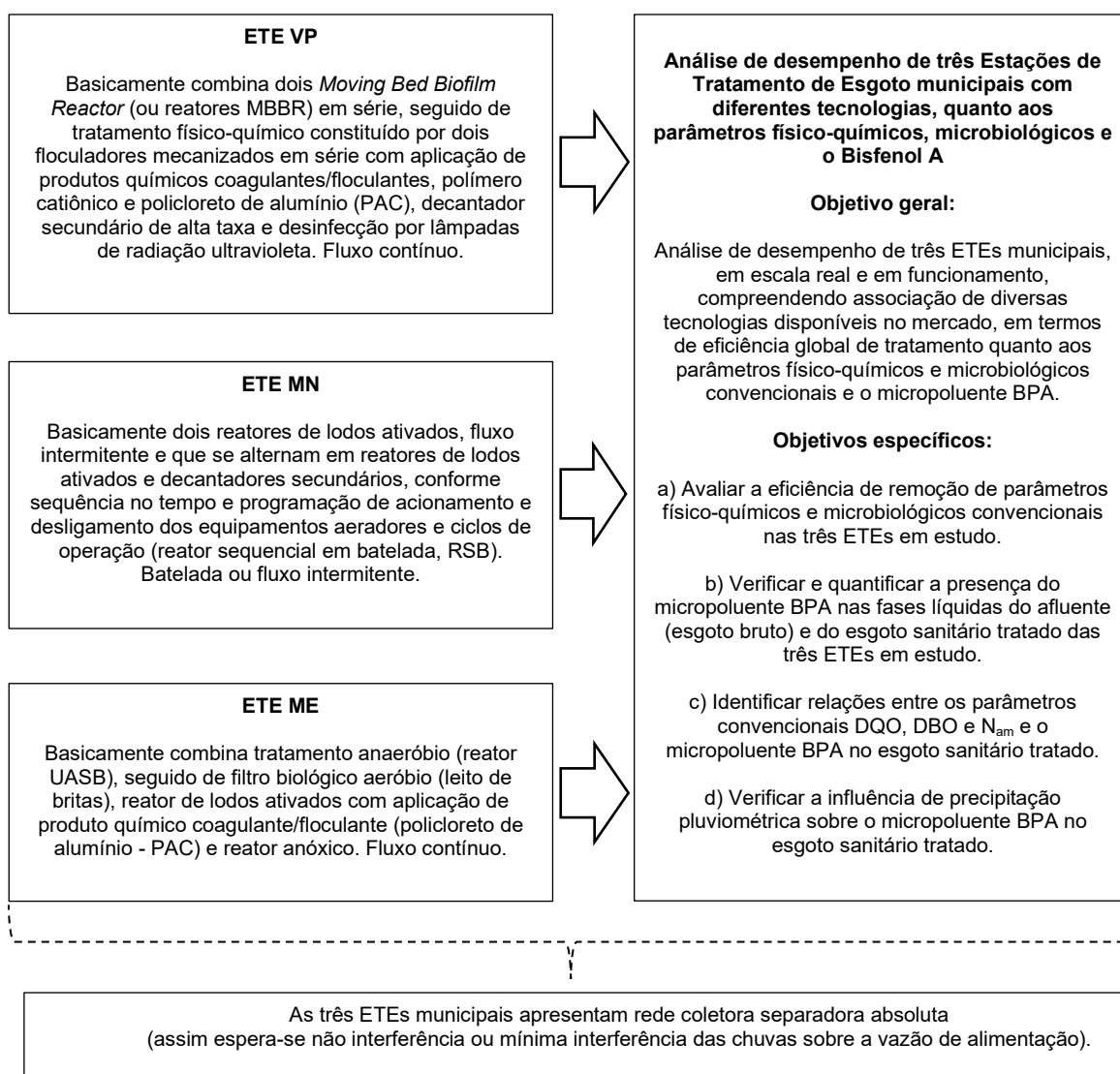
3. METODOLOGIA

O capítulo de metodologia apresenta o desenvolvimento experimental do trabalho e plano de monitoramento e amostragem.

Foram estudadas três ETEs de Novo Hamburgo, a saber, ETE Vila Palmeira, ETE Mundo Novo e ETE Morada dos Eucaliptos, já apresentadas e descritas no Estudo de Caso.

A Figura 14 ilustra os objetivos, geral e específicos, contemplados as três ETEs municipais estudadas.

Figura 14 - Objetivo de análise de desempenho de processos de tratamento de esgotos domésticos (parâmetros convencionais e micropoluente BPA) das ETEs municipais reais estudadas.



Fonte: elaborada pelo autor.

3.1 PLANO DE MONITORAMENTO E AMOSTRAGEM

O plano de monitoramento e amostragem consistiu no monitoramento quinzenal de amostras de esgoto bruto (entrada das três ETEs) e tratado ou final (saída das três ETEs), para as ETEs ME, VP e MN. Parâmetros convencionais considerados: oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura do líquido ($T_{liq.}$), temperatura do ar atmosférico (T_{ar}), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos (SS), sólidos sedimentáveis (SSed), nitrogênio amoniacal (N_{am}), fósforo total (P_T), coliformes totais (CT) e *Escherichia coli* (*E. coli*).

Com relação às análises intermediárias nas ETE ME e VP, a frequência foi a cada dois meses.

O plano de monitoramento e amostragem, considerado no presente trabalho, foi dimensionado de acordo com as capacidades técnicas de disponibilidade de pessoal, equipamentos, materiais, vidrarias e reagentes químicos e microbiológicos de laboratórios, infraestrutura predial, processamento e análise de amostras de esgotos, bem como para ser representativo para o acompanhamento proposto.

O Laboratório de Controle de Qualidade (LCQ) da COMUSA apresenta cadastro na Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (FEPAM – RS), desde o ano de 2008, como Laboratório de Análises Ambientais (Certificado de Cadastro de Laboratório de Análises Ambientais atualizado e em vigor CCLAAM n.º 00006/2024 – DL), contemplando parâmetros físico-químicos e microbiológicos de interesse para controle de águas subterrâneas, controle de águas superficiais e controle de esgotos líquidos. Possui Certificado de Reconhecimento pela Rede Metrológica do Estado do Rio Grande do Sul, por estar de acordo com os requisitos da norma técnica ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, para Ensaios Químicos, Ensaios Biológicos e Amostragem, para os parâmetros monitorados nas amostras de esgotos sanitários e corpos hídricos receptores (Certificados n.º 25801, 25802 e 25803 para Ensaios Químicos, Biológicos e Amostragem, respectivamente). Adicionalmente, o LCQ apresenta Licença Ambiental de Operação (LO n.º 082/2020 – DLA atualizada e em vigor), emitida pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Novo Hamburgo (SEMAM-NH).

Com relação à análise de parâmetros específicos não convencionais, diferentes dos realizados pela COMUSA ou não realizados no LCQ da COMUSA, micropoluente BPA, realizaram-se as coletas de amostras nas três ETEs e analisou-se o

micropoluente BPA no Laboratório de Saneamento Ambiental da UNISINOS e Instituto Tecnológico Nutrifer (UNISINOS – ITT).

O Quadro 7 apresenta, de forma resumida, o plano de monitoramento e amostragem supramencionado.

Quadro 7 - Plano de monitoramento e amostragem para os estudos de caso do presente trabalho.

ETE	Entrada de esgoto bruto	Saída de esgoto tratado	Frequência	Período		Observações	
				Início	Término		
ETE MN	Coleta de amostra	Coleta de amostra	Quinzenal	janeiro/2021	outubro/2023	pH, OD, T _{liq.} , T _{ar} , DBO, DQO, SST, N _{am} , P _T , SSed, CT e <i>E. coli</i> .	
ETE MN	Coleta de amostra	Coleta de amostra	Mensal	outubro/2022	outubro/2023	BPA	
ETE	Entrada de esgoto bruto	Saída de esgoto tratado	Frequência	Período		Observações	
				Início	Término		
ETE ME	Coleta de amostra	Coleta de amostra	Quinzenal	janeiro/2021	outubro/2023	pH, OD, T _{liq.} , T _{ar} , DBO, DQO, SST, N _{am} , P _T , SSed, CT e <i>E. coli</i> .	
ETE ME	Coleta de amostra	Coleta de amostra	Mensal	outubro/2022	outubro/2023	BPA	
ETE	Intermediárias			Frequência	Período		Observações
	Saída UASB	Saída FB	Saída LA		Início	Término	
ETE ME	Coleta de amostra	Coleta de amostra	Coleta de amostra	A cada dois meses	outubro/2022	outubro/2023	pH, OD, T _{liq.} , T _{ar} , DBO, DQO, SST, N _{am} , P _T , SSed, CT e <i>E. coli</i> . e BPA

Continua

Continuação

ETE	Entrada de esgoto bruto	Saída de esgoto tratado	Frequência	Período		Observações	
				Início	Término		
ETE VP	Coleta de amostra	Coleta de amostra	Quinzenal	abril/2021	outubro/2023	pH, OD, T _{liq.} , T _{ar} , DBO, DQO, SST, N _{am} , P _T , SSed, CT e <i>E. coli</i> .	
ETE VP	Coleta de amostra	Coleta de amostra	Mensal	outubro/2022	outubro/2023	BPA	
ETE	Intermediárias			Frequência	Período		Observações
	Saída MBBR ₁	Saída MBBR ₂	Saída decantador		Início	Término	
ETE VP	Coleta de amostra	Coleta de amostra	Coleta de amostra	A cada dois meses	outubro/2022	outubro/2023	pH, OD, T _{liq.} , T _{ar} , DBO, DQO, SST, N _{am} , P _T , SSed, CT e <i>E. coli</i> . e BPA

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 COLETA DE AMOSTRAS

Com relação à coleta das amostras de esgoto sanitário nas três ETES:

- Dirigir-se ao local de amostragem pré-estabelecido.
- Verificar a temperatura do ar no local da amostragem e a identificação do termômetro. Sempre que possível, realizar essa verificação sem exposição direta ao sol, de modo que não haja interferência na medição.
- Coletar 1L de amostra em frascos padronizados de vidro âmbar com tampa (para análises físico-químicas, micropoluentes BPA). Frasco de volume 1L.
- Coletar 200mL de amostra em frascos padronizados de vidro âmbar ou incolor estéril com tampa (para análises microbiológicas, CT e *E. coli*). Frasco de volume 250mL.

Com relação ao acondicionamento e transporte das amostras dos locais de coleta (ETE ME, ETE VP e ETE MN) até o laboratório:

- a) Após a coleta das amostras, e com os frascos devidamente tamponados, fazer a higienização externa dos frascos (borrifando álcool 70° GL).
- b) Acondicionar todos os frascos, contendo as amostras, em caixa térmica, sob refrigeração (gel térmico), para transporte até o laboratório.
- c) Fechar a caixa térmica imediatamente e transportar fechada.

A Figura 15 ilustra os frascos de vidro âmbar (1L, para análises físico-químicas), frascos de vidro âmbar ou incolor estéril (250mL, para análises microbiológicas) e volumes coletados, conforme descritos no texto.

Figura 15 - Frascos de vidro âmbar (1L, análises físico-químicas), frascos de vidro âmbar ou incolor estéril (250mL, análises microbiológicas) e volumes coletados.



Fonte: COMUSA (2023,2024).

3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS DOS PARÂMETROS CONVENCIONAIS

O desenvolvimento experimental do trabalho exigiu o estudo de parâmetros físico-químicos e microbiológicos monitorados para o adequado funcionamento operacional das ETE ME, VP e MN. Esses parâmetros estão relacionados ao monitoramento das cargas afluentes de matéria orgânica carbonácea, nitrogenada, fosforada e sólidos, bem como microrganismos indicadores de desempenho do tratamento. Esta etapa do trabalho exigiu a elaboração de um plano de monitoramento e amostragem construído de acordo com a vazão de tratamento e suas variações, visando relacionar as cargas orgânicas, de nutrientes e sólidos afluentes aos sistemas. Para essa etapa do trabalho

foi necessário a realização de análises de parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais, tais como oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura do líquido ($T_{liq.}$), temperatura do ar atmosférico (T_{ar}), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos (SS), sólidos sedimentáveis (SSed), nitrogênio amoniacal (N_{am}), fósforo total (P_T), coliformes totais (CT) e *Escherichia coli* (*E. coli*).

Esses parâmetros foram analisados no Laboratório de Controle de Qualidade (LCQ) da COMUSA – Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo. A etapa avançada da presente pesquisa, a qual compreende o estudo de micropoluentes BPA, foi realizada em parceria com o Laboratório de Saneamento Ambiental da UNISINOS. O Quadro 8, na sequência, apresenta os parâmetros de monitoramento, as metodologias analíticas utilizadas e suas respectivas referências atualizadas.

Quadro 8 - Parâmetros de monitoramento, metodologias analíticas e respectivas referências.

Parâmetros	Metodologia de Análise	Referência
Sólidos suspensos totais (SST) (mg.L ⁻¹)	Gravimetria	2540 D SMEWW 23 rd Ed. (2017), 2540 D SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 012
Sólidos sedimentáveis (SSed) (mL.L ⁻¹)	Gravimetria	2540 F SMEWW 23 rd Ed. (2017), 2540 F SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 011
Oxigênio dissolvido (OD) (mg.L ⁻¹)	Luminescente (LDO)	Sonda de processo
Demanda química de oxigênio (DQO) (mg.L ⁻¹)	Refluxo fechado seguido de titulação	5220 C SMEWW 23 rd Ed. (2017), 5220 C SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 009
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (mg.L ⁻¹)	Respirometria	5210 D SMEWW 23 rd Ed. (2017), 5210 D SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 008
Nitrogênio amoniacal (N_{am}) (mg.L ⁻¹)	Destilação seguida por titulação	4500-NH ₃ B/C e 2023 SMEWW 23 rd Ed. (2017), 4500-NH ₃ B/C e 2023 SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 001
Fósforo total (P_T) (mg.L ⁻¹)	Espectrofotometria pelo método do ácido ascórbico	4500-P E SMEWW 23 rd Ed. (2017), 4500-P E SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 010
Potencial hidrogeniônico (pH) (adimensional)	Eletrométrico	4500-H ⁺ SMEWW 23 rd Ed. (2017), 4500-H ⁺ SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 006

Parâmetros	Metodologia de Análise	Referência
Temperatura (T) (°C)	Medição direta	2550 B SMEWW 23 rd Ed. (2017), 2550 B SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 006
Coliformes termotolerantes (CT) (NMP.100mL ⁻¹)	Substrato enzimático ONPG-MUG	9223 SMEWW 23 rd Ed. (2017), 9223 SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 025
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>) (NMP.100mL ⁻¹)	Substrato enzimático ONPG-MUG	9223 SMEWW 23 rd Ed. (2017), 9223 SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 025
Pesquisa de micropoluentes (BPA)	EFS e posterior análise com o sistema CLAE/EM.	Adaptado de REIS FILHO <i>et al.</i> (2006), BILA e DEZOTTI (2003, 2007), SILVA e COLLINS (2011), FIGUEIREDO (2014), SOUSA (2015), VOGT (2016), SILVA (2019), SCHMITT (2021), KHAN <i>et al.</i> (2020), KHAN <i>et al.</i> (2023).

Nota: SMEWW 23rd Ed. (2017) e SMEWW 24th Ed. (2023) significam *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, de autoria das instituições *American Public Health Association* (APHA), *American Water Works Association* (AWWA) e *Water Environment Federation* (WEF), (APHA *et al.*, 2017 e APHA *et al.*, 2023, respectivamente). São citadas ambas as edições, devido à atualização de procedimentos (considerando a versão mais atualizada), que ocorreu durante o período de amostragem e análise. PL significa Procedimento Laboratorial, Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ), Laboratório de Controle de Qualidade (LCQ), (arquivos COMUSA, 2022, 2023, 2024). EFS significa Extração em Fase Sólida. CLAE/EM significa Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao Espectrômetro de Massas. Fonte: elaborado pelo autor.

Para fins de cálculo, quando o valor do parâmetro físico-químico e microbiológico convencional analisado e medido resultou igual ou inferior ao seu respectivo limite de quantificação (LQ), adotou-se, para fins de referência de registro do resultado e de cálculos de eficiência, o próprio valor do LQ.

O Quadro 9 exibe os parâmetros convencionais analisados no Laboratório de Controle de Qualidade da COMUSA e os respectivos valores de LQ para o presente trabalho.

Quadro 9 - Parâmetros convencionais e respectivos valores de LQ (Laboratório de Controle de Qualidade da COMUSA).

Parâmetro	Limites de Quantificação (LQ)	Observações (referências)
DBO (mg.L ⁻¹)	1	5210 D SMEWW 23 rd Ed. (2017), 5210 D SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 008
DQO (mg.L ⁻¹)	50	5220 C SMEWW 23 rd Ed. (2017), 5220 C SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 009
N _{am} (mg.L ⁻¹)	2,5	4500-NH ₃ B/C e 2023 SMEWW 23 rd Ed. (2017), 4500-NH ₃ B/C e 2023 SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 001
P _T (mg.L ⁻¹)	0,10	4500-P E SMEWW 23 rd Ed. (2017), 4500-P E SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 010
SST (mg.L ⁻¹)	10	2540 D SMEWW 23 rd Ed. (2017), 2540 D SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 012
SSed (mL.L ⁻¹)	0,1 (anterior) a 1 (atual)	2540 F SMEWW 23 rd Ed. (2017), 2540 F SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 011
CT (NMP.100mL ⁻¹)	1	9223 SMEWW 23 rd Ed. (2017), 9223 SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 025
<i>E. coli</i> (NMP.100mL ⁻¹)	1	9223 SMEWW 23 rd Ed. (2017), 9223 SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 025
OD (mg.L ⁻¹)	0,01	Sonda de processo
T _{líquido} (°C)	0 a 40	2550 B SMEWW 23 rd Ed. (2017), 2550 B SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 006
pH (adimensional)	4 a 10	4500-H ⁺ SMEWW 23 rd Ed. (2017), 4500-H ⁺ SMEWW 24 th Ed. (2023) e PL 006

Nota: SMEWW 23rd Ed. (2017) e SMEWW 24th Ed. (2023) significam *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, de autoria das instituições *American Public Health Association (APHA)*, *American Water Works Association (AWWA)* e *Water Environment Federation (WEF)*, (APHA *et al.*, 2017 e APHA *et al.*, 2023, respectivamente). São citadas ambas as edições, devido à atualização de procedimentos (considerando a versão mais atualizada), que ocorreu durante o período de amostragem e análise. PL significa Procedimento Laboratorial, Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ), Laboratório de Controle de Qualidade (LCQ), (arquivos COMUSA, 2022, 2023, 2024). Fonte: elaborado pelo autor.

Com relação à preservação das amostras de esgoto coletadas, o Quadro 10 apreseta o procedimento de preservação e o tempo de validade para a realização das análises físico-químicas e microbiológicas.

Quadro 10 - Procedimento de preservação das amostras e o tempo de validade para a realização das análises (Laboratório de Controle de Qualidade da COMUSA).

Parâmetro	Metodologia de Análise (Quadro 8)	Método de Preservação	Tempo de Preservação Desejável	Tempo de Preservação Aceitável
DBO (mg.L ⁻¹)	Respirometria	Refrigeração ≤ 6°C	6 horas	48 horas
DQO (mg.L ⁻¹)	Refluxo fechado seguido de titulação	Analisar o mais rápido possível. pH < 2 com H ₂ SO ₄ . Refrigeração ≤ 6°C	7 dias	28 dias
N _{am} (mg.L ⁻¹)	Destilação seguida por titulação	pH < 2 com H ₂ SO ₄ . Refrigeração ≤ 6°C	7 dias	28 dias
P _T (mg.L ⁻¹)	Espectrofotometria pelo método do ácido ascórbico	pH < 2 com H ₂ SO ₄ . Refrigeração ≤ 6°C	28 dias	28 dias
SST (mg.L ⁻¹)	Gravimetria	Refrigeração ≤ 6°C	7 dias	7dias
SSed (mL.L ⁻¹)	Gravimetria	Refrigeração ≤ 6°C	7 dias	7dias
CT (NMP.100mL ⁻¹)	Substrato enzimático ONPG-MUG	Manter frio, mas não congelado (≤10°C)	10 horas	10 horas
<i>E. coli</i> (NMP.100mL ⁻¹)	Substrato enzimático ONPG-MUG	Manter frio, mas não congelado (≤10°C)	10 horas	10 horas
OD (mg.L ⁻¹)	Óptico (luminescência)	Imediato	15 minutos	15 minutos
T _{líquido} (°C)	Medição direta	Imediato	15 minutos	15 minutos
pH (adimensional)	Eletrométrico	Imediato	15 minutos	15 minutos

Fonte: COMUSA (2023, 2024).

3.4 ANÁLISE DE MICROPOLUENTE BISFENOL A

3.4.1 INSTRUMENTAÇÃO

As técnicas cromatográficas de análise estão entre as principais técnicas de separação, especialmente na análise de substâncias presentes em matrizes com natureza complexas (fluídos biológicos, produtos naturais, sedimentos de rios entre outras). Isto se deve principalmente à elevada capacidade de separação dos componentes presentes nas misturas em função da eficiência e do poder de resolução das colunas cromatográficas modernas. A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) é uma das principais técnicas utilizadas na análise de compostos não voláteis e/ou termicamente instáveis. Apesar de ser uma excelente técnica de separação, a CLAE necessita de uma técnica confirmatória quando a análise qualitativa (confirmação da identidade química) é também necessária. Dentre as várias opções existentes, a Espectrometria de Massas (EM) é a técnica que melhor fornece as informações estruturais necessárias; os acoplamentos entre estas duas técnicas dão origem a uma ferramenta analítica versátil e de grande potencial na análise qualitativa e quantitativa, o sistema CLAE/ME (LANÇAS, 2009).

Utilizaram-se dois equipamentos denominados cromatógrafos, ambos acoplados a um espectrômetro de massas. Todas as amostras foram analisadas em triplicata, em dois equipamentos distintos, ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

O primeiro foi um equipamento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (marca Agilent 1260), associado a um detector de Espectro de Massas *single* quadrupolo (marca Agilent 6120), com ionização por *eletrospray* (ESI) (Agilent Technologies), operando nos modos positivo e negativo.

O segundo foi um equipamento de Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência (marca Shimadzu, procedência Quioto Japão), equipado com bombas quaternárias (LC – 30AD), degaseificador *on-line* (DGU – 20A3R), injetor automático (SIL – 30AC) programado para injeção de 20µL e detector DAD (Shimadzu, SPD – M20A) conectado em série a um Espectrômetro de Massas com fonte de ionização por *eletrospray* (ESI) e analisador do tipo quadrupolo-tempo de voo (QTOF) (Impact HD, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha).

Em ambos os equipamentos cromatógrafos usados conforme supramencionados, o BPA foi separado utilizando-se uma coluna de fase estacionária, no modo fase

reversa, denominada Zorbax XDB-C₁₈ (150 mm x 5 mm e tamanho de partícula de 0,45 µm).

Inicialmente utilizou-se o primeiro equipamento cromatógrafo para injeção e análise do BPA. No entanto, ao longo da pesquisa, o equipamento apresentou sinais de necessidade de manutenção preventiva e corretiva. Dessa forma, houve necessidade de se migrar para um segundo cromatógrafo. Esse segundo equipamento, ou seja, o Cromatógrafo de Ultra Alta Eficiência, também apresentava sinais de necessidade de manutenções. Os resultados apresentados na presente pesquisa são aqueles obtidos por meio desse segundo equipamento cromatógrafo.

3.4.2 REAGENTES E SOLVENTES

A água utilizada nos experimentos é classificada como tipo I (adequada para utilização em cromatografia líquida), sendo esta produzida no Laboratório de Saneamento Ambiental da UNISINOS com uso do equipamento Milli-Q da Merck. Já os padrões cromatográficos utilizados para construção das curvas de calibração foram das marcas Sigma Aldrich, Merck, Vetec, Synth ou outra de qualidade adequada ao que pretendido. Os demais reagentes são os já existentes no Laboratório de Saneamento Ambiental da UNISINOS:

- a) Acetonitrila, marca Merck, grau HPLC.
- b) Metanol, marca Merck, grau HPLC.
- c) Hidróxido de amônio, marca VETEC, grau analítico.
- d) Ácido acético glacial, marca Synth, grau analítico.

Por se tratar de amostras de esgoto sanitário, foi necessário se efetuar a filtração das amostras antes da técnica EFS. Para tanto, utilizaram-se filtros comuns para a redução e remoção de excesso de sólidos, normalmente encontrados em amostras de esgotos brutos e que precisam ser removidos para se evitar problemas do tipo obstruções por excesso de partículas nas etapas posteriores. Após a filtração grosseira (filtros comuns, funil de Büchner, kitassato e bomba de vácuo), na sequência, procedeu-se com a filtração fina, utilizando-se filtros de microfibras de vidro com abertura de poro de 0,45µm e 0,2µm ambos com diâmetro de 47mm, montados

em sistema adequado (receptáculo superior, suporte para o filtro e receptáculo inferior) com bomba de vácuo.

Finalizada a etapa de filtração (grosseira e fina), realizou-se a técnica EFS com o uso de cartuchos de extração da marca Agilent Technologies, SiliCycle ou outra de qualidade adequada do tipo C₁₈.

Os materiais utilizados nas análises cromatográficas foram minuciosamente descontaminados, devido à sensibilidade do método, já que qualquer traço de algum elemento (indesejado) poderia gerar interferência nos cromatogramas e, consequentemente, na análise dos resultados. Os materiais utilizados nas análises, tanto no preparo das amostras quanto dos reagentes e curva de calibração foram preparados conforme método padronizado pelo Laboratório de Biologia Molecular e Toxicologia da UNISINOS, adaptado para o Laboratório de Saneamento Ambiental da UNISINOS. As etapas estão enumeradas na seguinte sequência:

- a) Efetuar banho das vidrarias e materiais poliméricos, utilizando-se 200mL de água sanitária, detergente extran (3%) e água potável da torneira até se completar o volume de 1 litro; na sequência, uso de ultrassom durante 1 hora à temperatura de 50°C.
- b) Para efetuar a lavagem das vidrarias e utensílios de polímeros, utilizar esponja e gaspilhão (escova para limpeza de vidrarias de laboratório) para lavagem externa e interna dos materiais (vidrarias e utensílios de polímeros).
- c) Efetuar a lavagem com água corrente, água deionizada e água ultrapura.
- d) Efetuar banho das vidrarias e materiais poliméricos contendo 100mL de acetona e água deionizada até o volume de 1 litro; na sequência, uso de ultrassom durante 1 hora à temperatura de 50°C.
- e) Enxaguar 3 vezes com água ultrapura.
- f) Efetuar a secagem em estufa por no mínimo 3 horas.

3.4.3 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO

De acordo com BILA e DEZOTTI (2003, 2007), REIS FILHO *et al.* (2006), SILVA e COLLINS (2011) e AQUINO *et al.* (2013) para a determinação de micropoluentes, diferentes metodologias analíticas são descritas na literatura técnica, as quais são principalmente válidas para matrizes biológicas como sangue, tecidos e urina, sendo

que modificações realizadas nesses métodos/metodologias podem ser suficientes para adaptar o método/metodologia para amostras em matrizes ambientais, tais como amostras de esgotos (sanitários, industriais, hospitalares), amostras de águas brutas de mananciais superficiais (rios, lagos, represas, etc.) e subterrâneos (poços artesianos), amostras de água potável, entre outras. Para a detecção de fármacos residuais em ambiente aquático na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} , e de ng.L^{-1} a pg.L^{-1} (MONTAGNER *et al.*, 2017), os métodos descritos na literatura são baseados na Extração em Fase Sólida (EFS), em alguns casos derivatização da substância ácida e subsequente determinação do derivado por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM) ou CLAE/EM. A detecção por Espectrometria de Massas é usada para assegurar a identificação das substâncias estudadas. A EFS é uma técnica de extração simples, rápida e que requer pequenas quantidades de solventes. Frequentemente são usados cartuchos ou discos de extração, comercialmente disponíveis, com uma variedade de adsorventes, tais como, C_{18} , resina de copolímero poliestireno (ENV), sílica, alumina B, CN. A EFS não é só uma técnica de extração, mas também de concentração dos componentes.

No presente trabalho, a determinação do micropoluentes foi realizada por meio da técnica de EFS para extração e concentração dos analitos e posterior análise com o sistema CLAE/EM. Na sequência, são apresentadas as etapas metodológicas a serem utilizadas no presente trabalho, REIS FILHO *et al.* (2006), BILA e DEZOTTI (2003, 2007), SILVA e COLLINS (2011), SOUSA (2015), SILVA (2019) e SCHMITT (2021).

Pode-se dizer que a EFS foi utilizada primordialmente no início da década de 1970 e, a partir de 1978, passou a ser disponibilizada comercialmente sob a forma de pequenos cartuchos descartáveis, segundo HENNION (1999) e SABIK *et al.* (2000). Trata-se de uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão, sendo normalmente aplicada para isolar analitos presentes em matrizes complexas (LANÇAS, 2004).

A EFS é atualmente uma das técnicas mais utilizadas; apresenta vasto campo de aplicação como análises de fármacos, alimentos, meio ambiente (matrizes ambientais complexas) e nas áreas de bioquímica e de química orgânica. Apresenta como vantagens menor consumo de solvente orgânico (quando comparada a outras técnicas – como a extração líquido-líquido – por exemplo), não formação de emulsões, facilidade de automação, altas porcentagens de recuperação do analito, volumes

reduzidos de resíduos tóxicos, capacidade de aumentar seletivamente a concentração do analito e disponibilidade comercial de muitos equipamentos e sorventes para a EFS (JARDIM, 2010). Apresenta, no entanto, algumas desvantagens, tais como o tempo elevado de análise, os altos custos associados aos cartuchos e aos dispositivos comerciais multivias (*manifolds*) e, eventualmente, a dificuldade em selecionar o sorvente adequado para a aplicação específica desejada. Pode-se mencionar ainda que os cartuchos, após serem utilizados uma única vez, não podem ser novamente utilizados, devendo ser adequadamente descartados e, geralmente, há baixa reprodutibilidade de lote para lote de cartuchos (JARDIM, 2010).

Em geral, segundo JARDIM (2010), a EFS pode ser usada para três importantes propósitos: extração e/ou concentração do analito de interesse, isolamento da matriz e estocagem da amostra. Assim, o primeiro propósito refere-se aos analitos que ficam retidos na fase sólida para posterior eluição, e o segundo, aos que são eluídos diretamente, enquanto as substâncias interferentes ficam retidas, sendo que, nesse caso, tem-se o *clean-up* da amostra e não a concentração do analito.

Trata-se de uma técnica que desloca os compostos das matrizes aquosas para solventes orgânicos utilizando volumes menores de solvente quando comparada à extração líquido-líquido, além de conferir seletividade à extração de classes de compostos de interesse devido à grande variedade de fases extratoras (adsorventes) comercializados atualmente, (RICHARDSON e TERNES, 2014, MONTAGNER *et al.*, 2017). Nesta técnica, os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos, juntamente com os compostos interferentes, após passarem por um cartucho contendo material adsorvente. Um solvente orgânico seletivo é geralmente utilizado para remover (ou reduzir, minimizar) os interferentes e então, outro solvente é usado para lavar os analitos de interesse. Apesar da EFS apresentar vantagens com relação aos métodos mais clássicos, tais como praticidade e maior sensibilidade, esta técnica tem algumas limitações. Uma delas refere-se à etapa de dessorção do analito aprisionado no cartucho de EFS que requer, geralmente, o uso de solventes tóxicos, BARRIONUEVO e LANÇAS (2001). Para eluição de analitos, podem ser utilizados solventes orgânicos com características polares, tais como acetona, metanol, acetonitrila e acetato de etila, conforme relatado em PETROVIĆ *et al.* (2005), DÍAZ-CRUZ e BARCELÓ (2006) e HERNANDEZ *et al.* (2007).

A EFS é uma técnica de separação muito utilizada para se efetuar a extração e a pré-concentração de analitos semivoláteis e não voláteis presentes em amostras

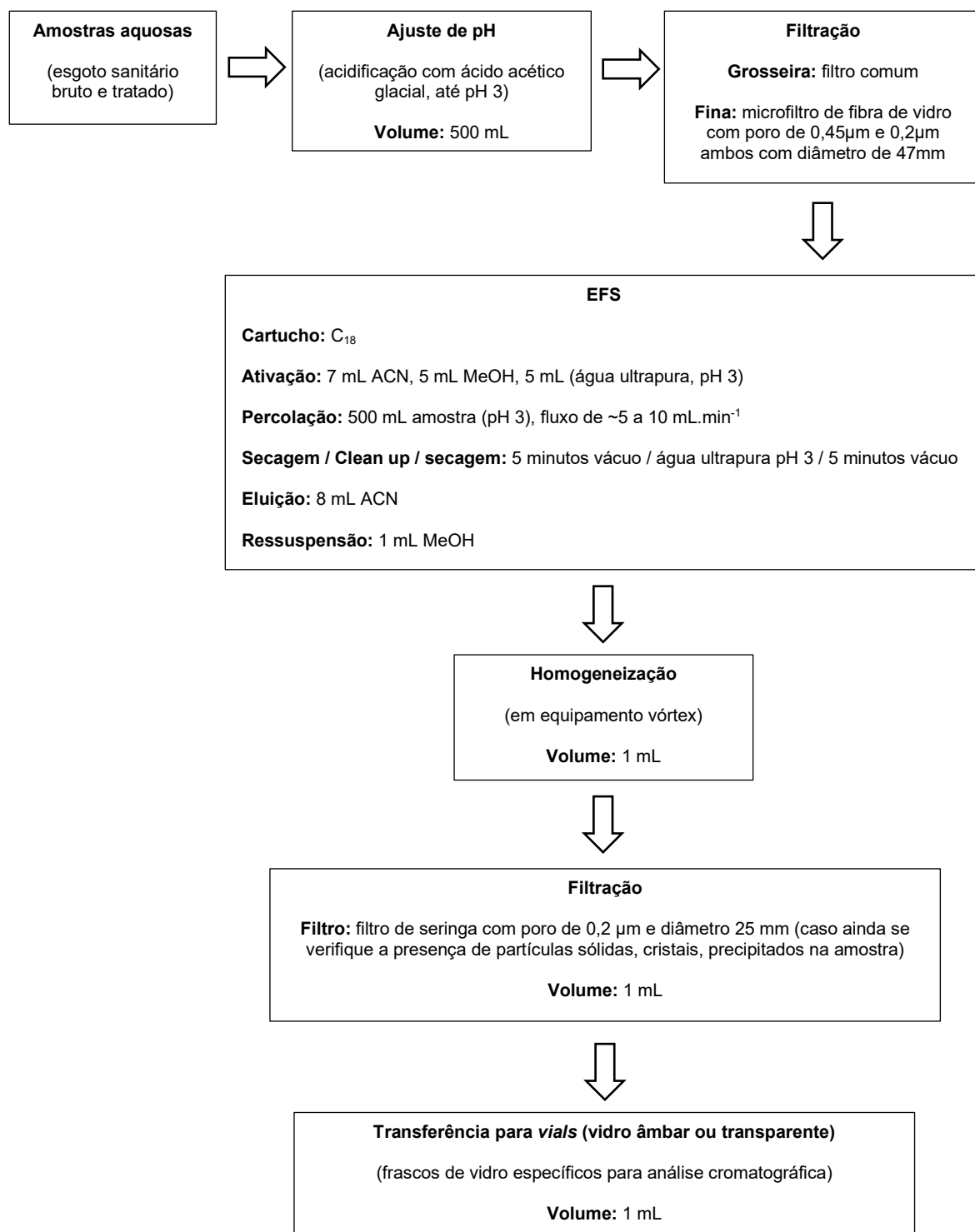
líquidas de matrizes complexas. A forma comumente utilizada consiste em um cartucho em forma de seringa recheado com uma fase sólida estacionária denominada sorvente. Os analitos são retidos no sorvente, presente no cartucho por processo semelhante ao que ocorre na cromatografia líquida em coluna (HILTON e THOMAS, 2003, COVACI e VOOSPOELS, 2005, ZHANG *et al.*, 2006a, REIS FILHO *et al.*, 2006, JIANG *et al.*, 2007, DITTMAR *et al.*, 2008, TAMBOSI, 2008, SILVA e COLLINS, 2011, BUSZEWSKI e SZULTKA-MLYNSKA, 2012, AMÉRICO *et al.*, 2012, KIM *et al.*, 2013, FIGUEIREDO, 2014, SOUSA, 2015, REGEIRO e WENZL, 2015, BUSCHER *et al.*, 2015, VOGT, 2016, ZHENG *et al.*, 2017, JÚNIOR *et al.*, 2018, ROCHA *et al.*, 2018, SILVA, 2019, WITTMANN, 2019, SCHMITT, 2021 e KHAN *et al.*, 2023).

De acordo com SILVA e COLLINS (2011), a EFS é a técnica mais empregada para amostras líquidas, como matrizes de águas superficiais e esgotos, para determinação de micropoluentes (entre eles, BPA). Um dos parâmetros críticos a serem observados durante a determinação de micropoluentes, é o que se refere ao pH da amostra pois, em muitos casos, o pH do meio determina a forma química do analito em solução e, conseqüentemente, interfere na eficiência da EFS. No entanto, é importante escolher uma faixa de pH onde também não ocorra degradação dos analitos de interesse, SILVA e COLLINS (2011). Segundo SHAO *et al.* (2009), para se efetuar o isolamento e a pré-concentração de um determinado composto alvo (analito), a amostra aquosa é percolada por um cartucho contendo o material adsorvente; os analitos de interesse são retidos para posterior eluição utilizando-se uma pequena quantidade de solvente orgânico adequado.

Segundo SILVA e COLLINS (2011) e SCHMITT (2021), a adequada escolha de uma determinada técnica analítica irá depender das características físico-químicas da substância de interesse (analito sob estudo). Características físico-químicas do tipo polaridade (caráter lipofílico, hidrofílico) e volatilidade (voláteis, não voláteis).

Sob a forma de fluxograma, as etapas e metodologia para preparação de amostras aquosas seguiu o fluxograma conforme a Figura 16.

Figura 16 - Etapas e metodologia para preparação de amostras aquosas sob a forma de fluxograma.



Fonte: elaborada pelo autor.

Para se efetuar a separação dos analitos de interesse via EFS foram utilizados cartuchos de EFS, Bond Elut C₁₈, marca Agilent, marca SiliCycle ou outra de qualidade adequada. Segundo o fabricante desse material, o cartucho de EFS Bond Elut C₁₈ é o sorvente de sílica ligado mais hidrofóbico disponível na família Bond Elut. É considerado como tendo o espectro de retenção mais amplo entre os sorventes de sílica ligados. O C₁₈ é o sorvente de EFS mais popular devido a sua extrema retenção de compostos apolares. Retém a maioria dos analitos orgânicos de matrizes aquosas.

Normalmente, em linhas gerais, a técnica de EFS envolve as seguintes etapas principais:

- a) Ativação dos sítios ativos disponíveis no meio sorvente.
- b) Condicionamento do meio sorvente, com uso de solventes adequados para ajustar as forças do solvente e eluição com os solventes da amostra.
- c) Adição da amostra para retenção dos analitos de interesse e, às vezes, retenção de alguns interferentes (o que não é desejado).
- d) Limpeza do cartucho (para redução e remoção dos interferentes, na medida do possível).
- e) Eluição dos analitos de interesse.

A metodologia de EFS utilizada no presente trabalho está baseada nas metodologias adaptadas de FIGUEIREDO (2014), VOGT (2016), WITTMANN (2019) e SCHMITT (2021). O Quadro 11 apresenta, de modo resumido, as etapas da EFS da presente pesquisa.

Quadro 11 - Etapas e metodologia da EFS para o presente trabalho.

Etapas EFS presente pesquisa	Método
Cartucho	C ₁₈
1ª Etapa: ativação do cartucho	7 mL de acetonitrila (ACN) 5 mL de metanol (MeOH) 5 mL de água ultrapura (Milli-Q) acidificada com ácido acético glacial (até pH 3)
2ª Etapa: percolação da amostra	500 mL (amostra acidificada com ácido acético glacial, até pH 3) Fluxo: ~5 a 10mL.min ⁻¹
3ª Etapa: secagem do cartucho	5 minutos em vácuo

Etapas EFS presente pesquisa	Método
4ª Etapa: clean-up (limpar/limpeza)	5 mL de água ultrapura (Milli-Q) acidificada com ácido acético glacial (até pH 3)
5ª Etapa: secagem do cartucho	5 minutos em vácuo
6ª Etapa: eluição do analito	8 mL de ACN
7ª Etapa: evaporação da amostra	Concentração dos analitos (banho seco sob vácuo) Aquecimento: ~40 a 60°C
8ª Etapa: ressuspensão da amostra eluída	1 mL de metanol (MeOH)

Fonte: adaptado de FIGUEIREDO (2014), VOGT (2016), WITTMANN (2019) e SCHMITT (2021).

A técnica de EFS foi realizada com auxílio de bomba de vácuo da marca Tecnal modelo TE-058 ou outra adequada. Os cartuchos foram afixados em um sistema manifold Chromabond SPE da marca Macherey-Nagel com capacidade para doze extrações simultâneas, com o intuito de se otimizar o tempo. Vencidas todas as etapas descritas na Figura 16 e Quadro 11, a amostra foi homogeneizada em vórtex, para proporcionar mistura completa do solvente com o extrato seco. O extrato dissolvido em metanol foi então filtrado em microfiltro para amostras polares da marca Macherey-Nagel com tamanho de poro de 0,22µm e diâmetro de 25mm, acoplado a seringa (caso ainda se verifique a presença de partículas). O extrato filtrado foi transferido para *vials* de análise cromatográfica com o auxílio de pipeta de *Pasteur*. Deu-se preferência ao uso de *vials* de vidro âmbar para as amostras de confecção da curva de calibração e *vials* de vidro âmbar ou transparente (conforme disponibilidade em laboratório) para as demais amostras a serem analisadas. Equipamentos, vidrarias, reagentes (marcas e modelos) utilizados disponíveis no Laboratório de Análises Ambientais da UNISINOS.

Antes de se iniciar a EFS, devido ao valor de pKa do BPA, o pH das amostras aquosas (matrizes ambientais, esgotos sanitários) foi ajustado para 3, tendo como finalidade protonar os grupos carboxílicos e hidroxilas dos analitos e, assim, aprimorar a afinidade com o cartucho da EFS. Para tanto, utilizou-se ácido acético glacial (Merck ou outra marca adequada). A verificação foi realizada utilizando-se indicador de pH da marca Macherey-Nagel (tiras de papel indicador de comparação visual).

Todas as amostras alcoólicas (metanol grau HPLC) foram, após preparo, devidamente armazenadas em freezer (pelo menos -18°C) disponível no laboratório.

Todas as amostras aquosas foram, igualmente após preparo, devidamente armazenadas em refrigerador disponível no laboratório.

Torna-se importante mencionar que durante o processo de EFS, mesmo seguindo-se com todo o cuidado nos procedimentos preparatórios de filtração, houve entupimento de diversos cartuchos. Nesse caso, repetiu-se a EFS com novo cartucho e nova amostra. ARAÚJO (2015) também relata o mesmo problema de entupimento de cartuchos, durante o processo de EFS mas, no caso, com amostras de lixiviados de aterros. Da mesma forma, relata que houve necessidade de se repetir a EFS com novo cartucho e nova amostra.

3.4.4 CONDIÇÕES DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

No presente trabalho, a determinação do micropoluente BPA foi realizada por meio da técnica de EFS para concentração dos analitos e posterior análise com CLAE/EM. A EFS é uma técnica de extração simples, rápida e que requer pequenas quantidades de solventes.

Na cromatografia líquida as substâncias de interesse (analitos) são identificadas de acordo com um tempo de retenção específico nas condições de análise utilizadas, ou seja, ocorre a separação de constituintes de uma mistura, baseada em distintos tempos de retenção de uma determinada amostra, de acordo com a interação entre a fase denominada móvel e a fase denominada estacionária. Sua quantificação é realizada calculando-se a área dos picos cromatográficos obtidos no tempo de retenção específico para aquela determinada substância. Dentro desse contexto, faz-se necessária a confecção de curvas de calibração com concentrações conhecidas dos analitos de interesse, para que seja possível e viável a quantificação de cada substância. A quantificação dos compostos só é possível mediante a adequada calibração do equipamento. A partir dos cromatogramas dos padrões são obtidos os tempos de retenção característicos para cada substância em análise. O sistema CLAE/EM é usado para assegurar a identificação inequívoca das substâncias estudadas BILA e DEZOTTI (2003, 2007), RIBANI *et al.* (2004), REIS FILHO *et al.* (2006), TAMBOSI (2008), SILVA e COLLINS (2011), SOUSA (2015), SILVA e COLLINS (2011), SOUSA (2015) e SCHMITT (2021).

A determinação do micropoluentes BPA foi realizada em cromatógrafo líquido de ultra alta eficiência (UHPLC, marca Shimadzu, procedência Quioto Japão), equipado com bombas quaternárias (LC – 30AD), degaseificador *on-line* (DGU – 20A3R), injetor automático (SIL – 30AC) programado para injeção de 20µL e detector DAD (Shimadzu, SPD – M20A) conectado em série a um espectrômetro de massas com fonte de ionização por *eletrospray* (ESI) e analisador do tipo quadrupolo-tempo de voo (QTOF) (Impact HD, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha). O BPA foi separado utilizando uma coluna de fase estacionária, no modo fase reversa, denominada Zorbax XDB-C18 (150 mm x 5 mm e tamanho de partícula de 0,45 µm).

A condição cromatográfica foi baseada no método de gradiente de acordo com a Tabela 3, com fase móvel hidróxido de amônio e metanol grau HPLC e volume de injeção 20µL. Os parâmetros adotados na espectrometria de massas foram os seguintes: temperatura do gás de arraste de 335 °C, taxa de fluxo do gás de arraste de 10L.min⁻¹, pressão do gás de nebulização a 40 psi e tensão capilar de 4500 V (positivo e negativo). O nitrogênio foi usado como gás de arraste (SCHMITT, 2021).

Tabela 3 - Gradiente de eluição do BPA.

Tempo	% Hidróxido de amônio 0,01%	% Metanol	Vazão (mL.min ⁻¹)
0	90	10	0,3
3	70	30	0,3
5	10	90	0,3
14	10	90	0,3

Fonte: SCHMITT (2021).

Este método de extração e quantificação, considerando o micropoluentes BPA, já foi validado em pesquisa anterior recente, realizada por SCHMITT (2021). Este seguiu os requisitos da ANVISA (2017) e INMETRO (2020), conforme os critérios de linearidade, efeito matriz, limites de detecção e limites de quantificação, precisão e exatidão, na medida do possível. A partir dessas análises verificou-se que com a etapa de otimização do método analítico para a determinação do micropoluentes BPA por CLAE/EM, foi possível promover uma separação cromatográfica satisfatória para o micropoluentes BPA.

3.4.5 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

3.4.5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O BPA

Preparou-se a curva de calibração na matriz denominada esgoto sanitário bruto da ETE VP, pelo método da padronização interna.

A curva de calibração do BPA foi confeccionada ao longo do desenvolvimento da pesquisa, conforme segue:

- a) Pesou-se 0,2 gramas de padrão sólido externo de BPA (grau de pureza analítico). A pesagem foi efetuada em balança analítica de precisão (Weblaborsp).
- b) Adicionou-se 200mL de metanol (grau HPLC, marca Honeywell).
- c) Solução mãe de $0,001\text{gBPA.mL}^{-1}$ de metanol ou 1000ppm de BPA em metanol (difícil dissolução em água, coeficiente partição octanol/água, $\log K_{ow}$ (25°C), entre 2,20 e 3,82).
- d) A partir dessa solução mãe de BPA em metanol, fez-se as soluções intermediárias, avolumando com água ultrapura (milli-q) em balões volumétricos distintos.
- e) As soluções intermediárias preparadas foram: 100ppm, 10ppm, 1ppm, 0,1ppm, 0,01ppm e 0,001ppm de BPA em água ultrapura.
- f) A partir das soluções intermediárias, preparou-se diversos pontos de concentração distintos na matriz ambiental esgoto sanitário bruto da ETE VP. Ao total, 21 (vinte e um) pontos distintos de concentrações conhecidas.
- g) Efetuou-se a Extração em Fase Sólida (EFS).
- h) Injetou-se em equipamento cromatógrafo, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado ao Espectrômetro de Massas (CLAE/EM). Amostras analisadas em triplicata.
- i) Do total de 21 pontos distintos de concentrações conhecidas confeccionados ao longo da pesquisa, os 6 (seis) pontos que possibilitaram a confecção da curva de calibração adequada foram: 10ng.L^{-1} , 50ng.L^{-1} , 300ng.L^{-1} , 600ng.L^{-1} , 800ng.L^{-1} e 900ng.L^{-1} de BPA em esgoto sanitário bruto.

O preparo de todas as soluções foi efetuado em laboratório, em sala devidamente climatizada, com controle ambiental de temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. As amostras de cada ponto de concentração foram injetadas em triplicata no equipamento cromatógrafo acoplado do espectrômetro de massas, bem como a amostra representativa ao branco (de esgoto bruto da ETE VP).

De acordo com o Quadro 5, já apresentado em capítulo anterior, o qual compila trabalhos de diversos pesquisadores brasileiros e estrangeiros sobre a presença de BPA nas matrizes ambientais denominadas lixiviados de aterros, esgotos brutos e tratados, lodos de ETEs, materiais sólidos particulados em suspensão (retidos na filtração das amostras), sedimentos, tecidos e fluidos corporais e águas em geral, percebe-se claramente que as faixas de concentrações observadas de BPA no esgoto são as mais variadas possíveis. Dessa forma, foi necessário se efetuar diversas faixas de tentativas de concentrações distintas para poder se obter uma curva de calibração adequada.

Os distintos pontos de concentração para confeccionar a curva foram efetuados ao longo da pesquisa e, as amostras alcoólicas (metanol grau HPLC) foram, após preparo (ajuste de pH, filtrações, EFS), guardadas em freezer (pelo menos -18°C) disponível no laboratório. E, todas as amostras aquosas, após preparo (ajuste de pH, filtrações, EFS), foram devidamente armazenadas em refrigerador disponível no laboratório. Em resumo, em todas as amostras de concentrações conhecidas para confeccionar a curva de calibração, bem como as amostras de esgoto sanitário bruto e tratado analisadas, foi realizada a EFS e leitura em cromatógrafo (sempre em triplicata).

Torna-se importante mencionar que, para a confecção da curva de calibração (ver Figura 17), com linearidade aceitável, apresentando um coeficiente de determinação, R^2 , superior a 0,99 (dois noves após a vírgula) e, ao menos, 5 (cinco) pontos de calibração (cinco concentrações diferentes), foram observadas as determinações da ANVISA (2017) e INMETRO (2020). Ainda, exigiu que as vidrarias e equipamentos disponíveis em laboratório estivessem em estado adequado de conservação e uso, com as manutenções preventivas e corretivas em dia, para permitir o desenvolvimento dessa tarefa. Nesse contexto, na presente pesquisa, somando-se todas as tentativas de confecção, que envolveram desde a coleta de amostras de esgoto bruto nas três ETEs, o ajuste de pH, os processos de filtração grosseira (papel filtro, funil de Büchner, kitassato e bomba de vácuo) e fina (filtros específicos de poros de $0,45\mu\text{m}$ e $0,22\mu\text{m}$),

as preparações de soluções (vidrarias, reagentes e equipamentos de laboratório necessários), a EFS, as injeções das amostras (sempre em triplicata) em equipamento cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas, enfim, todo o procedimento experimental necessário, onde cada etapa principal tem o seu próprio fluxograma de passos, conforme descrito no presente trabalho, pode-se mencionar 21 pontos de concentrações conhecidas e distintas para o BPA, considerando incluso o branco de amostra (ver Quadro 12). Considerando que as análises foram efetuadas, no mínimo em triplicata, o número de amostras analisadas torna-se ainda muito maior. O Quadro 12 apresenta todas as tentativas de pontos de concentrações conhecidas preparadas e analisadas e o branco de amostra.

Quadro 12 - Tentativas de pontos de concentrações conhecidas preparadas e analisadas e o branco de amostra.

Quantidade de pontos (matriz esgoto bruto ETE VP)	Concentrações distintas e conhecidas	
	ng.L ⁻¹	µg.L ⁻¹
0 (branco de amostra)	-	-
1	10	0,00001
2	50	0,00005
3	100	0,0001
4	200	0,0002
5	300	0,0003
6	400	0,0004
7	500	0,0005
8	600	0,0006
9	700	0,0007
10	800	0,0008
11	900	0,0009
12	1.000	0,001
13	5.000	0,005
14	10.000	0,01
15	30.000	0,03
16	50.000	0,05
17	70.000	0,07
18	100.000	0,1
19	500.000	0,5
20	1.000.000	1

Quantidade de pontos (matriz esgoto bruto ETE VP)	Concentrações distintas e conhecidas	
	ng.L ⁻¹	µg.L ⁻¹
21	1.000.000.000	1000

Fonte: elaborado pelo autor.

Do total de muitas preparações e tentativas ao longo do tempo (durante a pesquisa), foram muitos preparos de amostras, diversas injeções no cromatógrafo (sempre, no mínimo, em triplicata), análises de resultados e estatísticas (médias, desvios padrões, coeficientes de variação, plotagem e análise gráfica), seleção de pontos considerados aceitáveis mediante critérios estatísticos, exclusão de pontos específicos que se demonstraram fora da curva (*outliers*), pontos esses considerados atípicos observados no conjunto de dados que se diferenciavam significativamente dos demais valores, os quais podem estar associados a problemas e/ou erros de medição, problemas e/ou falhas nos processos de coletas, presença de interferentes (ressaltando-se que se trata de uma matriz complexa – esgoto sanitário bruto), combinações de diferentes possíveis causas, entre outras, por exemplo. Em outras palavras, obteve-se um conjunto gigantesco de dados e informações permitindo, assim, uma avaliação estatística adequada dos dados para a confecção da curva.

O APÊNDICE A apresenta os cromatogramas e o espectro de massa do BPA.

3.4.5.2 LINEARIDADE

A linearidade do método foi avaliada considerando a resposta obtida, equação da reta, em função da concentração do analito e atribuída ao coeficiente de determinação, R^2 .

A curva de calibração mostrou-se linear numa faixa de trabalho de 10 a 900ng.L⁻¹. Considerou-se uma linearidade aceitável com um coeficiente de determinação, R^2 , superior a 0,99 (dois nove após a virgula) e, ao menos, 5 (cinco) pontos de calibração (cinco concentrações diferentes), atendendo às determinações da ANVISA (2017) e INMETRO (2020). No presente caso, a curva de calibração apresenta 6 (seis) pontos distintos para a equação da reta. As concentrações estabelecidas foram 10ng.L⁻¹, 50ng.L⁻¹, 300ng.L⁻¹, 600ng.L⁻¹, 800ng.L⁻¹ e 900ng.L⁻¹. O

preparo de todas as soluções foi efetuado em laboratório, em sala devidamente climatizada, com controle de temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. As amostras de cada ponto de concentração foram injetadas em triplicata no equipamento cromatógrafo, bem como a amostra representativa ao branco (de esgoto bruto da ETE VP).

O Quadro 13 apresenta os resultados do estudo de linearidade após o cumprimento dos critérios de aceitação para a linearidade.

Quadro 13 - Resultados do estudo de linearidade após o cumprimento dos critérios de aceitação para a linearidade.

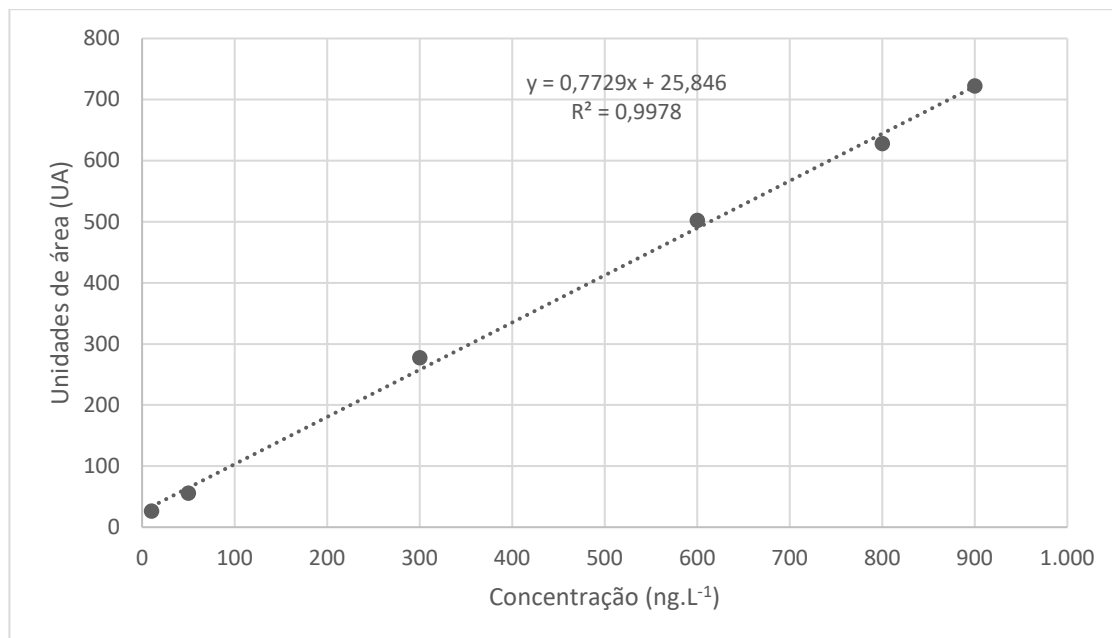
Micropoluente	Faixa linear de trabalho (ng.L ⁻¹)	Matriz ambiental	Equação da curva (Y = a.X + b)	Coefficiente de determinação (R ²)
BPA	10 a 900	Esgoto sanitário bruto da ETE VP	Y = 0,7729 X + 25,846	0,9978

Fonte: elaborado pelo autor.

O método da padronização interna mostrou-se eficiente, apresentando linearidade satisfatória. O coeficiente de determinação obtido indica que o método é adequado para estimar as concentrações do analito selecionado (BPA) na faixa de trabalho supramencionada.

A Figura 17 apresenta a curva de calibração, contemplando 6 (seis) pontos distintos, a equação da reta obtida e o coeficiente de determinação (R²).

Figura 17 - Curva de calibração, contemplando 6 (seis) pontos distintos, a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).



Fonte: elaborada pelo autor.

A curva de calibração foi confeccionada na matriz ambiental esgoto sanitário bruto da ETE VP (conforme já descrito no item 3.4.5.1, alínea “f”). Não se efetuou uma segunda curva na matriz água ultrapura (milli-q). Assim, não houve um comparativo entre as duas matrizes água ultrapura e esgoto sanitário bruto. Por esse motivo, não foi realizado cálculo do efeito de matriz.

Não foram realizados ensaios de recuperação do analito com amostras fortificadas. Uma limitação desse procedimento é a de que o analito adicionado pode não estar necessariamente na mesma forma que o presente na amostra. A presença de analitos adicionados em uma forma mais facilmente detectável pode ocasionar avaliações excessivamente otimistas da recuperação.

3.4.5.3 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Adotou-se como Limite de Quantificação (LQ) do método o primeiro ponto (ou menor ponto de concentração conhecida) da curva da calibração. O Quadro 14 apresenta o LQ do método.

Quadro 14 - Resultado do LQ do método (adotado como sendo o menor ponto de concentração conhecida da curva de calibração).

Micropluente	Matriz ambiental	LQ (ng.L ⁻¹)	Observação
BPA	Esgoto sanitário bruto da ETE VP	10	Primeiro ponto (ou menor ponto de concentração conhecida) da curva de calibração adotado como LQ

Fonte: elaborado pelo autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta os resultados e discussões provenientes dessa pesquisa.

4.3 AMOSTRAS DE ESGOTO NAS TRÊS ETES ESTUDADAS

A seguir é apresentada uma análise de desempenho de três ETES municipais em operação no município de Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul, Brasil, conforme previamente descritas no estudo de caso.

O período de análise foi de janeiro de 2021 a outubro de 2023 para a ETE ME e ETE MN e de abril de 2021 a outubro de 2023 para ETE VP, considerando os parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais. E, para o micropoluentes BPA, o período considerado foi de outubro de 2022 a outubro de 2023, para as três ETES supracitadas, de acordo com o plano de amostragem já apresentado em capítulo anterior.

A avaliação considerou os perfis físico-químicos e microbiológicos de esgoto sanitário bruto e tratado e as eficiências globais de redução e remoção dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais e micropoluentes BPA.

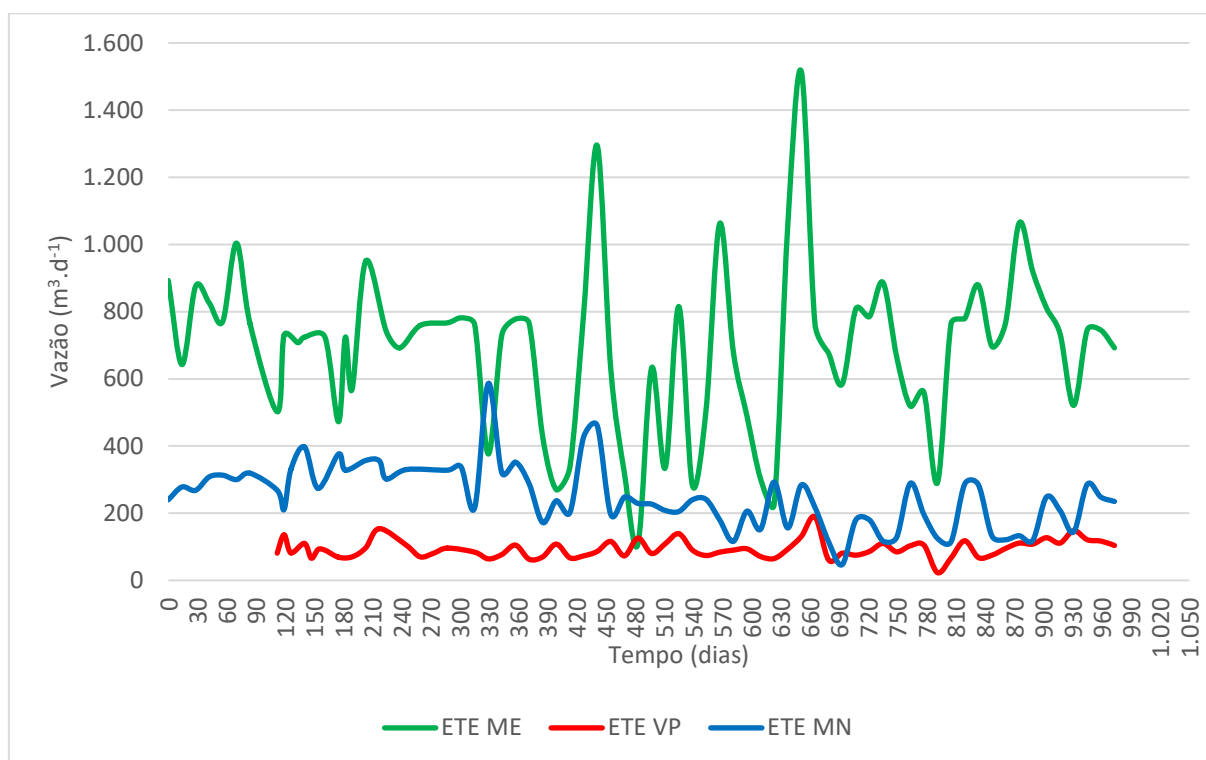
Avaliou-se também com relação aos valores considerados típicos reportados na literatura técnica da área e ao padrão de descarte de esgoto, conforme a licença ambiental de operação de cada ETE.

4.3.1 PARÂMETROS CONVENCIONAIS

4.3.1.1 VALORES DE VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO

A Figura 18 apresenta os valores de vazão de alimentação de esgoto sanitário bruto, para as ETES ME, VP e MN.

Figura 18 - Valores de vazão de alimentação de esgoto sanitário bruto, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 18, notam-se os valores de vazão para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho e azul, respectivamente.

O Quadro 15 apresenta as vazões previstas em projeto, vazões observadas de alimentação de esgoto bruto e as principais observações verificadas para as três ETEs sob estudo.

As vazões observadas de alimentação de esgoto bruto para as três ETEs foram obtidas pela média do dia (média diária, em m³.d⁻¹), calculadas ou por dados de sensor ultrassônico de vazão e calha Parshall ou por horímetros acoplados nos painéis elétricos de acionamento das bombas centrífugas das elevatórias de esgoto bruto, conforme disponíveis.

Quadro 15 - Vazões previstas em projeto e vazões observadas de alimentação de esgoto bruto para as três ETEs sob estudo.

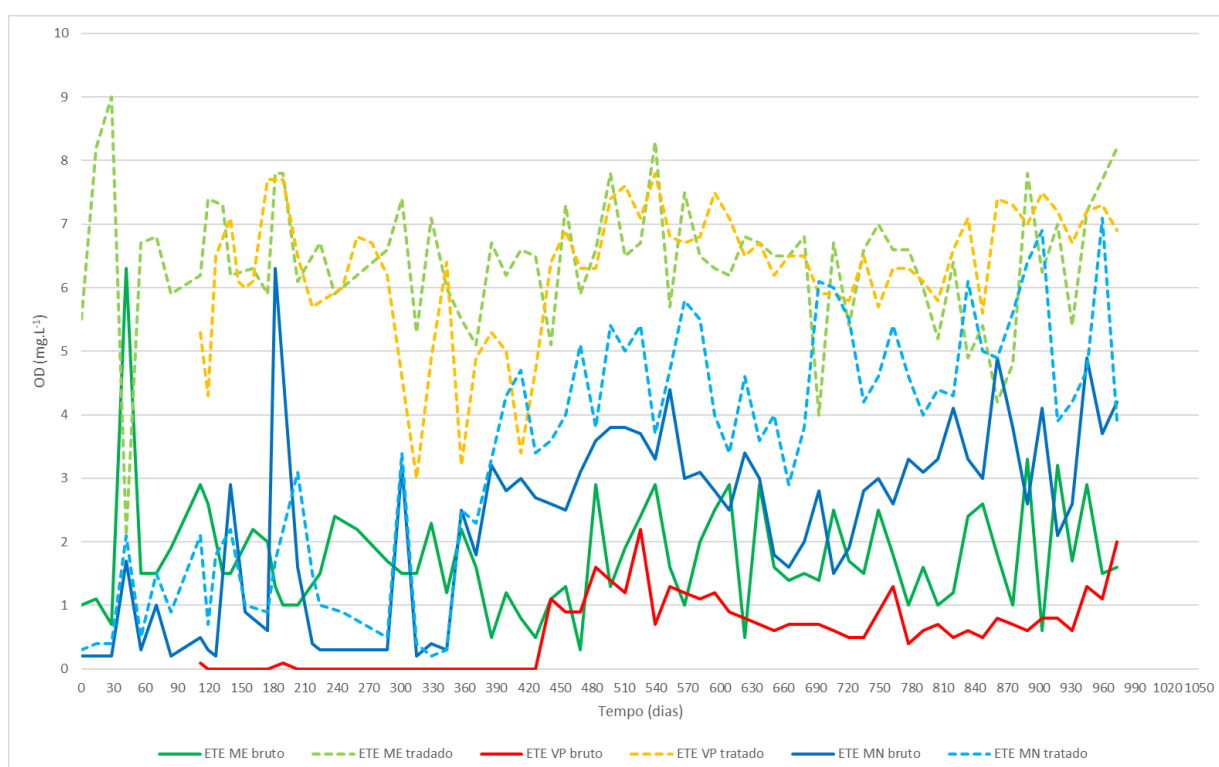
ETE ME Vazão prevista em projeto (m ³ .d ⁻¹)		Faixa e média observados		Principais observações e discussão
		Faixa	Média ± DP	
Média	1.728	108,5	692,4	A vazão de alimentação da ETE ME apresentou grandes oscilações ao longo do período, se comparada com as demais ETEs, com valores acima de 864 m ³ .d ⁻¹ (vazão máxima admissível pela parte construída e em operação) em determinados momentos, bem como valores de vazão inferiores a 400 m ³ .d ⁻¹ e, inclusive, um valor inferior a 200 m ³ .d ⁻¹ . Ponto de máximo 1.514,3m ³ .d ⁻¹ e ponto de mínimo 108,5m ³ .d ⁻¹ . A vazão média resultante na ETE ME foi de 692,4 ± 243,4m ³ .d ⁻¹ . Ressaltando-se, conforme estudo de caso, que a ETE ME foi projetada para aproximadamente 6.000 habitantes, vazão média de 20L.s ⁻¹ (1.728m ³ .d ⁻¹); no entanto, a parte construída e em operação apresenta vazão limitada a 10L.s ⁻¹ (864m ³ .d ⁻¹).
Parte construída e em operação	864	a 1514,3	± 243,4	
ETE VP Vazão prevista em projeto (m ³ .d ⁻¹)		Faixa e média observados		Principais observações e discussão
		Faixa	Média ± DP	
Mínima	43	23	93,9	A ETE VP apresentou valores de vazão sempre inferiores a 200 m ³ .d ⁻¹ durante todo o período, ponto de máximo 189m ³ .d ⁻¹ e ponto de mínimo 23m ³ .d ⁻¹ , com vazão média resultante de 93,9 ± 27,1m ³ .d ⁻¹ . Ponto de máximo, demais valores de vazões e média observados sempre bem aquém da considerada em projeto. Ressaltando-se que, conforme estudo de caso, a ETE VP foi projetada para população equivalente de 5.411 habitantes, vazão mínima de 0,5L.s ⁻¹ (43m ³ .d ⁻¹), média de 12,22L.s ⁻¹ (1.055m ³ .d ⁻¹) e máxima de 17,69L.s ⁻¹ (1.528m ³ .d ⁻¹).
Média	1.055	a	± 27,1	
Máxima	1.528	189		
ETE MN Vazão prevista em projeto (m ³ .d ⁻¹)		Faixa e média observados		Principais observações e discussão
		Faixa	Média ± DP	
Mínima	630	47	247,3	A ETE MN apresentou valores de vazão compreendidos entre 200 e 400 m ³ .d ⁻¹ na maior parte do tempo, dois valores superiores a 400 m ³ .d ⁻¹ e, mais ao final do período, uma frequência maior de valores inferiores a 200 m ³ .d ⁻¹ , finalizando dentro da faixa entre 200 a 400 m ³ .d ⁻¹ . Ponto de máximo 586m ³ .d ⁻¹ e ponto de mínimo 47m ³ .d ⁻¹ . O valor de vazão médio resultante foi de 247,3 ± 94,8m ³ .d ⁻¹ . Ressaltando-se, conforme estudo de caso, que a ETE MN foi projetada para aproximadamente 5.000 habitantes, população máxima 6.740 habitantes, vazão mínima de 7,3L.s ⁻¹ (630m ³ .d ⁻¹), média de 13,15L.s ⁻¹ (1.136m ³ .d ⁻¹) e máxima de 18,21L.s ⁻¹ (1.573m ³ .d ⁻¹).
Média	1.136	a	± 94,8	
Máxima	1.573	586		

Nota: DP significa desvio padrão. Fonte: elaborado pelo autor.

4.3.1.2 VALORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

A Figura 19 apresenta os valores de OD, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 19 - Valores de OD, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 19, notam-se os valores de OD para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor de OD para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME oscilou basicamente em torno de $1,8\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado na totalidade do período, com um ponto de máximo acima de 6mg.L^{-1} ($6,3\text{mg.L}^{-1}$) no início e valores abaixo de 1mg.L^{-1} em determinados momentos, não ocorrendo valores inferiores a $0,3\text{mg.L}^{-1}$. O valor de OD para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME oscilou basicamente em torno de $6,4\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado na totalidade do período, com ponto de máximo de 9mg.L^{-1} e ponto de mínimo de $2,1\text{mg.L}^{-1}$. Em média, OD

esgoto bruto de $1,8\text{mg.L}^{-1}$ e esgoto tratado $6,4\text{mg.L}^{-1}$, indicando que o esgoto sanitário tratado apresentou adequado (satisfatório) valor de concentração de OD, quando comparado ao esgoto sob a forma bruta, antes de ser descartado para a vala de drenagem (descarte final do esgoto líquido).

O valor de OD para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP oscilou basicamente em torno de $0,6\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado na totalidade do período, apresentando ausência de OD em quase metade do tempo, com ponto de máximo $2,2\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo zero (ausência de OD). Nesse caso, considerou-se ausência de OD valores iguais ou inferiores a $0,01\text{mg.L}^{-1}$ (onde $0,01\text{mg.L}^{-1}$ é o LQ da sonda de processo utilizada para realizar a medição de OD), indicando condições de anaerobiose no efuente bruto que alimentava a ETE VP. O valor de OD para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP oscilou basicamente em torno de $6,3\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado na totalidade do período, com ponto de máximo $7,8\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo 3mg.L^{-1} . Em média, OD esgoto bruto de $0,6\text{mg.L}^{-1}$ e esgoto tratado $6,3\text{mg.L}^{-1}$, indicando que o esgoto sanitário tratado apresentou adequado (satisfatório) valor de concentração de OD, quando comparado ao esgoto sob a forma bruta, antes de ser descartado ao corpo hídrico receptor (arroio Luiz Rau).

O valor de OD para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN oscilou basicamente em torno de $2,4\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado na totalidade do período, com ponto de máximo $6,3\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $0,2\text{mg.L}^{-1}$. O valor de OD para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN oscilou em torno de $3,4\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado na totalidade do período, com ponto de máximo $7,1\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $0,2\text{mg.L}^{-1}$. Em média, OD esgoto bruto de $2,4\text{mg.L}^{-1}$ e esgoto tratado $3,4\text{mg.L}^{-1}$, indicando que o esgoto sanitário tratado apresentou adequado (satisfatório) valor de concentração de OD, quando comparado ao esgoto sob a forma bruta, antes de ser descartado ao corpo hídrico receptor (arroio Wiesenthal). Adicionalmente, nesse caso, observa-se também uma tendência de, à medida que os valores de OD observados no esgoto bruto se mostram maiores, os valores de OD observados no esgoto tratado também se mostram maiores, ao longo do tempo.

O Quadro 16 apresenta a estatística básica para o parâmetro OD, bruto e tratado, para as três ETES.

Quadro 16 - Estatística básica para o parâmetro OD, bruto e tratado, para as três ETEs.

ETEs	Estatística básica	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) OD (mg.L ⁻¹)	Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) OD (mg.L ⁻¹)
ETE ME	Média ± DP	1,8 ± 0,9	6,4 ± 1,1
ETE VP	Média ± DP	0,6 ± 0,5	6,3 ± 1
ETE MN	Média ± DP	2,4 ± 1,4	3,4 ± 1,9

Nota: DP significa desvio padrão. Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando-se as ETEs ME, VP e MN, somente o esgoto sanitário bruto da ETE VP apresentou ausência de OD (valores iguais ou inferiores a 0,01mg.L⁻¹) em quase metade do tempo observado, indicando condições de anaerobiose no esgoto bruto. E, em todos os casos, todos os esgotos sanitários tratados apresentaram valores de concentração de OD iguais ou superiores a 0,2mg.L⁻¹ (ponto de mínimo observado na ETE MN em determinados momentos) antes de serem descartados.

Ainda, comparando-se os valores médios observados de concentração de OD para os esgotos brutos e tratados, notam-se diferenças relativamente elevadas para as ETEs ME (1,8mg.L⁻¹ para o bruto e 6,4mg.L⁻¹ para o tratado) e VP (0,6mg.L⁻¹ para o bruto e 6,3mg.L⁻¹ para o tratado). E, para a ETE MN, os valores médios observados de concentração de OD para os esgotos brutos e tratados resultaram em valores bastante próximos, sendo 2,4mg.L⁻¹ para o bruto e 3,4mg.L⁻¹ para o tratado.

Os valores de OD superiores a 1mg.L⁻¹ (observados no esgoto sanitário bruto) têm-se mostrado como uma característica do sistema ao longo do período de amostragem; lembrando que o esgoto bruto, ao chegar na elevatória, é bombeado por bombas centrífugas (de rotor aberto) para o bloco hidráulico de cada ETE. O ponto de coleta das amostras é posterior ao bombeamento da elevatória e antes das unidades de tratamento. Nesse processo, pode ter havido contribuição com acréscimo de concentração de OD ao esgoto bruto.

Os valores de OD da ordem de 3mg.L⁻¹ (observados no esgoto tratado da ETE MN) e acima de 6mg.L⁻¹ (observados no esgoto tratado da ETE ME e ETE VP), estão associados ao tratamento aeróbio, bem como à turbulência e quebra da lâmina d'água (interface água-ar irregular e em constante movimento), aumentando por consequência a área de contato, o que favorece e proporciona trocas gasosas da massa líquida com o ar atmosférico, quando do transbordo em vertedouro localizado

na saída do tratamento, onde as amostras foram coletadas posteriormente ao transbordo desse vertedouro final. As três ETEs apresentam um vertedouro na saída do tratamento. Desse vertedouro final, o esgoto sanitário tratado é conduzido ou para uma caixa (ETE MN) ou poço cilíndrico (ETE ME e ETE VP) de passagem até encontrar a tubulação do emissário final.

4.3.1.3 VALORES DE TEMPERATURA

Com relação aos valores de temperatura dos esgotos e do ar ambiente observados durante o período, segue uma breve discussão.

Valores máximos de temperatura para o esgoto bruto observados nas ETEs ME, VP e MN iguais a 28,7°C, 29,4°C e 28,4°C, respectivamente. Valores médios de temperatura do esgoto bruto para as ETEs ME, VP e MN iguais a 21,8°C, 22,9°C e 22,4°C, respectivamente. Valores mínimos de temperatura para o esgoto bruto observados nas ETEs ME, VP e MN iguais a 13,9°C, 16,5°C e 15,5°C, respectivamente.

Valores máximos de temperatura para o esgoto tratado observados nas ETEs ME, VP e MN iguais a 28,3°C, 30,1°C e 28,8°C, respectivamente. Valores médios de temperatura do esgoto tratado para as ETEs ME, VP e MN iguais a 20,9°C, 22,6°C e 21,7°C, respectivamente. Valores mínimos de temperatura para o esgoto tratado observados nas ETEs ME, VP e MN iguais a 13,2°C, 13,3°C e 13,1°C, respectivamente.

Valores máximos para a temperatura do ar ambiente, medidos no momento da coleta da amostra, para as ETEs ME, VP e MN, iguais a 29,4°C, 34,4°C e 30,5°C, respectivamente. Valores médios para a temperatura do ar ambiente, medidos no momento da coleta da amostra, para as ETEs ME, VP e MN, iguais a 18,5°C, 21,5°C e 19,6°C, respectivamente. Valores mínimos para a temperatura do ar ambiente, medidos no momento da coleta da amostra, para as ETEs ME, VP e MN, iguais a 5°C, 6°C e 8,5°C, respectivamente.

O Quadro 17 apresenta a estatística básica para o parâmetro temperatura, bruto, tratado e ambiente (ar atmosférico, momento da coleta das amostras), para as três ETEs.

Quadro 17 - Estatística básica para o parâmetro temperatura, bruto, tratado e ambiente (ar atmosférico, momento da coleta das amostras), para as três ETEs.

ETEs	Estatística básica	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) T (°C)	Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) T (°C)	Parâmetro físico-químico (AR AMBIENTE) T (°C)
ETE ME	Média ± DP	21,8 ± 3,7	20,9 ± 4,1	18,5 ± 5,6
ETE VP	Média ± DP	22,9 ± 3,7	22,6 ± 4	21,5 ± 6,3
ETE MN	Média ± DP	22,4 ± 3,4	21,7 ± 3,7	19,6 ± 5,1

Nota: DP significa desvio padrão. Fonte: Elaborado pelo autor.

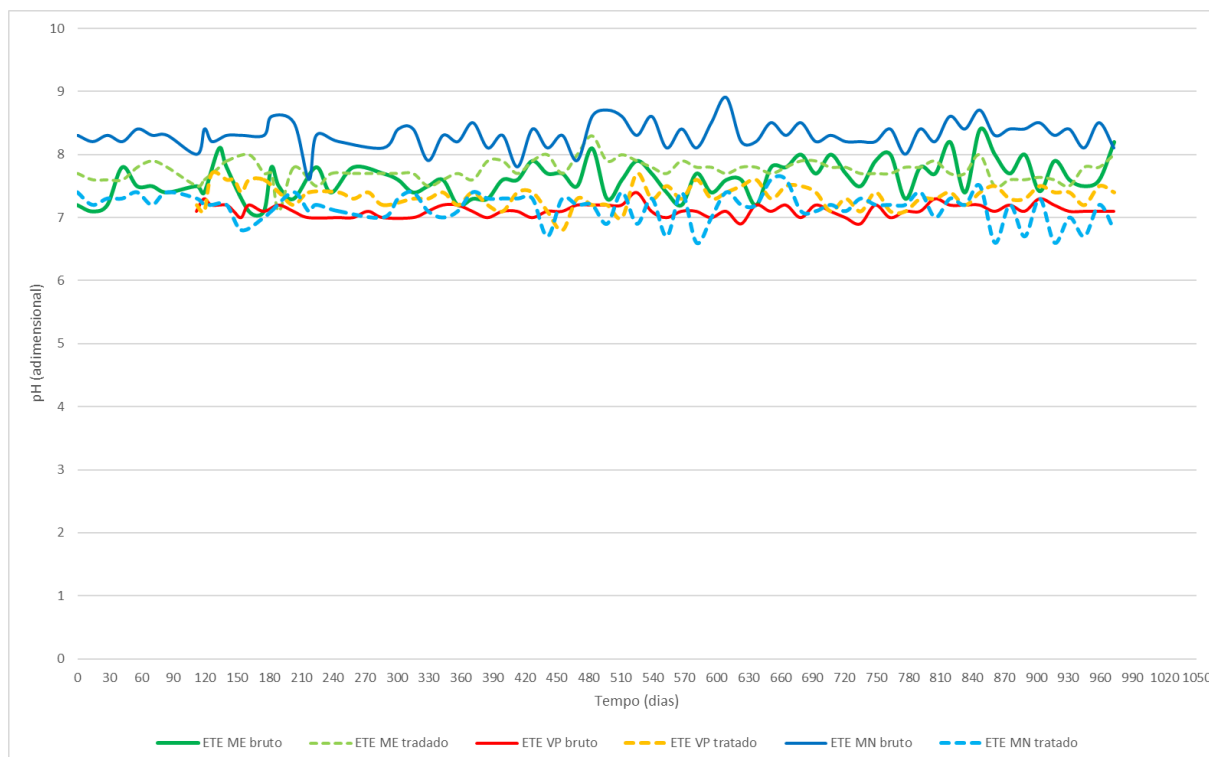
Comparando-se as temperaturas médias dos esgotos bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN, nota-se que o esgoto bruto se mostrou (em média) com temperatura sutilmente superior ao esgoto tratado; ainda, nota-se que o esgoto tratado se mostrou (em média) com temperatura superior à do ar ambiente. Isso sugere, conforme JORDÃO e PESSÔA (2017), que o esgoto bruto gerado nas residências dos usuários é sutilmente aquecido, temperatura mantida por escoar protegido por rede coletora constituída de tubulação enterrada. Ainda, segundo JORDÃO e PESSÔA (2017), a coleta de dados tem demonstrado que até a temperatura do ar ambiente de aproximadamente 28°C, a temperatura do esgoto sanitário é geralmente pouco superior à do ar ambiente, mesmo no inverno, pelo motivo já exposto. E, essa situação se inverte, em temperaturas ambientes superiores à 28°C.

Com relação à temperatura dos esgotos líquidos, em todos os casos, para o esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN, os valores observados estiveram sempre inferiores à 40°C, conforme supramencionado, estando de acordo com o preconizado pela legislação e licenciamento ambiental, em consonância com a Resolução CONSEMA n.º 355/2017 e Resolução CONAMA n.º 430/2011.

4.3.1.4 VALORES DE pH

A Figura 20 apresenta os valores de pH, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 20 - Valores de pH, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 20, notam-se valores de pH para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor do pH para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de 7,6, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 8,4 e ponto de mínimo 7,1. O valor do pH para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de 7,8, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 8,3 e ponto de mínimo 7,1. Isso indica variações de pH semelhantes, para os esgotos brutos e tratados, durante o período, com oscilações entre 8,4 (ponto de máximo do bruto) e 7,1 (ponto de mínimo comum ao esgoto bruto e tratado).

O valor do pH para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP apresentou variações em torno de 7,1, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 7,4 e ponto de mínimo 6,9. O valor do pH para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP apresentou variações em torno de 7,3, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 7,7 e ponto de mínimo 6,8.

Isso indica variações de pH semelhantes, para os esgotos brutos e tratados, durante o período, com oscilações de pH entre 7,7 (ponto de máximo do tratado) e 6,8 (ponto de mínimo para o esgoto tratado). No entanto, observa-se que os valores de pH para o esgoto tratado mostram-se levemente superiores aos valores de pH para o esgoto bruto, durante quase a totalidade do período considerado, indicando uma possível e leve tendência de alcalinização do esgoto tratado se comparado ao esgoto bruto.

O valor do pH para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 8,3, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 8,3 e ponto de mínimo 7,6. O valor do pH para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 7,2, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 7,6 e ponto de mínimo 6,6. Isso indica variações de pH um pouco mais diferenciadas, para os esgotos brutos e tratados, durante o período, com oscilações de pH entre 8,3 (média e ponto de máximo do bruto) e 6,6 (ponto de mínimo para o esgoto tratado). Ainda, o ponto de mínimo do bruto mostrou-se igual ao ponto de máximo do tratado. Não houve, nesse último caso, sobreposição de valores de pH, entre os esgotos bruto e tratado, à exceção do ponto de mínimo do bruto resultar igual ao ponto de máximo do tratado, em dias diferentes. Isso indica uma possível e leve tendência de acidificação do esgoto tratado se comparado ao esgoto bruto.

O pH é um parâmetro importante no controle operacional das ETEs, principalmente na digestão anaeróbia, e nos processos que envolvem oxidação (aeração); o pH influencia a velocidade de nitrificação no processo de lodos ativados, por exemplo. A tendência de acidificação do esgoto tratado, quando comparado ao bruto, na ETE MN, pode estar relacionada ao fenômeno de nitrificação que ocorre naturalmente e sistematicamente nessa ETE, mesmo não tendo sido originalmente projetada para realizar a remoção de nitrogênio (conforme já mencionado no estudo de caso). Isso é corroborado quando se analisa em conjunto os valores observados para o parâmetro nitrogênio amoniacal para o esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE MN, que será apresentado posteriormente.

O Quadro 18 apresenta a estatística básica para o parâmetro pH, esgoto bruto e tratado, para as três ETEs.

Quadro 18 - Estatística básica para o parâmetro pH, esgoto bruto e tratado, para as três ETEs.

ETEs	Estatística básica	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) pH (adimensional)	Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) pH (adimensional)
ETE ME	Média ± DP	7,6 ± 0,3	7,8 ± 0,2
ETE VP	Média ± DP	7,1 ± 0,1	7,3 ± 0,2
ETE MN	Média ± DP	8,3 ± 0,2	7,2 ± 0,2

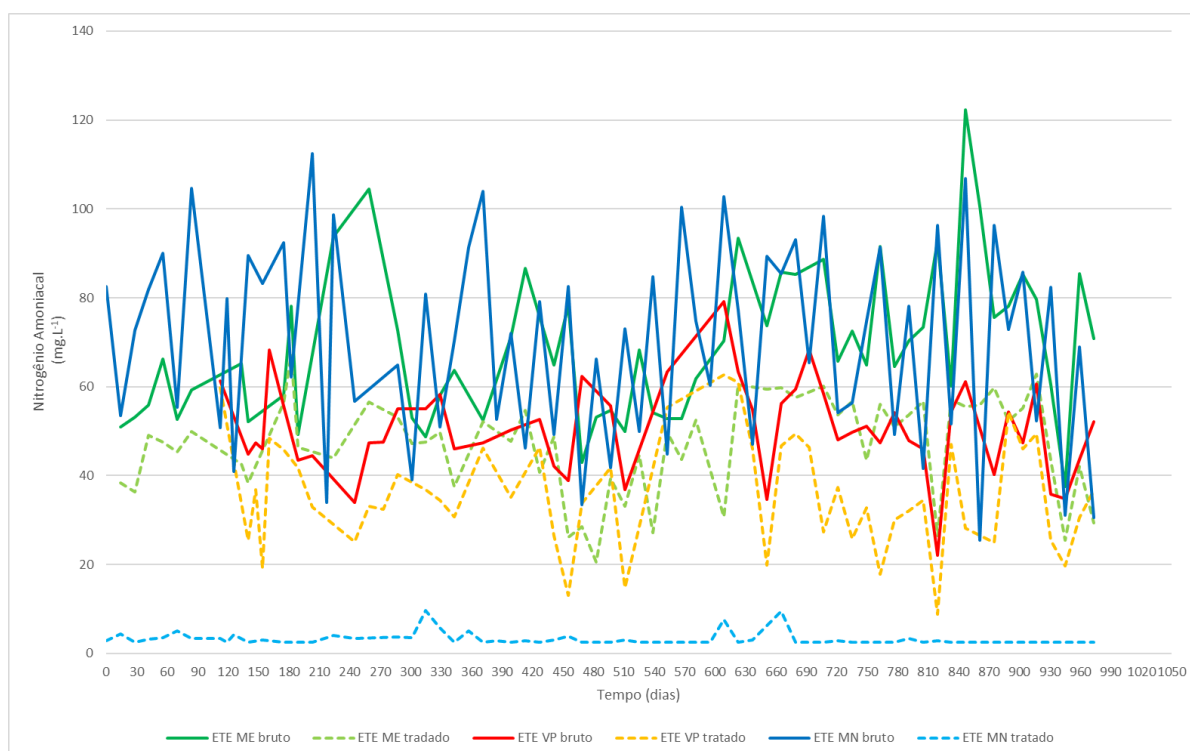
Nota: DP significa desvio padrão. Fonte: Elaborado pelo autor.

Em todos os casos, o valor de pH para o esgoto tratado permaneceu dentro da faixa preconizada pela legislação e licenciamento ambiental, a saber, entre 6 e 9, conforme a Resolução CONSEMA n.º 355/2017 e entre 5 e 9, segundo a Resolução CONAMA n.º 430/2011.

4.3.1.5 NITROGÊNIO AMONÍACAL

A Figura 21 apresenta os valores de N_{am} , observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 21 - Valores de N_{am} , observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 21, notam-se valores de N_{am} para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor do N_{am} para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de 69mg.L^{-1} , valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $122,3\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $37,6\text{mg.L}^{-1}$. O valor do N_{am} para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de 47mg.L^{-1} , valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $67,2\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $20,6\text{mg.L}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada remoção do parâmetro nitrogênio amoniacal, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE ME.

O valor do N_{am} para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP apresentou variações em torno de $50,6\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $79,2\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $22,1\text{mg.L}^{-1}$. O valor do nitrogênio amoniacal para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP apresentou variações em torno de $35,9\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o

período, com ponto de máximo $62,6\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $8,8\text{mg.L}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada remoção do parâmetro N_{am} , com valores de concentração inferiores à 20mg.L^{-1} (Resolução CONSEMA n.º 355/2017) em determinados momentos, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE VP.

O valor do N_{am} para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 70mg.L^{-1} , valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $112,5\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $25,4\text{mg.L}^{-1}$. O valor do N_{am} para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de $3,2\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $9,6\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $2,5\text{mg.L}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se elevada remoção do parâmetro N_{am} , ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE MN. Essa remoção de N_{am} ocorre naturalmente e sistematicamente na ETE MN, conforme observado ao longo do período. Destaca-se que a ETE MN é constituída basicamente de dois reatores de lodos ativados, fluxo intermitente e que se alternam em reatores de lodos ativados e decantadores secundários, conforme sequência no tempo e programação de acionamento e desligamento dos equipamentos aeradores e ciclos de operação (Reator Sequencial em Batelada). Isso gera condições aeróbias e anóxicas que se alternam como sequências no tempo, favorecendo o processo de nitrificação na ETE, onde se observa nítida e elevada remoção de N_{am} , com valores sempre inferiores à 20mg.L^{-1} (especificamente inferiores à $9,6\text{mg.L}^{-1}$, ponto de máximo) no esgoto sanitário tratado atendendo plenamente à Resolução CONSEMA n.º 355/2017 durante todo o período de observação.

O Quadro 19 mostra comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (N_{am}).

Quadro 19 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (N_{am}).

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) N_{am} (mg.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) N_{am} (mg.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
ETE ME	37,6 a 122,3	69 ± 16,9	20,6 a 67,2	47 ± 10,9	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 20 a 35, típico 25. Valores observados acima do reportado na literatura. ESGOTO TRATADO: referência UASB + LA, faixa de 5 a 15. Logo, valores e média observados acima do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ϵ (%): referência UASB + LA, faixa de 50 a 85. Valor médio observado de 29,9 ± 16,5. Logo, mesmo abaixo do preconizado na literatura, ocorreu determinada remoção. Esse comportamento pode estar associado às grandes oscilações de vazão na ETE ME, somado aos episódios de vazão acima de 864 m³.d⁻¹ (vazão máxima admissível pela parte construída e em operação) em determinados momentos. Sem restrição em licença ambiental; N_{am} apenas monitorado para fins ambientais.
ETE VP	22,1 a 79,2	50,6 ± 10,3	8,8 a 62,6	35,9 ± 12,7	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 20 a 35, típico 25. Valores observados acima do reportado na literatura. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa < 5. Logo, valores e média observados acima do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa > 80. Valor médio observado de 30,2 ± 17,1. Logo, mesmo abaixo do preconizado na literatura, ocorreu determinada remoção. Ressalta-se que a ETE VP não foi projetada para a remoção de N_{am} como premissa original de projeto. Ainda, ponto de máximo, demais valores e média observados para a vazão sempre bem aquém da considerada em projeto. E, mesmo assim, verifica-se que ocorreu determinada remoção de N_{am}. Isso demonstra que o fenômeno de nitrificação tem ocorrido no sistema, em maior ou menor grau. Sem restrição em licença ambiental; N_{am} apenas monitorado para fins ambientais.
ETE MN	25,4 a 112,5	70 ± 22,1	2,5 a 9,6	3,2 ± 1,5	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 20 a 35, típico 25. Valores observados acima do reportado na literatura. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa < 5. Logo, apesar de alguns valores extrapolarem a faixa típica, valores e média observados dentro do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa > 80. Valor médio observado de 94,9 ± 2,5. Logo, acima do preconizado na literatura. Apesar de oscilações de vazão e de a ETE MN não ter sido projetada para a remoção de N_{am} como premissa original de projeto, os resultados experimentais demonstram que o

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) N_{am} (mg.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) N_{am} (mg.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
					fenômeno de nitrificação tem ocorrido nos reatores aeróbios de modo sistemático, em maior ou menor grau. Sem restrição em licença ambiental; N_{am} apenas monitorado para fins ambientais.

Nota: DP significa Desvio Padrão. UASB significa *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. LA significa Lodos Ativados. LAAP significa Lodos Ativados Aeração Prolongada. RSB significa Reator Sequencial em Batelada. Concentrações usuais e faixas típicas referidas na literatura técnica conforme VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017). Fonte: elaborado pelo autor.

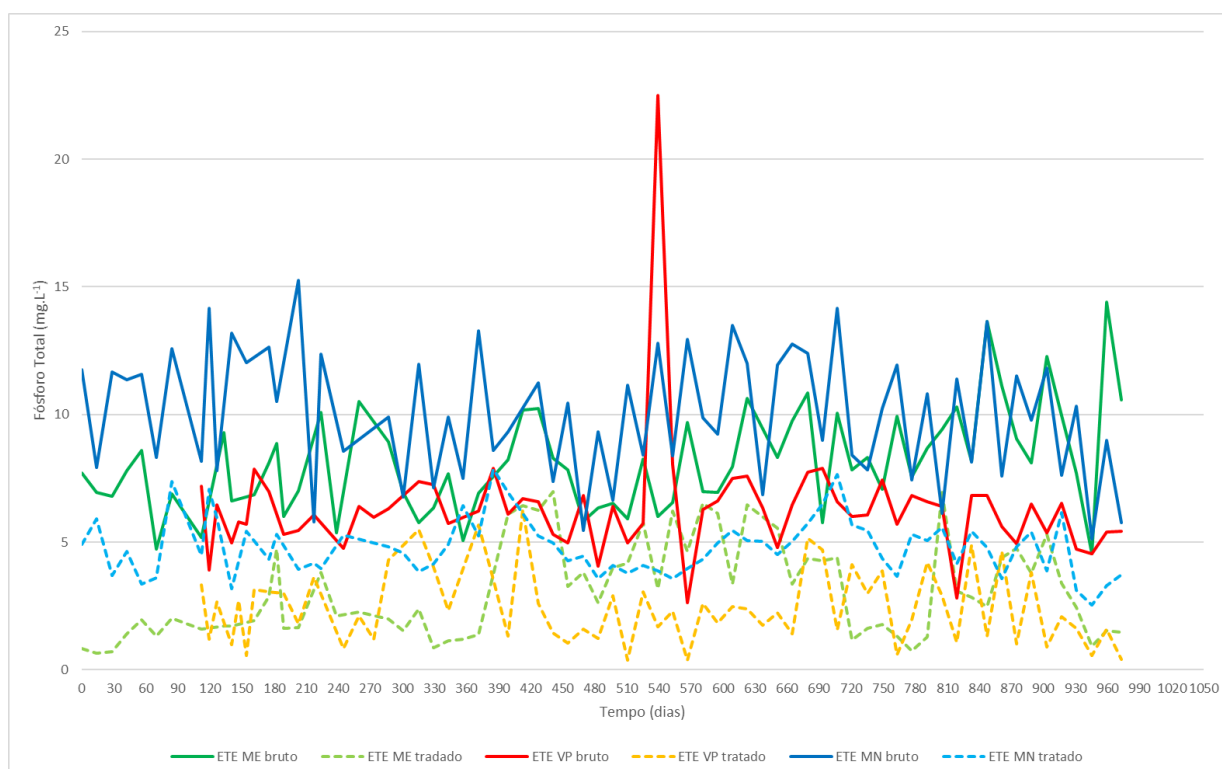
Há de se ressaltar que as ETEs VP e MN não foram projetadas para efetuar a remoção do parâmetro físico-químico N_{am} como premissa original de seus respectivos projetos. E, para as ETEs ME, VP e MN não há a restrição de remoção de N_{am} nas licenças ambientais de operação em vigor. No entanto, a COMUSA monitora o parâmetro N_{am} nessas três ETEs, para fins de monitoramento ambiental, conforme solicitado pelo órgão ambiental competente (Secretaria Municipal do Meio Ambiente, SEMAM). Adicionalmente, dessas três ETEs, a ETE MN apresentou o melhor desempenho, conforme pode ser nitidamente visualizado na Figura 21, apresentando eficiências de remoção bastante elevadas e, inclusive, acima da média preconizada na literatura, por sinal. Isso pode ser explicado pela possível existência do fenômeno de nitrificação que ocorre nos reatores aeróbios (lodos ativados), de modo sistemático, em maior ou menor grau, bem como nos reatores aeróbios existentes, nas demais ETEs sob estudo e, com mais intensidade, nos reatores aeróbios da ETE MN.

As eficiências médias verificadas para a remoção do parâmetro nitrogênio amoniacal, durante o período em tela, para as ETEs ME, VP e MN, foram $29,9 \pm 16,5\%$, $30,2 \pm 17,1\%$ e $94,9 \pm 2,5\%$, respectivamente.

4.3.1.6 FÓSFORO TOTAL

A Figura 22 apresenta os valores de P_T , observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 22 - Valores de P_T , observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 22, notam-se valores de P_T para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor do P_T para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $8,1\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $14,4\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $4,53\text{mg.L}^{-1}$. O valor do P_T para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $3,1\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $6,99\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $0,66\text{mg.L}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada remoção do parâmetro P_T , ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE ME.

O valor do P_T para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP apresentou variações em torno de $6,3\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $22,9\text{mg.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $2,61\text{mg.L}^{-1}$. O valor do P_T para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP apresentou variações em torno de $2,5\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de

máximo 6,28mg.L⁻¹ e ponto de mínimo 0,37mg.L⁻¹. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada remoção do parâmetro P_T, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE VP.

O valor do P_T para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 10mg.L⁻¹, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 15,26mg.L⁻¹ e ponto de mínimo 5,13mg.L⁻¹. O valor do P_T para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 4,8mg.L⁻¹, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 7,86mg.L⁻¹ e ponto de mínimo 2,52mg.L⁻¹. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada remoção do parâmetro fósforo total, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE MN. A remoção de P_T, nessa ETE, ocorre por vias puramente biológicas, uma vez que não são aplicados materiais químicos de tratamento do tipo coagulantes e/ou floculantes.

O Quadro 20 mostra comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (P_T).

Quadro 20 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (P_T).

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) P _T (mg.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) P _T (mg.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
ETE ME	4,53 a 14,4	8,1 ± 2	0,66 a 6,99	3,1 ± 1,9	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 4 a 15, típico 7. Valores observados conforme reportado na literatura. Média observada pouco acima do típico ESGOTO TRATADO: referência UASB + LA, faixa > 4. Logo, valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica e média observada abaixo do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência UASB + LA, faixa < 35. Valor médio observado de 61,5 ± 22,7. Logo, média observada bem superior à preconizada na literatura. Mesmo com grandes oscilações de vazão na ETE ME, somado aos episódios de vazão acima de 864 m³.d⁻¹ (vazão máxima admissível pela parte construída e em operação) em determinados momentos, ocorreu remoção de P_T. Sem restrição em licença ambiental; P_T apenas monitorado para fins ambientais.
ETE VP	2,61 a 22,9	6,3 ± 2,4	0,37 a 6,28	2,5 ± 1,5	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 4 a 15, típico 7. Valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica reportada na literatura. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa > 4. Logo, valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Média observada abaixo do preconizado pela literatura técnica.

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) P_T (mg.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) P_T (mg.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média $\pm$ DP	Faixa	Média $\pm$ DP	
					EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa < 35. Valor médio observado de $61,2 \pm 20,9$. Logo, média observada bem superior à preconizada na literatura. Ressalta-se que a ETE VP não foi projetada para a remoção de P_T como premissa original de projeto. Ainda, ponto de máximo, demais valores e média observados para a vazão sempre bem aquém da considerada em projeto. E, mesmo assim, verifica-se que ocorreu determinada remoção de P_T. Sem restrição em licença ambiental; P_T apenas monitorado para fins ambientais.
ETE MN	5,13 a 15,26	$10 \pm 2,5$	2,52 a 7,86	$4,8 \pm 1,1$	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 4 a 15, típico 7. Valores observados de acordo com o reportado na literatura. Média observada pouco acima do considerado típico. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa > 4. Logo, apesar de alguns valores extrapolarem a faixa típica, valores e média observados dentro do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa < 35. Valor médio observado de $49 \pm 17,2$. Logo, acima do preconizado na literatura. Apesar de oscilações de vazão e de a ETE MN não ter sido projetada para a remoção de P_T como premissa original de projeto, os resultados experimentais demonstram que tem ocorrido remoção acima do preconizado pela literatura. Sem restrição em licença ambiental; P_T apenas monitorado para fins ambientais.

Nota: DP significa Desvio Padrão. UASB significa *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. LA significa Lodos Ativados. LAAP significa Lodos Ativados Aeração Prolongada. RSB significa Reator Sequencial em Batelada. Concentrações usuais e faixas típicas referidas na literatura técnica conforme VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÓA (2017). Fonte: elaborado pelo autor.

Há de se ressaltar que as ETEs VP e MN não foram projetadas para efetuar a remoção do parâmetro físico-químico P_T como premissa original de projeto. E, para as ETEs ME, VP e MN não há a restrição de remoção de P_T nas licenças ambientais de operação em vigor. No entanto, a COMUSA monitora o parâmetro P_T nessas ETEs, para fins de monitoramento ambiental, conforme solicitado pelo órgão ambiental competente.

Com relação à remoção do parâmetro P_T , essa também ocorreu em todas as três ETEs, em menor ou maior grau, conforme se observa na Figura 22.

A remoção desse parâmetro está associada à remoção biológica, com formação e decantação de flocos formados naturalmente (lodo biológico), conforme ciclos de operação específicos e bem definidos apresentados no estudo de caso, livre da aplicação de materiais químicos de tratamento de esgoto (agentes coagulantes químicos) na ETE MN, visto se tratar de tecnologia SBR não assistida quimicamente.

Com relação à ETE ME, adicionalmente ao tratamento biológico anaeróbio que ocorre no reator UASB, seguido de filtro aeróbio com aeração natural, reator aeróbio de lodos ativados (fluxo contínuo), há a aplicação de material químico de tratamento de esgoto denominado solução líquida de policloreto de alumínio (PAC) na entrada do reator aeróbio. A aplicação de PAC nessa ETE tem a função principal de melhorar (otimizar) as condições físico-químicas no reator aeróbio para promover a coagulação química e a formação de flocos (floculação), ou seja, lodo gerado no interior do reator, para acelerar a sedimentação. O reator aeróbio sendo quimicamente assistido, possibilita condições adequadas para melhorar a redução de DBO, DQO, bem como a remoção de fósforo, associada à formação e sedimentação desse lodo biológico quimicamente formado, decantado e posteriormente removido (retirado e descartado).

Com relação à ETE VP, adicionalmente ao tratamento biológico que ocorre nos dois reatores MBBR em série, também de fluxo contínuo, há a aplicação de solução líquida de policloreto de alumínio (PAC) e polímero catiônico a base de poliacrilamida na entrada do primeiro dos dois flocladores mecanizados. Esses materiais químicos de tratamento de esgoto, sendo adicionados nessa etapa e nessa ETE, têm a função principal de melhorar as condições físico-químicas para permitir a coagulação química e a formação de flocos de modo otimizado, fazendo com que esses flocos sejam adequadamente sedimentados no decantador de alta taxa (acelerar a sedimentação). Destaca-se que, no caso dos reatores MBBR em série, que combinam formação de biomassa em suspensão na massa líquida a ser tratada e biomassa aderida em superfície de meios suportes sob a forma de biofilmes, têm a função principal de redução das frações de DBO e DQO solúveis. As frações de DBO e DQO particuladas, formadas por fragmentos de biofilmes naturalmente destacados dos meios suportes e biomassa em suspensão remanescentes, as quais são arrastadas para a etapa físico-química de floculação mecanizada, são precipitadas quimicamente nessa etapa. A aplicação de PAC combinada com a aplicação de polímero catiônico a base de poliacrilamida, na etapa de floculação mecanizada, sendo dois flocladores mecanizados arranjados em série, possibilita a agregação desses fragmentos e partículas em agregados particulares maiores e mais pesados, formando o lodo biológico quimicamente assistido, que é decantado no decantador de alta taxa. Nesse processo, o fósforo associado a esses fragmentos e partículas é, por consequência, quimicamente decantado e posteriormente removido (retirado e descartado).

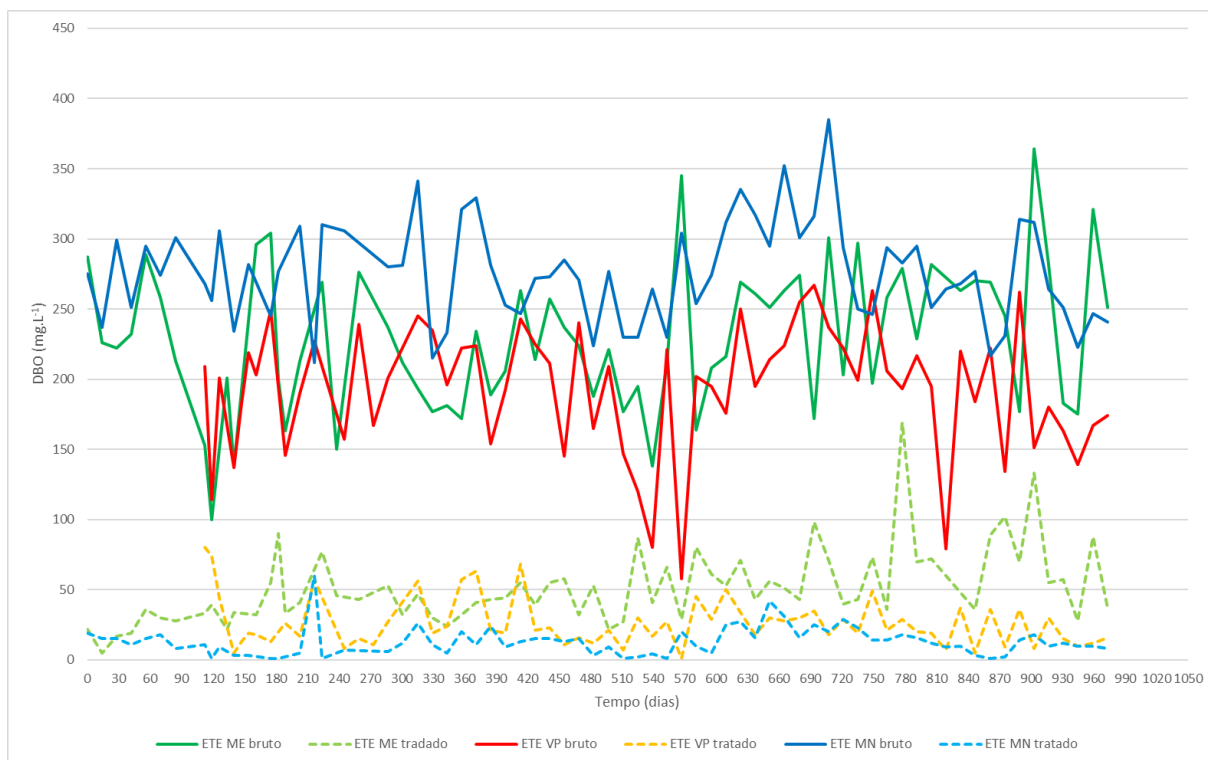
A função principal desses materiais químicos de tratamento de esgoto, no caso da ETE ME e ETE VP (quimicamente assistidas), é otimizar as condições para a coagulação química e a formação de flocos para acelerar a sedimentação. Por consequência, ocorrerá também a remoção de fósforo associado à formação, decantação e retirada (por descarte) do excesso de lodo gerado, depositado ao fundo do decantador e descartado no processo. O lodo gerado, que é constituído em parte por microrganismos ativos, é parte integrante (e ativa) do processo de tratamento. Apenas o excesso de lodo gerado no processo é que deve ser devidamente retirado e descartado. A remoção do P_T foi proporcional às aplicações das dosagens dos materiais químicos de tratamento (PAC e polímero catiônico), para as ETEs quimicamente assistidas (ETE ME e ETE VP), associada ao descarte do excesso de lodo gerado em cada processo.

As eficiências médias verificadas para a remoção do parâmetro P_T , durante o período em tela, para as ETEs ME, VP e MN, foram $61,5 \pm 22,7\%$, $61,2 \pm 20,9\%$ e $49 \pm 17,2\%$, respectivamente.

4.3.1.7 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

A Figura 23 apresenta os valores de DBO, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 23 - Valores de DBO, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 23, notam-se valores de DBO para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor da DBO para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $229,2\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 364mg.L^{-1} e ponto de mínimo 100mg.L^{-1} . Ao se analisar os dados, verifica-se característica de esgoto classificado em termos de concentração na faixa compreendida entre médio (200mg.L^{-1}) tendendo levemente a forte (400mg.L^{-1}) pela média observada no período ($229,2\text{mg.L}^{-1}$), com variações até a classificação de fraco (100mg.L^{-1}), considerando-se o ponto de mínimo (100mg.L^{-1}) observado. O valor da DBO para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $51,3\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 169mg.L^{-1} e ponto de mínimo 5mg.L^{-1} . Ao se analisar a distribuição dos dados, verificam-se dois valores de DBO para o esgoto tratado com concentração acima de 120mg.L^{-1} no período, o ponto de máximo 169mg.L^{-1} no dia 777 e um segundo ponto de 133mg.L^{-1} no dia 903. À exceção desses dois pontos, os

quais foram ambos rapidamente restabelecidos para a próxima amostragem efetuada, observa-se adequada redução do parâmetro DBO, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE ME, em consonância com o licenciamento ambiental da ETE em vigor.

O valor da DBO para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP apresentou variações em torno de 193mg.L^{-1} , valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 267mg.L^{-1} e ponto de mínimo 58mg.L^{-1} . Ao se analisar os dados, verifica-se característica de esgoto classificado em termos de concentração tendendo a médio (200mg.L^{-1}) pela média observada no período (193mg.L^{-1}), com variações até a classificação na faixa compreendida entre médio (200mg.L^{-1}) tendendo a forte (400mg.L^{-1}), considerando-se o ponto de máximo observado (267mg.L^{-1}), atingindo, inclusive, valores inferiores a fraco (100mg.L^{-1}), considerando-se, nesse caso, o ponto de mínimo (58mg.L^{-1}) observado. O valor da DBO para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP apresentou variações em torno de $26,4\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 80mg.L^{-1} e ponto de mínimo 1mg.L^{-1} (onde 1mg.L^{-1} é o LQ para a análise de DBO). Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se adequada redução do parâmetro DBO, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE VP, em consonância com o licenciamento ambiental da ETE em vigor e Resolução CONSEMA n.º 355/2017.

O valor da DBO para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de $275,6\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 385mg.L^{-1} e ponto de mínimo 212mg.L^{-1} . Ao se analisar os dados, verifica-se característica de esgoto classificado em termos de concentração na faixa entre médio (200mg.L^{-1}) a forte (400mg.L^{-1}) pela média observada no período ($275,6\text{mg.L}^{-1}$) e pelo ponto de máximo observado (385mg.L^{-1}). O ponto de mínimo apresentou característica de esgoto na faixa entre médio (200mg.L^{-1}) a forte (400mg.L^{-1}), $275,6\text{mg.L}^{-1}$. O valor da DBO para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de $13,1\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 60mg.L^{-1} e ponto de mínimo 1mg.L^{-1} (onde 1mg.L^{-1} é o LQ para a análise de DBO). Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se adequada redução do parâmetro DBO, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE

MN, em consonância com o licenciamento ambiental da ETE em vigor e Resolução CONSEMA n.º 355/2017.

O Quadro 21 mostra comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (DBO).

Quadro 21 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (DBO).

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) DBO (mg.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) DBO (mg.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
ETE ME	100 a 364	229,2 ± 52,1	5 a 169	51,3 ± 27,5	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 250 a 400, típico 300. Valores observados não excedem o limite superior da faixa típica e média observada abaixo da média considerada típica, conforme reportado na literatura. ESGOTO TRATADO: referência UASB + LA, faixa de 20 a 50. Logo, valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Apesar de alguns valores absolutos extrapolarem a faixa típica, a média observada mostrou-se sutilmente acima do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO, ϵ (%): referência UASB + LA, faixa de 83 a 93. Valor médio observado de 77 ± 11,7. Logo, média observada próxima à preconizada na literatura.
ETE VP	58 a 267	193 ± 45,8	1 a 80	26,4 ± 17,6	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 250 a 400, típico 300. Valores observados abaixo do limite inferior a não excedendo o limite superior da faixa típica. Média observada abaixo da média considerada típica pela literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa de 10 a 35. Logo, valores amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Apesar de alguns valores absolutos extrapolarem a faixa típica, a média observada mostrou-se dentro do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa de 90 a 97. Valor médio observado de 86,4 ± 9,9. Logo, média observada próxima à preconizada na literatura.
ETE MN	212 a 385	275,6 ± 35,8	1 a 60	13,1 ± 10,2	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 250 a 400, típico 300. Valores observados abaixo do limite inferior a não excedendo o limite superior da faixa típica. Média observada abaixo da média considerada típica pela literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa de 10 a 35. Logo, valores observados amplos (acima e abaixo) da faixa típica. Apesar de alguns valores absolutos extrapolarem a faixa típica, a média observada mostrou-se dentro do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa de 90 a 97. Valor médio observado de 95,3 ± 4. Logo, média observada conforme preconizada na literatura.

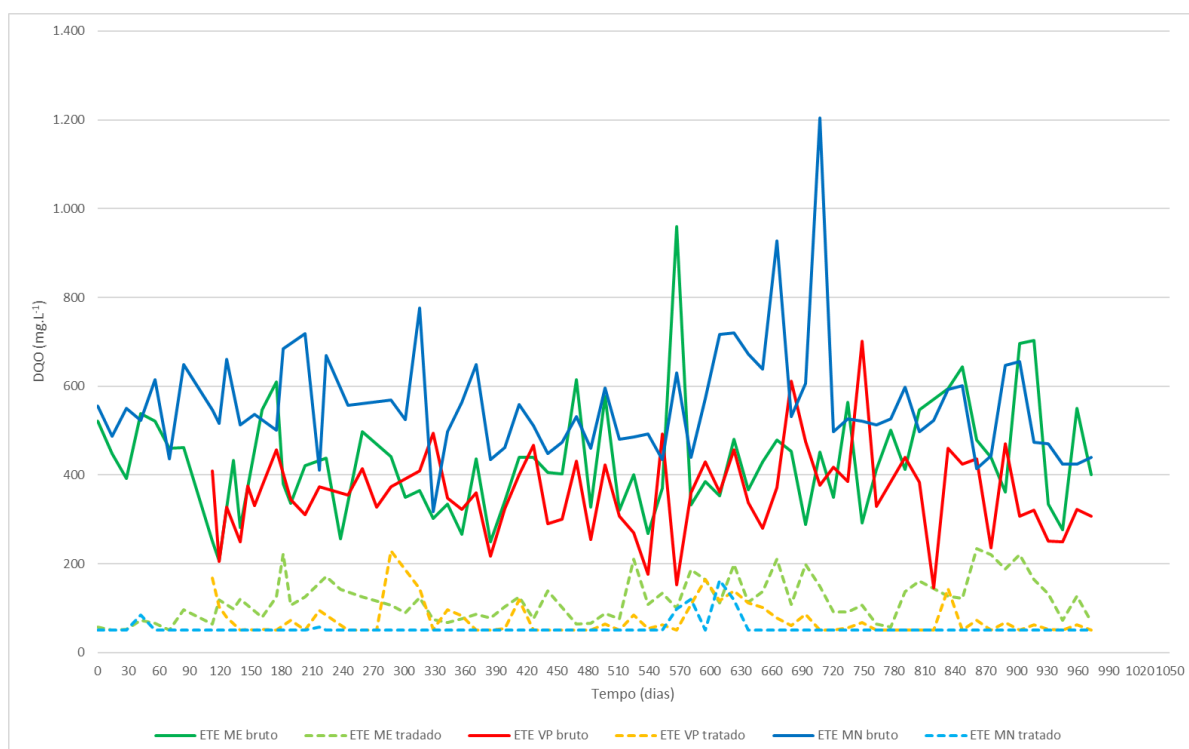
Nota: DP significa Desvio Padrão. UASB significa *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. LA significa Lodos Ativados. LAAP significa Lodos Ativados Aeração Prolongada. RSB significa Reator Sequencial em Batelada. Concentrações usuais e faixas típicas referidas na literatura técnica conforme VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017). Fonte: elaborado pelo autor.

Em resumo, as eficiências médias verificadas para a redução do parâmetro DBO, durante o período em tela, para as ETEs ME, VP e MN, foram $77 \pm 11,7\%$, $86,4 \pm 9,9\%$ e $95,3 \pm 4\%$, respectivamente.

4.3.1.8 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A Figura 24 apresenta os valores de DQO, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 24 - Valores de DQO, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 24, notam-se valores de DQO para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor da DQO para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $429,3\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 960mg.L^{-1} e ponto de mínimo 207mg.L^{-1} . Ao se analisar os dados, verifica-se característica de esgoto classificado em termos de concentração na faixa compreendida entre médio (200mg.L^{-1}) tendendo levemente a forte (400mg.L^{-1}) pela média observada no período ($429,3\text{mg.L}^{-1}$), com variações até extrapolar a classificação de forte (800mg.L^{-1}), considerando-se o ponto de máximo (960mg.L^{-1}) e, inclusive, atingindo classificação próximo a fraco (200mg.L^{-1}), se considerado o ponto de mínimo (207mg.L^{-1}) observado. O valor da DQO para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $117,8\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 234mg.L^{-1} e ponto de mínimo 50mg.L^{-1} . Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada redução do parâmetro DQO, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE ME. De acordo com o licenciamento ambiental em vigor da ETE ME, não há restrição para redução do parâmetro DQO. No entanto, a COMUSA monitora o parâmetro DQO nessa ETE, para fins de monitoramento ambiental, conforme solicitado pelo órgão ambiental competente.

O valor da DQO para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP apresentou variações em torno de $360,1\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 702mg.L^{-1} e ponto de mínimo 145mg.L^{-1} . Ao se analisar os dados, verifica-se característica de esgoto classificado em termos de concentração na faixa compreendida entre médio (200mg.L^{-1}) tendendo a forte (400mg.L^{-1}) pela média observada no período ($360,1\text{mg.L}^{-1}$), com variações até próximo à classificação de forte (800mg.L^{-1}), considerando-se o ponto de máximo (702mg.L^{-1}) e, inclusive, atingindo classificação inferior a fraco (200mg.L^{-1}), se considerado o ponto de mínimo (145mg.L^{-1}) observado. O valor da DQO para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP apresentou variações em torno de $73,6\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 229mg.L^{-1} e ponto de mínimo 50mg.L^{-1} (onde 50mg.L^{-1} é o LQ para a análise de DQO). Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada redução do parâmetro DQO, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE VP, em consonância com o licenciamento ambiental da ETE em vigor e Resolução CONSEMA n.º 355/2017.

O valor da DQO para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 556,6mg.L⁻¹, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 1.204mg.L⁻¹ e ponto de mínimo 318mg.L⁻¹. Ao se analisar os dados, verifica-se característica de esgoto classificado em termos de concentração compreendida na faixa de médio (400mg.L⁻¹) tendendo a forte (800mg.L⁻¹) pela média observada no período (556,6mg.L⁻¹), com variações até extrapolar à classificação de forte (800mg.L⁻¹), considerando-se o ponto de máximo (1.204mg.L⁻¹) e, inclusive, atingindo classificação na faixa compreendida entre médio (400mg.L⁻¹) a fraco (200mg.L⁻¹), se considerado o ponto de mínimo (318mg.L⁻¹) observado. O valor da DQO para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 55mg.L⁻¹, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 163mg.L⁻¹ e ponto de mínimo 50mg.L⁻¹ (onde 50mg.L⁻¹ é o LQ para a análise de DQO). Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada redução do parâmetro DQO, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE VP, em consonância com o licenciamento ambiental da ETE em vigor e Resolução CONSEMA n.º 355/2017.

O Quadro 22 mostra comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (DQO).

Quadro 22 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (DQO).

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) DQO (mg.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) DQO (mg.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
ETE ME	207 a 960	429,3 ± 128,5	50 a 234	117,8 ± 48,7	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 450 a 800, típico 600. Valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Média observada abaixo da média considerada típica pela literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência UASB + LA, faixa de 60 a 150. Logo, valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Apesar de alguns valores absolutos extrapolarem a faixa típica, a média observada mostrou-se dentro do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO, ε (%): referência UASB + LA, faixa de 75 a 88. Valor médio observado de 70,7 ± 13,7. Logo, média observada próxima à preconizada na literatura.
ETE VP	145 a 702	360,1 ± 99,3	50 a 229	73,6 ± 37	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 450 a 800, típico 600. Valores observados abaixo do limite inferior a não excedendo o limite superior da faixa típica. Média observada muito abaixo da média considerada típica pela literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa de 30 a 100. Logo, valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Apesar de alguns valores absolutos extrapolarem

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) DQO (mg.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) DQO (mg.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
					a faixa típica, a média observada mostrou-se dentro do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa de 83 a 93. Valor médio observado de $78,5 \pm 10,4$. Logo, média observada próxima à preconizada na literatura.
ETE MN	318 a 1204	556,6 ± 129,1	50 a 163	55 ± 19	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 450 a 800, típico 600. Valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Média observada próximo da média considerada típica pela literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa de 30 a 100. Logo, apesar de alguns valores absolutos extrapolarem a faixa típica, a média observada mostrou-se dentro do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REDUÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa de 83 a 93. Valor médio observado de $89,8 \pm 3,5$. Logo, média observada conforme preconizada na literatura.

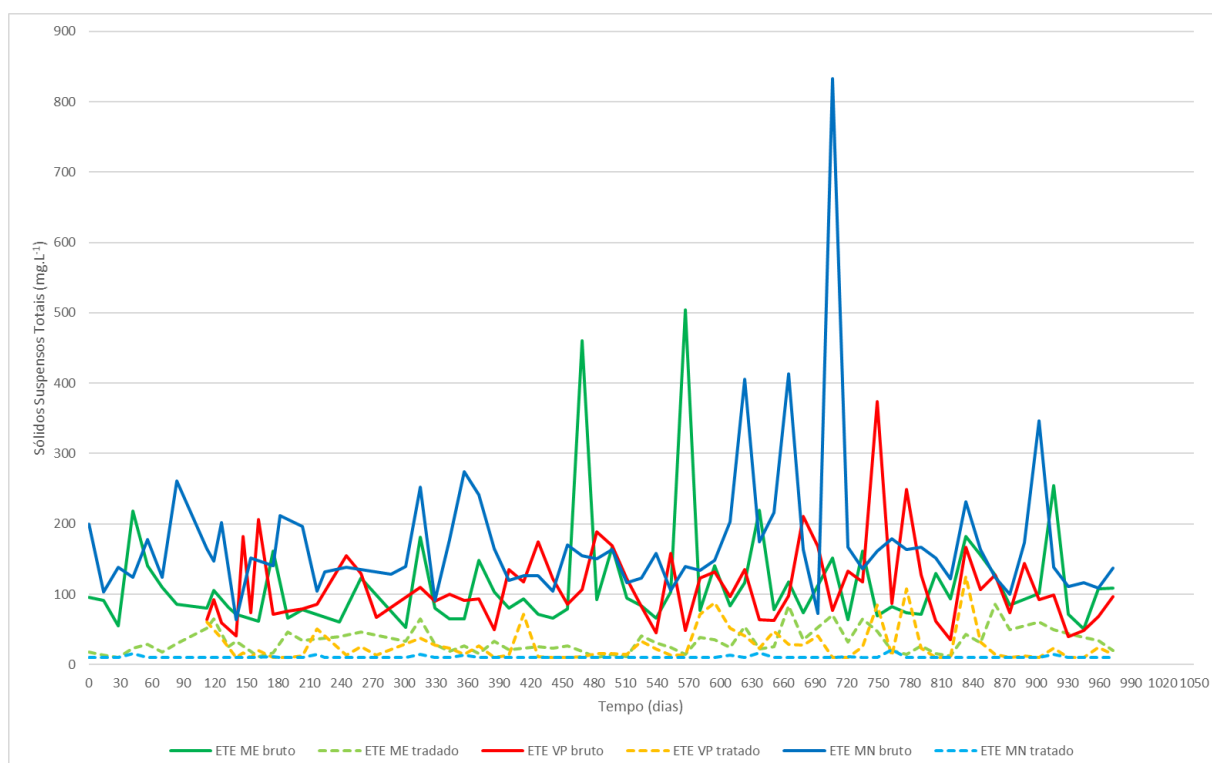
Nota: DP significa Desvio Padrão. UASB significa *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. LA significa Lodos Ativados. LAAP significa Lodos Ativados Aeração Prolongada. RSB significa Reator Sequencial em Batelada. Concentrações usuais e faixas típicas referidas na literatura técnica conforme VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017). Fonte: elaborado pelo autor.

Em resumo, as eficiências médias verificadas para a redução do parâmetro DQO, durante o período em tela, para as ETEs ME, VP e MN, foram $70,7 \pm 13,7\%$, $78,5 \pm 10,4\%$ e $89,8 \pm 3,5\%$, respectivamente.

4.3.1.9 SÓLIDOS SUSPENSOS TOTAIS

A Figura 25 apresenta os valores de SST, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 25 - Valores de SST, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 25, notam-se valores de SST para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor de SST para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $115,4\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 504mg.L^{-1} e ponto de mínimo 51mg.L^{-1} . O valor de SST para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $32,6\text{mg.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 86mg.L^{-1} e ponto de mínimo 10mg.L^{-1} (onde 10mg.L^{-1} é o LQ para a análise de SST). Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada remoção do parâmetro SST, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE ME. De acordo com o licenciamento ambiental em vigor da ETE ME, não há restrição para remoção do parâmetro SST. No entanto, a COMUSA monitora o parâmetro SST nessa ETE, para fins de monitoramento ambiental, conforme solicitado pelo órgão ambiental competente.

O valor de SST para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP apresentou variações em torno de 111mg.L⁻¹, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 374mg.L⁻¹ e ponto de mínimo 35mg.L⁻¹. O valor de SST para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP apresentou variações em torno de 27,9mg.L⁻¹, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 125mg.L⁻¹ e ponto de mínimo 10mg.L⁻¹ (onde 10mg.L⁻¹ é o LQ para a análise de SST). Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada remoção do parâmetro SST, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE VP, em consonância com o licenciamento ambiental de operação da ETE e Resolução CONSEMA n.º 355/2017.

O valor de SST para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 173mg.L⁻¹, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 833mg.L⁻¹ e ponto de mínimo 64mg.L⁻¹. O valor de SST para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 10,7mg.L⁻¹, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 21mg.L⁻¹ e ponto de mínimo 10mg.L⁻¹ (onde 10mg.L⁻¹ é o LQ para a análise de SST). Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se adequada remoção do parâmetro SST, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE MN, em consonância com o licenciamento ambiental de operação da ETE e Resolução CONSEMA n.º 355/2017.

O Quadro 23 mostra comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (SST).

Quadro 23 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (SST).

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) SST (mg.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) SST (mg.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
ETE ME	51 a 504	115,4 ± 79,4	10 a 86	32,6 ± 17,8	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 200 a 450, típico 350. Valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Média observada abaixo da média considerada típica pela literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência UASB + LA, faixa de 20 a 40. Logo, valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Apesar de alguns valores absolutos extrapolarem a faixa típica, a média observada mostrou-se dentro da preconizada pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência UASB + LA, faixa de 87 a 93. Valor médio observado de 65,7 ± 19,5. Logo, média observada inferior à preconizada na literatura.

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) SST (mg.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) SST (mg.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
					Sem restrição em licença ambiental. Apenas monitorado para fins ambientais.
ETE VP	35 a 374	111 ± 57,5	10 a 125	27,9 ± 25,2	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 200 a 450, típico 350. Valores observados abaixo do limite inferior a não excedendo o limite superior da faixa típica. Média observada muito abaixo da média considerada típica pela literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa de 20 a 40. Logo, valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Apesar de alguns valores absolutos extrapolarem a faixa típica, a média observada mostrou-se dentro da preconizada pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa de 87 a 93. Valor médio observado de 73,1 ± 20,2. Logo, média observada próxima à preconizada na literatura.
ETE MN	64 a 833	173 ± 103,8	10 a 21	10,7 ± 1,9	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 200 a 450, típico 350. Valores observados amplos (abaixo e acima) da faixa típica. Média observada muito abaixo da média considerada típica pela literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa de 20 a 40. Logo, valores abaixo e não excedente ao limite superior da faixa típica e média abaixo do preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ϵ (%): referência RSB/LAAP, faixa de 87 a 93. Valor médio observado de 92,8 ± 2,6. Logo, média observada conforme preconizada na literatura.

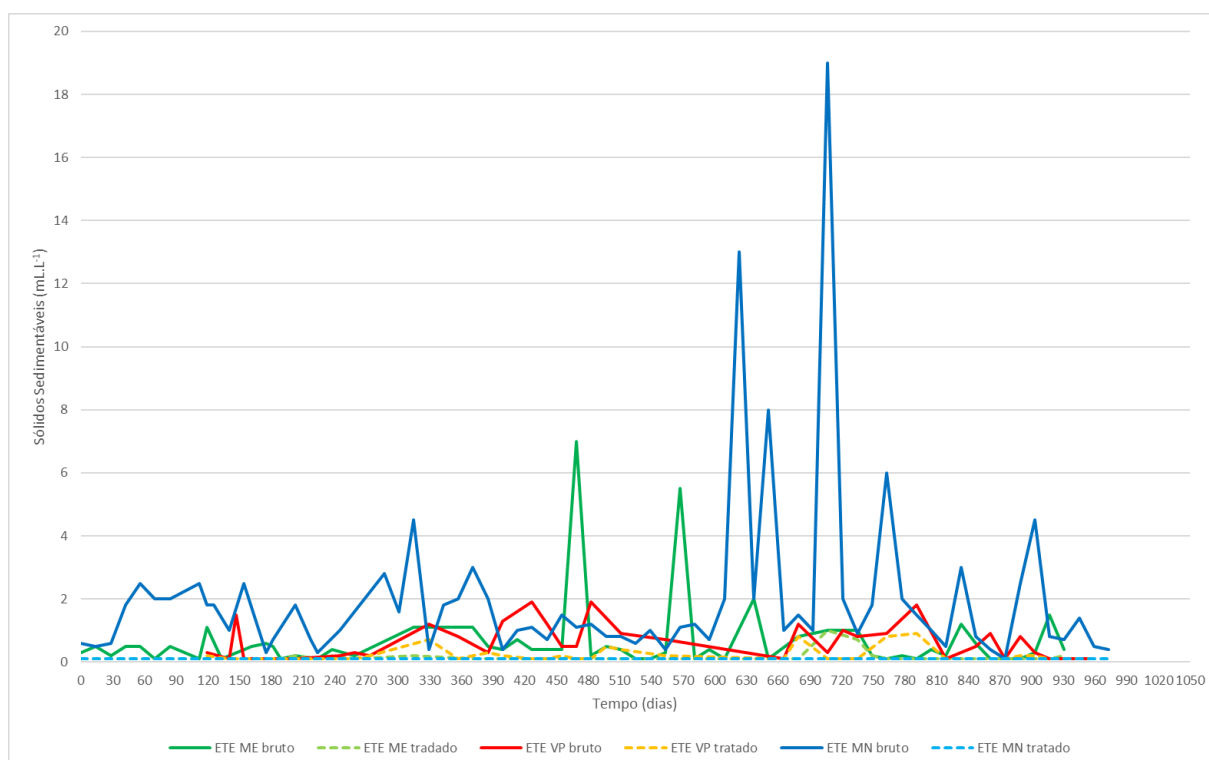
Nota: DP significa Desvio Padrão. UASB significa *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. LA significa Lodos Ativados. LAAP significa Lodos Ativados Aeração Prolongada. RSB significa Reator Sequencial em Batelada. Concentrações usuais e faixas típicas referidas na literatura técnica conforme VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017). Fonte: elaborado pelo autor.

Em resumo, as eficiências médias verificadas para a remoção do parâmetro SST, durante o período em tela, para as ETEs ME, VP e MN, foram 65,7 ± 19,5%, 73,1 ± 20,2% e 98,2 ± 2,6%, respectivamente.

4.3.1.10 SÓLIDOS SEDIMENTÁVEIS

A Figura 26 apresenta os valores de SS_{Sed}, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 26 - Valores de SSed, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 26, notam-se valores de SSed para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor de SSed para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $0,6\text{mL.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 7mL.L^{-1} e ponto de mínimo $0,1\text{mL.L}^{-1}$ (onde $0,1\text{mL.L}^{-1}$ era o LQ anterior e 1mL.L^{-1} é o LQ atual para a análise de SSed). O valor de SSed para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $0,1\text{mL.L}^{-1}$ (onde $0,1\text{mL.L}^{-1}$ era o LQ anterior e 1mL.L^{-1} é o LQ atual para a análise de SSed), valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 1mL.L^{-1} e ponto de mínimo $0,1\text{mL.L}^{-1}$ (onde $0,1\text{mL.L}^{-1}$ era o LQ anterior e 1mL.L^{-1} é o LQ atual para a análise de SSed). Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se adequada remoção do parâmetro SSed, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE ME, estando de acordo com o licenciamento ambiental em vigor da ETE ME e Resolução CONSEMA n.º 355/2017.

O valor de SSed para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP apresentou variações em torno de $0,6\text{mL.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $1,9\text{mL.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $0,1\text{mL.L}^{-1}$ (onde $0,1\text{mL.L}^{-1}$ era o LQ anterior e 1mL.L^{-1} é o LQ atual para a análise de SSed). O valor de SSed para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP apresentou variações em torno de $0,2\text{mL.L}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $0,9\text{mL.L}^{-1}$ e ponto de mínimo $0,1\text{mL.L}^{-1}$ (onde $0,1\text{mL.L}^{-1}$ era o LQ anterior e 1mL.L^{-1} é o LQ atual para a análise de SSed). Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se adequada remoção do parâmetro SSed, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE VP, estando em consonância com o licenciamento ambiental em vigor da ETE VP e Resolução CONSEMA n.º 355/2017.

O valor de SSed para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de 2mL.L^{-1} , valor médio observado durante o período, com ponto de máximo 19mL.L^{-1} e ponto de mínimo $0,1\text{mL.L}^{-1}$ (onde $0,1\text{mL.L}^{-1}$ era o LQ anterior e 1mL.L^{-1} é o LQ atual para a análise de SSed). O valor de SSed para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de $0,1\text{mL.L}^{-1}$ (onde $0,1\text{mL.L}^{-1}$ era o LQ anterior e 1mL.L^{-1} é o LQ atual para a análise de SSed), valor médio observado durante o período, sendo esse resultado igual ao ponto de máximo e igual ao ponto de mínimo. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se adequada remoção do parâmetro SSed, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE MN, estando em consonância com o licenciamento ambiental em vigor da ETE MN e Resolução CONSEMA n.º 355/2017.

O Quadro 24 mostra comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (SSed).

Quadro 24 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (SSed).

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) SSed (mL.L ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) SSed (mL.L ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
ETE ME	0,1 a 7	0,6 ± 1,2	0,1 a 1	0,1 ± 0,1	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 10 a 20, típico 15. Todos os valores e média observados muito inferiores ao reportado na literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência UASB + LA, faixa ≤ 1,0 em 1h cone Imhoff. Logo, valores e média observados inferiores ao reportado na literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência UASB + LA, faixa não reportada. Valor médio observado de 50,4 ± 37,2.
ETE VP	0,1 a 1,9	0,6 ± 0,6	0,1 a 0,9	0,2 ± 0,2	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 10 a 20, típico 15. Todos os valores e média observados muito inferiores ao reportado na literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa ≤ 1,0 em 1h cone Imhoff. Logo, valores e média observados inferiores ao reportado na literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência RSB/LAAP, faixa não reportada. Valor médio observado de 42,1 ± 37,9.
ETE MN	0,1 a 19	2 ± 2,8	0,1 a 0,1	0,1 ± 0	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 10 a 20, típico 15. Valores e média observados muito inferiores ao reportado na literatura técnica. ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa ≤ 1,0 em 1h cone Imhoff. Logo, valores e média observados inferiores ao reportado na literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência RSB/LAAP, faixa não reportada. Valor médio observado de 88,4 ± 13,3.

Nota: DP significa Desvio Padrão. UASB significa *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. LA significa Lodos Ativados. LAAP significa Lodos Ativados Aeração Prolongada. RSB significa Reator Sequencial em Batelada. Concentrações usuais e faixas típicas referidas na literatura técnica conforme VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017). Fonte: elaborado pelo autor.

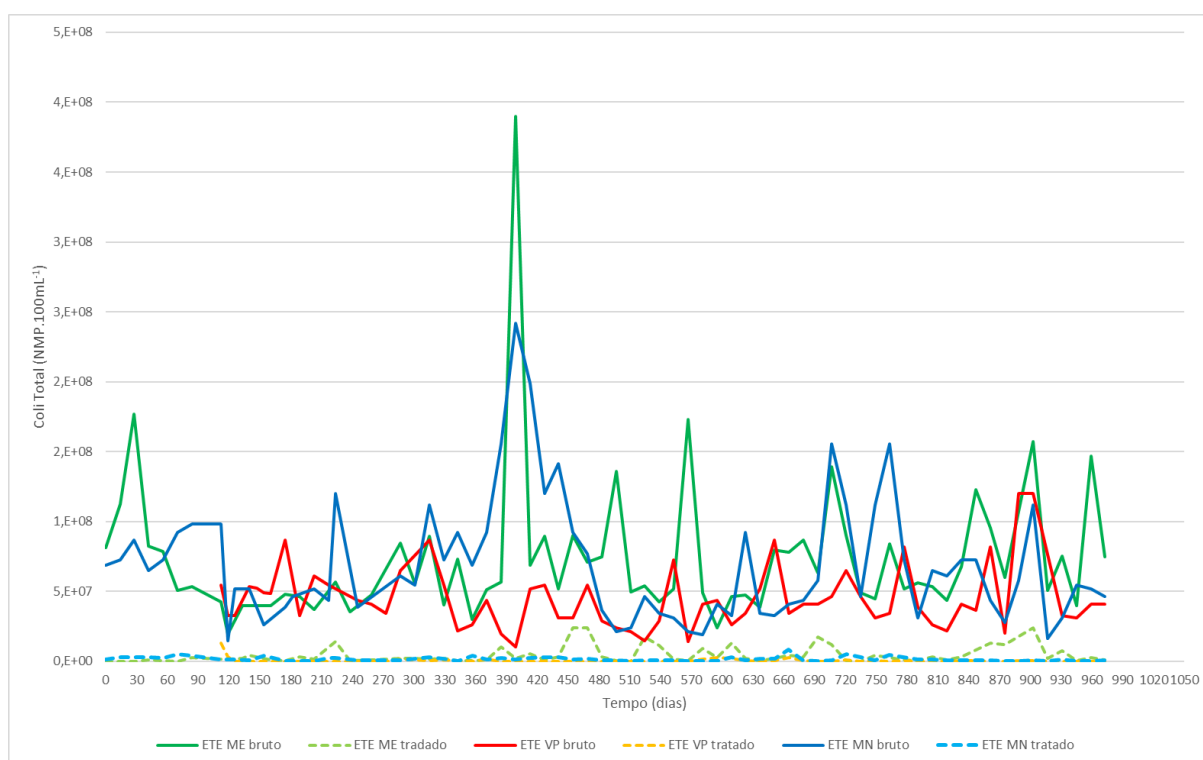
Com relação aos valores baixos observados de SSed no esgoto sanitário bruto, esses podem estar associados à condição de esgoto bruto diluído, uma vez que a DBO do esgoto bruto para a ETE ME e ETE VP permaneceu inferior ao valor de 250mg.L⁻¹ em grande parte das amostras coletadas e analisadas.

Em resumo, as eficiências médias verificadas para a remoção do parâmetro SSed, durante o período em tela, para as ETEs ME, VP e MN, foram 50,4 ± 37,2%, 42,1 ± 37,9% e 88,4 ± 13,3%, respectivamente.

4.3.1.11 COLIFORMES TOTAIS

A Figura 27 apresenta os valores de CT, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 27 - Valores de CT, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 27, notam-se valores de CT para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor de CT para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $7,3528 \times 10^7 \text{ NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $3,9 \times 10^8 \text{ NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $1,979 \times 10^7 \text{ NMP.100mL}^{-1}$. O valor de CT para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $4,5383 \times 10^6 \text{ NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $2,4196 \times 10^7 \text{ NMP.100mL}^{-1}$.

e ponto de mínimo $5,2 \times 10^4 \text{NMP.100mL}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada remoção do parâmetro CT, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE ME. De acordo com o licenciamento ambiental em vigor da ETE ME, não há restrição para remoção do parâmetro microbiológico CT. No entanto, a COMUSA monitora o parâmetro CT nessa ETE, para fins de monitoramento ambiental, conforme solicitado pelo órgão ambiental competente.

O valor de CT para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP apresentou variações em torno de $4,4965 \times 10^7 \text{NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $1,2033 \times 10^8 \text{NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $1,0112 \times 10^7 \text{NMP.100mL}^{-1}$. O valor de CT para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP apresentou variações em torno de $5,594 \times 10^5 \text{NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $1,2997 \times 10^7 \text{NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $1,55 \times 10^2 \text{NMP.100mL}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se elevada remoção do parâmetro CT, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE VP. De acordo com o licenciamento ambiental em vigor da ETE VP, não há restrição para remoção do parâmetro microbiológico CT. No entanto, a COMUSA monitora o parâmetro CT nessa ETE, para fins de monitoramento ambiental, conforme solicitado pelo órgão ambiental competente.

O valor de CT para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de $6,9453 \times 10^7 \text{NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $2,4196 \times 10^8 \text{NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $1,483 \times 10^7 \text{NMP.100mL}^{-1}$. O valor de CT para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de $1,6445 \times 10^6 \text{NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $8,537 \times 10^7 \text{NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $1,275 \times 10^5 \text{NMP.100mL}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se adequada remoção do parâmetro CT, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE MN. De acordo com o licenciamento ambiental em vigor da ETE MN, não há restrição para remoção do parâmetro microbiológico CT. No entanto, a COMUSA monitora o parâmetro CT nessa ETE, para fins de monitoramento ambiental, conforme solicitado pelo órgão ambiental competente.

O Quadro 25 mostra comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (CT).

Quadro 25 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (CT).

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) CT (NMP.100mL ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) CT (NMP.100mL ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
ETE ME	1,979x10 ⁷ a 3,9x10 ⁸	7,3528x10 ⁷ ± 5,2077x10 ⁷	5,2x10 ⁴ a 2,4196x10 ⁷	4,5383x10 ⁶ ± 6,1308x10 ⁶	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 10⁶ a 10¹⁰. Faixa e média observados de acordo com a literatura técnica, a qual é bastante ampla (4 ordens de grandeza). ESGOTO TRATADO: referência UASB + LA, faixa estreita (1 ordem de grandeza) de 10⁶ a 10⁷. Logo, valores e média observados de acordo com o preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência UASB + LA, faixa de 1 a 2 unidades log removidas ou 90 a 99%. Valor médio observado de 93 ± 8,8. Logo, de acordo com a média esperada reportada na literatura. Sem restrição em licença ambiental; CT apenas monitorado para fins ambientais.
ETE VP	1,0112x10 ⁷ a 1,2033x10 ⁸	4,4965x10 ⁷ ± 2,288x10 ⁷	1,55x10 ² a 1,2997x10 ⁷	5,594x10 ⁵ ± 1,7398x10 ⁶	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 10⁶ a 10¹⁰. Faixa e média observados de acordo com a literatura técnica, a qual é bastante ampla (4 ordens de grandeza). ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa estreita (1 ordem de grandeza) de 10⁶ a 10⁷. Logo, valores e média observados de acordo com o preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência RSB/LAAP, faixa de 1 a 2 unidades log removidas ou 90 a 99%. Valor médio observado de 98,7 ± 3,5. Logo, de acordo com a média esperada reportada na literatura. Sem restrição em licença ambiental; CT apenas monitorado para fins ambientais.
ETE MN	1,483x10 ⁷ a 2,4196x10 ⁸	6,9453x10 ⁷ ± 4,405x10 ⁷	1,275x10 ⁵ a 8,537x10 ⁷	1,6445x10 ⁶ ± 1,5351x10 ⁶	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 10⁶ a 10¹⁰. Faixa e média observados de acordo com a literatura técnica, a qual é bastante ampla (4 ordens de grandeza). ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa estreita (1 ordem de grandeza) de 10⁶ a 10⁷. Logo, valores e média observados de acordo com o preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência RSB/LAAP, faixa de 1 a 2 unidades log removidas ou 90 a 99%. Valor médio observado de 97,2 ± 3,3. Logo, de acordo com a média esperada reportada na literatura. Sem restrição em licença ambiental; CT apenas monitorado para fins ambientais.

Nota: DP significa Desvio Padrão. UASB significa *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. LA significa Lodos Ativados. LAAP significa Lodos Ativados Aeração Prolongada. RSB significa Reator Sequencial em Batelada. Concentrações usuais e faixas típicas referidas na literatura técnica conforme VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017). Fonte: elaborado pelo autor.

Com relação ao parâmetro microbiológico CT, as faixas e as médias observadas, para as três ETEs em estudo, apresentaram valores de acordo com o reportado na literatura técnica para esgotos brutos de natureza sanitária, ou seja, valores usuais da ordem de 10^6 a 10^{10} NMP.100mL⁻¹. Faixa essa considerada bastante ampla (envolvendo quatro ordens de grandeza ou quatro unidades log removidas).

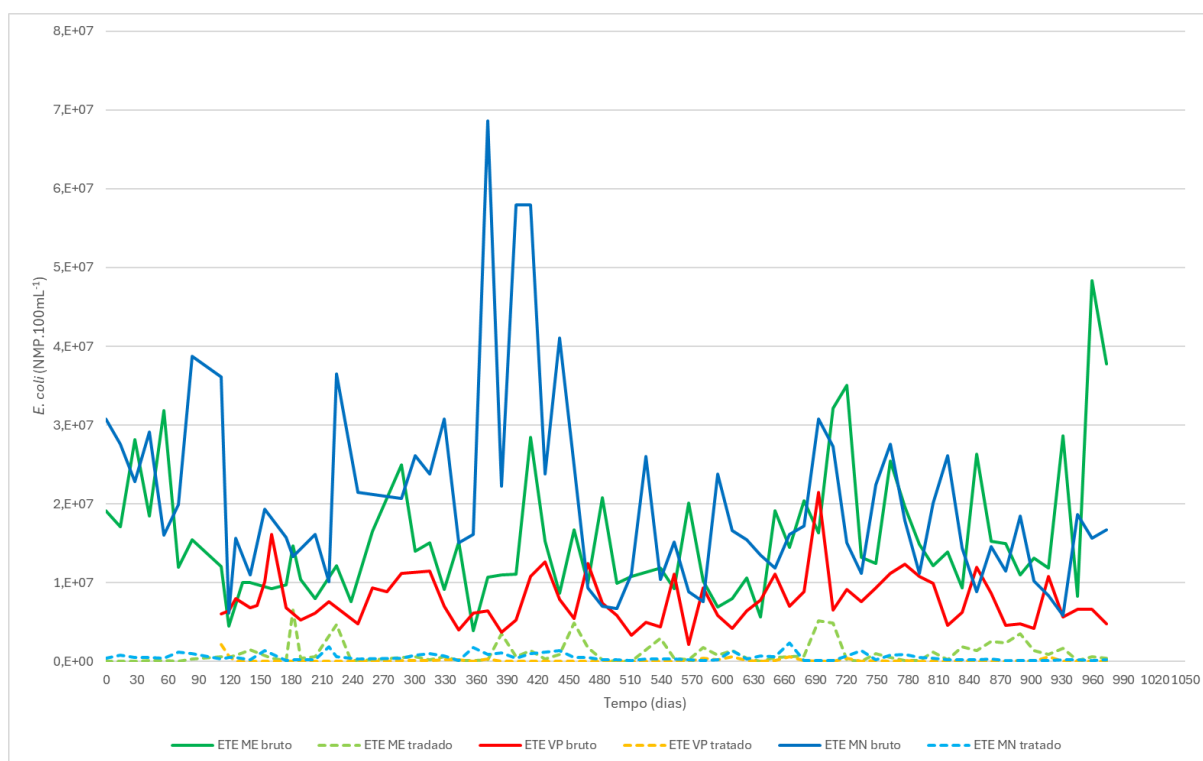
Com relação ao parâmetro microbiológico CT, para as faixas e as médias observadas, para esgotos tratados de natureza sanitária, considerando a literatura técnica VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017), têm-se valores usuais da ordem de 10^6 a 10^7 NMP.100mL⁻¹. Faixa essa mais estreita (variando de 10^6 a 10^7 NMP.100mL⁻¹, envolvendo uma ordem de grandeza ou uma unidade log removida) se comparada à faixa considerada para os esgotos sanitários brutos (variando de 10^6 a 10^{10} NMP.100mL⁻¹, que é bem mais ampla, envolvendo quatro ordens de grandeza) ambas reportadas na literatura técnica (VON SPERLING, 2014 e JORDÃO e PESSÔA, 2017). E, para as três ETEs em estudo, as médias e faixas observadas atingiram valores da ordem de 10^5 NMP.100mL⁻¹ (média da ETE VP e ponto de mínimo da ETE MN), da ordem de 10^4 NMP.100mL⁻¹ (ponto de mínimo da ETE ME) e até da ordem de 10^2 NMP.100mL⁻¹ (ponto de mínimo da ETE VP); valores esses com desempenho satisfatório para esgotos tratados de natureza sanitária.

Em resumo, as eficiências médias verificadas para a remoção do parâmetro microbiológico CT, durante o período em tela, para as ETEs ME, VP e MN, foram $93 \pm 8,8 \%$, $98,7 \pm 3,5\%$ e $97,2 \pm 3,3\%$, respectivamente.

4.3.1.12 *ESCHERICHIA COLI*

A Figura 28 apresenta os valores de *E. coli*, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.

Figura 28 - Valores de *E. coli*, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para as ETEs ME, VP e MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 28, notam-se valores de *E. coli* para o esgoto sanitário bruto (linha sólida) e tratado (linha tracejada), para as ETEs ME, VP e MN nas cores verde, vermelho (e variação em laranja) e azul, respectivamente.

O valor de *E. coli* para o esgoto bruto (linha sólida verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $1,5562 \times 10^7 \text{ NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $4,8335 \times 10^7 \text{ NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $3,92 \times 10^6 \text{ NMP.100mL}^{-1}$. O valor de *E. coli* para o esgoto tratado (linha tracejada verde) para a ETE ME apresentou variações em torno de $1,0584 \times 10^6 \text{ NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $6,488 \times 10^6 \text{ NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $8,5 \times 10^3 \text{ NMP.100mL}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se determinada remoção do parâmetro *E. coli*, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE ME.

O valor de *E. coli* para o esgoto bruto (linha sólida vermelha) para a ETE VP apresentou variações em torno de $7,7801 \times 10^6 \text{NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $2,143 \times 10^7 \text{NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $2,09 \times 10^6 \text{NMP.100mL}^{-1}$. O valor de *E. coli* para o esgoto tratado (linha tracejada laranja) para a ETE VP apresentou variações em torno de $1,1803 \times 10^5 \text{NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $2,142 \times 10^6 \text{NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $1,4 \times 10 \text{NMP.100mL}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se elevada remoção do parâmetro *E. coli*, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE VP.

O valor de *E. coli* para o esgoto bruto (linha sólida azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de $2,0354 \times 10^7 \text{NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $6,867 \times 10^7 \text{NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $5,83 \times 10^6 \text{NMP.100mL}^{-1}$. O valor de *E. coli* para o esgoto tratado (linha tracejada azul) para a ETE MN apresentou variações em torno de $5,3234 \times 10^5 \text{NMP.100mL}^{-1}$, valor médio observado durante o período, com ponto de máximo $2,3295 \times 10^6 \text{NMP.100mL}^{-1}$ e ponto de mínimo $6,9 \times 10^4 \text{NMP.100mL}^{-1}$. Ao se analisar a distribuição dos dados, verifica-se elevada remoção do parâmetro *E. coli*, ao se comparar o esgoto bruto com o esgoto tratado, durante todo o período, para a ETE MN.

O Quadro 26 mostra comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (*E. coli*).

Quadro 26 - Comparação para o esgoto bruto e tratado, referido na literatura técnica, faixas e médias reais observadas nas três ETEs em estudo (*E. coli*).

ETEs	Parâmetro físico-químico (ESGOTO BRUTO) <i>E. coli</i> (NMP.100mL ⁻¹)		Parâmetro físico-químico (ESGOTO TRATADO) <i>E. coli</i> (NMP.100mL ⁻¹)		Observações e discussão
	Faixa	Média ± DP	Faixa	Média ± DP	
ETE ME	3,92x10 ⁶ a 4,8335x10 ⁷	1,5562x10 ⁷ ± 8,4149x10 ⁶	8,5x10 ³ a 6,488x10 ⁶	1,0584x10 ⁶ ± 1,4373x10 ⁶	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 10⁶ a 10⁹. Faixa e média observados de acordo com a literatura técnica, a qual é bastante ampla (3 ordens de grandeza). ESGOTO TRATADO: referência UASB + LA, faixa estreita (1 ordem de grandeza) de 10⁶ a 10⁷. Logo, valores observados inferiores e dentro da faixa típica. Média observada de acordo com o preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência UASB + LA, faixa de 1 a 2 unidades log removidas ou 90 a 99%. Valor médio observado de 92,1 ± 10,2. Logo, de acordo com a média esperada reportada na literatura. Sem restrição em licença ambiental; <i>E. coli</i> apenas monitorado para fins ambientais.
ETE VP	2,09x10 ⁶ a 2,143x10 ⁷	7,7801x10 ⁶ ± 3,311x10 ⁶	1,4x10 a 2,142x10 ⁶	1,1803x10 ⁵ ± 3,0583x10 ⁵	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 10⁶ a 10⁹. Faixa e média observados de acordo com a literatura técnica, a qual é bastante ampla (3 ordens de grandeza). ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa estreita (1 ordem de grandeza) de 10⁶ a 10⁷. Logo, valores observados bem inferiores e dentro da faixa típica. Média observada inferior ao preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência RSB/LAAP, faixa de 1 a 2 unidades log removidas ou 90 a 99%. Valor médio observado de 98,2 ± 5. Logo, de acordo com a média esperada reportada na literatura.
ETE MN	5,83x10 ⁶ a 6,867x10 ⁷	2,0354x10 ⁷ ± 1,2155x10 ⁷	6,9x10 ⁴ a 2,3295x10 ⁶	5,3234x10 ⁵ ± 4,8362x10 ⁵	ESGOTO BRUTO: valores típicos literatura, faixa de 10⁶ a 10⁹. Faixa e média observados de acordo com a literatura técnica, a qual é bastante ampla (3 ordens de grandeza). ESGOTO TRATADO: referência RSB/LAAP, faixa estreita (1 ordem de grandeza) de 10⁶ a 10⁷. Logo, valores observados bem inferiores e dentro da faixa típica. Média observada inferior ao preconizado pela literatura técnica. EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO, ε (%): referência RSB/LAAP, faixa de 1 a 2 unidades log removidas ou 90 a 99%. Valor médio observado de 96,9 ± 3,3. Logo, de acordo com a média esperada reportada na literatura.

Nota: DP significa Desvio Padrão. UASB significa *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*. LA significa Lodos Ativados. LAAP significa Lodos Ativados Aeração Prolongada. RSB significa Reator Sequencial em Batelada. Concentrações usuais e faixas típicas referidas na literatura técnica conforme VON SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017). Fonte: elaborado pelo autor.

Com relação ao parâmetro microbiológico *E. coli*, as faixas e as médias observadas, para as três ETEs em estudos, apresentaram valores de acordo com o reportado na literatura técnica para esgotos brutos de natureza sanitária, ou seja, valores usuais da ordem de 10⁶ a 10⁹NMP.100mL⁻¹. Faixa essa considerada bastante ampla (envolvendo três ordens de grandeza ou três unidades log removidas).

Com relação ao parâmetro microbiológico *E. coli*, para as faixas e as médias observadas, considerando esgotos tratados de natureza sanitária, segundo VON

SPERLING (2014) e JORDÃO e PESSÔA (2017), têm-se valores usuais da ordem de 10^6 a 10^7 NMP.100mL⁻¹. Faixa essa mais estreita (a qual normalmente varia de 10^6 a 10^7 NMP.100mL⁻¹, envolvendo uma ordem de grandeza) se comparada à faixa considerada para os esgotos sanitários brutos (a qual normalmente varia de 10^6 a 10^9 NMP.100mL⁻¹, sendo mais ampla, envolvendo três ordens de grandeza) ambas reportadas na literatura técnica (VON SPERLING, 2014 e JORDÃO e PESSÔA, 2017). E, para as três ETEs em estudo, as médias e faixas observadas atingiram valores da ordem de 10^5 NMP.100mL⁻¹ (médias da ETE VP e da ETE MN), da ordem de 10^4 NMP.100mL⁻¹ (ponto de mínimo da ETE MN), da ordem de 10^3 NMP.100mL⁻¹ (ponto de mínimo da ETE ME) e até da ordem de 10 NMP.100mL⁻¹ (ponto de mínimo da ETE VP); valores esses com desempenho satisfatório para esgotos tratados de natureza sanitária.

Cabe ressaltar que as três ETEs em estudo apresentam diferentes associações de tecnologias e processos de tratamento, disponíveis no mercado, tendo sido idealizadas, projetadas, construídas e entrado em operação em épocas distintas, conforme apresentado anteriormente no estudo de caso. As três ETEs apresentam separador do tipo absoluto, ou seja, espera-se não interferência ou mínima interferência das chuvas sobre a vazão de alimentação. Embora possam ocorrer contribuições de águas pluviais devido ao fenômeno de infiltração (que já deve ser considerado quando do dimensionamento das redes, previsto em norma, devidamente planejado), bem como devido à possibilidade (indesejada) de danos e falta de integridade da rede, seja por falta de manutenção, seja por problemas de execução, seja pela combinação das causas anteriores, permitindo contribuições não desejadas dessas águas à rede e, por consequência, sendo somada à vazão de esgoto que alimenta as ETEs.

Nota-se que todas as três ETEs em estudo conseguiram alcançar remoções significativas de CT (parâmetro apenas monitorado para fins ambientais, conforme orientado pelo órgão ambiental competente) e *E. coli* (parâmetro com restrição definida em licença ambiental de operação para a ETE VP e MN e apenas monitorado para fins ambientais na ETE ME, conforme orientação do órgão ambiental) combinando diferentes tecnologias e processos de tratamento e de acordo, pelo menos, com as faixas reportadas na literatura técnica.

A ETE ME, a qual combina o processo de tratamento por reator UASB, filtro biológico aeróbio (aeração natural), lodos ativados e reator anóxico, atingiu remoção

significativa de CT e *E. coli*, totalmente livre de aplicação de produtos químicos desinfetantes (livre de desinfecção química) e livre de aplicação de lâmpadas de radiação ultravioleta (livre de desinfecção física). Remoção de acordo com o reportado na literatura técnica, pelo menos, e preconizado pela licença ambiental de operação (CT e *E. coli* não exigidos, apenas monitorados).

A ETE VP, a qual combina tratamento aeróbio (dois reatores MBBR em série) seguido de tratamento físico-químico (dois flocculadores mecanizados em série) e decantador de alta taxa com desinfecção física por meio de lâmpadas de radiação ultravioleta, atingiu remoção significativa de CT e *E. coli*. Remoção de acordo com o reportado na literatura técnica, pelo menos, e preconizado pela licença ambiental de operação (CT não exigido, apenas monitorado; *E. coli* exigido).

Destaca-se que o sistema de lâmpadas de radiação ultravioleta da ETE VP é constituído de quatro módulos contendo quatro lâmpadas cilíndricas cada módulo, totalizando dezesseis lâmpadas enclausuradas em tubos de quartzo individual por lâmpada.

O esgoto molha o tubo de quartzo que protege cada lâmpada. Todo esse conjunto permanece submerso (banhado) pelo esgoto sanitário, onde o esgoto apresenta fluxo de escoamento no sentido longitudinal de cada lâmpada (percorre longitudinalmente o comprimento das lâmpadas).

Com a frequência de duas a três vezes por semana, cada módulo precisa ser emergido e os tubos de quartzo devidamente limpos com solução química composta de ácido fosfórico. Esse procedimento é importante, pois permite a remoção de incrustações que podem se acumular na superfície dos tubos de quartzo e, nesse caso, impedem a penetração plena da radiação ultravioleta até as regiões (ou camadas) mais profundas da massa líquida do esgoto.

Outra observação importante é que, ao final do processo, o esgoto que alimenta o sistema de desinfecção de lâmpadas ultravioleta deva apresentar baixa concentração de materiais sólidos particulados, os quais servem de proteção (formando uma espécie de barreira ou escudo) aos microrganismos alvo (CT e *E. coli*) e, por consequência, diminuindo a eficiência desse tipo de desinfecção, pois a radiação não consegue bombardear (atingir) o elemento alvo (microrganismos CT e *E. coli*).

Assim, com o esgoto livre de material sólido particulado, e com o procedimento de limpeza do sistema de desinfecção física realizado adequadamente, a radiação ultravioleta consegue penetrar nas camadas mais profundas da massa líquida a ser

tratada (esgoto sanitário) e atingir o elemento alvo (microrganismo CT e *E. coli*). O comprimento de onda de 254nm, λ_{254nm} , apresenta maior efeito bactericida, com energia suficiente para destruir as ligações químicas das células (DNA) dos microrganismos alvo. Resta claro que os fatores preponderantes para o adequado funcionamento do sistema de desinfecção física por lâmpadas de radiação ultravioleta engloba o esgoto estar livre de material sólido particulado (na medida do possível) e que os tubos de quartzo (que estão em contato com o esgoto, protegendo as lâmpadas) estejam sempre limpos, livres de incrustações, garantindo transparência suficiente para que a radiação ultravioleta produzida na lâmpada possa penetrar nas camadas da massa líquida (esgoto) e acertar o elemento alvo (microrganismo) com energia suficiente para destruí-lo. Isso demonstra a importância das etapas anteriores do tratamento, relacionadas à redução de DBO e DQO, bem como à remoção de SST e SSed.

A ETE MN atingiu valores de remoção significativos de CT e *E. coli* naturalmente, considerando o processo de tratamento do tipo lodos ativados, reatores RSB. A remoção ocorreu totalmente livre de aplicação de produtos químicos desinfetantes (livre de desinfecção química), bem como livre de aplicação de lâmpadas de radiação ultravioleta (livre de desinfecção física). Remoção de acordo com o reportado na literatura técnica, pelo menos, e preconizado pela licença ambiental de operação (CT não exigido, apenas monitorado; *E. coli* exigido).

Em resumo, as eficiências médias verificadas para a remoção do parâmetro microbiológico *E. coli*, durante o período em tela, para as ETES ME, VP e MN, foram $92,1 \pm 10,2\%$, $98,2 \pm 5\%$ e $96,9 \pm 3,3\%$, respectivamente.

4.3.1.13 VALORES DE EFICIÊNCIA GLOBAL DE TRATAMENTO DOS PARÂMETROS CONVENCIONAIS

Visando facilitar a leitura e discussão, o Quadro 27 resume as eficiências globais de cada ETE, para cada parâmetro físico-químico e microbiológico convencional, conforme exaustivamente apresentado e discutido anteriormente.

Quadro 27 - Resumo das eficiências globais de cada ETE, para cada parâmetro convencional, conforme exaustivamente apresentado e discutido previamente.

Parâmetros físico-químicos convencionais	ϵ (%)		
	ETE ME	ETE VP	ETE MN
DBO (mg.L ⁻¹)	77 ± 11,7	86,4 ± 9,9	95,3 ± 4
DQO (mg.L ⁻¹)	70,7 ± 13,7	78,5 ± 10,4	89,8 ± 3,5
N _{am} (mg.L ⁻¹)	29,9 ± 16,5	30,2 ± 17,1	94,9 ± 2,5
P _T (mg.L ⁻¹)	61,5 ± 22,7	61,2 ± 20,9	49 ± 17,2
SST (mg.L ⁻¹)	65,7 ± 19,5	73,1 ± 20,2	92,8 ± 2,6
SSed (mL.L ⁻¹)	50,4 ± 37,2	42,1 ± 37,9	88,4 ± 13,3
Parâmetros microbiológicos convencionais	ϵ (%)		
	ETE ME	ETE VP	ETE MN
CT (NMP.100mL ⁻¹)	93 ± 8,8	98,7 ± 3,5	97,2 ± 3,3
<i>E. coli</i> (NMP.100mL ⁻¹)	92,1 ± 10,2	98,2 ± 5	96,9 ± 3,3

Fonte: elaborado pelo autor.

As três ETEs sob estudo mostraram-se adequadas para a redução e remoção dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais, os quais são previstos em normas técnicas (no caso ABNT para o Brasil) e possuem regulamentação ambiental legal, bem como são mencionados nas respectivas licenças ambientais. O grau de redução e remoção, ou eficiência de redução e remoção, não é o mesmo para todos os parâmetros físico-químicos e microbiológicos, mas variável, dependendo da tecnologia adotada em cada ETE e da natureza do parâmetro. Esse comportamento foi exaustivamente apresentado e discutido no capítulo anterior.

O Quadro 27 permite avaliar globalmente, em termos de eficiência de redução (DBO e DQO) e remoção (demais parâmetros convencionais), as ETEs que apresentaram as melhores eficiências para os parâmetros convencionais analisados na presente pesquisa. Os resultados observados permitiram concluir que a melhor eficiência global para a redução e remoção do conjunto dos parâmetros físico-químicos convencionais denominados DBO, DQO, N_{am}, SST e SSed foi observada na ETE MN (95,3 ± 4%, 89,8 ± 3,5%, 94,9 ± 2,5%, 92,8 ± 2,6% e 88,4 ± 13,3%). Para o parâmetro P_T os melhores resultados observados foram na ETE ME (61,5 ± 22,7%) e na ETE VP (61,2 ± 20,9%). Todas as ETEs estudadas apresentaram remoção maior que 92% para o conjunto microbiológico CT e *E. coli*, sendo na ETE VP (98,7 ± 3,5% e 98,2 ± 5%) o melhor resultado observado.

Para o parâmetro convencional P_T , os melhores resultados, em termos de eficiência global, foram observados para a ETE ME e ETE NV, respectivamente, as quais são quimicamente assistidas com PAC (no reator de lodos ativados, ETE ME) e PAC e polímero catiônico (na entrada do primeiro floculador mecanizado, ETE VP).

A ETE VP apresentou os melhores resultados para o conjunto de parâmetros convencionais CT e *E. coli*, associados ao sistema de desinfecção física por lâmpadas de radiação ultravioleta acoplado ao final do processo de tratamento.

E, ainda com relação à remoção dos parâmetros microbiológicos convencionais, CT e *E. coli*, observou-se que para a ETE ME e ETE MN, a remoção de CT e *E. coli* ocorreu naturalmente, totalmente livre de aplicação de produtos químicos desinfetantes (livre de desinfecção química), bem como livre de aplicação de lâmpadas de radiação ultravioleta (livre de desinfecção física). Remoção de acordo com o reportado na literatura técnica.

Com base nesses resultados, a hipótese inicial, do entendimento que, a princípio, a ETE Vila Palmeira, por ser concebida com tratamento biológico do tipo reatores MBBR (versão mais recente e moderna da tecnologia de lodos ativados), seguida de tratamento do tipo físico-químico com floculadores mecanizados, decantador secundário de alta taxa e desinfecção física por lâmpadas de radiação ultravioleta, seria a estação que apresentaria os melhores resultados, foi negada na presente pesquisa, para o conjunto de parâmetros convencionais DBO, DQO, N_{am} , SST e SSed, onde os melhores resultados foram observados na ETE MN (lodos ativados, RSB).

4.4.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA

4.4.1.1 TESTE DE NORMALIDADE DOS DADOS

O Quadro 28 compila a análise estatística básica, para os parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais, para as três ETES ME, VP e MN, discutidos anteriormente, permitindo assim, melhor comparação, leitura e interpretação.

Quadro 28 - Análise estatística básica compilada em um único quadro, parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais, ETEs ME, VP e MN.

Estatística básica	Vazão (m³.d⁻¹)	OD _{bruto} (mg.L⁻¹)	OD _{tratado} (mg.L⁻¹)	pH _{bruto} (ad.)	pH _{tratado} (ad.)	T _{bruto} (°C)	T _{tratado} (°C)	T _{ambiente} (°C)
Média ETE ME	692,4	1,8	6,4	7,6	7,8	21,8	20,9	18,5
Média ETE VP	93,9	0,6	6,3	7,1	7,3	22,9	22,6	21,5
Média ETE MN	247,3	2,4	3,4	8,3	7,2	22,4	21,7	19,6
DP ETE ME	243,4	0,9	1,1	0,3	0,2	3,7	4,1	5,6
DP ETE VP	27,1	0,5	1	0,1	0,2	3,7	4	6,3
DP ETE MN	94,8	1,4	1,9	0,2	0,2	3,4	3,7	5,1
CV ETE ME (%)	35,1	51,4	17	3,8	2,2	17	19,7	30,4
CV ETE VP (%)	28,9	95,8	16,6	1,4	2,4	16,1	17,9	29,5
CV ETE MN (%)	38,3	61,3	55,4	2,6	3,3	15,1	17,2	26,2
Estatística básica	DBO _{bruto} (mg.L⁻¹)	DBO _{tratado} (mg.L⁻¹)	ε DBO (%)	DQO _{bruto} (mg.L⁻¹)	DQO _{tratado} (mg.L⁻¹)	ε DQO (%)	N _{am bruto} (mg.L⁻¹)	N _{am tratado} (mg.L⁻¹)
Média ETE ME	229,2	51,3	77	429,3	117,8	70,7	69	47
Média ETE VP	193	26,4	86,4	360,1	73,6	78,5	50,6	35,9
Média ETE MN	275,6	13,1	95,3	556,6	55	89,8	70	3,2
DP ETE ME	52,1	27,5	11,7	128,5	48,7	13,7	16,9	10,9
DP ETE VP	45,8	17,6	9,9	99,3	37	10,4	10,3	12,7
DP ETE MN	35,8	10,2	4	129,1	19	3,5	22,1	1,5
CV ETE ME (%)	22,7	53,6	15,2	29,9	41,4	19,4	24,4	23,2
CV ETE VP (%)	23,7	66,8	11,4	27,6	50,3	13,3	20,5	35,3
CV ETE MN (%)	13	78,3	4,2	23,2	34,6	3,9	31,6	45,6
Estatística básica	ε N _{am} (%)	P _T bruto (mg.L⁻¹)	P _T tratado (mg.L⁻¹)	ε P _T (%)	SST _{bruto} (mg.L⁻¹)	SST _{tratado} (mg.L⁻¹)	ε SST (%)	SS _{ed bruto} (mL.L⁻¹)
Média ETE ME	29,9	8,1	3,1	61,5	115,4	32,6	65,7	0,6
Média ETE VP	30,2	6,3	2,5	61,2	111	27,9	73,1	0,6
Média ETE MN	94,9	10	4,8	49	173	10,7	92,8	2
DP ETE ME	16,5	2	1,9	22,7	79,4	17,8	19,5	1,2
DP ETE VP	17,1	2,4	1,5	20,9	57,5	25,2	20,2	0,6
DP ETE MN	2,5	2,5	1,1	17,2	103,8	1,9	2,6	2,8
CV ETE ME (%)	55,3	25	60,3	36,9	68,8	54,5	29,6	179,1
CV ETE VP (%)	56,6	37,6	59,5	34,1	51,7	90,4	27,6	90,7
CV ETE MN (%)	2,6	24,7	23,5	35,1	60	18,2	2,9	143,7
Estatística básica	SS _{ed tratado} (mL.L⁻¹)	ε SS _{ed} (%)	CT _{bruto} (NMP.100mL⁻¹)	CT _{tratado} (NMP.100mL⁻¹)	ε CT (%)	E. coli _{bruto} (NMP.100mL⁻¹)	E. coli _{tratado} (NMP.100mL⁻¹)	ε E. coli (%)
Média ETE ME	0,1	50,4	7,3528x10 ⁷	4,5383x10 ⁶	93	1,5562x10 ⁷	1,0584x10 ⁶	92,1
Média ETE VP	0,2	42,1	4,4965x10 ⁷	5,594x10 ⁵	98,7	7,7801x10 ⁶	1,1803x10 ⁵	98,2
Média ETE MN	0,1	88,4	6,9453x10 ⁷	1,6445x10 ⁶	97,2	2,0354x10 ⁷	5,3234x10 ⁵	96,9
DP ETE ME	0,1	37,2	5,2077x10 ⁷	6,1308x10 ⁶	8,8	8,4149x10 ⁶	1,4373x10 ⁶	10,2
DP ETE VP	0,2	37,9	2,288x10 ⁷	1,7398x10 ⁶	3,5	3,311x10 ⁶	3,0583x10 ⁵	5
DP ETE MN	0	13,3	4,405x10 ⁷	1,5351x10 ⁶	3,3	1,2155x10 ⁷	4,8362x10 ⁵	3,3
CV ETE ME (%)	106,1	73,7	70,8	135,1	9,5	54,1	135,8	11,1
CV ETE VP (%)	103,9	89,9	50,9	311	3,5	42,6	259,1	5,1
CV ETE MN (%)	0	15	63,4	93,3	3,4	59,7	90,8	3,4

Nota: DP significa Desvio Padrão. CV significa Coeficiente de Variação. Ad. significa adimensional.
Fonte: elaborado pelo autor.

Nota-se variação acentuada nos valores de concentrações, para os parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais, observados nas ETEs ME, VP e MN. Percebe-se elevada variabilidade nas concentrações afluentes (esgoto bruto que alimenta as três ETEs) e nos esgotos tratados descartados pelas três ETEs, considerando todos os parâmetros convencionais que foram analisados. Percebe-se expressiva heterogeneidade dos resultados de análise (dados, parâmetros convencionais) disponibilizados pelas três ETEs em estudo. Variabilidade e

heterogeneidade acentuadas que se confirmam nas estatísticas apresentadas de modo compilado no Quadro 28, onde se verificam coeficientes de variação, na grande maioria dos dados, elevados e muito acima de 5%. Comportamento semelhante se observa com relação ao desempenho das três ETEs em tela, em termos de eficiências globais de redução e remoção expressas em porcentagem, para os parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais analisados.

Na sequência, efetuou-se teste de normalidade para verificar o comportamento do conjunto de dados dos resultados obtidos para as três ETEs. Testes de normalidade são importantes e um estudo comparativo de quatro testes formais de normalidade (entre eles *Kolmogorov – Smirnov* e *Shapiro-Wilk*) pode ser encontrado em RAZALI e WAH (2011).

Os dados foram processados no *software* SPSS, versão 22 e no *Microsoft Excel*. Foi executado pelo *Kolmogorov – Smirnov* e testes de normalidade de *Shapiro-Wilk*. Esses testes apresentaram resultados significativos para todas as amostras e diferentes grupos avaliados, ou seja, sugere a não normalidade dos dados. Assim, utilizou-se *Kruskal – Wallis*, *Mann – Whitney* e testes não paramétricos de *Kolmogorov – Smirnov* ($p < 0,05$) para estudo estatístico dos resultados.

Destaca-se que o teste de *Kolmogorov – Smirnov* pode ser usado para avaliar se os dados se conformam a qualquer distribuição de referência conhecida (normal, exponencial, por exemplo). Por outro lado, o teste de *Shapiro-Wilk* testa especificamente se os dados diferem de uma distribuição normal.

O Quadro 29 apresenta o resultado do teste de normalidade para parâmetros do esgoto sanitário bruto nas três ETEs estudadas.

Quadro 29 - Resultado do teste de normalidade para parâmetros do esgoto sanitário bruto nas três ETEs estudadas.

ETE	Parâmetro (esgoto bruto)	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
		Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
ME	Vazão (m ³ .d ⁻¹)	0,143	58	0,005	0,946	58	0,012
	DBO (mg.L ⁻¹)	0,086	58	0,200*	0,991	58	0,943
	DQO (mg.L ⁻¹)	0,061	58	0,200*	0,984	58	0,635
	N _{am} (mg.L ⁻¹)	0,081	58	0,200*	0,959	58	0,050
	P _T (mg.L ⁻¹)	0,114	58	0,058	0,967	58	0,117
VP	Vazão (m ³ .d ⁻¹)	0,103	48	0,200*	0,955	48	0,063
	DBO (mg.L ⁻¹)	0,111	48	0,180	0,963	48	0,132
	DQO (mg.L ⁻¹)	0,084	48	0,200*	0,975	48	0,386
	N _{am} (mg.L ⁻¹)	0,091	48	0,200*	0,978	48	0,506
	P _T (mg.L ⁻¹)	0,066	48	0,200*	0,976	48	0,428
MN	Vazão (m ³ .d ⁻¹)	0,069	66	0,200*	0,966	66	0,064
	DBO (mg.L ⁻¹)	0,053	66	0,200*	0,980	66	0,383
	DQO (mg.L ⁻¹)	0,101	66	0,094	0,976	66	0,223
	N _{am} (mg.L ⁻¹)	0,099	66	0,174	0,970	66	0,105
	P _T (mg.L ⁻¹)	0,095	66	0,200*	0,975	66	0,209

Nota: * Este é um limite inferior da significância verdadeira. ^a Correlação de Significância de Lilliefors.

Observando-se a coluna da significância do teste *Shapiro-Wilk* no Quadro 29, nota-se que, com exceção do parâmetro vazão da ETE ME, $p > 0,05$ (p maior que o nível de significância 0,05), ou seja, os dados não diferem de uma distribuição normal ou os dados são distribuídos normalmente. E, para o parâmetro vazão da ETE ME, nota-se que $p < 0,05$ (p menor que o nível de significância 0,05), os dados se afastam significativamente de uma distribuição normal. No APÊNDICE B, têm-se as figuras (histogramas) associadas ao teste de normalidade dos dados.

Efetuada-se uma análise estatística mais avançada, por meio do teste ANOVA, e por meio das comparações múltiplas (teste de *Tukey*), comparando-se o conjunto de dados de valores das concentrações dos parâmetros convencionais vazão, DBO, DQO e N_{am}, para as três ETEs, verificam-se que existem diferenças significativas entre todas as ETEs, à exceção do N_{am} para o esgoto bruto. No APÊNDICE C, têm-se os quadros e valores do teste ANOVA.

Efetuada-se essa análise estatística, por meio do teste de *Tukey*, comparações múltiplas, dentre as três ETEs comparadas estatisticamente, somente

a ETE ME e a ETE MN não apresentaram diferenças significativas, considerando o parâmetro físico-químico denominado N_{am} para o esgoto bruto. Nesse caso, apenas a ETE VP mostrou-se diferente das outras duas (ETE ME e ETE MN). No APÊNDICE D, têm-se os quadros e valores do teste de *Tukey*.

Esse comportamento está de acordo com o esperado, pois as três ETEs, apesar de estarem localizadas no município de Novo Hamburgo (RS) e serem responsáveis pelo tratamento de esgotos de mesma natureza, ou seja, sanitária, apresentam endereços diferentes, localizadas em locais distintos; ETEs afastadas geograficamente umas das outras, recebem contribuições de esgoto sanitário bruto de populações distintas e entraram em operação em épocas diferentes, conforme já descrito no estudo de caso.

4.5.1 COMPARAÇÃO COM AS LICENÇAS AMBIENTAIS

Até então, nos títulos anteriores, realizou-se análise comparativa das médias dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais dos esgotos brutos (afluentes), esgotos tratados e das porcentagens médias de redução e remoção observados em cada uma das três ETEs em tela com os resultados médios disponíveis e reportados na literatura técnica. Destaca-se que, com relação aos parâmetros microbiológicos convencionais, expressou-se a remoção tanto em unidades de porcentagem quanto em unidades log removidas pois, dependendo da literatura técnica consultada, pode-se encontrar essas duas unidades distintas e, nesse caso, entender a conversão e a equivalência entre elas é de fundamental importância e necessidade para permitir correta compreensão e comparação entre resultados.

Considerando os parâmetros avaliados na presente pesquisa, o Quadro 30 apresenta comparação em relação ao padrão legal para descarte de esgoto líquido tratado (atendimento às licenças ambientais de operação em vigor) para as ETEs em estudo. Para esse caso, o padrão legal de descarte de esgoto líquido tratado é estabelecido pela licença ambiental de operação de cada ETE onde, cada licença ambiental de operação utiliza como referência a Resolução CONSEMA 355/2017, a qual é específica para o Estado do Rio Grande do Sul, combinada com a Resolução

CONAMA 430/2011, a qual apresenta âmbito federal, bem como critérios de avaliação intrínsecos ao órgão ambiental competente. As Licenças Ambientais de Operação ou, simplesmente, Licenças de Operação (LO) em questão são a LO n.º 0042/2014 e Declaração de Prorrogação de Licença Ambiental para a ETE ME, a LO n.º 154/2021 para a ETE VP e a LO n.º 098/2022 para a ETE MN, todas válidas no período da pesquisa e emitidas pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente do município de Novo Hamburgo (SEMAM-NH). Vale destacar que o Quadro 30 apresenta as médias para o período de amostragem considerado no presente trabalho, enquanto a prestação de contas junto ao órgão ambiental competente apresenta tabelas contemplando os resultados com frequências diárias, semanais, quinzenais e mensais (conforme o caso) para as três ETEs em estudo. E, a critério do órgão ambiental, à época da emissão das licenças ambientais específicas para cada ETE, para alguns parâmetros não era exigido padrão de descarte para o esgoto sanitário tratado; no entanto, exigia-se o monitoramento para fins ambientais e posterior prestação de contas.

Quadro 30 - Comparação padrão legal de descarte de esgoto líquido tratado para atendimento às restrições e exigências das licenças ambientais de operação (para os parâmetros convencionais avaliados na presente pesquisa).

ETE	Parâmetros	Padrão legal descarte	Padrão observado (média)	Principais observações (licença ambiental)
ETE ME	Vazão (m ³ .d ⁻¹)	≤ 864	692,4 ± 243,4	Padrão atendido.
	pH (adimensional)	de 5 a 9	7,8 ± 0,2	Padrão atendido.
	OD (mg.L ⁻¹)	-	6,4 ± 1,1	Não exigido, apenas monitorado.
	Temperatura (°C)	< 40	20,9 ± 4,1	Padrão atendido.
	DBO (mg.L ⁻¹)	≤ 120	51,3 ± 27,5	Padrão atendido.
	DQO (mg.L ⁻¹)	-	117,8 ± 48,7	Não exigido, apenas monitorado.
	N _{am} (mg.L ⁻¹)	-	47 ± 10,9	Não exigido, apenas monitorado.
	P _T (mg.L ⁻¹)	-	3,1 ± 1,9	Não exigido, apenas monitorado.
	SST (mg.L ⁻¹)	-	32,6 ± 17,8	Não exigido, apenas monitorado.
	SSed (mL.L ⁻¹)	≤ 1,0 em 1h cone Imhoff	0,1 ± 0,1	Padrão atendido.
	CT (NMP.100mL ⁻¹) ou em % de remoção	-	4,5383x10 ⁶ ± 6,1308x10 ⁶ ou 93 ± 8,8	Não exigido, apenas monitorado.
	<i>E. coli</i> (NMP.100mL ⁻¹) ou em % de remoção	-	1,0584x10 ⁶ ± 1,4373x10 ⁶ ou 92,1 ± 10,2	Não exigido, apenas monitorado.
ETE	Parâmetros	Padrão legal descarte	Padrão observado (média)	Principais observações (licença ambiental)
	Vazão (m ³ .d ⁻¹)	≤ 1528,5	93,9 ± 27,1	Padrão atendido.

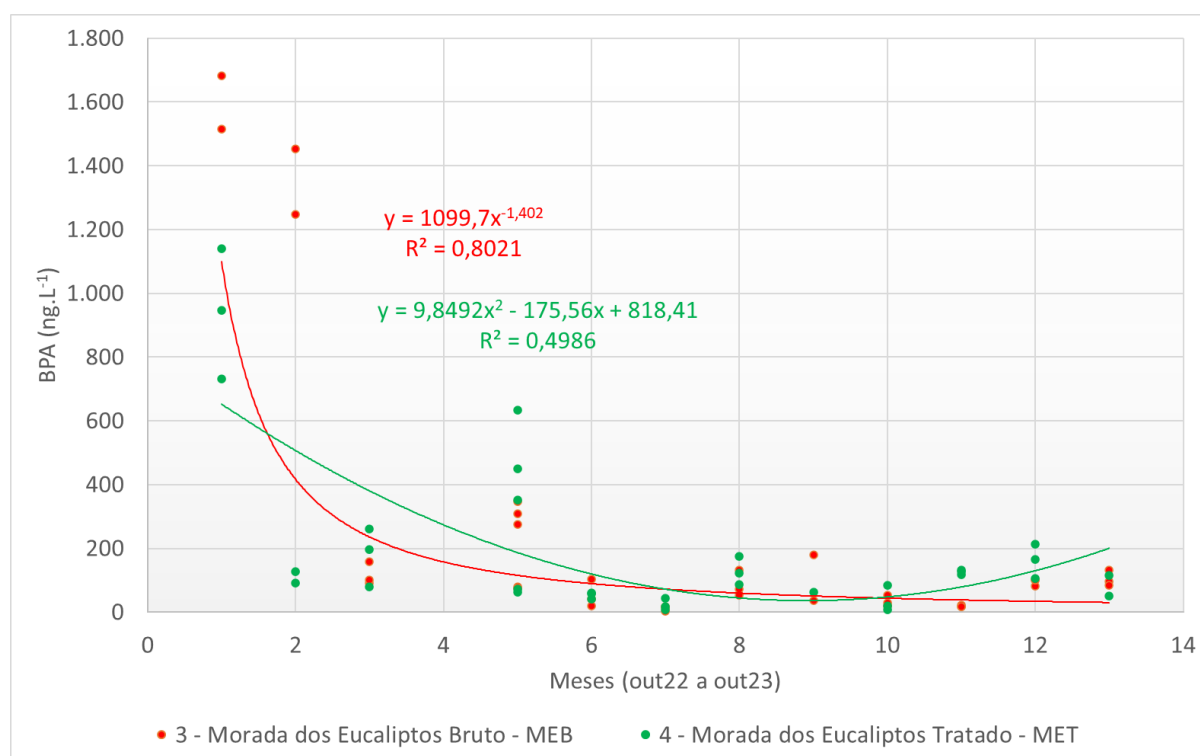
ETE VP	pH (adimensional)	de 6 a 9	$7,3 \pm 0,2$	Padrão atendido.
	OD (mg.L^{-1})	-	$6,3 \pm 1$	Não exigido, apenas monitorado.
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	≤ 40	$22,6 \pm 4$	Padrão atendido.
	DBO (mg.L^{-1})	≤ 70	$26,4 \pm 17,6$	Padrão atendido.
	DQO (mg.L^{-1})	≤ 200	$73,6 \pm 37$	Padrão atendido.
	N_{am} (mg.L^{-1})	-	$35,9 \pm 12,7$	Não exigido, apenas monitorado.
	P_{T} (mg.L^{-1})	-	$2,5 \pm 1,5$	Não exigido, apenas monitorado.
	SST (mg.L^{-1})	≤ 70	$27,9 \pm 25,2$	Padrão atendido.
	SSed (mL.L^{-1})	$\leq 1,0$ em 1h cone Imhoff	$0,2 \pm 0,2$	Padrão atendido.
	CT (NMP.100mL $^{-1}$) ou em % de remoção	-	$5,594 \times 10^5 \pm$ $1,7398 \times 10^6$ ou $98,7 \pm 3,5$	Não exigido, apenas monitorado.
	<i>E. coli</i> (NMP.100mL $^{-1}$) ou em % de remoção	$\leq 10^5$ ou 95%	$1,1803 \times 10^5 \pm$ $3,0583 \times 10^5$ ou $98,2 \pm 5$	Padrão atendido ora em concentração, ora em % de remoção, ora em ambos. Na média, atendido em % de remoção.
ETE	Parâmetros	Padrão legal descarte	Padrão observado (média)	Principais observações (licença ambiental)
ETE MN	Vazão ($\text{m}^3.\text{d}^{-1}$)	≤ 630	$247,3 \pm 94,8$	Padrão atendido.
	pH (adimensional)	de 6 a 9	$7,2 \pm 0,2$	Padrão atendido.
	OD (mg.L^{-1})	-	$3,4 \pm 1,9$	Não exigido, apenas monitorado.
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	≤ 40	$21,7 \pm 3,7$	Padrão atendido.
	DBO (mg.L^{-1})	≤ 80	$13,1 \pm 10,2$	Padrão atendido.
	DQO (mg.L^{-1})	≤ 260	55 ± 19	Padrão atendido.
	N_{am} (mg.L^{-1})	-	$3,2 \pm 1,5$	Não exigido, apenas monitorado.
	P_{T} (mg.L^{-1})	-	$4,8 \pm 1,1$	Não exigido, apenas monitorado.
	SST (mg.L^{-1})	≤ 80	$10,7 \pm 1,9$	Padrão atendido.
	SSed (mL.L^{-1})	$\leq 1,0$ em 1h cone Imhoff	$0,1 \pm 0$	Padrão atendido.
	CT (NMP.100mL $^{-1}$) ou em % de remoção	-	$1,6445 \times 10^6 \pm$ $1,5351 \times 10^6$ ou $97,2 \pm 3,3$	Não exigido, apenas monitorado.
	<i>E. coli</i> (NMP.100mL $^{-1}$) ou em % de remoção	$\leq 10^5$ ou 95%	$5,3234 \times 10^5 \pm$ $4,8362 \times 10^5$ ou $96,9 \pm 3,3$	Padrão atendido ora em concentração, ora em % de remoção, ora em ambos. Na média, atendido em % de remoção.

Nota: as licenças ambientais podem contemplar parâmetros adicionais não mencionados no presente quadro, os quais não foram objeto de avaliação da presente pesquisa. A critério do órgão ambiental, para alguns parâmetros não era exigido padrão de descarte; no entanto, exigia-se o monitoramento para fins ambientais. Fonte: elaborado pelo autor.

4.6.1 COM RELAÇÃO AO MICROPOLUENTE BPA

A Figura 29 apresenta os valores de BPA, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE ME.

Figura 29 - Valores de BPA, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE ME.



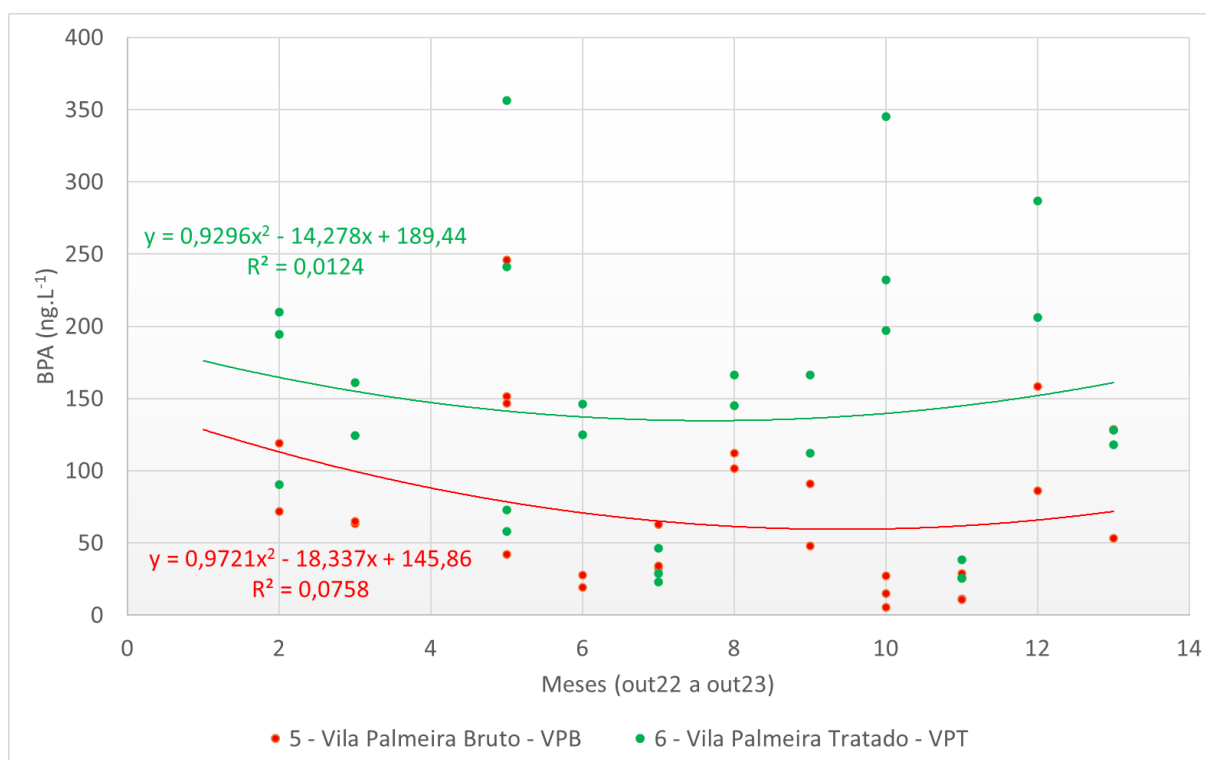
Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 29, notam-se valores de BPA para o esgoto sanitário bruto (cor vermelha e variação em laranja) e tratado (cor verde), para a ETE ME. Com relação à ETE ME, para o período considerado no plano de amostragem, ou seja, de outubro de 2022 a outubro de 2023, observou-se a presença de BPA tanto nas amostras de esgoto bruto quanto nas amostras de esgoto tratado. Adicionalmente, ao se quantificar as concentrações de BPA nessas amostras, resultou que as concentrações de BPA se mostraram inicialmente maiores nas amostras de esgoto bruto e, ao longo do período, essas concentrações foram diminuindo gradativamente até o comportamento se inverter (mês de novembro de 2022),

oscilando as maiores concentrações ora no esgoto bruto e ora no esgoto tratado (meses de novembro de 2022, abril de 2023 e julho 2023), conforme se observa na Figura 29. E, ao final do período de amostragem, meses julho a outubro de 2023, observa-se elevação na concentração do micropoluente BPA nas amostras do esgoto tratado, ocorrendo inclusive, com concentrações superiores às concentrações observadas nas amostras do esgoto bruto. As concentrações de BPA nas amostras de esgoto bruto foram apenas diminuindo gradativamente; primeiro uma diminuição acentuada (de outubro de 2022 a abril de 2023), seguida de outra diminuição monótona (de maio a outubro de 2023). Comportamento experimental esse adverso e de elevada complexidade. Embora oscilações entre valores maiores e menores de BPA, alternando-se para os esgotos bruto e tratado, conforme se acompanha as curvas resultantes vermelha e variação em laranja (esgoto bruto) e verde (esgoto tratado), não se observam dois patamares distintos para as curvas, mas pontos de intersecção, bem como valores próximos para as concentrações de BPA para os esgotos bruto e tratado, para a ETE ME.

A Figura 30 apresenta os valores de BPA, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE VP.

Figura 30 - Valores de BPA, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE VP.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 30, notam-se valores de BPA para o esgoto sanitário bruto (cor vermelha e variação em laranja) e tratado (cor verde), para a ETE VP.

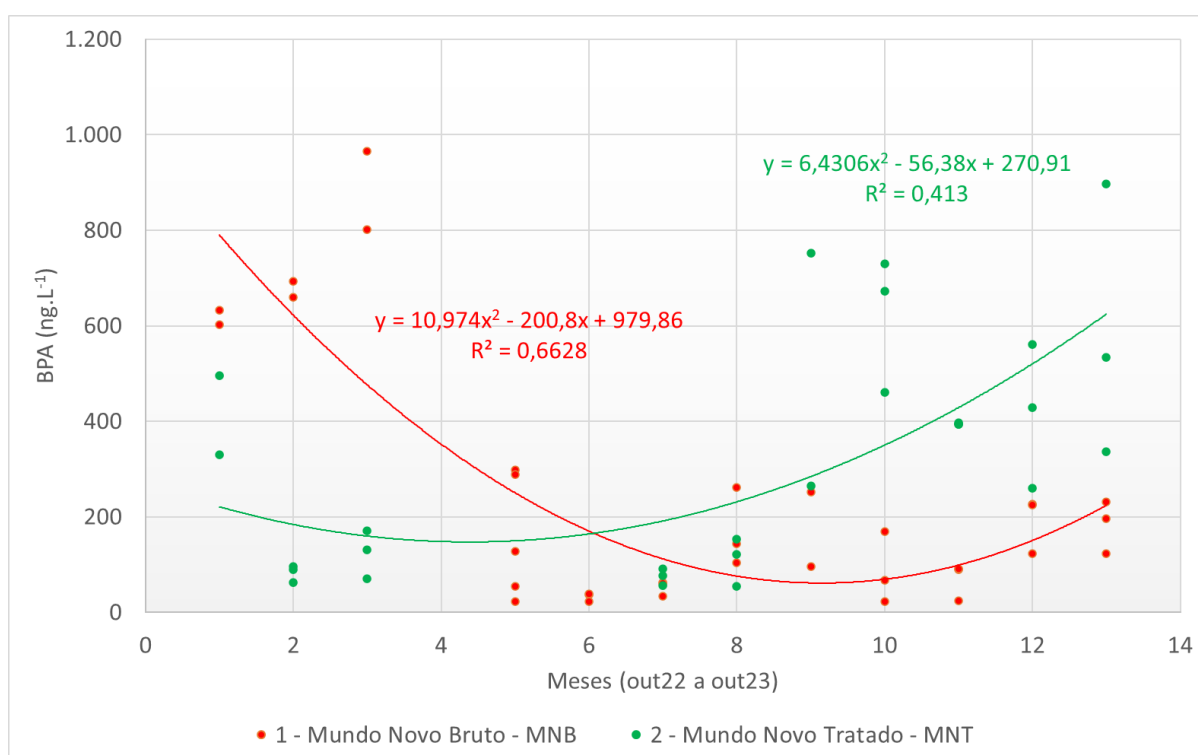
Com relação à ETE VP, para o período considerado no plano de amostragem, ou seja, de outubro de 2022 a outubro de 2023, observou-se a presença de BPA tanto nas amostras de esgoto bruto quanto nas amostras de esgoto tratado. Adicionalmente, ao se quantificar as concentrações de BPA nessas amostras, resultou que as concentrações de BPA se mostraram sempre maiores nas amostras de esgoto tratado do que nas amostras de esgoto bruto. Esse comportamento foi observado em praticamente todas as amostras coletadas e analisadas, conforme a Figura 30. Verifica-se inicialmente uma diminuição gradual das concentrações em ambas as amostras (bruta e tratada), de outubro de 2022 a junho de 2023, com ponto de mínimo (de abril para maio de 2023, esgoto tratado), seguido de aumento gradual a partir desse ponto (acompanhando-se a curva resultante verde). Para o esgoto bruto, o ponto de mínimo foi observado em junho de 2023, seguido de um aumento gradual das concentrações de BPA a partir desse ponto (acompanhando-se a curva resultante vermelha). As concentrações de BPA no esgoto tratado sempre superiores às

concentrações no esgoto bruto, durante todo o período do estudo. Curvas bastante simétricas, semelhantes a espelho uma da outra, porém em patamares distintos, onde ambas apresentaram trechos descendentes, pontos de mínimo e trechos ascendentes. Como hipótese para tentativa de entendimento desse comportamento, é que o micropoluente BPA possa estar associado à presença dos meios suportes, confeccionados em materiais poliméricos, presentes nos dois reatores MBBR, bem como associado às lamelas, igualmente confeccionadas em materiais poliméricos, presentes no decantador de alta taxa, ambos em constante contato com a massa líquida durante o processo de tratamento (esgoto) da ETE VP. Nesse contexto, torna-se importante mencionar que alguns pesquisadores associam que o BPA presente em amostras de água potável pode ser oriundo de materiais poliméricos tipo resinas epóxi e poliéster aplicadas como revestimentos internos de tubulações e acessórios de redes de abastecimento de água; e fatores como a idade das tubulações e acessórios, a temperatura e a qualidade da água também podem influenciar no processo de lixiviação do BPA para a água (BEDOYZ-RÍOS *et al.*, 2018, LINTELMANN *et al.*, 2003 e MOURA *et al.*, 2020). Fenômeno semelhante poderia estar acontecendo com as amostras de esgotos coletadas e analisadas da ETE VP. Ressaltando-se que, devido à turbulência gerada pelo sistema de aeração, a qual é necessária para manter em constante aeração, agitação e mistura a massa líquida do esgoto a ser tratado, para permitir íntimo contato do esgoto com os meios suportes poliméricos e respectivo biofilme, no interior dos reatores MBBR, toda essa hidrodinâmica gera constantes choques mecânicos e atritos entre os meios suportes, e entre os meios suportes com as paredes internas dos reatores MBBR. Tanto é que para o dimensionamento desse tipo de reator, deve-se considerar a relação área interna (ou protegida) do meio suporte em relação ao volume, sempre a favor da segurança do projeto, visto que devido a esses constantes choques mecânicos e atritos, há tendência de não formação de biofilme na área externa (ou desprotegida) dos meios suportes. Com relação ao decantador de alta taxa, o atrito contínuo da massa líquida contendo material sólido particulado a ser decantado, quando em contato ascendente com as lamelas poliméricas do decantador, pode gerar e contribuir com desgastes. Esses choques mecânicos e atritos, continuamente presentes no sistema, envolvendo os materiais poliméricos (meios suportes, lamelas, tubulações, conexões, acessórios) em contato íntimo e constante com o esgoto, podem estar contribuindo para um possível desgaste contínuo dos materiais poliméricos envolvidos e uma possível lixiviação do

BPA para o biofilme e para a massa líquida (esgoto), semelhantemente ao que é relatado em relação às tubulações e acessórios da rede de distribuição de água potável.

A Figura 31 apresenta os valores de BPA, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE MN.

Figura 31 - Valores de BPA, observados no esgoto sanitário bruto e tratado, para a ETE MN.



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao se observar a Figura 31, notam-se valores de BPA para o esgoto sanitário bruto (cor vermelha e variação em laranja) e tratado (cor verde), para a ETE MN.

Com relação à ETE MN, para o período considerado no plano de amostragem, ou seja, de outubro de 2022 a outubro de 2023, observou-se a presença de BPA tanto nas amostras de esgoto bruto quanto nas amostras de esgoto tratado. Adicionalmente, ao se quantificar as concentrações de BPA nessas amostras, resultou que as concentrações de BPA se mostraram inicialmente maiores nas amostras de esgoto bruto e, ao longo do período, foram em grande parte diminuindo

gradativamente, até que esse comportamento se inverte (no mês de março de 2023). Adicionalmente, conforme se observa na Figura 31, ao longo do período da amostragem, as concentrações de BPA diminuem progressivamente no esgoto bruto, até atingir um ponto de mínimo (no mês de junho de 2023), até começar a aumentar novamente a partir desse ponto. Após ponto de mínimo em dezembro de 2022 a fevereiro de 2023, aumentam gradativamente no esgoto tratado e, desde março de 2023, sempre com as concentrações de BPA no esgoto tratado superiores às concentrações de BPA observadas no esgoto bruto. Comportamento experimental esse adverso e de elevada complexidade.

Na confecção dos gráficos das Figuras 29 a 31, utilizaram-se inclusive resultados observados inferiores e superiores à faixa linear da curva (de 10ng.L^{-1} a 900ng.L^{-1}) para o esgoto santiário bruto e tratado. Por exemplo, valores inferiores ao LQ do BPA (10ng.L^{-1}) para a ETE ME ($7,56\text{ng.L}^{-1}$); bem como valor superior ao ponto de maior concentração da curva (maior que 900ng.L^{-1}) para a ETE ME ($1.139,06\text{ng.L}^{-1}$), para o esgoto sanitário tratado.

O micropoluentes BPA, nas três ETEs em estudo, apresentou comportamento adverso e de elevada complexidade, visto que nenhuma das três ETEs foi originalmente projetada para remoção específica do micropoluentes BPA por premissa ou norma de projeto original.

Ressalta-se que as três ETEs sob estudo são ETEs reais, monitoradas e submetidas a condições reais e, muitas vezes adversas, recebendo alimentação de esgoto sanitário bruto real. Em nenhum momento se tratou de um experimento realizado em laboratório, com unidades de tratamento e reatores em escala de bancada e com esgoto sintético preparado em laboratório sob condições controladas. No entanto, com relação à amostragem, coleta, processamento das amostras de esgotos e análises de parâmetros físico-químicos e microbiológicos, isso foi conduzido em condições controladas, sendo adequadamente processadas e analisadas em laboratório (ambiente controlado).

Destaca-se que o esgoto sanitário é uma matriz de elevada complexidade (MICHAEL-KORDATOU *et al.*, 2015) e que pode conter uma diversidade de substâncias que podem atuar como interferentes na EFS e na análise cromatográfica.

Segundo relatado por LIU *et al.* (2004), PRIETO *et al.* (2010), GUITART e READMAN (2010), IPARRAGUIRRE *et al.* (2011), PESSOA *et al.* (2012) e HUELSMANN e MARTENDAL (2020), matéria orgânica e substâncias húmicas

(ácidos húmicos), entre outras substâncias, são consideradas interferentes e, por esse motivo, diminuem a disponibilidade dos sítios ativos no meio sorvente dos cartuchos usados na etapa de EFS e, por consequência, reduzem a eficiência e extração de micropoluentes, tornando a detecção de DE e de outros micropoluentes em esgoto sanitário um desafio analítico (PESSOA *et al.*, 2012). Essa possível interferência, tanto na etapa de EFS quanto na etapa de análise cromatográfica na sequência, devido à presença de matéria orgânica e substâncias húmicas, onde o esgoto sanitário contém essas substâncias (MICHAEL-KORDATOU *et al.*, 2015, ARGOLO, 2022), pode estar relacionado aos resultados adversos, bem como a subnotificações (de concentração do micropolvente, no presente caso, o BPA) quando se analisa apenas a fase líquida do esgoto (PESSOA *et al.*, 2012, BAKER *et al.*, 2013 e SCHMITT, 2021), bem como a distorções diversas e comportamentos adversos observados nos resultados experimentais finais. Adicionalmente, LI *et al.* (2013), CHU *et al.* (2015), XU *et al.* (2017) e HUELSMANN e MARTENDAL (2020) avaliam a presença de outros compostos na amostra, análogos ao BPA, como possíveis interferentes. Observa que estudos que avaliam interferentes são conduzidos normalmente com abordagem univariada (um interferente por vez). E, considera ainda que existe a possibilidade de que mais de um interferente possa existir simultaneamente na amostra, sendo bastante plausível essa possibilidade.

Por mais que se tenha tido atenção e cuidado no processamento das amostras, desde a coleta nas três ETEs, filtração grosseira e fina no laboratório, EFS, nova filtração fina (membranas com distribuição de poros de 0,22 μ m) para eliminação de eventuais possíveis materiais sólidos particulados remanescentes, homogeneização, transferência para frasco cromatográfico (*vial*), sempre sob condições controladas, existe uma possibilidade de, durante o processo de sucção para injeção das amostras no equipamento cromatógrafo, a agulha do equipamento cromatógrafo sugar materiais sólidos particulados finamente divididos, invisíveis ao olho nu, e que não tenham sido retidos por completo nas membranas de 0,22 μ m, ou seja, materiais sólidos particulados com BPA agregado ainda remanescentes e presentes nas amostras, mesmo após todo o cuidado com os processos de filtração anteriores. Inclusive, agregados de matéria orgânica e substâncias húmicas, sendo sugadas pela agulha de sucção do equipamento cromatógrafo, podem, a princípio, ter ocorrido. Isso poderia estar relacionado ao comportamento adverso de BPA observado em algumas amostras.

Outra possibilidade, seria que o BPA poderia estar acumulando no interior dos reatores e unidades de tratamento que possuem fase sólida (lodo) em contato íntimo com a fase líquida, como resultado da presença de BPA agregado na fase sólida orgânica (lodo), onde a fase sólida (material sólido particulado, incluindo-se sólidos particulados finamente divididos) estaria se comportando como uma espécie de reservatório temporário de BPA, resultando, por consequência, em concentrações de BPA maiores no esgoto tratado. E, adicionalmente, outra possível causa da presença de BPA maior no esgoto sanitário tratado do que no bruto seria devido ao acúmulo e à saturação do sistema, onde a velocidade de adição do micropoluentes BPA do afluente (esgoto bruto que alimenta a ETE) seria maior que a velocidade de remoção, ou de saída, pelo esgoto sanitário tratado, resultando em maior concentração de BPA no tratado pela saturação do sistema.

O log K_{ow} está diretamente relacionado com o potencial de bioconcentração de uma determinada substância, sendo utilizado para prever a sorção na matéria orgânica, identificando se a substância tem caráter hidrofóbico. Ainda, para prever se possui tendência à partição à matéria orgânica, tendência à partição a organismos vivos (bioacumulação). De acordo com CIRJA *et al.* (2008) e AQUINO *et al.* (2013), xenoestrogênios, tais como o BPA, apresentam valores de log K_{ow} de 3,32 e pK_a de 10,2 ou, de acordo com o Quadro 4 (principais propriedades físico-químicas do BPA), faixa de valores de log K_{ow} na faixa de 2,20 a 3,82 e de pK_a na faixa de 9,6 a 10,2, a sorção (que compreende tanto a adsorção quanto a absorção) é apontada como o principal mecanismo de remoção em sistemas de tratamento de esgoto por lodos ativados. Embora o BPA tenha solubilidade moderada em fase aquosa (água), devido ao seu valor de log K_{ow} de 3,32 (faixa compreendida entre 2,20 e 3,82) permite inferir que apresenta tendência ao fenômeno de sorção pela matéria orgânica. Segundo COTRIM *et al.* (2016), estima-se que o BPA apresente meia-vida entre 2,5 e 4 dias em águas marinhas. Segundo STAPLES *et al.* (1998), LINTELMANN *et al.* (2003), GHISELLI e JARDIM (2007), o BPA no meio ambiente pode ser degradado biologicamente, com velocidades bastante diferenciadas, apresentando um tempo de meia-vida que pode variar entre 1 e 180 dias em solos, bem como um tempo de meia vida de 2,5 a 4 dias quando aclimatado em águas e esgotos.

Com base nessas observações, com relação ao micropoluentes BPA, onde esse foi identificado presente em todas as matrizes ambientais (esgoto bruto, esgoto tratado) de todas as ETEs consideradas no presente estudo, esse resultado

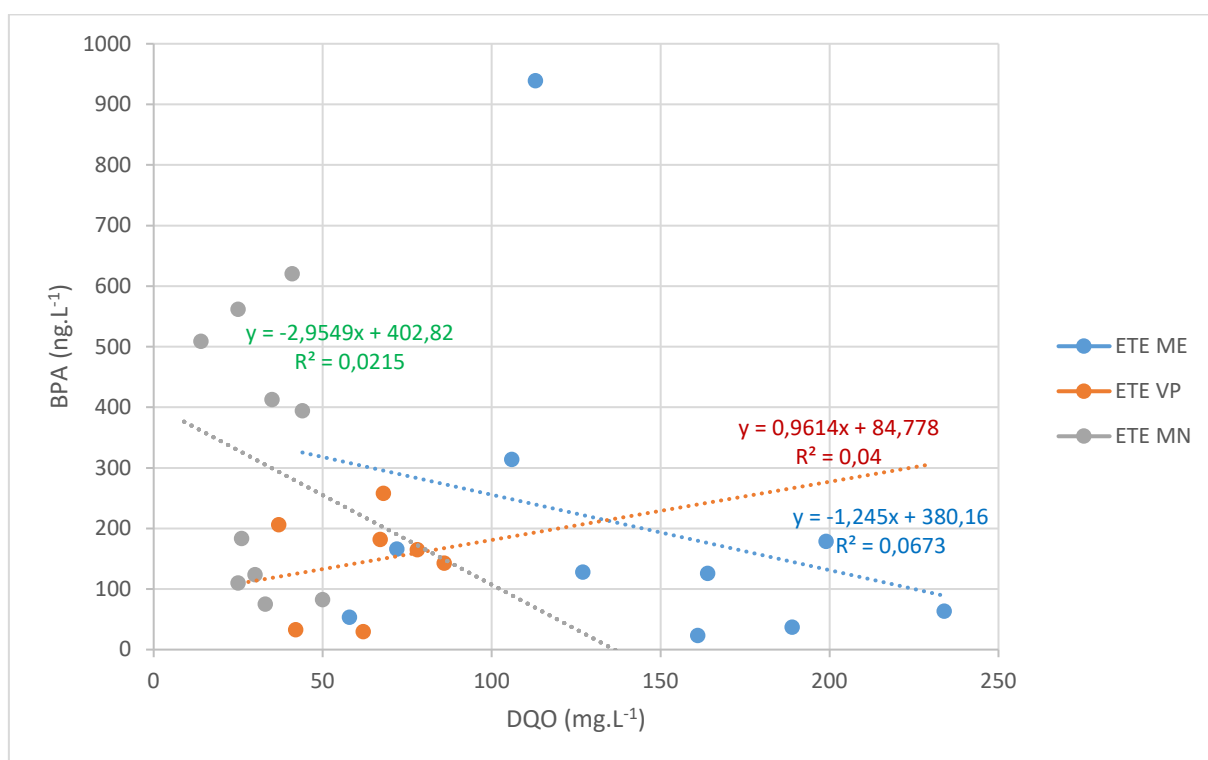
experimental indica e corrobora com o entendimento de que o BPA é um micropoluentes ubíquo, ou seja, encontra-se presente praticamente em todos os lugares e ao mesmo tempo, em maior ou menor grau. Esse comportamento, ubiquidade, não é tão difícil de se compreender pois, há muitas décadas, várias indústrias, de alimentos, de bebidas, de enlatados (vernizes internos das latas contendo BPA em sua formulação), de embalagens em geral têm utilizado e continuam utilizando materiais poliméricos contendo BPA em sua formulação e, dessa forma, contribuições do micropoluentes BPA são esperados ser encontrados em águas e esgotos e, inclusive, em tecidos e fluidos corporais humano, conforme já apresentado no capítulo de fundamentos e revisão da literatura. O BPA, mesmo não tendo característica recalcitrante (STAPLES *et al.*, 1998), mas por sua penetração praticamente em fluxo contínuo no meio ambiente, corrobora com o comportamento de ser ubíquo.

Assim, tendo como base todos os resultados experimentais obtidos no presente trabalho, percebe-se a nítida indicação de um ciclo (de penetração contínua) do BPA no meio ambiente. Ciclo constituído de produção industrial (e de grande escala) de materiais diversos contendo o BPA em sua formulação (inclusive embalagens para alimentos e revestimentos internos nas latas de alumínio usadas em bebidas), utilização desses materiais pela população, descarte desses materiais (incluindo-se os descartes oriundos das necessidades fisiológicas do corpo humano por meio da excreção – fezes e urina), ou diretamente na natureza ou para um sistema de tratamento de esgotos, águas superficiais (o mesmo corpo hídrico serve, simultaneamente, como receptor de esgotos de ETEs e de manancial abastecedor de ETAs) e, inclusive, águas subterrâneas, água potável, corpo humano, excreção novamente. Tem-se a clara indicação de um ciclo contínuo e que se retroalimenta continuamente. Isso é corroborado por HEEMKEN *et al.* (2001), FROMME *et al.* (2002), LINTELMANN *et al.* (2003), GHISELLI e JARDIM (2007), SODRÉ *et al.* (2007), MONTAGNER *et al.* (2019), onde pelo fato de o BPA ser bastante empregado nos processos industriais e participar das formulações de produtos de uso industrial e doméstico, as principais fontes no meio ambiente acabam sendo os esgotos industriais, os esgotos domésticos (sanitários), bem como os lodos provenientes das ETEs.

4.6.2 SOBRE A IDENTIFICAÇÃO DE RELAÇÕES ENTRE PARÂMETROS CONVENCIONAIS E BPA

A Figura 32 apresenta os resultados de DQO versus BPA observados no esgoto sanitário tratado para a ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.

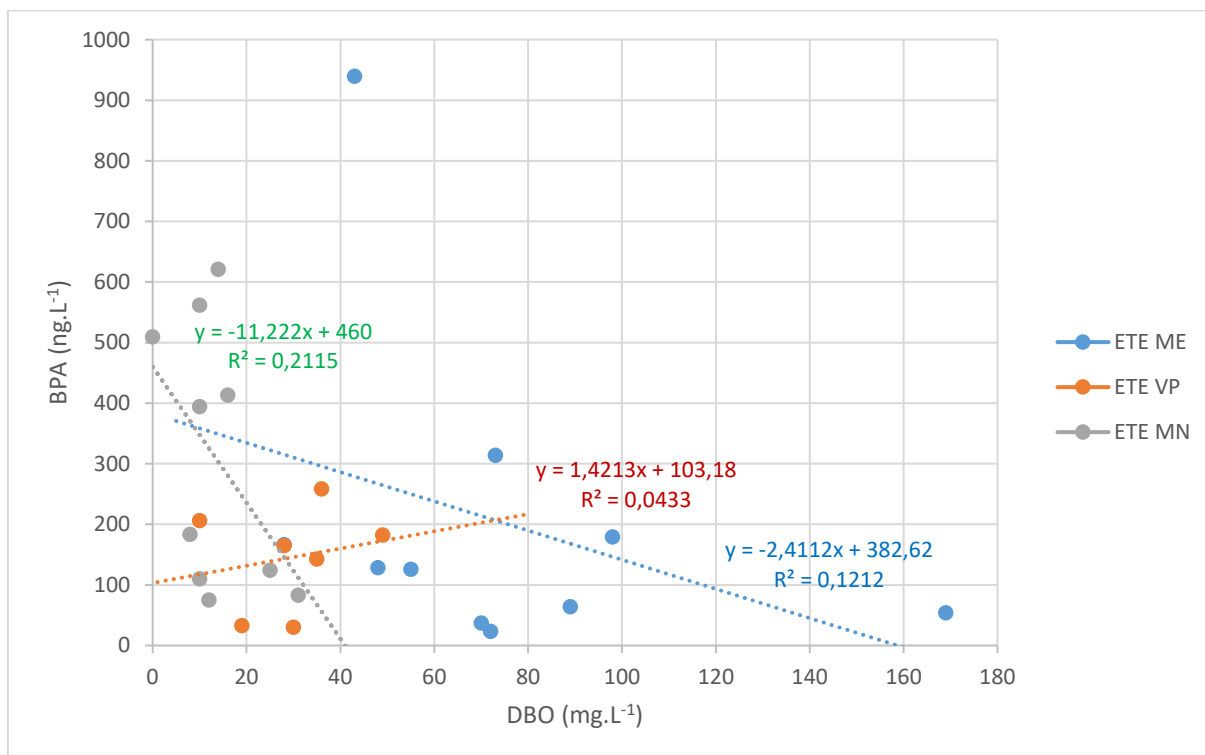
Figura 32 - DQO versus BPA, esgoto tratado, ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 33 apresenta os resultados de DBO versus BPA observados no esgoto sanitário tratado para a ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.

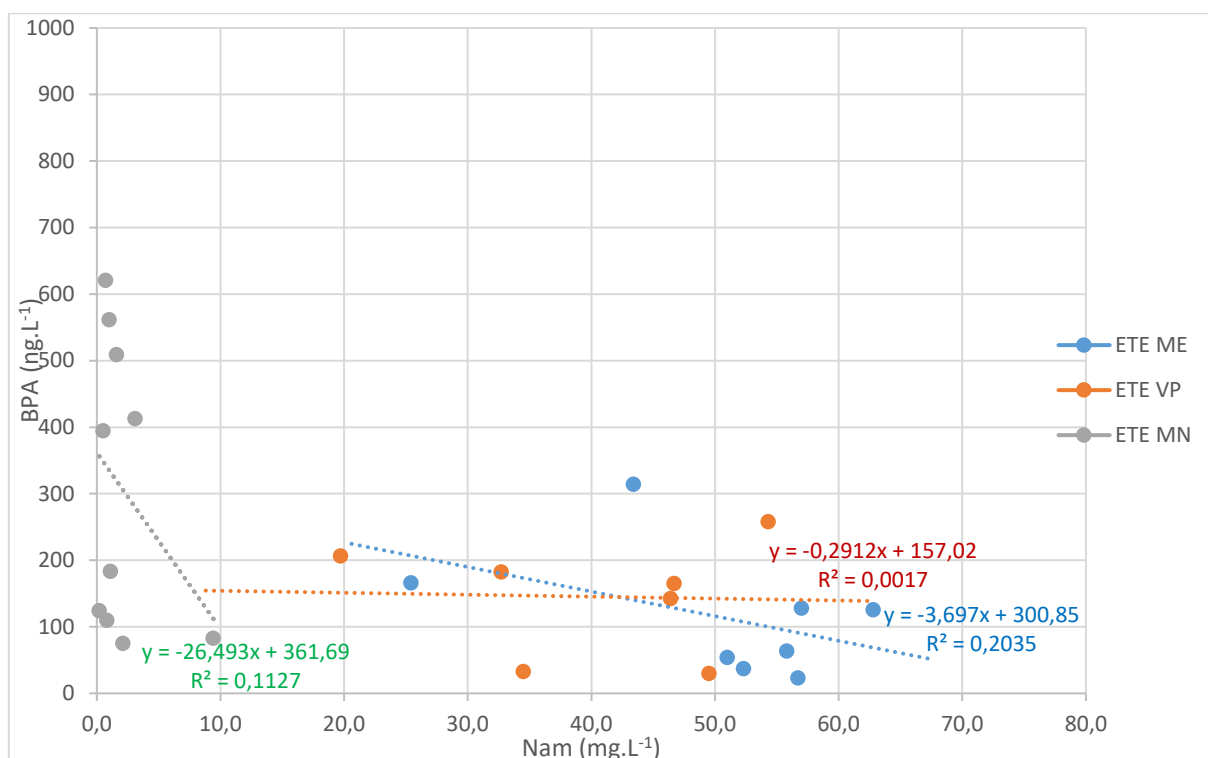
Figura 33 - DBO versus BPA, esgoto tratado, ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.



Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 34 apresenta os resultados de N_{am} versus BPA observados no esgoto sanitário tratado para a ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.

Figura 34 - N_{am} versus BPA, esgoto tratado, ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.



Fonte: elaborada pelo autor.

Analisando-se os gráficos apresentados nas Figuras 32 a 34, os quais relacionam DQO, DBO e N_{am} versus BPA para o esgoto sanitário tratado para a ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente, pode-se inferir que não se observa uma relação entre os parâmetros convencionais denominados DQO, DBO e N_{am} e o micropoluente BPA. Nota-se que o coeficiente de correlação, R^2 , se mostra muito baixo (maior R^2 obtido igual a 0,2115 na Figura 33), indicando não haver uma correlação linear entre eles.

Torna-se importante mencionar ainda que, no caso do parâmetro convencional DQO para a ETE VP e a ETE MN, houve necessidade de se utilizar vários resultados de análises inferiores ao LQ, ou seja, inferiores a 50mg.L⁻¹, para poder se confeccionar os gráficos. Isso visto que uma grande quantidade de dados resultou em DQO inferior a 50mg.L⁻¹ para o esgoto sanitário tratado para essas duas ETES e um resultado inferior a 50mg.L⁻¹ para a ETE ME. A mesma observação se faz com relação ao parâmetro convencional N_{am} , onde diversos valores resultaram inferiores ao LQ para esse parâmetro, ou seja, inferiores a 2,5mg.L⁻¹, para o esgoto sanitário tratado para a ETE MN. Também, houve necessidade de se utilizar resultados inferiores ao LQ do

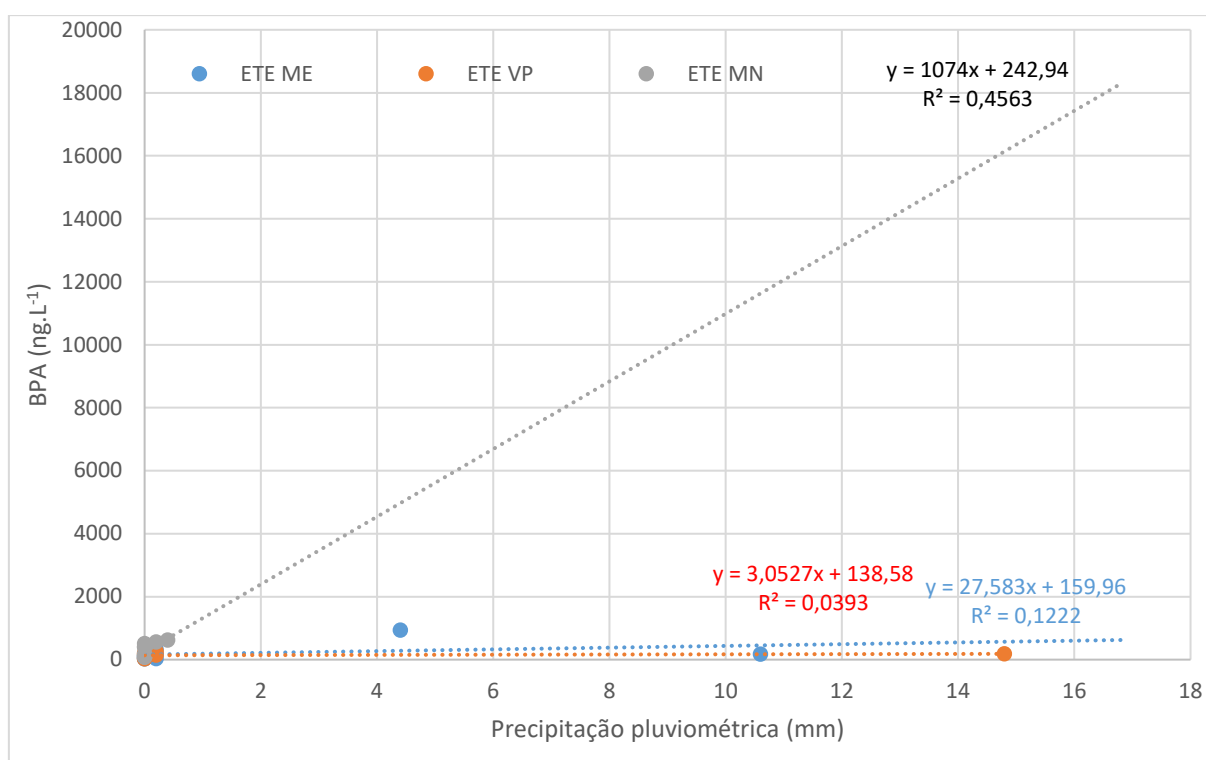
BPA, ou seja, inferiores a 10ng.L^{-1} , para a ETE ME ($7,56\text{ng.L}^{-1}$). E, ainda, valor superior ao ponto de maior concentração da curva (900ng.L^{-1}) para a ETE ME ($1.139,06\text{ng.L}^{-1}$), para o esgoto tratado.

Isso devido ao comportamento complexo e adverso do BPA, observado nas três ETEs sob estudo, ao longo da presente pesquisa, dessa forma, não foi possível identificar relações entre os parâmetros físico-químicos convencionais DQO, DBO e N_{am} e o micropoluentes BPA para o esgoto sanitário tratado.

Esse comportamento é um forte indicativo de que são necessários mais estudos para confirmar essas relações, tendo como base a presente pesquisa.

A Figura 35 apresenta BPA observado no esgoto sanitário tratado versus precipitação pluviométrica para a ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.

Figura 35 - BPA esgoto tratado versus precipitação pluviométrica para a ETE ME, ETE VP e ETE MN, respectivamente.



Fonte: elaborada pelo autor.

Conforme se observa na Figura 35, os coeficientes de correlação, R^2 , observados foram 0,1222, 0,0393 e 0,4563 para a ETE ME, ETE VP e ETE MN,

respectivamente. O maior R^2 observado foi na ETE MN, sendo 0,4563. Assim, considerando-se informações de precipitação pluviométrica, coletados na Estação Meteorológica do município de Campo Bom (Instituto Nacional de Meteorologia, INMET), a qual é a mais próxima das três ETEs sob estudo, não se verificou influência pluviométrica sobre os resultados de BPA versus precipitação pluviométrica para a ETE ME, ETE VP e ETE MN.

5. CONCLUSÕES

Sabe-se, da literatura técnica disponível, que não existe apenas uma única variável responsável pela qualidade e variabilidade das características dos esgotos, os quais dependem de variações locais de carga, condições ambientais nas unidades de tratamento, da natureza dos esgotos a serem tratados, da presença ou ausência de substâncias tóxicas ou inibidoras ao tratamento (biológico), da variabilidade intrínseca às tecnologias e aos processos de tratamento, de falhas mecânicas nos equipamentos das ETEs, de falhas humanas, de planos de amostragens que devem ser elaborados e dimensionados para que as coletas de amostras (simples e/ou compostas) sejam de fato representativas do tratamento, entre outros fatores que nem sempre são facilmente ou diretamente mensuráveis. O espectro de possibilidades é amplo. Todos esses potenciais motivos, bem como a combinação deles, podem acarretar a transtornos, problemas e instabilidades no tratamento que podem gerar efeitos adversos na qualidade dos esgotos, bem como na interpretação de resultados.

Observou-se elevada variabilidade e heterogeneidade nas concentrações afluentes (esgotos brutos) e esgotos tratados, considerando todos os constituintes analisados em todas as três ETEs sob estudo. Essa elevada variabilidade mostrou-se presente tanto para os parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais quanto para o parâmetro BPA (micropoluente).

Diante dos resultados observados, por serem decorrentes de fatores diversos, por apresentarem elevada variabilidade e heterogeneidade, para possibilitar melhor entendimento da análise de desempenho global (entrada e saída das ETEs), foi realizada análise por parâmetro (convencional) para cada ETE, ao longo do tempo de amostragem, conforme exaustivamente apresentado e discutido previamente.

Principais resultados e conclusões:

- a) A hipótese inicial foi negada, onde os resultados observados permitiram concluir que a melhor eficiência global para a redução e remoção do conjunto dos parâmetros convencionais DBO, DQO, N_{am} , SST e SSed foi observada na

ETE MN ($95,3 \pm 4\%$, $89,8 \pm 3,5\%$, $94,9 \pm 2,5\%$, $92,8 \pm 2,6\%$ e $88,4 \pm 13,3\%$) e não na ETE VP.

- b) Entende-se que os melhores resultados de eficiência de tratamento para o conjunto DBO, DQO, N_{am} , SST e SSed observados na ETE MN (conforme alínea “a”) esteja relacionada ao tratamento do tipo RSB, que apresenta flexibilidade operacional (através da variação e ajustes dos ciclos), onde o esgoto sanitário bruto alimenta o tanque na condição de reator de lodo ativado (aerador acionado). Nesse caso, ao adentrar ao sistema, o esgoto bruto sofre imediata agitação, aeração e mistura com o conteúdo total do tanque (microrganismos ativos – lodos ativados e ar atmosférico – oxigênio), havendo grande diluição e uma boa mistura. Aliado a isso, tem-se a configuração geométrica dos tanques da ETE MN, tipo quadrados, permitindo adequada aeração, agitação e mistura da massa líquida, minimizando-se zonas “mortas” no interior dos tanques, com melhor resistência a cargas de choque (cargas de pico, de matéria orgânica e nutrientes), sendo menos sensível às condições de entrada, proporcionando esgoto tratado de melhor qualidade. Tudo isso proporciona robustez ao sistema. Enquanto a ETE ME e a ETE VP apresentam fluxo contínuo.
- c) Para o parâmetro P_T os melhores resultados de eficiência global observados foram na ETE ME ($61,5 \pm 22,7\%$) e na ETE VP ($61,2 \pm 20,9\%$), associados aos processos quimicamente assistidos, aplicação de PAC na ETE ME e aplicação de PAC combinada com uso de polímero catiônico na ETE VP.
- d) Todas as três ETES estudadas apresentaram eficiência de remoção maior que 92% para o conjunto microbiológico CT e *E. coli*.
- e) A ETE VP apresentou o melhor resultado observado para a remoção de CT e *E. coli* ($98,7 \pm 3,5\%$ e $98,2 \pm 5\%$), associado ao sistema de desinfecção física por lâmpadas de radiação ultravioleta. Nesse caso, destaca-se que os fatores preponderantes para o adequado funcionamento do sistema de desinfecção física por lâmpadas de radiação ultravioleta engloba o esgoto estar livre de material sólido particulado (na medida do possível) e que os tubos de quartzo

(que estão em contato com o esgoto, protegendo as lâmpadas) estejam sempre limpos, livres de incrustações, garantindo transparência suficiente para que a radiação ultravioleta produzida na lâmpada possa penetrar nas camadas da massa líquida (esgoto) e acertar o elemento alvo (microrganismo) com energia suficiente para destruí-lo. Isso demonstra a importância das etapas anteriores do tratamento, relacionadas à redução de DBO e DQO, bem como à remoção de SST e SSed.

- f) A ETE ME e a ETE MN apresentaram remoção dos parâmetros microbiológicos convencionais CT e *E. coli* totalmente livre de aplicação de desinfecção química e livre de aplicação de desinfecção física (lâmpadas de radiação ultravioleta). Remoção de CT e *E. coli* associada ao tratamento de natureza biológica.
- g) Com relação ao micropoluentes BPA, confeccionou-se uma curva de calibração, na matriz ambiental esgoto sanitário bruto (ETE VP), onde os resultados de linearidade apontaram faixa de trabalho de 10ng.L⁻¹ a 900ng.L⁻¹.
- h) Foi determinado o LQ do método para o BPA, sendo adotado o menor ponto de concentração conhecida da curva, igual a 10ng.L⁻¹.
- i) Assim, pôde-se analisar e quantificar a presença de BPA nos esgotos brutos e tratados para as três ETES.
- j) Observaram-se concentrações de BPA quantificadas dentro da faixa de linearidade da curva (de 10ng.L⁻¹ a 900ng.L⁻¹).
- k) Considerando valores que foram observados, inclusive, fora dos limites inferior e superior da curva, os valores de concentração de BPA para o esgoto sanitário tratado variaram de 7,56ng.L⁻¹ (inferior ao LQ adotado como 10ng.L⁻¹) a 1.139,06ng.L⁻¹ (superior a 900ng.L⁻¹, maior ponto de concentração conhecida da curva) para a ETE ME; de 55,09ng.L⁻¹ a 897,41ng.L⁻¹ para a ETE VP e de 23,08ng.L⁻¹ a 356,22ng.L⁻¹ para a ETE MN.

- l) O BPA apresentou comportamento complexo e adverso, nas três ETEs sob estudo, possivelmente associado à elevada complexidade da matriz ambiental esgoto sanitário bruto e particularidades de cada ETE (concepção, projeto e dimensionamento para tratamento de parâmetros convencionais).
- m) Não se identificou relação linear entre os parâmetros físico-químicos convencionais DQO, DBO e N_{am} versus BPA, para o esgoto sanitário tratado, pois o coeficiente de correlação, R^2 , mostrou-se sempre muito baixo (maior R^2 obtido igual a 0,2115 na Figura 33).
- n) Não se identificou relação linear entre o micropoluinte BPA versus precipitação pluviométrica, para o esgoto sanitário tratado, pois o coeficiente de correlação, R^2 , mostrou-se sempre muito baixo (maior R^2 obtido igual a 0,4563 na Figura 35).
- o) Aparentemente, nenhuma das três ETEs estudadas se mostrou plenamente adequada para a remoção do BPA durante o período considerado. No entanto, ressalta-se que as três ETEs foram observadas em sua rotina operacional padrão, concebidas, projetadas e dimensionadas para o tratamento e remoção dos parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais (redução de DBO e DQO e remoção de N_{am} , P_T , SST, SSed, CT e *E. coli*), previstos em norma técnica, legislação ambiental e respectivas licenças ambientais.
- p) As três ETEs apresentam licença ambiental de operação, emitidas pelo respectivo órgão ambiental, válidas e em vigor durante o período da pesquisa. Os parâmetros físico-químicos e microbiológicos estabelecidos pelo órgão ambiental, para o padrão de descarte de esgoto líquido tratado, nas respectivas licenças ambientais de operação, mostraram-se de acordo com o preconizado pela Resolução CONAMA n.º 430/2011, combinada com a Resolução CONSEMA n.º 355/2017, na maior parte do tempo. A prestação de contas sobre o tratamento de esgotos sanitários, para as três ETEs sob estudo, é efetuada regularmente, de acordo com as exigências e frequências estabelecidas em cada licença ambiental em vigor.

- q) Com relação ao micropoluentes estudado, o comportamento do BPA mostrou-se corroborar com pesquisas anteriores, onde identificou-se que o BPA se mostra atualmente presente em todas as matrizes ambientais (dentre elas o esgoto sanitário), caracterizando um micropoluentes ubíquo. Isso por si só justifica monitorar as ETEs quanto à possibilidade de ocorrência de micropoluentes (incluindo-se o BPA), considerando os processos de tratamento de esgoto sanitário adotados, bem como o avanço das metodologias e técnicas analíticas de identificação e quantificação, no sentido de se verificar a presença e remoção desses das matrizes ambientais para uma futura e adequada regulamentação legal.
- r) Pode-se mencionar que a contribuição do presente trabalho reside no fato de que, ao se identificar e quantificar o BPA na matriz complexa esgoto sanitário bruto e tratado, nas três ETEs municipais, concebidas, projetadas e dimensionadas para o tratamento de parâmetros convencionais, em sua rotina operacional padrão para o tratamento desses parâmetros físico-químicos e microbiológicos convencionais previstos em norma técnica e na atual legislação ambiental, não é garantia de que micropoluentes (ao menos o BPA na presente pesquisa) sejam reduzidos. É uma situação diferente daquela encontrada quando se trabalha com esgoto sintético (confeccionado em laboratório), o qual irá alimentar um reator projetado para trabalhar em escala laboratorial e em ambiente de laboratório.
- s) O agente plastificante BPA, largamente utilizado na indústria de alimentos e bebidas, na fabricação de materiais e utensílios poliméricos, é considerado um xenoestrogênio e desregulador endócrino, apresenta características de ubiquidade, não por ser recalcitrante, mas por estar sendo continuamente utilizado e adicionado ao meio ambiente, o que justifica pesquisas contínuas na área.
- t) Pesquisas na área são fundamentais e importantes para intensificar melhor entendimento dos impactos desses micropoluentes (no caso, o BPA) no meio ambiente (considerando diversas e distintas matrizes ambientais), bem como para corroborar estudos já realizados; ampliar o atual entendimento sobre a

questão e tentar encontrar relações e correlações viáveis e válidas entre diferentes tipos de parâmetros monitorados em ETEs. Parâmetros convencionais ou clássicos, facilmente mensuráveis e com custos considerados adequados (DBO, DQO, série de sólidos, nutrientes) com parâmetros não convencionais, mais difíceis de serem mensurados e mais onerosos, por exigirem preparo de amostras e equipamentos mais sofisticados para sua identificação e quantificação (micropoluentes, tipo BPA).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são apresentadas sugestões para trabalhos futuros de pesquisa na área de Micropoluentes, envolvendo o BPA:

- a) Desenvolver metodologia para avaliar qualitativamente e quantitativamente a presença de BPA em materiais sólidos particulados retidos nos filtros e membranas utilizados nos processos de filtração grosseira e fina das amostras de esgotos sanitários, industriais, hospitalares, entre outros.
- b) Avaliar qualitativamente e quantitativamente a presença de BPA em materiais sólidos particulados retidos nos processos de gradeamento de ETEs sanitários, industriais, hospitalares, bem como nos processos de gradeamento de ETAs (material retido nos gradeamentos das captações de água bruta de mananciais superficiais, por exemplo).
- c) Avaliar qualitativamente e quantitativamente a presença de BPA em sedimentos de corpos hídricos receptores de esgotos e em sedimentos de mananciais abastecedores de Estações de Tratamento de Água.
- d) Avaliar qualitativamente e quantitativamente a presença de BPA em lodos gerados em ETEs e em ETAs.

- e) Avaliar qualitativamente e quantitativamente a presença de BPA em amostras de microplásticos primários (partículas criadas e usadas propositalmente, por exemplo, em produtos de higiene e limpeza, indústria farmacêutica etc.) e secundários (partículas originadas da fragmentação e desintegração de produtos poliméricos, exemplo: embalagens), adicionalmente à caracterização granulométrica, morfológica e identificação dos polímeros envolvidos.
- f) Avaliar qualitativamente e quantitativamente a presença de BPA nas águas, esgotos e sedimentos onde foram encontrados e analisados os microplásticos (item e).

7. REFERÊNCIAS

ADEEL, M. *et al.* *Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review.* **Environment International**, [s. l.], v. 99, p. 107-119, 2017.

ADEGOKE, E. O.; RAHMAN, M. S.; AMJAD, S.; PANG, W.; RYU, D.; PARK, Y.; PANG, M. *Bisphenol A damages testicular junctional proteins transgenerationally in mice.* **Environmental Pollution**, v. 302, p. 119067, 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução – RDC n.º 17, de 17 de março de 2008.** “Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos.” Brasília, DF: ANVISA, 2008. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2008/res0017_17_03_2008.html#:~:text=Disp%C3%B5e%20sobre%20Regulamento%20T%C3%A9cnico%20sobre,Equipamentos%20em%20Contato%20com%20Alimentos

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução – RDC n.º 41, de 16 de setembro de 2011.** “Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providências.” Brasília, DF: ANVISA, 2011. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução – RDC n.º 166, de 24 de julho de 2017.** “Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências.” Brasília, DF: ANVISA, 2017. Disponível em: <http://vigilancia.saude.mg.gov.br/index.php/download/rdc-no-166-2017/?wpdmdl=7984>.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Panorama das águas: quantidade de água. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua/quantidade-da-agua>. Acesso em setembro de 2023.

AGOSTINHO, A. A.; THOMAZ, S. M.; GOMES, L. C. *Conservation of the Biodiversity of Brazil's Inland Waters.* **Conservation Biology**, v. 19, n. 3, p. 646-652, 2005.

AHMAD, M.; ESKICIOGLU, C. *Fate of sterols, polycyclic aromatic hydrocarbons, pharmaceuticals, ammonia and solids in single-stage anaerobic and sequential anaerobic/aerobic/anoxic sludge digestion.* **Waste Management**, v. 93, p. 72–82, 2019.

ALIMI, O. S.; BUDARZ, J. F.; HERNANDEZ, L. M.; TUFENKJI, N. *Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport.* **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 1704–1724, 2018.

AI-KHATEEB, L. A.; HAKAMI, W. E. (2021) *Reliable chromatographic determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in real samples matrices,* **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 101:13, 1785-1802, 2021.

ALVES, T. C.; GIRARDI, R.; PINHEIRO, A. *Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação.* **REGA**, Porto Alegre, v. 14, 2017.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 24th Edition, Washington, DC, 2023.*

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23rd Edition, Washington, DC, 2017.*

AMÉRICO, J. H. P.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; CARVALHO, S. L.; TORRES, N. H. *Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos*. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos – RBRH**. v. 17. n. 3. p. 61-67. 2012.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. V. 18. N. 3 (2013) 187 – 204.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. *Revista Ambiente e Água*. Vol. 11. N.º 2, p. 387-401, Taubaté, Abril/Junho, 2016.

ARAÚJO, B.M.N. *Disruptores endócrinos em chorume: estudo de caso do aterro controlado de Divinópolis/MG*. 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Inovações Ambientais), Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2015.

ARGOLO, A. S. **Influência da matéria orgânica e da interação de estrogênios na quantificação de atividade estrogênica e sua interferência em matrizes ambientais**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Dissertação de Mestrado). Centro de Tecnologia. Faculdade de Engenharia. 2022.

ARSAND, J. B.; HOFF, R. B.; JANK, L.; DALLEGRAVE, A.; GALEAZZI, C.; BARRETO, F.; PIZZOLATO, T. M. *Wide-Scope Determination of Pharmaceuticals and Pesticides in Water Samples: Qualitative and Confirmatory Screening Method Using LC-qTOF-MS*. **Water, Air & Soil Pollution**, v.229, n. 399, 2018.

ASHBY, J. *Bisphenol-A dental sealants: the inappropriateness of continued reference to a single female patient*. **Environmental Health Perspectives**, v. 105, n. 4, p. 362, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Disponível em: <https://www.abnt.org.br/sobre-abnt/>. Acesso em setembro de 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 12.808 (1993). *Resíduos de serviços de saúde*.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 12.209 (2012). *Elaboração de Projetos Hidráulico-Sanitários de Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários*.

ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. **Dioxinas e furanos: origens e riscos**. *Revista de Saúde Pública*. Universidade de São Paulo. Faculdade de Saúde Pública. Vol. 33, N.º 5, outubro/1999, p. 523 – 530. Disponível em: <http://www.scielo.org/pdf/rsp/v33n5/0640.pdf>. Acesso em agosto de 2020.

AVDEEF, A. Ibuprofen. **Journal of Pharmaceutical Science**. V. 82, p.183-190, 1997.

AVISSAR-WHITING, M.; VEIGA, K. R.; UHL, K. M.; MACCANI, M. A.; GAGNE, L. A.; MOEN, E. L.; MARSIT, C. J. *Bisphenol A exposure leads to specific microRNA alterations in placental cells*. **Reproductive Toxicology**, v. 29, n. 4, p. 401-416, 2010.

AZEVEDO, D. A.; LACORTE, S.; VIANA, P.; BARCELÓ, D. *Occurrence of Nonylphenol and Bisphenol-A in Surface Waters from Portugal*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 4, p. 532-537, 2001.

BAHRAMIFAR, N.; RAHNAMA, R.; SABERIMOOGHADDAM, S. *Trace determination of bisphenol-A in landfill leachate samples by dispersive liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography*. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 28, n. 3, p. 329-338, 2014.

BAI, X.; LUTZ, A.; CARROL, R.; KETELES, K.; DAHLIN, K.; MURPHY, M.; NGUYEN, D. *Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds*. **Chemosphere**, v. 200, p. 133-142, 2018.

BAKER, D. R.; OČENÁŠKOVÁ, V.; KVICALOVA, M.; KASPRZYK-HORDERN, B. *Drugs of abuse in wastewater and suspended particulate matter-further developments in sewage epidemiology*. **Environment International**, n. 48, p. 28-38, 2012.

BAKER, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B. *Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: New developments*. **Science of the Total Environment**, v. 454-455, p. 442-456, 2013.

BARBOSA, A. B.; SILVA, R. R. **Xampus**. *Química Nova na Escola*. No 2, p. 3-6, 1995.

BARBOSA, I. A. A. **Avaliação dos Impactos dos Gases Sulfídrico e Metil Mercaptana pelo Rio Belém em Curitiba-PR**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento. Institutos Lactec. Curitiba. 2015.

BARBOSA, T. M. **Contaminantes Emergentes e Poluentes Orgânicos Persistentes em Sedimentos Superficiais de Áreas Costeiras do Brasil**. Universidade Federal da Bahia. Monografia. Curso de Graduação em Oceanografia. Instituto de Geociências. Salvador. Bahia. 2020.

BARREIROS, L. *et al.* Analysis of 17 – β – estradiol and 17 – α – ethinylestradiol in biological and environmental matrices – A review. **Microchemical Journal**, v. 126, p. 243-262, 2016.

BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água**. *Química Nova*. V. 24 (2): p. 172-175. 2001.

BASHEER, C.; LEE, H. K.; TAN, K. S. *Endocrine disrupting alkylphenols and bisphenol-A in coastal waters and supermarket seafood from Singapore*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 11-12, p. 1161-1167, 2004.

BEDOYA-RÍOS, D. F.; LARA-BORRERO, J. A.; DUQUE-PARDO, V.; MADERA-PARRA, C. A.; JUMENEZ, E. M.; TORO, A. F. *Study of the occurrence and ecosystem danger of selected endocrine disruptors in the urban water cycle of the city of Bogotá, Colombia*. **Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 53, n. 4, p. 317-325, 2018.

BEHNISCH, P. A.; FUJJI, K.; SHIOZAKI, K.; KAWAKAMI, I.; SAKAI, S. *Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan*. **Chemosphere**, v. 43, n. 4-7, p. 977-984, 2001.

BERNARDO, P. E. M.; NAVAS, S. A.; MURATA, L. T. F.; ALCÂNTARA, M. R. S. Bisfenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade – Uma revisão. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 74, n. 1, p. 1-11, 2015.

BHANDARI, R. K.; VOM SAAL, F. S.; TILLITT, D. E. *Transgenerational effects from early developmental exposures to bisphenol A or 17 α -ethinylestradiol in medaka, *Oryzias latipes**. **Scientific Reports**, v. 5, n. 9303, 2015a.

BHANDARI, R. K.; DEEM, S. L.; HOLLIDAY, D. K.; JANDEGIAN, C. M.; KASSOTIS, C. D.; NAGEL, S. C.; TILLITT, D. E.; VOM SAAL, F. S.; ROSENFELD, C. S. *Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species*. **General and Comparative Endocrinology**, v. 214, p. 195-219, 2015b.

BHATNAGAR, A.; ANASTOPOULOS, I. *Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review*. **Chemosphere**, v. 168, p. 885-902, 2017.

BIASE, A.; KOWALSKI, M.; DEVLIN, T. R.; OLESZKIEWICS, J. A. *Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: A review*. Journal of Environmental Management. Volume 247, 1 October 2019, 849-866.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Fármacos no Meio Ambiente**. *Química Nova*. V. 26 (4): p.523-530. 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências**. *Química Nova*. V. 30 (3): p.651-666. 2007.

BIRKETT, J. W; LESTER, J. N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. Boca Raton, Florida, USA: **IWA Publishing and Lewis Publishers**, 2003.

BITTENCOURT, S.; AISSE, M. M ; SERRAT, B. M.; AZEVEDO, J. C. R. **Sorção de Poluentes Orgânicos Emergentes em Lodo de Esgoto**. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, n. 1 (2016) 43 - 53.

BORGES, J. T.; SPARRAPAN, R.; GUIMARÃES, J. R.; EBERLIN, M. N. **A Influência da Amônia no Potencial de Formação de Trihalometanos**. XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002.

BOTTONI, P.; CAROLI, S.; CARACCILO, A. B. *Pharmaceuticals as priority water contaminants*. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 92, n. 3, p. 549-565, 2010.

BRANCO, F. O. L.; CÁRDENAS, S. M. M.; SERRÃO, I. C. G.; CUNHA, I. R. V.; AMADO, L. L.; KÜTTER, V. T. *Contaminantes Emergentes nas Bacias Hidrográficas Brasileiras e seus potenciais efeitos a espécies ameaçadas de extinção*. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 9, n. 2, p. 140-174, 2021.

BRASIL. PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Lei Federal n.º 6.938, de 31 de agosto de 1981**, a qual “*Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.*”

BRASIL, **Decreto Legislativo n.º 204, de 07 de maio de 2004**, o qual “*Aprova o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001*”.

BRASIL, PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Decreto n.º 5.472, de 20 de junho de 2005**, o qual “*Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001*”.

BRASIL. PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Lei Federal n.º 11.445, de 5 de janeiro de 2007**, “*Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico; cria o Comitê Interministerial de Saneamento Básico; altera as Leis n.ºs 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.666, de 21 de junho de 1993, e 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; e revoga a Lei n.º 6.528, de 11 de maio de 1978.*”

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Resolução CONAMA n.º 430/2011)**, “*Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n.º 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.*”

BREDHULT, C.; SAHLIN, L.; OLOVSSON, M. *Gene expression analysis of human endometrial endothelial cells exposed to bisphenol A*. **Reproductive Toxicology**, v. 28, n. 1, p. 18-25, 2009.

BREDHULT, C; BÄCKLIN, B.; OLOVSSON, M. *Effects of some endocrine disruptors on the proliferation and viability of human endometrial endothelial cells in vitro*. **Reproductive Toxicology**, v. 23, n. 4, p. 550-559, 2007.

BUSCHER, B.; LAGEMAAT, D.; GRIES, W.; BEYER, D.; MARKHAM, D. A.; BUDINSKY, R. A.; DIMOND, S. S.; NATH, R. V.; SNYDER, S. A.; HENTGES, S. G. *Quantitative analysis of unconjugated and total bisphenol A in human urine using solid-phase extraction and UPLC–MS/MS: Method implementation, method qualification and troubleshooting.* **Journal of Chromatography B**, v. 1005, p. 30-38, 2015.

BUSER, H. R.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D. *Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake.* **Environmental Science & Technology**, v.32, n. 22, p.3449-3456, 1998.

BUSER, H. R.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D. *Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater.* **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 15, p. 2529-2535, 1999.

BUSZEWSKI, B.; SZULTKA-MLYNSKA, M. *Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review.* **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 198-213, 2012.

CALAFAT, A. M.; KUKLENYIK, Z.; REIDY, J. A.; CAUDILL, S. P.; EKONG, J.; NEEDHAM, L. L. *Urinary concentrations of bisphenol A and 4-nonylphenol in a human reference population.* **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 4, p. 391-395, 2005.

CALAFAT, A. M.; YE, X.; WONG, L. Y.; REIDY, J. A.; NEEDHAM, L. L. *Exposure of the U.S. population to Bisphenol A and 4-tertiary-Octylphenol: 2003-2004.* **Environmental Health Perspectives**, v. 116, n. 1, p. 39-44, 2008.

CALDERÓN, K.; MARTÍN-PASCUAL, J.; POYATOS, J. M.; RODELAS, B.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, A.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J. *Comparative analysis of the bacterial diversity in a lab-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) applied to treat urban wastewater under different operational conditions.* **Bioresource Technology** 121 (2012) 119–126.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; SOUSA, D. N. R.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. *A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil.* **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 22, n. 10, p. 7936-7947, 2015.

CANTWELL, M. Chapter 10: *Emerging Contaminants. State of Narragansett Bay and its Watershed.* **Technical Report**. Providence, RI., p. 192-210, 2017.

CANZIANI, R.; EMONDI, V.; GARAVAGLIA, M.; MALPEI, F.; PARSINETTI, E.; BUTTIGLIERI, G. *Effect of oxygen concentration on biological nitrification and microbial kinetics in a cross-flow membrane bioreactor (MBR) and moving-bed biofilm reactor (MBBR) treating old landfill leachate.* **Journal of Membrane Science** 286 (2006) 202–212.

CAO, X.; CORRIVEAU, J.; POPOVIC, S. *Sources of Low Concentrations of Bisphenol A in Canned Beverage Products.* **Journal of Food Protection**, v. 73, n. 8, p. 1548–1551, 2010.

CARMO, A. S. **Descarga de Efluentes Líquidos Contendo Radionuclídeos em uma Instalação de Medicina Nuclear e seus Impactos no Meio Ambiente.** Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Nuclear. Rio de Janeiro. RJ. Brasil. 2019.

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

CARVALHO, E.V.; FERREIRA, E.; MUCINI, L.; SANTOS, C. *Aspectos Legais e Toxicológicos do Descarte de Medicamentos.* **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 22, n. 1-2, p.1-8, 2009.

CASAS, M. E.; CHHETRI, R. K.; OOI, G.; HANSEN, K. M. S.; LITTY, K.; CHRISTENSSON, M.; KRAGELUND, C.; ANDERSEN, H. R.; BESTER, K. *Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR)*. **Water Research** 83 (2015) 293-302.

ČESEN, M.; AHEL, M.; TERZIĆ, S.; HEATH, D. J.; HEATH, E. *The occurrence of contaminants of emerging concern in Slovenian and Croatian wastewaters and receiving Sava river*. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 2446-2453, 2019.

CHEN, H. L.; SELVAM, S. B.; TING, K. N.; GIBBINS, C. N. *Microplastic pollution in freshwater systems in Southeast Asia: contamination levels, sources, and ecological impacts*. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 28, n. 39, p. 54222-54237, 2021.

CIMMINO, I.; FIORY, F.; PERRUOLO, G.; MIELE, C.; BEGUINOT, F.; FORMISANO, P.; ORIENTE, F. *Potential Mechanisms of Bisphenol A (BPA) Contributing to Human Disease*. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 16, p. 5761, 2020.

CIRJA, M.; IVASHECHKIN, P.; SCHÄFFER, A.; CORVINI, P.F.X. *Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR), review article*. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, p. 61-78, 2008.

CLAAS, I. C. **Lodos Ativados: Princípios Teóricos Fundamentais, Operação e Controle**. Porto Alegre. Evangraf. 2007.

CHEN, H. Y.; LIU, Y. D.; DONG, B. *Biodegradation of tetracycline antibiotics in A/O moving-bed biofilm reactor systems*. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, 41, p. 47-56, 2018.

CHU, G.; CAI, W.; SHAO, X. *Preparation of 4-butylaniline-bonded attapulgite for pre-concentration of bisphenol A in trace quantity*. **Talanta**, v. 136, p. 29-34, 2015.

COTRIM, G.; FAHNING, C. S.; ROCHA, G. O.; HATJE, V. *Endocrine disruptors: strategies for determination and occurrence in marine environments*. **Journal of Integrated Coastal Zone Management**, v. 16, n. 3, p. 299-326, 2016.

COOPER, R. L.; KAVLOCK, R. J. *Endocrine disruptors and reproductive development: a weight-of-evidence overview*. **The Journal of Endocrinology**, v. 152, n. 2, p. 159-166, 1997.

COSTA, R. S. **Validação de um método para análise de bisfenol A e ftalatos em água potável usando a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD)**. Dissertação (mestrado). Universidade do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química. Fortaleza. Brasil. 2021.

COVACI, A.; VOOSPOELS, S. *Optimization of the determination of polybrominated diphenyl ethers in human serum using solid-phase extraction and gas chromatography-electron capture negative ionization mass spectrometry*. **Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 827, n. 2, p. 216-223, 2005.

DANIEL, L. A. (Coordenador). **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável**. São Carlos, SP. 2001. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB).

DAUBERT, T. E.; DANNER, R. P. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation*. Washington, DC: Taylor and Francis, 1989.

DAVIS, M. **Tratamento de Águas para Abastecimento e Residuárias Princípios e Práticas**. Rio de Janeiro. GEN LTC. 2016.

DENG, Y.; ZHAO, R. *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment*. **Curr Pollution Rep** (2015) 1:167–176.

DEY, S.; BANO, F.; MALIK, A. *1-Pharmaceuticals and personal care products (PPCP) contamination-a global discharge inventory. Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology: Emerging Contaminants and Micro Pollutants*, p. 1-26, 2019.

DIANIN, A. *Condensation products of ketones and phenols. Journal of the Russian Physical Chemistry Society*, v. 4, n. 6, p. 488–517, 523–546, 601–611, 1891.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ D. *Determination of antimicrobial residues and metabolites in the aquatic environment by liquid chromatography tandem mass spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 386, p. 973-985, 2006.

DITTMAR, T.; KOCH, B.; HERTKORN, N.; KATTNER, G. *A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. Limnology and Oceanography: Methods*, v. 6, n. 6, p. 230-235, 2008.

DOUGHERTY, J. A.; SWARZENSKI, P. W.; DINICOLA, R. S.; REINHARD, M. *Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. Journal of Environmental Quality*, v. 39, n. 4, p. 1173–1180, 2010.

ELADAK, S.; GRISIN, T.; MOISON, D.; GUERQUIN, M.; N'TUMBA-BYN, T.; POZZI-GAUDIN, S.; BENACHI, A.; LIVERA, G.; ROUILLER-FABRE, V.; HABERT, R. *A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. Fertility and Sterility*, v. 103, n. 1, p. 11-21, 2015.

ENCARNAÇÃO, I. P. M. F. **Estudos de migração do bisfenol A em biberões** (Dissertação de mestrado), Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2007.

EUROPEAN COMMISSION. Disponível em: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/policies/endocrine-disruptors_en. Acesso em setembro de 2023.

EUROPEAN COMMISSION. European Union Risk Assessment Report: 4,4'-isopropylidenediphenol (BPA) – 3rd Priority List, Volume 37. European Commission Joint Research Centre, EUR 20843 EN. 2008. Disponível em: <file:///D:/Meus%20Documentos/Downloads/lbna24589enn.pdf>. Acesso em março de 2024.

FALLETTI, L.; CONTE, L.; MAESTRI, A. (2014). *Upgrading of a wastewater treatment plant with a hybrid moving bed biofilm reactor (MBBR). AIMS Environmental Science*. Volume 1, Issue 2, 45-52.

FARIAS, Marina Barbosa de. **Adsorção do contaminante emergente bisfenol-A em material argiloso**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2021.

FELDMAN, D. *Estrogens from plastic – are we being exposed? Endocrinology*, v. 138, n. 5, p. 1777-1779, 1997.

FELIPE, L. O.; DIAS, S. C. **Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. Química Nova Esc.** Vol. 39, N.º 3, p. 228-236, Agosto, 2017.

FENG, Y.; YIN, J.; JIAO, Z.; SHI, J.; LI, M.; SHAO, B. *Bisphenol AF may cause testosterone reduction by directly affecting testis function in adult male rats. Toxicology Letters*, v. 211, n. 2, p. 201-209, 2012.

FIGUEIREDO, N. G. **Avaliação da remoção de interferentes endócrinos, ativos farmacêuticos e cafeína em água para abastecimento público do estado de São Paulo**. 2014. Tese (Doutorado em Toxicologia e Análises Toxicológicas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Programa de Pós-Graduação em Toxicologia e Análises Toxicológicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

FRANÇA, F. O. M. **Avaliação de atividade estrogênica e toxicidade de lixiviados de resíduos sólidos urbanos**. 2016. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2016.

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 and Soil Pollutant**, v. 216, p. 463-471, 2011.

FROMME, H.; KÜCHLER, T.; OTTO, T.; PILZ, K.; MÜLLER, J.; WENZEL, A. *Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment*. **Water Research**, v. 36, n. 6, p. 1429-1438, 2002.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUÍS ROESSLER – FEPAM. Disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinos/sinos.asp. Acesso em janeiro de 2023.

Fuji, F. Y.; Piveli, R. P.; Campos, F.; Bueno, R. F.; Sobrinho, P. A. *Desempenho de Reator Integrado de Lodo Ativado com Biofilme em Leito Móvel*. Eng. Sanitária e Ambiental. Volume 18. N.º 4. Outubro/Dezembro. 2013. 349-358.

GAO, Q.; DONG, Q.; WU, L.; YANG, Y.; HALE, L.; QIN, Z.; XIE, C.; ZHANG, Q.; NOSTRAND, J. D. V.; ZHOU, J. *Environmental antibiotics drives the genetic functions of resistome dynamics*. **Environment International**, v. 135, p. 105398, 2020.

GAO, X.; MA, J.; CHEN, Y.; WANG, H. S. *Rapid Responses and Mechanism of Action for Low-Dose Bisphenol S on ex Vivo Rat Hearts and Isolated Myocytes: Evidence of Female-Specific Proarrhythmic Effects*. **Environmental Health Perspectives**, v. 123, n. 6, p. 571-578, 2015.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. *Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS)*. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 521- 528, 2002.

GAROMA, T.; MATSUMOTO, S. *Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: Effect of operational parameters*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, 1185-1191, 2009.

GATIDOU, G.; THOMAIDIS, N. S.; STASINAKIS, A. S.; LEKKAS, T. D. *Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry*. **Journal of Chromatography A**, v. 1138, n.º 1-2, p. 32-41, 2007.

GEBRU, Y. A.; PANG, M. *Modulatory effects of bisphenol A on the hepatic immune response*. **Environmental Pollution**, v. 336, n. 1, p. 122430, 2023.

GEENS, T.; GOEYENS, L.; KANNAN, K.; NEELS, H.; COVACI, A. *Levels of bisphenol-A in thermal paper receipts from Belgium and estimation of human exposure*. **The Science of the Total Environment**, p. 30–33, 2012.

GHISELLI, G. **Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP)**. 2006. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Laboratório de Química Ambiental, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2006.

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

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K.; CHAMINDA, G. G. T.; NA, A. K.; KUMAR, M. *Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review*. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169-180, 2018.

GOLOUBKOVA, T.; SPRITZER, P. M. *Xenoestrogênios: o exemplo do bisfenol-A*. **Arq. Bras. Endocrinologia Metab**, v. 44, n. 4, p. 323-330, 2000.

GÓMEZ, M.; GARRALÓN, G.; PLAZA, F.; VILCHEZ, R.; HONTORIA, E.; GÓMEZ, M. A. Rejection of endocrine disrupting compounds (bisphenol A, bisphenol F and triethyleneglycol dimethacrylate) by membrane Technologies. **Desalination**, v. 212, p. 79-91, 2007.

GONÇALVES, R. F. (coordenador) **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003, 438 p.: il. Projeto PROSAB.

GONG, Y.; TIAN, H.; WANG, L.; YU, S.; RU, S. *An Integrated Approach Combining Chemical Analysis and an In Vivo Bioassay to Assess the Estrogenic Potency of a Municipal Solid Waste Landfill Leachate in Qingdao*. **PloS One**, v. 9, n. 4, 2014.

GONG, L.; JUN, L.; YANG, Q.; WANG, S.; MA, B.; PENG, Y. *Biomass characteristics and simultaneous nitrification–denitrification under long sludge retention time in an integrated reactor treating rural domestic sewage*. **Bioresource Technology** 119 (2012) 277–284.

GOTARDO, A. T.; PAVANELLI, E. L.; CARVALHO, H. F.; LEMES, K. M.; ARRUDA, R. P.; KEMPINAS, W. G.; GÓRNIK, S. L. *Endocrine disrupter action in ruminants: A study of the effects of Ipomoea carnea in adult male goats*. **Small Ruminant Research** 119 (2014) 81 - 87.

GU, C.; LIANG, J.; LIU, M.; RUI, J.; SHI, J.; YU, Y.; ZHANG, X. *Aerobic degradation of bisphenol A by Pseudomonas sp. LM-1: characteristic and pathway*. **Biodegradation**, v. 34, n. 1, p. 73-81, 2023.

GUEDES, C. D. **A presença de fármacos nos esgotos domésticos e sua remoção pelos processos de lodo ativado com oxigênio puro, lagoa aerada e reator anaeróbico de fluxo ascendente**. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

GUILLETTE, L. J. J.; PICKFORD, D. B.; CRAIN, D. A.; ROONEY, A. A.; PERCIVAL, H. F. *Reduction in penis size and plasma testosterone concentrations in juvenile alligators living in a contaminated environment*. **General and Comparative Endocrinology**, v. 101, p. 32-42, 1996.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. **Tratando Nossos Esgotos: Processos que Imitam a Natureza**. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Edição Especial. Maio. 2001.

GUITART, C.; READMAN, J. W. *Critical evaluation of the determination of pharmaceuticals, personal care products, phenolic endocrine disrupters and faecal steroids by GC/MS and PTV-GC/MS in environmental waters*. **Analytica Chimica Acta**, v. 658, n.1, p. 32-40, 2010.

GUSTAVSSON, D. J. I.; SUAREZ, C.; WILÉN, B. M.; HERMANSSON, M.; PERSSON, F. *Long-term stability of partial nitrification-anammox for treatment of municipal wastewater in a moving bed biofilm reactor pilot system*. Science of The Total Environment. Volume 714, 20 April 2020, 136342.

HEEMKEN, O. P.; REINCKE, H.; STACHEL, B.; THEOBALD, N. *The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea*. **Chemosphere**, v. 45, n. 3, p. 245-259, 2001.

HENGSTLER, J. G.; FOTH, H.; GEBEL, T.; KRAMER, P.; LILIENBLUM, W.; SCHWEINFURTH, H.; VÖLKEL, W.; WOLLIN, K.; GUNDERT-REMY, U. *Critical evaluation of key evidence on the human health hazards of exposure to bisphenol A*. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 41, n. 4, p. 263–291, 2011.

HENNION, M. C. *Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography*. **Journal Chromatography A**, v. 856, p. 3-54, 1999.

HERNANDEZ, F.; SANCHO, J. V.; GUERRERO, M. I. C. *Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS*. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, p. 466-485, 2007.

HILTON, M. J.; THOMAS, K. V. *Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry*. **Journal of Chromatography A**, 1015, p. 129-141, 2003.

HUANG, Y. Q.; WONG, C. K. C.; ZHENG, J. S.; BOWMAN, H.; BARRA, R.; WAHLSTRÖM, B.; NERETIN, L.; WONG, M. H. *Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts*. **Environment International**, v. 42, p. 91-99, 2012.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K., *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, Part VI, 1992.

HOWE, S. R.; BORODINSKY, L. *Potential exposure to bisphenol A from food-contact use of polycarbonate resins*. **Food Additives and Contaminants**, v. 15, n. 3, p. 370-375, 1998.

HUELSMANN, R.; MARTENDAL, E. *A Simple and Effective Liquid-Liquid-Liquid Microextraction Method with Ultraviolet Spectrophotometric Detection for the Determination of Bisphenol A in Aqueous Matrices and Plastic Leachates*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 8, p. 1575-1584, 2020.

INÁCIO, T. R. **Bisfenóis (A, B, F, E, S, AF e Z) em alimentos embalados em plástico e enlatados: análise, ocorrência e toxicidade**. (Dissertação). Mestrado em Bioquímica, Departamento Química e Bioquímica, Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar, Universidade do Porto, Portugal, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). *Projeção da população do Brasil*. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rs/novo-hamburgo/panorama>. Acesso em fevereiro de 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/>. Acesso em fevereiro de 2024.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/>. Acesso em março de 2024.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **Orientação sobre a validação de métodos analíticos. Documento de caráter orientativo DOQ-CGCRE-008**, 2020. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_09.pdf. Acesso em setembro de 2022.

IPARRAGUIRRE, A.; PRIETO, A.; NAVARRO, P.; OLIVARES, M.; FERNÁNDEZ, L. Á.; ZULOAGA, O. *Optimisation of stir bar sorptive extraction and in-tube derivatization-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of several endocrine disruptor compounds in environmental water samples*. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, n. 1, p. 339-352, 2011.

ISMAEL, L. Q.; ABDULHAMEED, A. R.; KEONG, Y. Y.; ABDULAH, M. N. H.; BAHARI, H.; JIE, T. J.; YIN, K. B. *Bisphenol A is a carcinogen that induces lipid accumulation, peroxisome proliferator-activated receptor- γ expression and liver disease*. **Experimental and Therapeutic Medicine**, v. 24, n. 6, p. 735, 2022.

JABRI, K. M.; FIEDLER, T.; SAIDI, A.; NOLDE, E.; OGUREK, M.; GEISSEN, S. U.; BOUSSELMI, L.; *Steady-state modeling of the biodegradation performance of a multistage moving bed biofilm reactor (MBBR) used for on-site greywater treatment*. **Environmental Science and Pollution Research** (2019) 26:19047–19062.

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I.; UMBUZEIRO, G. A.; BERGAMASCO, A. M. D. D.; ELDRIDGE, M. L.; SODRÉ, F. F. *An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water*. **Separation and Purification Technology**, v. 84, p. 3-8, 2012.

JARDIM, I. C. S. F. *Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas*. **Scientia Chromatographica**, V. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JEMBA, P. K. **Excretion and Ecotoxicity of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Environment.** *Ecotoxicology and Environment Safety*. V. 63. p. 113-130. 2006.

JIANG, X.; TIAN, W.; ZHAO, C.; ZHANG, H.; LIU, M. *A novel sol-gel-material prepared by a surface imprinting technique for the selective solid-phase extraction of bisphenol A.* **Talanta**, v. 72, n.1, p. 119-125, 2007.

JONES, O. A .H; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. *Aquatic Environmental Assessment of the Top 25 English Prescription Pharmaceuticals.* **Water Res**, v. 36, n. 20, p. 5013-5022, 2002.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** Rio de Janeiro. 5ª Edição. 2009.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** Rio de Janeiro. 7ª Edição. 2014.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos.** Rio de Janeiro. 8ª Edição. 2017.

JÚNIOR, C. A. S. A.; SILVA, N. T. M.; SOARES, D. F.; FARIA, A. M. *Extração em fase sólida de resíduos de agrotóxicos de água superficial, empregando um sorvente de menor retenção.* **Química Nova**, v. 41, n. 6, p. 641-647, 2018.

KANG, J. H.; KATAYAMA, Y.; KONDO, F. *Biodegradation or metabolism of bisphenol A: from microorganisms to mammals.* **Toxicology**, v. 217, n. 2-3, p. 81-90, 2006a.

KANG, J.; KONDO, F.; KATAYAMA, Y. *Human exposure to bisphenol A.* **Toxicology**, v. 226, n. 2-3, p. 79–89, 2006b.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. *The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters.* **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 363-380, 2009.

KASONGA, T. K.; COETZEE, M. A. A.; KAMIKA, I.; NGOLE-JEME, V. M.; MOMBA, M. N. N. *Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review.* **Journal of Environmental Management**, v. 277, p. 111485, 2021.

KAVLOCK, R. J.; DASTON, G. P.; DeROSA, C.; FENNER-CRISP, P.; GRAY, L. E.; KAATTARI, S.; LUCIER, G.; LUSTER, M.; MAC, M. J.; MACZKA, C.; MILLER, R.; MOORE, J.; ROLLAND, R.; SCOTT, G.; SHEEHAN, D. M.; SINKS, T.; TILSON, H. A. *Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the U.S. EPA-sponsored workshop.* **Environmental Health Perspectives**, v. 104, n. 4, p. 715-740, 1996.

KAVLOCK, R. J. *Overview of endocrine disruptor research activity in the United States.* **Chemosphere**, v. 39, n. 8, p. 1227-1236, 1999.

KHAN, N. A.; KHAN, S. U.; AHMED, S.; FAROOQI, I. H.; YOUSEFI, M.; MOHAMMADI, A. A.; CHANGANI, F. *Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants – A critical review.* **Trends in Analytical Chemistry**, (2020), 122, 115744.

KHAN, A. H.; AZIZ, H. A.; KHAN, N. A.; AHMED, S.; MEHTAB, M. S.; VAMBOL, S.; VAMBOL, V.; CHANGANI, F.; ISLAM, S. (2023) *Pharmaceuticals of emerging concern in hospital wastewater: removal of Ibuprofen and Ofloxacin drugs using MBBR method,* **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 103:1, 140-154.

KIM, W. S.; DO, A.; YEH, D. H.; CUNNINGHAM, J. A. *Extraction of bisphenol-A and 17 β estradiol from water samples via solid-phase extraction (SPE).* **Reviews in Analytical Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 59- 77, 2013.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R. *Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. Revista Brasileira de Recursos Hídricos – RBRH*, v. 20, n. 3, p. 657-667, 2015.

KRAMER, R. D.; FILIPPE, T. C.; PRADO, M. R.; AZEVEDO, J. C. R. *The influence of solid-liquid coefficient in the fate of pharmaceuticals and personal care products in aerobic wastewater treatment. Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 25, p. 25515-25525, 2018.

KRISHNAN, A. V.; STATHIS, P.; PERMUTH, S. F.; TOKES, L.; FELDMAN, D. *Bisphenol-A: an estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. Endocrinology*, v. 132, n. 6, p. 2279-2286, 1993.

KUCH, H. M.; BALLSCHMITER, K. *Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC-(NCI)-MS in the Picogram per Liter Range. Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 15, p. 3201-3206.

KUMAR, R.; QURESHI, M.; VISHWAKARMA, D. K.; AL-ANSARI, N.; KURIQI, A.; ELBELTAGI, A.; SARASWAT, A. *A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 6, p. 100219, 2022a.

KUMAR, V.; AGRAWAL, S.; BHAT, S. A.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P.; SHAHI, S. K.; KUMAR, S. *Environmental impact, health hazards, and plant-microbes synergism in remediation of emerging contaminants. Cleaner Chemical Engineering*, v. 2, p. 100030, 2022b.

KÜMMERER, K.; STEGER-HARTMANN T.; MEYER, M. *Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. Water Research*, v. 31 (11), p. 2705-2710, 1997.

KÜMMERER, K. *Pharmaceuticals in the Environment. Annual Review of Environment and Resources*, v. 35, n. 1, p. 57-75, 2010.

KURUTO-NIWA, R.; NOZAWA, R.; MIYAKOSHI, T.; SHIOZAWA, T.; TERAOKA, Y. *Estrogenic activity of alkylphenols, bisphenol S, and their chlorinated derivatives using a GFP expression system. Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 19, n. 1, p. 121-130, 2005.

LANCHOTE, V. L.; BONATO, P. S.; CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; CARVALHO, D.; GOMES, M. A. *HPLC Screening and GC-MS Confirmation of Triazine Herbicides Residues in Drinking Water from Sugar Cane Area in Brazil. Water Air Soil Pollut.* 118, 329-338, 2000.

LANÇAS, F. M. *Extração em Fase Sólida (SPE)* /Fernando M. Lanças - São Carlos: RiMa, 2004, 96p. 2004.

LANÇAS, F. M. *A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”?* *Scientia Chromatographica*, v. 1, p. 35-61, 2009.

LARIYAH, M. S.; MOHIYADEN, H. A.; HAYDER, G.; HUSSEIN, A.; BASRI, H.; SABRI, A. F.; NOH, M. N. *Application of Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) and Integrated Fixed Activated Sludge (IFAS) for Biological River Water Purification System: A Short Review. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 32 (2016) 012005.

LAWS, M. J.; NEFF, A. M.; BREHM, E.; WARNER, G. R.; FLAWS, J. A. *Endocrine disrupting chemicals and reproductive disorders in women, men, and animal models. Advances in Pharmacology*, v. 92, p. 151-190, 2021.

LEE, S.; LIAO, C.; SONG, G.; RA, K.; KANNAN, K.; MOON, H. *Emission of bisphenol analogues including bisphenol A and bisphenol F from wastewater treatment plants in Korea. Chemosphere*, v. 119, p. 1000-1006, 2015.

LEE, J.; MOON, K. W.; JI, K. *Systematic review of exposure to bisphenol A alternatives and its effects on reproduction and thyroid endocrine system in zebrafish*. **Applied Sciences**, v. 11, n. 4, p. 1–24, 2021.

LEYVA-DÍAZ, J. C.; MARTÍN-PASCUAL, J.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J.; HONTORIA, E.; POYATOS, J. M. *Effects of scale-up on a hybrid moving bed biofilm reactor – membrane biorreator for treating urban wastewater*. **Chemical Engineering Science** 104 (2013) 808-816.

LI, J.; ZHANG, X.; LIU, Y.; TONG, H.; XU, Y.; LIU, S. *Preparation of a hollow porous molecularly imprinted polymer using tetrabromobisphenol A as a dummy template and its application as SPE sorbent for determination of bisphenol A in tap water*. **Talanta**, v. 117, p. 281-287, 2013.

LIANG, L. *et al.* Occurrence of bisphenol A in surface and drinking waters and its physicochemical removal technologies. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 16–38, 2015.

LIAO, C.; KANNAN, K. *Determination of free and conjugated forms of bisphenol A in human urine and serum by liquid chromatography–tandem mass spectrometry*. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 9, p. 5003-5009, 2012.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. Campinas, SP. Editora Átomo, 2ª Edição, 2008.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. *Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção*. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 22, p. 1043-1054, 2017.

LINS, G. A. **Impactos Ambientais em Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). 2010.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A. Endocrine disruptors in the environment: (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 631-681, 2003.

LIU, R.; ZHOU, J. L.; WILDING, A. *Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry*. **Journal of Chromatography A**, v. 1022, n. 1-2, p.179-189, 2004.

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

MACÊDO, J. A. B. **Águas & Águas**. Belo Horizonte. CRQ – MG. 2007.

MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, C. R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. R. *A preliminary Nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil*. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138-146, 2016.

MAFFINI, M. V.; RUBIN, B. S.; SONNENSCHN, C.; SOTO, A. M. *Endocrine disruptors and reproductive health: the case of bisphenol A*. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 254-255, p. 179-186, 2006.

MAGIERA, S.; GÜLMEZ, Ş. *Ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of ibuprofen and its metabolites in human urine*. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, (2014), V. 92, p.193-202.

MALOVANY, A.; YANG, J.; TRELA, J.; PLAZA, E. *Combination of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor and partial nitrification/anammox moving bed biofilm reactor (MBBR) for municipal wastewater treatment*. *Bioresource Technology*. Volume 180, 2015, 144-153.

MARSON, E. O.; PANIAGUA, C. E. S.; JÚNIOR, O. G.; GONÇALVES, B. R.; SILVA, V. M.; RICARDO, I. A.; STARLING, M. C. V. M.; AMORIN, C. C.; TROVÓ, A. G. *A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices*. *Science of the Total Environment*, v. 836, p. 155605, 2022.

McEVOY, G. K. *AHFS Drug Information 90*. Bethesda, MD: American Society of Hospital Pharmacists, Inc., p. 1020, 1990.

MEARES, P., *Membrane Separation Processes*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados*. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

METCALF; EDDY **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Tradução: Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5ª Edição. Porto Alegre. AMGH, 2016.

MEYER, S. T. **O Uso de Cloro na Desinfecção de Águas, a Formação de Trihalometanos e os Riscos Potenciais à Saúde Pública**. *Cad. Saúde Públ.*, Rio de Janeiro, 10 (1): 99-110, jan/mar, 1994.

MICHAEL-KORDATOU, I.; MICHAEL, C.; DUAN, X.; HE, X.; DIONYSIOU, D. D.; MILLS, M. A.; FATTA-KASSINOS, D. *Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications*. *Water Research*, v. 77, p. 213-248, 2015.

MICHALOWICZ, J. *Bisphenol A – Sources, toxicity and biotransformation*. *Environmental Toxicity and Pharmacology*, v. 37, p. 738-758, 2014.

MONTAGNER, C.C.; DIAS, M. A.; PAIVA, E. M.; VIDAL, C. **Microplásticos: Ocorrência Ambiental e Desafios Analíticos**. *Química Nova*. V. 40. No. 10. p. 1328-1352. 2021.

MONTAGNER, C. C.; SODRÉ, F. F.; ACAYABA, R. D.; VIDAL, C.; CAMPESTRINI, I.; LOCATELLI, M. A.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, A. F.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. *Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. *Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil)*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. **Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios**. *Química Nova*. V. 40. No. 9. p. 1094-1110. 2017.

MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A.; PASQUINI, C.; JARDIM, W. F. *Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water*. *Environmental Science: Process & Impacts*, v. 16, n. 8, p. 1866–1869, 2014a.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C. S. F.; UMBUZEIRO, G. A. *Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil)*. *Analytical Methods*, v. 6, n. 17, p. 6668–6677, 2014b.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; VON der OHE, P. C.; UMBUZEIRO, G. A. *Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil – the need for regulatory actions. Environmental Science and Pollution Research International*, v. 21, n. 3, p. 1850–1858, 2014c.

MONTEIRO, M. A.; SPISSO, B. F.; SANTOS, J. R. M. P.; COSTA, R. P.; FERREIRA, R. G.; PEREIRA, M. U.; MIRANDA, T. S.; ANDRADE, B. R. G.; D'ÁVILA, L. A. *Occurrence of Antimicrobials in River Water Samples from Rural Region of the State of Rio de Janeiro, Brazil. Journal of Environmental Protection*, v. 7, n. 2, p. 230-241, 2016.

MOREIRA, D. S. **Desenvolvimento de Metodologia Analítica por Cromatografia/Espectrometria de Massas para Avaliação da Ocorrência de Perturbadores Endócrinos em Mananciais de Abastecimento na Região Metropolitana de Belo Horizonte.** Dissertação de Mestrado. Mestrado em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil, 2008.

MOUNTFORT, K. A.; KELLY, J.; JICKELLS, S. M.; CASTLE, L. *Investigations into the potential degradation of polycarbonate baby bottles during sterilization with consequent release of bisphenol A. Food Additives and Contaminants*, v. 14, n. 6-7, p. 737-740, 1997.

MOURA, H. S. R. P.; ROCHA, P. R. S.; AMATO, A. A.; SODRÉ, F. F. *Quantification of bisphenol A in urine samples from children studying in public schools from the Brazilian Capital. Microchemical Journal*, v. 152, p. 104347, 2020.

MULDER, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academics Publishers Group, 1996.

NAZARI, E.; SUJA, F. *Effects of 17 β -estradiol (E2) on aqueous organisms and its treatment problem: A review. Reviews on Environmental Health*, v. 31, n. 4, p. 465-491, 2016.

NEBOT, C.; GIBB, S. W.; BOYD, K. G. *Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Analytica Chimica Acta*, 598, p. 87-94, 2007.

NETO, O. G. Z.; DEL PINO, J. C. **Trabalhando a química dos sabões e detergentes.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS - Instituto de Química. 2001. Disponível em: <www.iq.ufrgs.br/aeq/html/publicacoes/matdid/livros/pdf/sabao.pdf>. Acessado em: 30. Março. 2021.

NIKOLAOU, A.; MERIC, S.; FATTA, D. *Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. Anal. Bioanal. Chem.*, (2007), 387, pp. 1225 – 1234.

NORMAN. Disponível em: <https://www.norman-network.net/?q=node/19> . Acesso em setembro de 2023.

NUNES, J. A. **Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** 3ª Edição. Aracaju. Gráfica Editora J. Andrade. 2012.

NUNES, J. A. **Tratamento Biológico de Águas Residuárias.** 4ª Edição. Aracaju. Gráfica Editora J. Andrade. 2014.

ØDEGAARD, H. *Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process, Water Science Technology*, v. 53, n. 9, pp. 17-33, 2006.

ØDEGAARD, H.; GISVOLD, B.; STRICKLAND, J. *The influence of carrier size and shape in the moving bed biofilm process. Water Science and Technology*, v. 41, n.4-5, p. 383–391, 2000.

ØDEGAARD, H. *The Moving Bed Biofilm Reactor.* In IGARAH, T.; WATANABE, Y.; ASANO, T.; TAMBO, N. **Water Environmental Engineering and Reuse of Water**, Hokkaido Press, p. 250-305, 1999.

ØDEGAARD, H.; RUSTEN, B.; WESTRUM, T. *A new moving bed biofilm reactor – applications and results*, **Water Science and Technology**, v. 29, n. 10- 11, pp. 157-165, 1994.

OLEA, N.; PULGAR, R.; PÉREZ, P.; OLEA-SERRANO, F.; RIVAS, A.; NOVILLO-FERTRELL, A.; PEDRAZZA, V.; SOTO, A. M.; SONNENSCHNEIN, C. *Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry*. **Environmental Health Perspectives**, v. 104, n. 3, p. 298-305, 1996.

OLIVEIRA, D. V. M. **Caracterização dos Parâmetros de Controle e Avaliação de Desempenho de um Reator Biológico com Leito Móvel (MBBR)**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Novembro. 2008.

OLIVEIRA, D. V. M. **Avaliação da Remoção de Nitrogênio via Nitrificação e Desnitrificação Simultânea em um Reator Biológico com Leito Móvel (IFAS)**. Tese de doutorado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2015. 117p.

OLIVEIRA, D. V. M.; JÚNIOR, I. V.; PIVELI, R. P. *Avaliação Comparativa entre Custos dos Processos MBBR/IFAS e Lodo Ativado para o Tratamento de Esgoto Sanitário*. Revista DAE. N.º 193. Setembro/Dezembro. 2013. 46-55.

OOI, G.T.H.; ESCOLÀ CASAS, M.; ANDERSEN, H.R.; BESTER, K.; 2017. *Transformation products of clindamycin in moving bed biofilm reactor (MBBR)*. **Water Research** 113 (2017), 139–148.

OOI, G. T. H.; TANG, K.; CHHETRI, R. K.; KAARSHOLM, K. M. S.; SUNDMARK, K.; KRAGELUND, C.; LITTY, K.; CHRISTENSEN, A.; LINDHOLST, S.; SUND, C.; Christensson, M.; Bester, K.; Andersen, H. R. *Biological removal of pharmaceuticals from hospital wastewater in a pilot-scale staged moving bed biofilm reactor (MBBR) utilising nitrifying and denitrifying processes*. **Bioresource Technology** 267 (2018) 677 – 687.

PEIRANO, M. M. F. **Sistema de Tratamento de Efluentes – Manual Prático Operacional, Controle e Manutenção**. 1ª Edição. Santa Maria. RS. Editora Pallotti. 2014.

PEÑA-GUZMÁN, C.; ULLOA-SÁNCHEZ, S.; MORA, K.; HELENA-BUSTOS, R.; LOPEZ-BEZERRA, E.; ALVAREZ, J.; RODRIGUEZ-PINZÓN, M. *Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature*. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 408-423, 2019.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. **Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica**. *Química Nova*. v. 29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.

PESSOA, G. P.; SANTOS, A. B.; SOUZA, N. C.; ALVES, J. A. C.; NASCIMENTO, R. F. *Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos*. *Química Nova*, São Paulo, Vol. 35, No. 5, p. 968-973, 2012.

PETEFFI, G. P.; FLECK, J. D.; KAEI, I. M.; ROSA, D. C.; ANTUNES, M. V.; LINDEN, R. *Ecotoxicological risk assessment due to the presence of bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos River Basin – Rio Grande do Sul – Brazil*. **Brazilian Journal of Biology**, v. 79, n. 4, p. 712-721, 2019.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. *A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring*. **Water Research**, v. 72, p. 3–27, 2015.

PETROVIĆ, M.; CRUZ, H. M. S.; BARCELÓ, D. *Liquid chromatography – tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceuticals residues in environment samples: a review*. **Journal of Chromatography A**, v. 1067, p. 1-14, 2005.

PETRY, C. T.; COSTA, G. M.; BENVENUTI, T.; RODRIGUES, M. A. S.; DROSTE, A. *Avaliação integrada da qualidade química e da genotoxicidade da água do arroio Luiz Rau, no trecho inferior da Bacia do Rio dos Sinos, no sul do Brasil*. **Ambiente & Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, (2016), V. 11, N. 4, pp. 867 – 877.

PINTO, G. M. F.; SILVA, K. R.; PEREIRA, R. F. A. B.; SAMPAIO, S. I. *Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil*. **Eng. Sanit. Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 219-224, 2014.

PIVETTA, G. G.; GASTALDINI, M. C. C. *Presence of emerging contaminants in urban water bodies in southern Brazil*. **Journal of Water and Health**, v. 17, n. 2, p. 329-337, 2019.

POMPÊO, M.; RANI-BORGES, M.; PAIVA, T. C. B. **Microplásticos nos ecossistemas: impactos e soluções**. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, 216 p. :il., 2022.

PREVIDELLO, B. A. F. *et al.* O pK_a de indicadores ácido-base e os efeitos coloidais. *Química Nova*. V. 29, n. 3., 2006.

PRIETO, A.; SCHARADER, S.; MOEDER, M. *Determination of organic priority pollutants and emerging compounds in wastewater and snow samples using multiresidue protocols on the basis of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection gas chromatography-mass spectrometry analysis*. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 38, p. 6002-6011, 2010.

QI, C.; HUANG, J.; WANG, B.; DENG, S.; WANG, Y.; YU, G. *Contaminants of emerging concern in landfill leachate in China: A review*. **Emerging Contaminants**, v. 4, n. 1, p. 1–10, 2018.

QUEIROZ, F. B.; SILVA, J. C.; AQUINO, S. F.; COUTRIM, M. X.; AFONSO, R. J. C. F. *Determination of Endocrine Disrupters and Pharmaceuticals in Sewage Samples by Tandem Solid Phase Clean up/Extraction and High Performance Liquid Chromatography-Negative and Positive Electrospray High-Resolution Mass Spectrometry*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 2, p. 298-312, 2014.

QUINA, F. H., **Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e Riscos**. Química Nova, Vol. 27, N.º 6, 1028 – 1029, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n6/22297.pdf>. Acesso em 03 de dezembro de 2021.

RAINSFORD, K. D. Ibuprofen: Pharmacology, efficacy and safety. *Inflammopharmacology*, v. 17, n. 6, p. 275–342, 2009.

RAMOS, H. M. P.; CRUVINEL, V. R. N.; MEINERS, M. M. M. A.; QUEIROZ, C. A.; GALATO, D. *Descarte de medicamentos: uma reflexão sobre os possíveis riscos sanitários e ambientais*. **Ambiente & Sociedade**, v. XX, n. 4, p. 149-174, 2017.

RAZALI, N. M.; WAH, Y. B. *Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests*. **Journal of Statistical Modeling and Analytics**, v. 2, n. 1, p. 21-33, 2011.

REGUEIRO, J.; WENZL, T. *Determination of bisphenols in beverages by mixed-mode solid-phase extraction and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry*. **Journal of Chromatography A**, v. 1422, p. 230-238, 2015.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. **Hormônios Sexuais Estrógenos: Contaminantes Bioativos**. *Química Nova*. V. 29 (4): p.817-822. 2006.

REIS, E. O.; FOUREAUX, A. F. S.; RODRIGUES, J. S.; MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; SANTOS, L. V. S.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. *Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants*. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 773-781, 2019.

REVILLA, M.; GALÁN, B.; VIGURI, J. R. *An integrated mathematical model for chemical oxygen demand (COD) removal in moving bed biofilm reactors (MBBR) including predation and hydrolysis*. **Water Research** 98 (2016) 84-97.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** *Química Nova*. V. 27 (5): p. 771-780. 2004.

RICHTER, C. A. **Água: Métodos e Tecnologia de Tratamento.** São Paulo. Blucher. 2009.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues.* **Analytical Chemistry**, 86, p. 2813-2848, 2014.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues.* **Anal. Chem.** 88 (1), p. 546-82, 2016.

RIO GRANDE DO SUL. CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (CONSEMA). **Resolução n.º 355, de 13 de julho de 2017, do Conselho Estadual do Meio Ambiente (Resolução CONSEMA n.º 355/2017), “Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.”**

ROCHA, F. R. P.; BATISTA, A. D.; MELCHERT, W. R.; ZAGATTO, E. A. G. *Solid-phase extractions in flow analysis.* **Annals of the Brazilian Academy of Sciences (Anais da Academia Brasileira de Ciências)**, v. 90, 1 Suppl 1, p. 803-824, 2018.

ROGERS, H. R. *Sources, behavior and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges.* **Science of the Total Environment**. V. 185, p. 3-26, 1996.

RUBIN, B. S. *Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects.* **The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 127, n. 1-2, p. 27-34, 2011.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. *Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters.* **Journal Chromatography A**, v. 885, p. 217-36, 2000.

SAIDULU, D.; MAJUMDER, A.; GUPTA, A. K. *A systematic review of Moving bed biofilm reactor, membrane bioreactor, and Moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment: comparison of research trends, removal mechanisms, and performance.* **Journal of Environmental Chemical Engineering**, (2021), V. 9 (5), pp. 106112.

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

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; VIEIRA, E. M. **Agentes Desinfetantes Alternativos para o Tratamento de Água.** *Química Nova na Escola*. N.º 17. Maio. 2003.

SANGSTER, J. Log K_{ow} Databank. Sangster Res. Lab. Montreal Quebec, Canada (1994).

SANTOS, A. V.; COUTO, C. F.; LEBRON, Y. A. R.; MOREIRA, V. R.; FOUREAUX, A. F. S.; REIS, E. O.; SANTOS, L. V. S.; ANDRADE, L. H.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. *Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in water supply systems in Brazil.* **Science of the Total Environment**, v. 746, n. 1, p. 141011-141021, 2020a.

SANTOS, C. L.; RODRIGUES, L.; ROCHA, D. A. **Cloraminas: vantagens e desvantagens de seu uso para redução de THM em substituição ao cloro.** *Revista DAE – SABESP*. N.º 159. Setembro/Outubro. 1990b.

SANTOS, A. D.; MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; CASTRO, L. M. *Moving bed biofilm reactor (MBBR) for dairy wastewater treatment.* **Energy Reports** 6 (2020c) 340–344.

SCHMITT, G. T. **Investigação da presença de 17β-estradiol, bisfenol A e cafeína em água e esgoto em São Leopoldo – RS.** 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2021.

SERVIÇOS DE ÁGUA E ESGOTO DE NOVO HAMBURGO (COMUSA). Disponível em: <https://www.comusa.rs.gov.br/>. Acessos em 2022, 2023 e 2024.

SHAFEI, A.; RAMZY, M. M.; HEGAZY, A. I.; HUSSENY, A. K.; EL-HADARY, U. G.; TAHA, M. M.; MOSA, A. A. *The molecular mechanisms of action of the endocrine disrupting chemical bisphenol A in the development of cancer*. **Gene**, v. 647, n. 20, p. 235-243, 2018.

SHAO, B.; CHEN, D.; ZHANG, J.; WU, Y.; SUN, C. *Determination of 76 pharmaceutical drugs by liquid chromatography–tandem mass spectrometry in slaughterhouse wastewater*. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 8312–8318, 2009.

SHIVAM, V. *et al.* Genomic approach to identify association of environmental bisphenol-A (BPA) in daily use plastics as molecular disruptors in breast cancer. **Human Gene**, [s. l.], v. 32, p. 101026, 2022.

SILVA, A. B. **Avaliação da Produção de Odor na Estação de Tratamento de Esgoto Paranoá e Seus Problemas Associados**. Dissertação de Mestrado, Publicação PTARH.DM-105/2007, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 111p.

SILVA, A. L. **Interferentes endócrinos no meio ambiente: um estudo de caso em amostras de água in natura e efluente de estação de tratamento de esgotos da Região Metropolitana de São Paulo**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. **Aplicações de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para o Estudo de Poluentes Orgânicos Emergentes**. *Química Nova*. V. 34 (4): p.665-676. 2011.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. **Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto**. *Revista Virtual de Química*, v. 8, n. 3, (2016) 702 – 715.

SILVA, B. F.; JELIC, A.; LÓPEZ-SERNA, R.; MOZETO, A. A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. *Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain*. **Chemosphere**, v. 85, n. 8, 1331-9, 2011.

SILVA, A.Q. **Impacto de contaminantes emergentes em estuários urbanizados: efeitos em organismos não-alvos e avaliação de risco ecológico**. Tese (doutorado). Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais. Fortaleza. Brasil. 2019.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). Disponível em: <http://www.snis.gov.br/>. Acesso em fevereiro de 2024.

SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. *Ocorrência de Interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil)*. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 2, p. 187–196, 2007.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. *Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue*. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 206, p. 57-67, 2010.

SODRÉ, F. F.; DUTRA, P. M.; SANTOS, V. P. *Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: a preliminary snapshot on environmental contamination and risks*. **Eclética Química**, v. 43, n. 1, p. 22-34, 2018a.

SODRÉ, F. F.; SANTANA, J. S.; SAMPAIO, T. R.; BRANDÃO, C. C. S. *Seasonal and Spatial Distribution of Caffeine, Atrazine, Atenolol and DEET in Surface and Drinking Waters from the Brazilian Federal District*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 9, p. 1854-1865, 2018b.

SODRÉ, F. F.; CAVALCANTI, C. M. P. *Method Development for Assessing Carbamazepine, Caffeine, and Atrazine in Water Sources from the Brazilian Federal District Using UPLC-QTOF/MS. International Journal of Analytical Chemistry*, v. 2018, 2018c.

SOUSA, P. A. R. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da *Typha angustifolia* L.** 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, Catalão, 2015.

SOUZA, R. R. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de disruptores endócrinos resultantes de atividades antrópicas nas águas da região do Rio Paraíba do Sul, SP.** 2011. 112 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SOUZA, B. M. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reúso de Efluentes de Refinaria de Petróleo.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), COPPE, Programa de Engenharia Química, 2010.

STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; O'BLOCK, S. T.; HARRIS, L. R. *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. Chemosphere*, v. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. *Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. Journal of Hazardous Materials*, v. 372, p. 17-36, 2019.

STEPIEN, D. K.; REGNER, J.; MERZ, C.; PÜTTMANN, W. *Behavior of organophosphates and hydrophilic ethers during bank filtration and their potential application as organic tracers. A field study from the Oderbruch, Germany. Science of The Total Environment*, v. 458, p. 150-159, 2013.

STUMPF, M.; HABERER, K.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. *Organic Residues in Lake and Drinking Water from the Lagoa de Juturnaíba (Região dos Lagos – RJ, Brazil). J. Braz. Chem. Soc.* v. 8, n. 5, p. 509-514, 1997.

STUMPF, M.; TERNES, T.A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN W. *Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. Sci. Total Environ.*, v. 225, p.135-141, 1999.

SU-HUA, W.; BING-ZHI, D.; YU, H. Adsorption of bisphenol A by polysulphone membrane. *Desalination*, v. 253, p. 22-29, 2010. TANG, K.; OOI, G. T. H.; LITTY, K.; SUNDMARK, K.; KAARSHOLM, K. M. S.; SUND, C.; KRAGELUND, C.; CHRISTENSSON, M.; BESTER, K.; ANDERSEN, H. R. *Removal of pharmaceuticals in conventionally treated wastewater by a polishing moving bed biofilm reactor (MBBR) with intermitente feeding. Bioresource Technology* 236 (2017) 77-86.

TAKEUCHI, T.; TSUTSUMI, O.; IKEZUKI, Y.; TAKAI, Y.; TAKETANI, Y. *Positive Relationship between Androgen and the Endocrine Disruptor, Bisphenol A, in Normal Women and Women with Ovarian Dysfunction. Endocrine Journal*, v. 51, n. 2, p. 165-169, 2004.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TER LAAK, T. L.; DURJAVA, M.; STRUIJS, J.; HERMENS, J. L. *Solid phase dosing and sampling technique to determine partition coefficients of hydrophobic chemicals in complex matrixes. Environmental Sciences & Technology*, v. 39, n. 10, p. 3736-3742, 2005.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN R. D.; SERVOS, M. *Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants-I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. Sci. Total Environ.*, v. 225, p.81-90, 1999.

TERNES, T. A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T.; SIEGRIST, H.; JOSS, A., *A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge*. **Water Res.** 2004, 38 (19), 4075-4084.

TEUTEN, E. L.; SAQUING, J. M.; KNAPPE, D. R. U.; BARLAZ, M. A.; JONSSON, S.; BJÖRN, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C.; GALLOWAY, T. S.; YAMASHITA, R.; OCHI, D.; WATANUKI, Y.; MOORE, C.; VIET, P. H.; TANA, T. S.; PRUDENTE, M.; BOONYATUMANOND, R.; ZAKARIA, M. P.; AKKHAVONG, K.; OGATA, Y.; HIRAI, H.; IWASA, S.; MIZUKAWA, K.; HAGINO, Y.; IMAMURA, A.; SAHA, M.; TAKADA, H. *Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife*. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 364, p. 2027-2045, 2009.

TIERNEY, K.; FARREL, A.; BRAUNER, C. *Fish Physiology: Organic Chemical Toxicology of Fishes*. **Academic Press**, 33, 574 p, 2013.

TONDERA, K.; BLECKEN, G.; TOURNEBIZE, J. *Emerging Contaminants: Occurrence, Treatment Efficiency and Accumulation Under Varying Flows*. **Ecotechnologies for the Treatment of Variable Stormwater and Wastewater Flows**, p. 93–109, 2018.

TORRES, N. H.; AGUIAR, M. M.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.; MACHADO, A. M.; CAVALCANTI, E. B.; TORNISIELO, V. L. *Detection of hormones in Surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna**. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 379, p. 1-13, 2015.

TORRES, N. H.; PUPO, M. M. S.; FERREIRA, L. F. R.; MARANHO, L. A.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P.; VILCA, F. Z.; HOLLANDA, L. M.; TORNISIELO, V. L. *Spatial and seasonal analysis of antimicrobials and toxicity tests with *Daphnia magna*, on the sub-basin of Piracicaba river, SP, Brazil*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 6070-6076, 2017.

TSE, L. A.; LEE, P. M. Y.; HO, W. M.; LAM, A. T.; LEE, M. K.; NG, S. S. M.; HE, Y.; L. K.; HARTLE, J. C.; HU, H.; KAN, H.; WANG, F.; NG, C. F. *Bisphenol A and other environmental risk factors for prostate cancer in Hong Kong*. **Environment International**, v. 107, p. 1-7, 2017.

TUCCI, C. E. M.; MENDES, C. A. **Avaliação Ambiental Integrada de Bacia Hidrográfica**. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Secretaria de Qualidade Ambiental. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD). Projeto PNUD 00/20 – Apoio às Políticas Públicas na Área de Gestão e Controle Ambiental (SQA). 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites*. 2001. Disponível em: <https://nepis.epa.gov>. Acesso em janeiro de 2023.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1997. *Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis*, U.S. Environmental Protection Agency, **Report No. EPA/630/R-96/012**, Washington D. C, 1997. Disponível em: <https://nepis.epa.gov>. Acesso em: janeiro de 2023.

VAN HAANDEL, A. C.; VAN DER LUBBE, J. G. M. **Handbook of Biological Wastewater Treatment, Design and Optimisation of Activated Sludge Systems**. 2nd Edition. IWA Publishing. 2012.

VERLICCHI, P.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. *Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment Options*. **Journal of Hydrology**, (2010), 389 (3-4), 416 – 428.

VIECELLI, N. C.; BALDASSO, R. P.; FILHO, I. N.; MANFREDINI, K. L. *Occurrence of Bisphenol A in soil and leachate of a municipal landfill: effect of the sample acidification*. **Scientia cum Industria**, v. 2. N. 1, p. 10-14, 2014.

VOGT, H. L. **Avaliação da remoção de cafeína e bisfenol A no tratamento de água**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2016.

VOM SAAL, F. S.; NAGEL, S. C.; COE, B. L.; ANGLE, B. M.; TAYLOR, J. A. *The estrogenic endocrine disrupting chemical bisphenol A (BPA) and obesity*. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 354, n. 1–2, p. 74–84, 2012.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos**. 1ª Edição. Volume 2. Belo Horizonte. Editora UFMG. 1996.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Estudos e Modelagem da Qualidade da Água de Rios**. 1ª Edição. Volume 7. Belo Horizonte. Editora UFMG. 2007.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias - Lodos Ativados**. 3ª Edição. Volume 4. Belo Horizonte. Editora UFMG. 2012.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias – Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 4ª Edição. Volume 1. Belo Horizonte. Editora UFMG. 2014.

WALTERS, E.; McCLELLAN, K.; HALDEN, R. U. *Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids–soil mixtures in outdoor mesocosms*. **Water Research**, v. 44, n. 20, p. 6011-6020, 2010.

WAN, Y.; CHOI, K.; KIM, S.; JI, K.; CHANG, H.; WISEMAN, S.; JONES, P. D.; KHIM, J. S.; PARK, S.; PARK, J.; LAM, M. H. W.; GIESY, J. P. *Hydroxylated polybrominated diphenyl ethers and bisphenol a in pregnant women and their matching fetuses: placental transfer and potential risks*. **Environmental Science & Technology**, (2010), v. 44, n. 13, p. 5233-5239.

WEBER, A. A.; MOREIRA, D. P.; MELO, R. M. C.; VIEIRA, A. B. C.; PRADO, P. S.; SILVA, M. A. N.; BAZZOLI, N.; RIZZO, E. *Reproductive effects of oestrogenic endocrine disrupting chemicals in *Astyanax rivularis* inhabiting headwaters of the Velhas River, Brazil*. **Science of the Total Environment**, v. 592, p. 693–703, 2017.

WEBER, A. A. **Efeitos de estrógenos ambientais sobre a reprodução do lambari *Astyanax rivularis* no Alto Rio das Velhas, bacia do Rio São Francisco**. Tese (Doutorado em Biologia Celular), Instituto de Ciências Biológicas, Departamento de Morfologia, Pós-Graduação em Biologia Celular, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 2018.

WEIGEL, S.; BERGER, U.; JENSEN, E.; KALLENBORN, R.; THORESEN, H.; HÜHNERFUSS, H. *Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites*. **Chemosphere**, (2004), V. 56 (6), p.583-592.

WENZEL, A.; MÜLLER, J.; TERNES, T. *Study On Endocrine Disrupters In Drinking Water*. Final Report ENV.D.1/ETU/2000/0083, Schmallenberg and Wiesbaden, Germany, 2003. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Andrea-Wenzel-3/publication/229005028_Study_on_endocrine_disrupters_in_drinking_water/links/02e7e525d25243aef7000000/Study-on-endocrine-disrupters-in-drinking-water.pdf. Acesso em setembro de 2023.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. *Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes*. **Environ. Sci. Technol**, v. 39, n. 17, 6649-6663, 2005.

WHYATT, R. M.; RUNDLE, A. G.; PERZANOWSKI, M. S.; JUST, A. C.; DONOHUE, K. M.; CALAFAT, A. M.; HOEPNER, L.; PERERA, F. P.; MILLER, R. L. *Prenatal phthalate and early childhood*

bisphenol A exposures increase asthma risk in inner-city children. Journal of Allergy and Clinical Immunology, v. 134, n. 5, p. 1195-1197, 2014.

WILKINSON, J. L.; HOODA, P. S.; SWINDEN, J.; BARKER, J.; BARTON, S. *Spatial distribution of organic contaminants in three rivers of Southern England bound to suspended particulate material and dissolved in water. Science of the Total Environment*, v. 593-594, p. 487-497, 2017.

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

WILSON, N. K.; CHUANG, J. C.; MORGAN, M. K.; LORDO, R. A.; SHELDON, L. S. *An observational study of the potential exposures of preschool children to pentachlorophenol, bisphenol A and nonylphenol at home and daycare. Environmental Research*, v. 103, n. 1, p. 9-20, 2007.

WITTMANN, J. **Análise da presença de contaminantes emergentes nas etapas do tratamento convencional de água para abastecimento público.** 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Civil) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2019.

WOLSTENHOLME, J. T.; RISSMAN, E. F.; CONNELLY, J. J. *The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior. Hormones and Behavior*, v. 59, n. 3, p. 296- 305, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Disponível em: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/78102/WHO_HSE_PHE_IHE_2013.1_eng.pdf. Acesso em setembro de 2023.

XING, J.; ZHANG, S.; ZHANG, M.; HOU, J. *A critical review of presence, removal and potential impacts of endocrine disruptors bisphenol A. Comparative Biochemistry and Physiology, Toxicology & Pharmacology: CBP*, v. 254, p. 109275, 2022.

XIONG, J.; ZHENG, Z.; YANG, X.; HE, J.; LUO, X.; GAO, B. *Mature landfill leachate treatment by the MBBR inoculated with biocarriers from a municipal wastewater treatment plant. Process Safety and Environmental Protection*. Volume 119, October 2018, 304 - 310.

XU, E. G. B.; MORTON, B.; LEE, J. H. W.; LEUNG, K. M. Y. *Environmental fate and ecological risks of nonylphenols and bisphenol A in the Cape D'Aguilar Marine Reserve, Hong Kong. Marine Pollution Bulletin*, v. 91, n. 1, p. 128-138, 2015.

XU, Z.; WU, Q.; DUAN, Y.; YANG, M.; OU, M.; XU, X. *Development of a Novel Spectrophotometric Method Based on Diazotization-Coupling Reaction for Determination of Bisphenol A. Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, n. 8, p. 1475-1482, 2017.

YALKOWSKY, S. H.; DANNENFELSER, R. M. *Aqueous Solubility*. The aquasol database. 1992.

YAMADA, H.; FURUTA, I.; KATO, E. H.; KATAOKA, S.; USUKI, Y.; KOBASHI, G.; SATA, F.; KISHI, R.; FUJIMOTO, S. *Maternal serum and amniotic fluid bisphenol A concentrations in the early second trimester. Reproductive Toxicology*, v. 16, n. 6, 735-739, 2002.

YAMAMOTO, T.; YASUHARA, A.; SHIRAISHI, H.; NAKASUGI, O. *Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. Chemosphere*, v. 42, n. 4, p. 415-418, 2001.

YANG, L.; CHENG, Q.; LIN, L.; WANG, X.; CHEN, B.; LUAN, T.; TAM, N. F. Y. *Partitions and vertical profiles of 9 endocrine disrupting chemicals in an estuarine environment: Effect of tide, particle size and salinity. Environmental Pollutions*, v. 211, p. 58-66, 2016.

YOUNG, B.; BANIHASHEMI, B.; FORREST, D.; KENNEDY, K.; STINTZI, A.; DELATOLLA, R. *Meso and micro-scale response of post carbono removal nitrifying MBBR biofilm across carrier type and loading. Water Research* 91 (2016) 235-243.

YUAN, S. Y.; LIU, C.; LIAO, C. S.; CHANG, B. V. *Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments*. **Chemosphere**, Oxford, v. 49, p. 1295-1299, 2002.

ZBUCKA-KRETOWSKA, M.; ŁAZAREK, U.; MILTYK, W.; SIDORKIEWICZ, I.; PIERZYŃSKI, P.; MILEWSKI, R.; WOŁCZYŃSKI, S.; CZERNIECKI, J. *Simultaneous analysis of bisphenol A fractions in maternal and fetal compartments in early second trimester of pregnancy*. **Journal of Perinatal Medicine**, v. 47, n. 7, p. 765-770, 2019.

ZHANG, J. H.; JIANG, M.; ZOU, L.; SHI, D.; MEI, S. R.; ZHU, Y. X.; SHI, Y.; DAI, K.; LU, B. *Selective solid-phase extraction of bisphenol A using molecularly imprinted polymers and its application to biological and environmental samples*. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 4, p. 780-786, 2006a.

ZHANG, Y.; CAUSSERAND, C.; AIMAR, P.; CRAVEDI, J. P. Removal of bisphenol A by a nanofiltration Membrane in view of drinking water production. **Water Research**, v. 40, p. 3793-3799, 2006b.

ZHANG, X.; SONG, Z.; GUO, W.; LU, Y.; QI, L.; WEN, H.; NGO, H. H. *Behavior of nitrogen removal in na aerobic sponge based moving bed biofilm reactor*. **Bioresource Technology** 245 (2017) 1282-1285.

ZHENG, X.; WOJCIK, R.; ZHANG, X.; IBRAHIM, Y. M.; BURNUM-JOHNSON, K. E.; ORTON, D. J.; MONROE, M. E.; MOORE, R. J.; SMITH, R. D.; BAKER, E. S. *Coupling Front-End Separations, Ion Mobility Spectrometry, and Mass Spectrometry For Enhanced Multidimensional Biological and Environmental Analyses*. **Annual Review of Analytical Chemistry (Palo Alto, Calif.)**, v. 10, n. 1, p. 71-92, 2017.

ZHOU, H.; ZHOU, Y.; LI, H.; WANG, F. *Fate and removal of selected endocrine-disrupting compounds in sewage using activated sludge treatment*. **Water and Environmental Journal**, 2012.

ZHU, Y.; ZHANG, Y.; REN, H.; GENG., J.; XU, K.; HUANG, H.; DING, L. *Physicochemical characteristics and microbial community evolution of biofilms during the start-up period in a moving bed biofilm reactor*. **Bioresource Techonology**, v. 180, p. 345 – 351, 2015.

APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS E ESPECTRO DE MASSA DO BPA

Na sequência, as Figuras 36 a 38 apresentam cromatogramas e a Figura 39 exibe o espectro de massa do BPA.

Figura 36 - Cromatograma do branco de metanol grau HPLC.

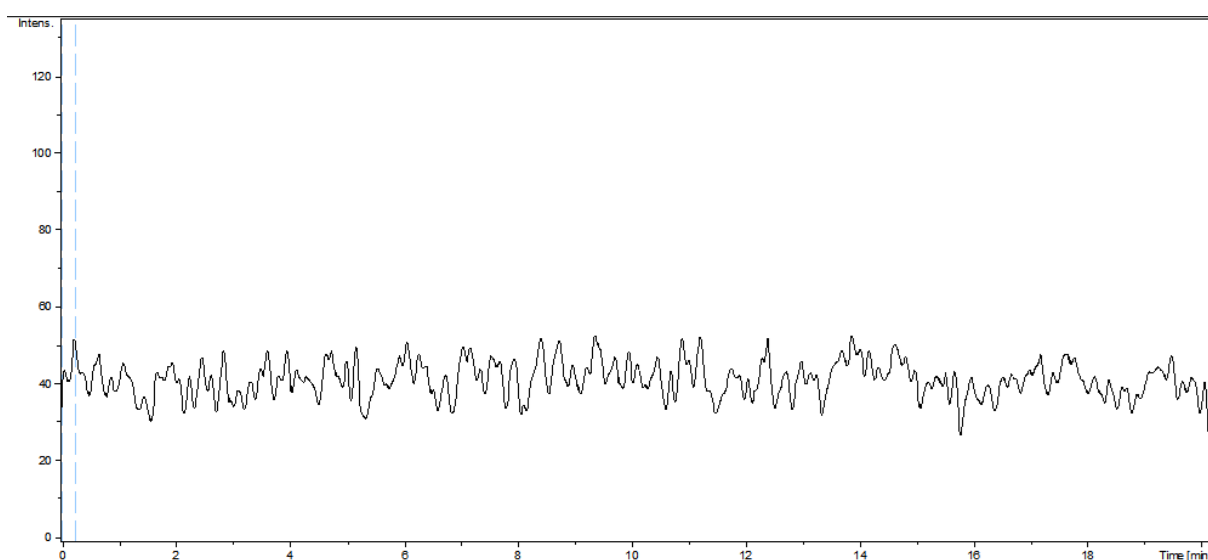


Figura 37 - Cromatograma da solução padrão de 1000ppm de BPA em metanol.

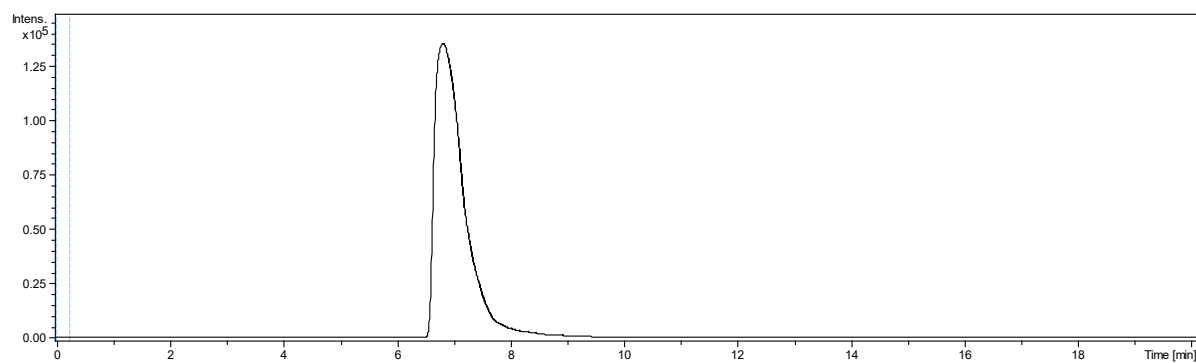


Figura 38 - Cromatograma de amostra esgoto.

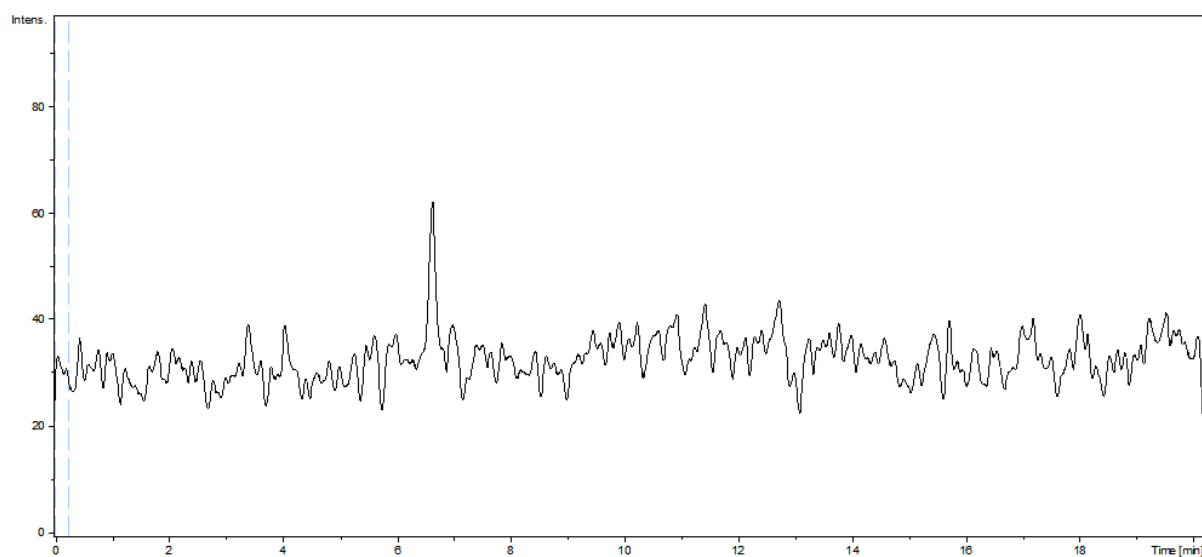
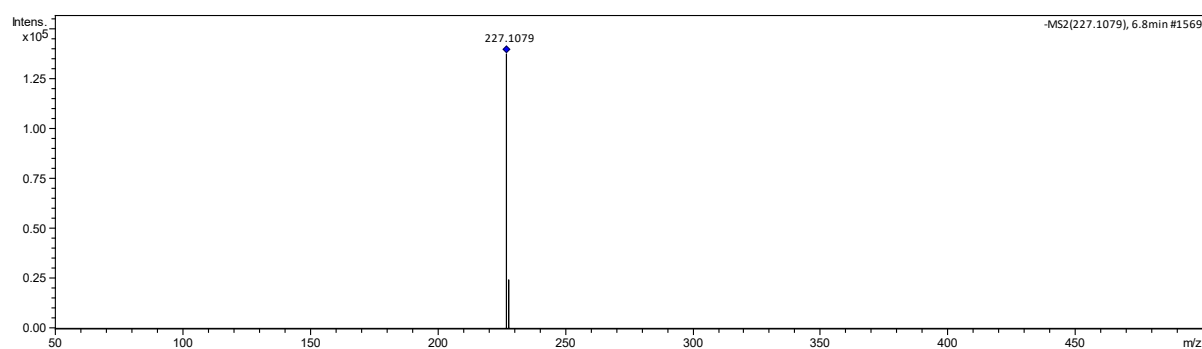


Figura 39 - Espectro de massa do BPA.



APÊNDICE B – TESTE DE NORMALIDADE DOS DADOS

Histogramas associados ao teste de normalidade dos parâmetros do esgoto sanitário bruto (vazão, DBO, DQO, N_{am} e P_T) que alimenta cada uma das três ETEs. Para os histogramas, têm-se ETE ME = 1, ETE VP = 2 e ETE MN = 3. E, para o parâmetro nitrogenoso amoniacal, tem-se $N_{am} = NA$.

ETE ME (ou 1):

Figura 40 - Histograma da vazão da ETE ME.

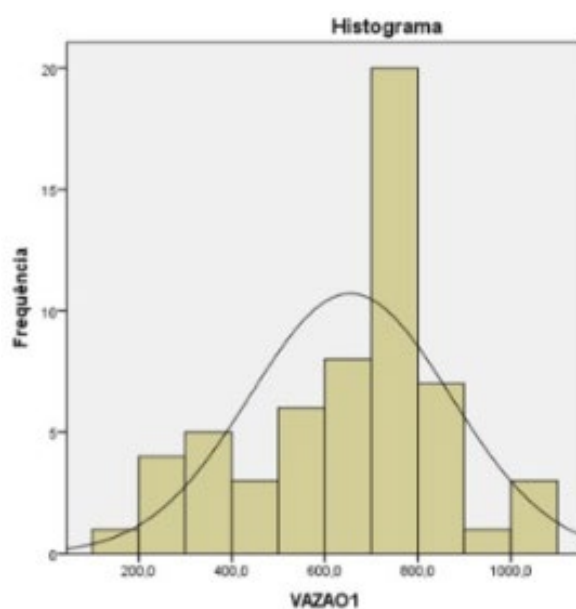


Figura 41 - Histograma da DBO do esgoto bruto da ETE ME.

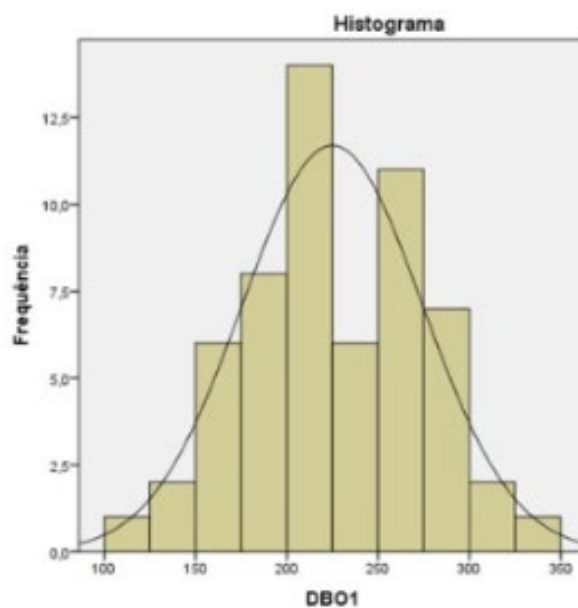


Figura 42 - Histograma da DQO do esgoto bruto da ETE ME.

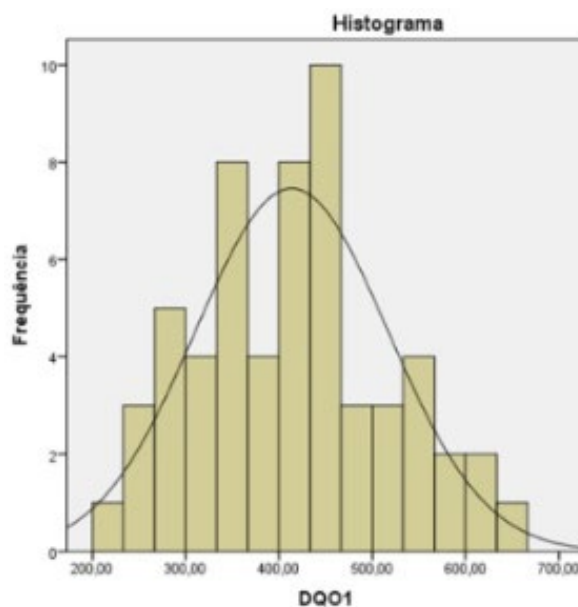
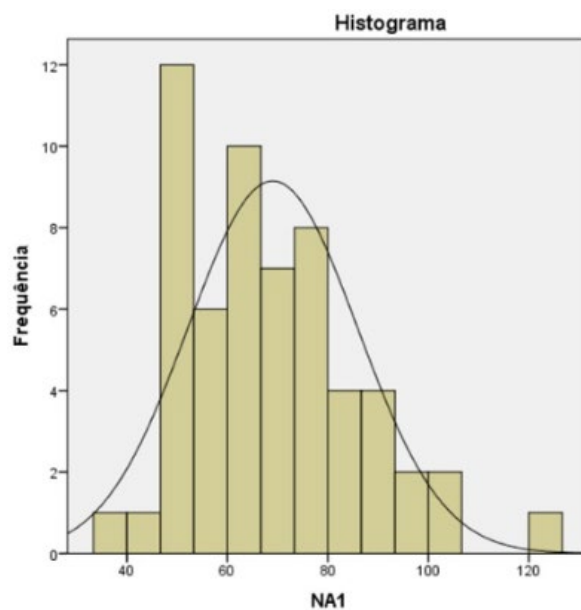
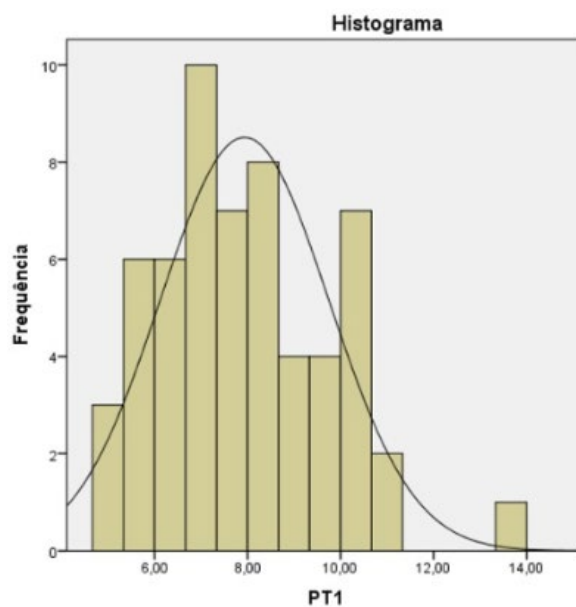


Figura 43 - Histograma do N_{am} do esgoto bruto da ETE ME.Figura 44 - Histograma do P_T do esgoto bruto da ETE ME.

ETE VP (ou 2):

Figura 45 - Histograma da vazão da ETE VP.

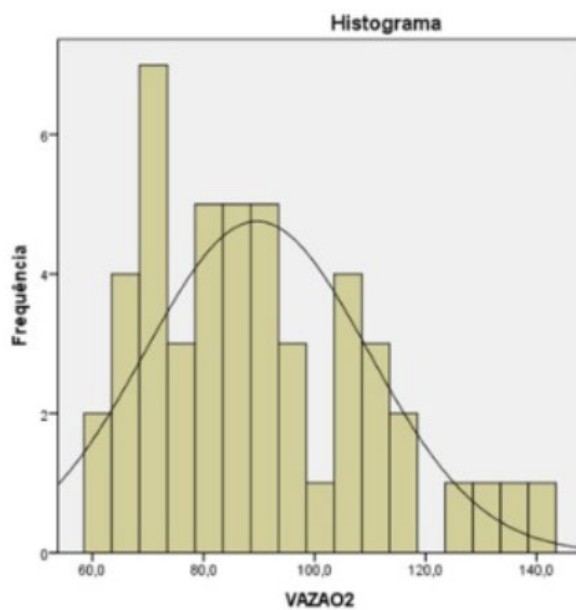


Figura 46 - Histograma da DBO do esgoto bruto da ETE VP.

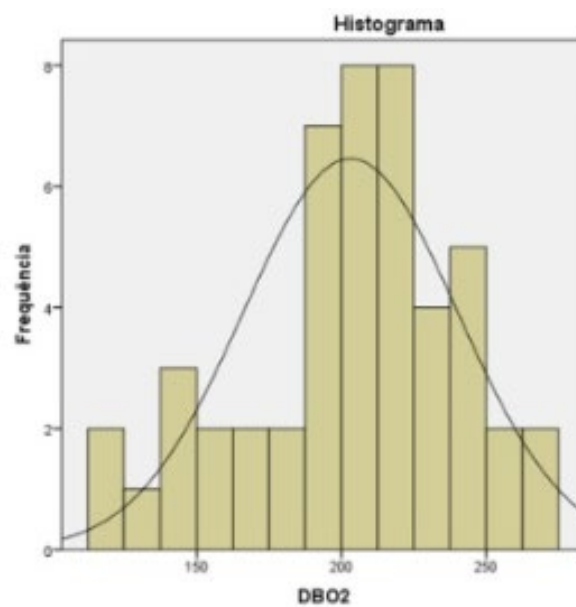


Figura 47 - Histograma da DQO do esgoto bruto da ETE VP.

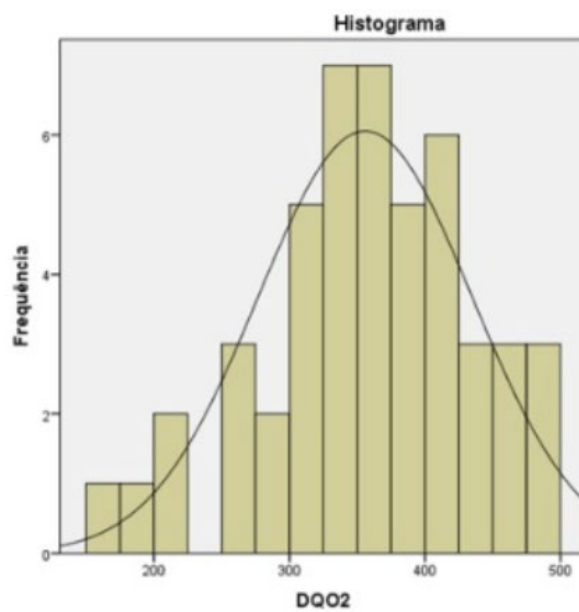
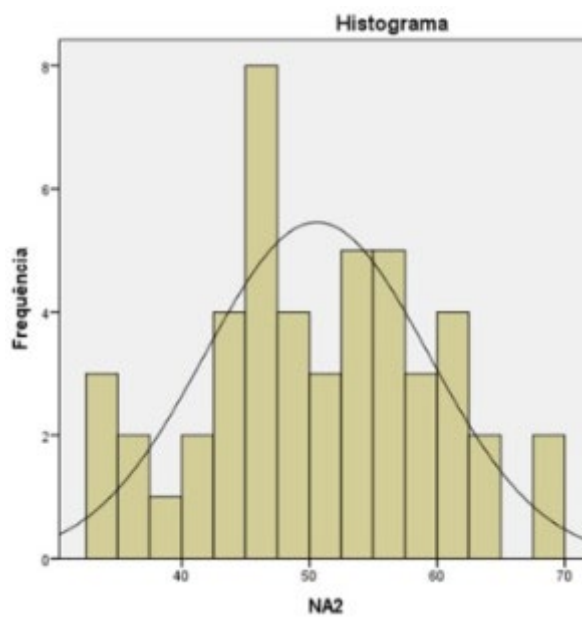
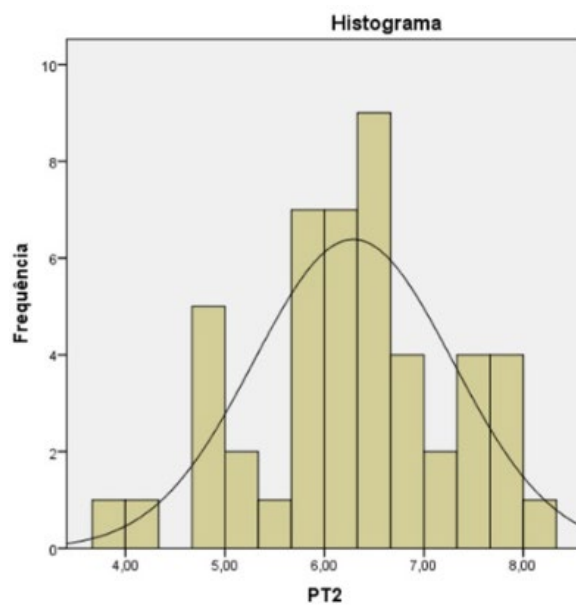
Figura 48 - Histograma do N_{am} do esgoto bruto da ETE VP.

Figura 49 - Histograma do P_T do esgoto bruto da ETE VP.



ETE MN (ou 3):

Figura 50 - Histograma da vazão da ETE MN.

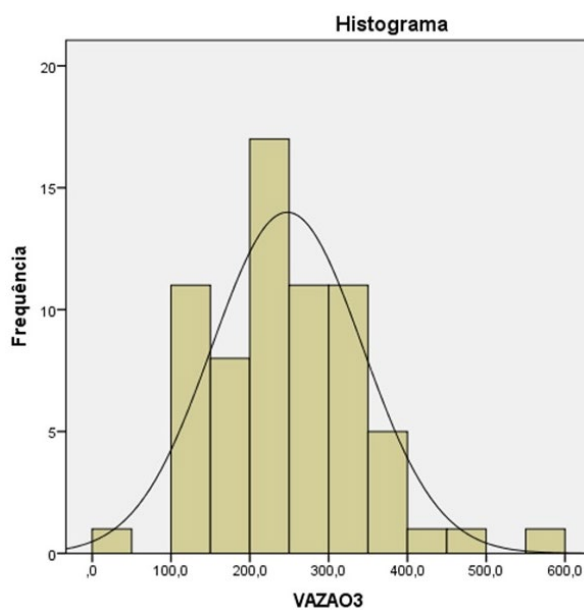


Figura 51 - Histograma da DBO do esgoto bruto da ETE MN.

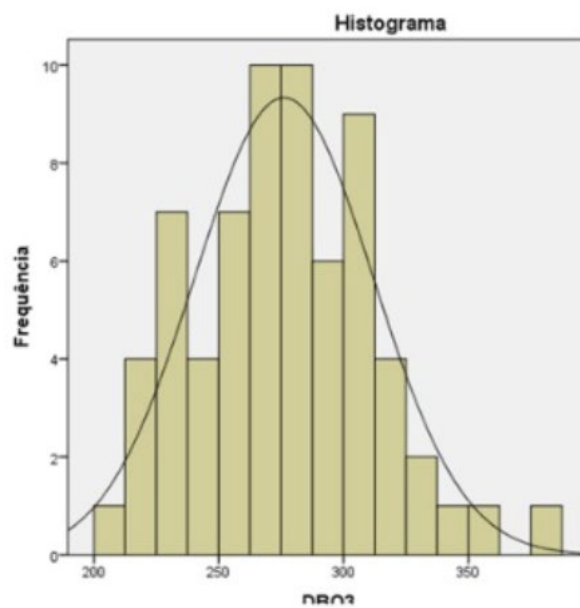


Figura 52 - Histograma da DQO do esgoto bruto da ETE MN.

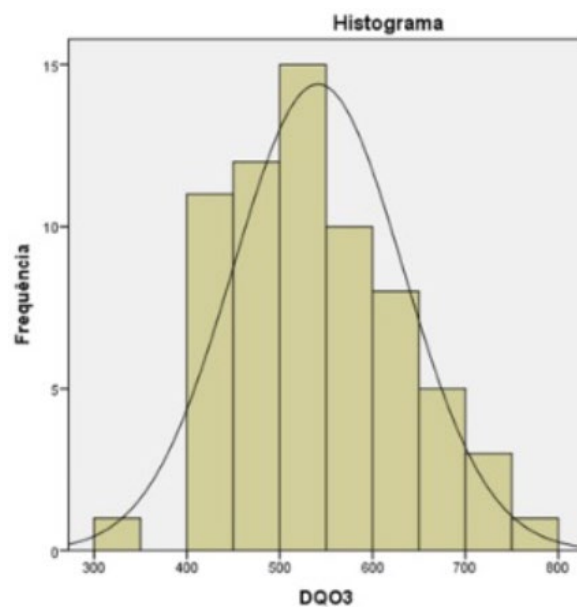


Figura 53 - Histograma do N_{am} do esgoto bruto da ETE MN.

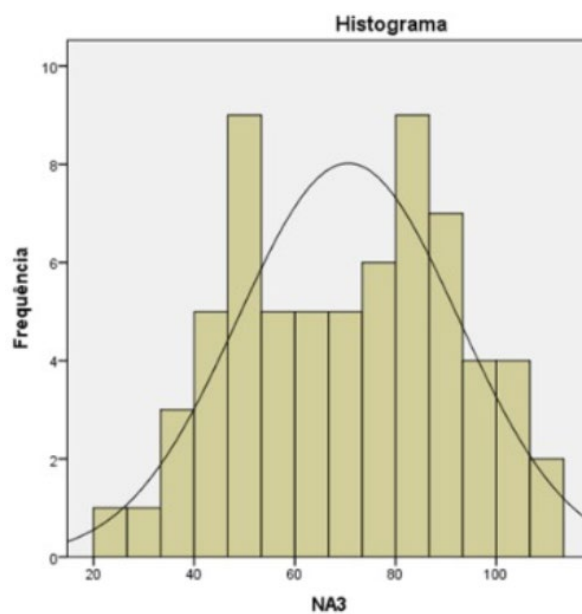
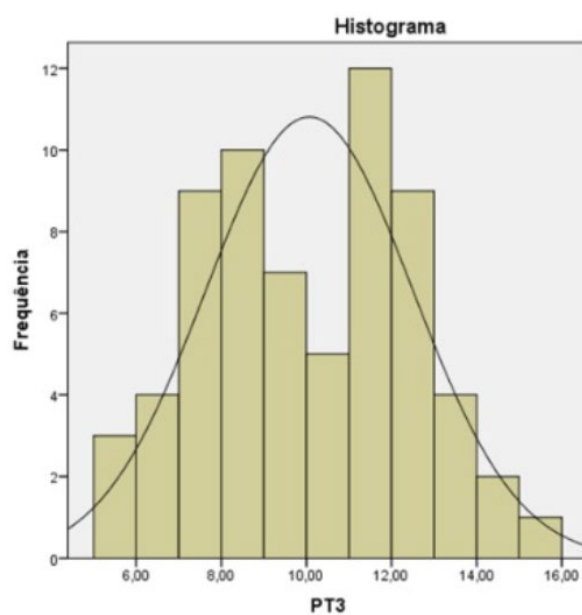


Figura 54 - Histograma do P_T do esgoto bruto da ETE MN.



APÊNDICE C – TESTE ANOVA

Efetuada-se uma análise estatística mais avançada, por meio do teste ANOVA, e por meio das comparações múltiplas (teste de *Tukey*, APÊNDICE D), comparando-se o conjunto de dados de valores das concentrações dos parâmetros convencionais vazão, DBO, DQO e N_{am} , para as três ETEs, verifica-se que existem diferenças significativas entre todas as ETEs, à exceção do N_{am} para o esgoto bruto (somente as ETEs ME e MN, para N_{am} , não apresentam diferenças significativas).

Na sequência, têm-se os quadros e valores do teste ANOVA. N_{am} = NA = nitrogênio amoniacal.

Quadro 31 - Teste ANOVA para vazão, DBO, DQO e N_{am} para as três ETEs sob estudo (esgoto bruto).

ANOVA						
		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
Vazão	Entre Grupos	10316805,046	2	5158402,523	327,994	0,000
	Nos grupos	3003877,015	191	15727,105		
	Total	13320682,061	193			
DBO _{bruto}	Entre Grupos	225137,236	2	112568,618	55,500	0,000
	Nos grupos	397538,794	196	2028,259		
	Total	622676,030	198			
DQO _{bruto}	Entre Grupos	1303222,512	2	651611,256	45,005	0,000
	Nos grupos	2823349,831	195	14478,717		
	Total	4126572,343	197			
NA _{bruto}	Entre Grupos	12803,679	2	6401,840	20,450	0,000
	Nos grupos	54469,507	174	313,043		
	Total	67273,186	176			

Quadro 32 - Teste ANOVA para vazão, DBO, DQO e NA para as três ETEs sob estudo (esgoto tratado).

ANOVA						
		Soma dos Quadrados	df	Quadrado Médio	Z	Sig.
DBO _{tratado}	Entre Grupos	24699,833	2	12349,917	17,056	0,000
	Nos grupos	141920,770	196	724,086		
	Total	166620,603	198			
DQO _{tratado}	Entre Grupos	116737,716	2	58368,858	23,498	0,000
	Nos grupos	484375,375	195	2483,976		
	Total	601113,091	197			
NA _{tratado}	Entre Grupos	29528,227	2	14764,113	53,603	0,000
	Nos grupos	48200,875	175	275,434		
	Total	77729,101	177			

APÊNDICE D – TESTE DE *TUKEY*

Efetuando-se a análise estatística, por meio do teste de *Tukey*, comparações múltiplas, dentre as três ETes comparadas estatisticamente, somente a ETE ME e a ETE MN não apresentaram diferenças significativas, considerando o parâmetro físico-químico denominado N_{am} para o esgoto sanitário bruto. Nesse caso, apenas a ETE VP mostrou-se diferente das outras duas (ETE ME e ETE MN).

Para os quadros, têm-se ETE ME = 1, ETE VP = 2 e ETE MN = 3. E, para o parâmetro nitrogênico amoniacal, tem-se $N_{am} = NA$.

Na sequência, têm-se os quadros e valores do teste de *Tukey*.

Quadro 33 - Teste de *Tukey* para vazão, DBO, DQO e N_{am} para as três ETEs sob estudo (esgoto bruto).

Comparações múltiplas

Tukey HSD

Variável dependente	(I) ETE	(J) ETE	Diferença média (I-J)	Erro Padrão	Sig.	Intervalo de Confiança 95%	
						Limite inferior	Limite superior
Vazão	1	2	553,3540 [*]	22,3444	<,001	500,574	606,134
		3	399,9817 [*]	21,9298	<,001	348,181	451,783
	2	1	-553,3540 [*]	22,3444	<,001	-606,134	-500,574
		3	-153,3723 [*]	21,9298	<,001	-205,173	-101,571
	3	1	-399,9817 [*]	21,9298	<,001	-451,783	-348,181
		2	153,3723 [*]	21,9298	<,001	101,571	205,173
DBObruto	1	2	36,191 [*]	7,875	<,001	17,59	54,79
		3	-46,412 [*]	7,724	<,001	-64,65	-28,17
	2	1	-36,191 [*]	7,875	<,001	-54,79	-17,59
		3	-82,603 [*]	7,875	<,001	-101,20	-64,00
	3	1	46,412 [*]	7,724	<,001	28,17	64,65
		2	82,603 [*]	7,875	<,001	64,00	101,20
DQObruto	1	2	69,227 [*]	21,129	,004	19,32	119,13
		3	-127,324 [*]	20,636	<,001	-176,06	-78,59
	2	1	-69,227 [*]	21,129	,004	-119,13	-19,32
		3	-196,550 [*]	21,129	<,001	-246,45	-146,65
	3	1	127,324 [*]	20,636	<,001	78,59	176,06
		2	196,550 [*]	21,129	<,001	146,65	246,45
NAbruto	1	2	18,172 [*]	3,401	<,001	10,13	26,21
		3	-1,273	3,148	,914	-8,71	6,17
	2	1	-18,172 [*]	3,401	<,001	-26,21	-10,13
		3	-19,445 [*]	3,296	<,001	-27,24	-11,65
	3	1	1,273	3,148	,914	-6,17	8,71
		2	19,445 [*]	3,296	<,001	11,65	27,24

*. A diferença média é significativa no nível 0.05.

Quadro 34 - Teste de *Tukey* para vazão, DBO, DQO e N_{am} para as três ETEs sob estudo (esgoto tratado).

Comparações múltiplas

Tukey HSD

Variável dependente	(I) ETE	(J) ETE	Diferença média (I-J)	Erro Padrão	Sig.	Intervalo de Confiança 95%	
						Limite inferior	Limite superior
Vazão	1	2	553,3540*	22,3444	<,001	500,574	606,134
		3	399,9817*	21,9298	<,001	348,181	451,783
	2	1	-553,3540*	22,3444	<,001	-606,134	-500,574
		3	-153,3723*	21,9298	<,001	-205,173	-101,571
	3	1	-399,9817*	21,9298	<,001	-451,783	-348,181
		2	153,3723*	21,9298	<,001	101,571	205,173
DBO _{tr}	1	2	24,837*	3,462	<,001	16,66	33,01
		3	38,206*	3,395	<,001	30,19	46,22
	2	1	-24,837*	3,462	<,001	-33,01	-16,66
		3	13,369*	3,462	<,001	5,19	21,54
	3	1	-38,206*	3,395	<,001	-46,22	-30,19
		2	-13,369*	3,462	<,001	-21,54	-5,19
DQO _{tr}	1	2	48,259*	6,955	<,001	31,83	64,68
		3	83,500*	6,792	<,001	67,46	99,54
	2	1	-48,259*	6,955	<,001	-64,68	-31,83
		3	35,241*	6,955	<,001	18,82	51,67
	3	1	-83,500*	6,792	<,001	-99,54	-67,46
		2	-35,241*	6,955	<,001	-51,67	-18,82
N _{atr}	1	2	11,145*	1,783	<,001	6,93	15,36
		3	44,335*	1,650	<,001	40,43	48,24
	2	1	-11,145*	1,783	<,001	-15,36	-6,93
		3	33,190*	1,728	<,001	29,11	37,27
	3	1	-44,335*	1,650	<,001	-48,24	-40,43
		2	-33,190*	1,728	<,001	-37,27	-29,11

*. A diferença média é significativa no nível 0.05.