



Universidade Federal de Ouro Preto

Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental

Mestrado em Engenharia Ambiental

PROÁGUA

Gustavo de Sousa Leite

“CARACTERIZAÇÃO, POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS, DOS
MICROPOLUENTES PRESENTES NO ESGOTO BRUTO E NOS
EFLUENTES DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO COMBINADO
ANAERÓBIO-AERÓBIO.”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (Pro-água), da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Saneamento Ambiental

Linha de pesquisa: Técnicas avançadas de cromatografia acoplada à espectrometria de massa.

Orientador: Dr. Robson José de Cássia Franco Afonso

Co-orientador: Dr. Sérgio Francisco de Aquino

Ouro Preto

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas

Universidade Federal de Ouro Preto

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela oportunidade da realização desse trabalho, e por toda a força concedida nos momentos difíceis.

Agradeço à minha mãe Margarida, meu pai Rogério, meu irmão Bruno e minha namorada Débora, as pessoas mais especiais de minha vida, que sempre apoiaram e estimularam meu desenvolvimento como pessoa e como profissional. Exemplos de pessoas justas, batalhadoras e de espírito de aprimoramento incansável.

A meus orientadores, Dr. Robson José de Cássia Franco Afonso e Dr. Sérgio Francisco de Aquino, os quais me proporcionaram ensinamentos de inestimável valor, enriquecendo minha formação acadêmica e profissional.

A todos os professores da UFOP, por ensinar, durante a graduação e mestrado, as ciências fundamentais, indispensáveis à minha atuação profissional.

À querida República Xequemate, minha eterna segunda casa, e meus irmãos xequemateanos, pela eterna amizade, convívio, companheirismo.

A meus amigos de Belo Horizonte, companheiros de longas datas, que com suas amizades eternas, contribuíram para que esse caminho fosse menos árduo.

Aos companheiros do laboratório: Davi, Aniel, Fernanda e aos alunos de iniciação científica Miriany, Emanuel e Thaísa, pela amizade, ajuda e conhecimentos intercambiados.

À fundação Gorceix, pela bolsa de estudos concedida.

Sumário

Resumo.....	xi
Abstract.....	xii
1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1. Tratamento biológico de esgotos.....	5
2.1.1. Processos aeróbios de degradação de matéria orgânica.....	6
2.1.2. Processos anaeróbios de degradação de matéria orgânica.....	7
2.2. Sistemas de tratamento combinado anaeróbio-aeróbio.....	10
2.3. Impacto ambiental causado por micropoluentes no sistema de esgoto doméstico....	13
2.3.1. Produtos de limpeza e higiene pessoal.....	15
2.3.2. Fármacos.....	22
2.4. Monitoramento de micropoluentes em sistemas de tratamento de esgotos.....	24
2.4.1. Produtos de limpeza e higiene pessoal.....	24
2.4.2. Fármacos.....	26
2.5. Fatores que influenciam a remoção de micropoluentes pelos sistemas de tratamento.....	46
2.5.1. Hidrofobicidade e hidrofiliçidade.....	46
2.5.2. Estrutura química dos micropoluentes.....	47
2.5.3. População microbiana.....	48
2.5.4. Idade do lodo.....	48
2.5.5. Valor de pH.....	49
2.5.6. Temperatura do sistema.....	49
2.6. Técnicas de preparo de amostras e análise de micropoluentes.....	49
2.6.1. Técnicas de extração.....	51
2.6.2. Técnicas de separação cromatográfica e detecção por espectrometria de massas.....	52
3. Materiais e métodos.....	56
3.1. O sistema de tratamento <i>UASB</i> /FBP.....	56
3.1.1. Reator <i>UASB</i>	56
3.1.2. Filtro biológico percolador.....	56
3.2. Amostragem.....	57

3.3.	Preparo das amostras e extração dos analitos.....	59
3.4.	Reagentes, consumíveis e equipamento instrumental.....	60
3.4.1.	Metodologia analítica: aquisição dos espectros totais (<i>fingerprint</i>).....	63
3.4.2.	Metodologia analítica: detecção de compostos específicos.....	65
3.5.	Tratamento quimiométrico de dados.....	65
4.	Resultados e discussão.....	68
4.1.	Análise de similaridade entre as amostras: <i>scores</i>	68
4.2.	Elucidação estrutural de micropoluentes no esgoto doméstico.....	71
4.2.1.	Íons deprotonados de $m/z = -311,1768; -325,1923; -339,1999$ e $-297,1509$	73
4.2.2.	Íon deprotonado de $m/z = -279,2350$	76
4.2.3.	Íon deprotonado de $m/z = -281,2493$	78
4.2.4.	Íon deprotonado de $m/z = -212,0733$	79
4.2.5.	Íon deprotonado de $m/z = -248,9611$	81
4.2.6.	Íon deprotonado de $m/z = -199,1728$	82
4.3.	Monitoramento dos compostos elucidados no sistema UASB-FBP.....	85
4.3.1.	Alquilbenzeno sulfonados lineares (<i>LAS</i>)	85
4.3.2.	Demais compostos destacados pela <i>PCA</i> no modo negativo de ionização.....	86
4.3.3.	Compostos destacados pela <i>PCA</i> no modo de ionização positivo.....	88
4.4.	Compostos-alvo encontrados durante o tratamento biológico de esgotos sanitários.....	90
4.4.1.	Dibutilftalato.....	91
4.4.2.	Bisfenol A.....	94
4.4.3.	Nonilfenol.....	96
4.4.4.	Bezafibrato.....	99
4.5.	Análise Crítica.....	101
5.	Conclusões.....	104
6.	Sugestões para trabalhos futuros.....	106
7.	Referências bibliográficas.....	107

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama simplificado da degradação aeróbica de carboidratos. Fonte: Von Sperling, 2005.....	7
Figura 2.2 - Fluxograma representativo da degradação da matéria orgânica complexa (proteínas, carboidratos e lipídeos). Fonte: Aquino e Chernicharo, 2005a.....	9
Figura 2.3 - Esquema de um reator UASB. Fonte: Chernicharo, 2007.....	11
Figura 2.4 - (a) Corte transversal em um FBPs e (b) escoamento dos esgotos e disposição do biofilme no meio suporte. Fonte: Chernicharo, 2001.....	12
Figura 2.5 - (a) Escória de alto-forno; (b) <i>Downflow Hanging Sponge</i> ; (c) Bloco <i>cross-flow</i> 45° e (d) Pedra britada. Fonte: Tavares, 2008.....	13
Figura 2.6 - Estrutura química generalizada dos LAS.....	16
Figura 2.7 - Etapas do processo de degradação aeróbica do C12-LAS. Fonte: Schöberl (1989).....	18
Figura 2.8 - Mecanismo proposto para a degradação dos APEOn. Fonte: Langford <i>et al.</i> , 2005.....	19
Figura 2.9 - Estrutura química do CA5P1EC. Fonte: Hoai <i>et al.</i> , 2004.....	20
Figura 2.10 - Formação de dioxinas a partir do triclosan, e a semelhança estrutural entre o bifenilol e os PCBs. Fonte: Agüera <i>et al.</i> , 2005.....	22
Figura 2.11 - Principais rotas de fármacos no meio ambiente. Fonte: Billa e Dezzoti, 2003.....	23
Figura 3.1 - Reatores que compõem a ETE experimental em estudo. (a) Reator <i>UASB</i> e (b) FBPs. Fonte: Tavares, 2008.....	57
Figura 3.2 - Filtro biológico percolador, dividido em quatro compartimentos, preenchidos com diferentes meios suportes para crescimento microbiano. Fonte: Tavares, 2008.....	57
Figura 3.3 - Fluxograma esquemático do sistema <i>UASB</i> / <i>FBP</i> utilizado como aparato experimental. Fonte: Almeida, 2007a.....	58
Figura 3.4 - Fluxograma das etapas de preparo das amostras, anterior à análise no <i>HPLC-MS-IT-TOF</i>	60
Figura 3.5 - Montagem utilizada no processo de extração em fase sólida dos micropoluentes das amostras de esgoto.....	60
Figura 3.6 - Pré-coluna cromatográfica diretamente acoplada à fonte de ionização por <i>electrospray (ESI)</i>	61

Figura 3.7 - Esquema simplificado do equipamento <i>HPLC-MS-IT-TOF</i> . Adaptado de <i>Shimadzu Corporation</i> , 2007.....	62
Figura 3.8 - Cromatógrafo líquido acoplado aos espectrômetros <i>Ion-Trap</i> e <i>Time-of-Flight (HPLC-MS-IT-TOF)</i>	64
Figura 3.9 - Representação matricial da operação realizada no cálculo de componentes principais. Fonte: Souza, 2008.....	66
Figura 4.1 - Primeira e segunda componentes principais da matriz de <i>Scores</i> do modo de ionização negativo.....	69
Figura 4.2 - Primeira e segunda componentes principais da matriz de <i>Scores</i> do modo de ionização positivo.....	70
Figura 4.3 - Relação entre a primeira e a segunda componentes principais da matriz <i>Loadings</i> dos íons gerados nos modo negativo.....	72
Figura 4.4 - Relação entre a primeira e a segunda componentes principais da matriz <i>Loadings</i> dos íons gerados nos modo positivo.....	72
Figura 4.5 - Espectros de massas dos íons moleculares deprotonados do modo <i>MS</i> ¹ (a) $m/z=311,1768$; (b) $m/z=325,1923$; (c) $m/z=339,1999$; (d) $m/z=297,1509$; e (e) espectro de massas do modo <i>MS</i> ² , comum às quatro substâncias.....	74
Figura 4.6 - Fragmentações provenientes dos íons investigados.....	75
Figura 4.7 - Cromatograma específico dos íons de $m/z=311,1768$; $325,1923$; $339,1999$ e $297,1509$	75
Figura 4.8 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com $m/z=279,2350$; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.....	77
Figura 4.9 - Fragmentação proposta para o íon $m/z=279,2350$	77
Figura 4.10 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com $m/z=281,2493$; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.....	78
Figura 4.11 - Fragmentações propostas obtidas nos experimentos <i>MS</i> ² provenientes do íon $m/z=281,2493$	79
Figura 4.12 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com $m/z=212,0733$; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.....	80
Figura 4.13 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com $m/z=248,9611$; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.....	81
Figura 4.14 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com $m/z=199,1728$; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.....	82

Figura 4.15 - Dados sobre as substâncias elucidadas.....	84
Figura 4.16 - Comportamento dos <i>LAS</i> durante o tratamento estudado.....	85
Figura 4.17 - Perfis de monitoramento dos ácidos graxos láurico, linoléico e oléico, de um ftalato e um composto não identificado, presentes no esgoto doméstico.....	87
Figura 4.18 - Perfis de monitoramento de íons positivos de estruturas não elucidadas 214,0954; 231,1290; 236,0793 e 251,1327, presentes no esgoto doméstico.....	88
Figura 4.19 - Perfis de monitoramento de íons positivos de estruturas não elucidadas 279,1611; 301,1421; 304,3084; 341,0800, presentes no esgoto doméstico.....	89
Figura 4.20 - Perfis de monitoramento de íons positivos de estruturas não elucidadas 399,2561; 413,2709; 421,2469 e 659,1751, presentes no esgoto doméstico.....	89
Figura 4.21 - Estruturas moleculares dos compostos-alvo.....	91
Figura 4.22 - (a) cromatograma e (b) espectro de massas do dibutilftalato, modo MS1, mostrando o íon molecular do poluente ($m/z=277,1494$).....	92
Figura 4.23 - Perfil da concentração do dibutilftalato relativa à do padrão interno, em diferentes pontos da ETE, onde: A- esgoto bruto (entrada do <i>UASB</i>); B- saída do <i>UASB</i> /entrada do FBP; C1- saída do FBP (conduíte); C2- saída do FBP (pedra britada)...	93
Figura 4.24 -(a)cromatograma e (b) espectro de massas do íon molecular do bisfenol A..	95
Figura 4.25 - Perfil de degradação do bisfenol A no sistema de tratamento de efluentes estudado. A- esgoto bruto (entrada do <i>UASB</i>); B- saída do <i>UASB</i> /entrada do FBP; C1- saída do FBP (conduíte); C2- saída do FBP (pedra britada).....	95
Figura 4.26 - Metabolismo microbiano aeróbio dos alquilfenóis etoxilados. Fonte: Ahel <i>et al.</i> , 1994.....	97
Figura 4.27 - (a) cromatograma e (b) espectro de massas do nonilfenol.....	98
Figura 4.28 - Perfil do comportamento do nonilfenol no sistema experimental <i>UASB</i> -FBP, onde: A- esgoto bruto (entrada do <i>UASB</i>); B- saída do <i>UASB</i> /entrada do FBP; C1- saída do FBP (conduíte); C2- saída do FBP (pedra britada).....	98
Figura 4.29 - (a) cromatograma e (b) espectro de massas correspondentes ao bezafibrato.....	100
Figura 4.30 - Comportamento do bezafibrato ao longo do sistema de tratamento de efluentes sanitários em estudo.....	100

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Remoção de substâncias presentes em produtos de limpeza e higiene pessoal por diferentes sistemas de tratamento.....	33
Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura.....	35
Tabela 2.3 - Número de substâncias extraídas por cada método, nos trabalhos revisados.....	52
Tabela 2.4 - Utilização de técnicas analíticas para alguns micropoluentes mais freqüentemente encontrados por estudos sobre sistemas de tratamento de esgoto doméstico.....	54
Tabela 3.1 - Dados das amostragens a e fases operacionais do sistema de tratamento de efluentes em estudo.....	59
Tabela 3.2 - Substâncias-alvo analisadas no modo MS^2 do espectrômetro de massas, e seus íons moleculares, no modo de ionização negativo.....	65
Tabela 4.1 - Valores das componentes principais para os íons que se destacaram na análise de PCA.....	73
Tabela 4.2 - Resultados gerados pelo programa <i>Formula Predictor</i> , na busca por fórmulas correspondentes aos íons 311,1768; 325,1923; 339,1999 e 297,1509.....	76
Tabela 4.3 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a 279,2350.....	78
Tabela 4.4 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a 281,2493.....	79
Tabela 4.5 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a 212,0733.....	81
Tabela 4.6 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a 248,9611.....	82
Tabela 4.7 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a 199,1728.....	83
Tabela 4.8 - Compostos-alvo selecionados para o estudo de comportamento de degradação na ETE.....	91

Lista de Notações

APCI - Atmospheric pressure chemical ionization

APPI - Atmospheric pressure photo ionization

BPA - Bisfenol A

CePTS - Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento

COV - Carga orgânica volumétrica

DBE - Double bond equivalency

DBO - Demanda bioquímica de oxigênio

DBP - Dibutilftalato

DQO - Demanda química de oxigênio

ETE - Estação de tratamento de efluentes

GC-EI-MS - Gas chromatograph-electron ionization-mass spectrometer

GC-MS - Gas chromatograph-mass spectrometer

GC-NCI-MS - Gas chromatograph-negative chemical ionization-mass spectrometer

HPLC-MS-IT-TOF - High performance liquid chromatograph-mass spectrometer ion trap-time of flight

GC-MS-IT-TOF - Gas chromatograph- mass spectrometer ion trap time of flight

LAS - Linear alkylbenzene sulfonate

LLE - Liquid-liquid extraction

MBR - Membrane bioreactor

mDa - Milidaltos

MRM - Monitoring reaction mode

PCA - Principal Component Analysis

TAS - Taxa de aplicação superficial

Q-TOF-MS - Quadrupole-time-of-flight mass spectrometer

SIM - Single ion monitoring

SPE - Solid phase extraction

TDH - Tempo de detenção hidráulico

UASB - Upflow anaerobic sludge blanket

UPLC - Ultra-performance liquid chromatography

US-EPA - United States Environmental Protection Agency

Resumo

Substâncias provenientes de fármacos, produtos de limpeza e de higiene pessoal, após utilizadas, atingem o sistema de coleta sanitário e chegam às estações de tratamento onde são, muitas vezes, apenas parcialmente degradadas. Poucos trabalhos são encontrados na literatura nacional sobre a presença de microcontaminantes orgânicos em esgoto sanitário e sua remoção durante o tratamento biológico de efluentes domésticos. Sendo assim, o presente estudo desenvolveu uma metodologia analítica para identificação e monitoramento dos microcontaminantes presentes no esgoto bruto e nos efluentes de um sistema simplificado de tratamento, que combina reator de leito de lodo anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) seguido de pós-tratamento aeróbio em filtro biológico percolador (FBP). Amostras de quatro pontos do sistema de tratamento foram coletadas e, após o preparo por SPE, foram analisadas por cromatográfica líquida acoplada à espectrometria de massas. A análise quimiométrica destacou nove compostos nas amostras, sete das quais tiveram suas estruturas elucidadas e seu comportamento durante o tratamento, estudado (*C*₁₀-LAS, *C*₁₁-LAS, *C*₁₂-LAS, *C*₁₃-LAS, ácido oléico, ácido linoléico e ácido láurico). Em seguida, outra metodologia é aplicada na busca por substâncias específicas (nonilfenol, bezafibrato, bisfenol A e dibutilftalato), provenientes de produtos de uso rotineiro nos lares e grandes centros urbanos. O perfil comportamental desses microcontaminantes ao longo do tratamento demonstra que a eficiência de remoção do reator anaeróbio é, no geral, baixa, mas foi eficaz na remoção dos ácidos linoléico e oléico. O FBP foi capaz de degradar com grande eficiência outros micropoluentes, como o bisfenol A. Percebe-se também que alguns compostos, como o ácido láurico, são recalcitrantes, não havendo remoção significativa dos mesmos. O comportamento do nonilfenol demonstra, além da ineficácia do sistema em remover o poluente, uma possível síntese do poluente no reator aeróbio.

Palavras-chave: *esgoto sanitário, espectrometria de massas, HPLC-MS-IT-TOF, microcontaminantes orgânicos, cromatografia líquida, fármacos, produtos de limpeza e higiene pessoal.*

Abstract

Pharmaceuticals and personal care products arrive at wastewater treatment plants after disposal, where aren't completely degraded. There are only a few Brazilian studies which look for those organic micropollutants on the domestic sewage, as well as their removal in effluent treatment systems. This work developed an analytical methodology in order to identify micropollutants in raw domestic sewage and in a simplified biological effluent treatment plant samples, which enclose both anaerobic bioreactor (UASB) and aerobic bioreactor filter. Samples from four points of the treatment were collected and, after SPE preparation, analyzed in a high performance liquid chromatograph coupled mass spectrometer (fullscan mode). Chemometrics analysis draw attention to nine compounds, seven of which had their structures elucidated and their behavior through de treatment were studied (C₁₀-LAS, C₁₁-LAS, C₁₂-LAS, C₁₃-LAS, oleic acid, linoleic acid and lauric acid). In other way, another strategy were applied in order to search for specific substances (nonylphenol, bezafibrate, bisphenol A and dibutylphtalate), which are present in many daily products. The profile of those substances in the sewage treatment plant shows that, in general, the anaerobic reactor removal efficiency is low, but capable to remove almost completely oleic and linoleic acids of the effluent. The aerobic bioreactor was capable to degrade with high efficiency some organic pollutants such bisphenol A. It was perceptible that some micropollutants, such as lauric acid, aren't removed at all, and others, such as nonylphenol may be synthesized over the treatment process.

Keywords: *domestic sewage, mass spectrometry, HPLC-MS-IT-TOF, organic micropollutants, liquid chromatography, pharmaceuticals, personal care products.*

1. Introdução

Atualmente, com o avanço da tecnologia nas mais diversas áreas do conhecimento humano e com o aumento da variedade de produtos e substâncias desenvolvidos para a melhoria do bem estar das populações e com o crescimento dos centros urbanos, é notável que a quantidade e variedade de novas substâncias poluidoras lançadas nos corpos receptores tenha crescido enormemente. Daughton e Ternes (1999) enfatizam que a identificação e investigação prematuras do potencial poluidor, antes que chegue a níveis críticos, é fundamental para a proteção do meio-ambiente e da saúde humana.

Pesquisadores do mundo todo têm observado que alguns contaminantes presentes nos esgotos sanitários em concentrações da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$) ou nanogramas por litro (ng/L) exercem efeitos tóxicos sobre animais silvestres e têm o potencial de afetar adversamente a saúde humana. Esses contaminantes, definidos usualmente como micropoluentes (ou microcontaminantes), alusão à reduzida concentração em que se encontram no ambiente, apresentam grande diversidade de natureza química, e provém das mais variadas fontes, tais como fármacos de uso humano (Lee *et al.*, 2005; Radjenovic *et al.*, 2007, Vasskog *et al.*, 2006) ou animal (Daughton e Ternes, 1999) e produtos de limpeza e de higiene pessoal (Agüera *et al.*, 2003; Carballa *et al.* 2004; Carballa *et al.*, 2005), os quais são introduzidos no meio ambiente via esgoto doméstico, seja ele tratado ou não.

Os produtos de limpeza, como detergentes, sabões e desinfetantes, contêm em suas formulações, centenas de diferentes substâncias, como agentes tensoativos, fragrâncias e microbicidas. Os surfactantes são substâncias presentes, principalmente, nas formulações de detergentes e sabões. A degradação incompleta dessas substâncias gera metabólitos passíveis de interferir no funcionamento normal do sistema endócrino de animais (Nimrod e Benson, 1996; Beck *et al.*, 2005). Problemas, já relatados pela literatura, causados pela presença dessas substâncias no meio ambiente incluem o aumento do câncer de mama na população feminina, anormalidades na formação do sistema reprodutivo humano e várias expressões de desordens na vida selvagem, como hermafroditismo, feminização e diminuição da fertilidade (Farré *et al.*, 2007). Esse efeito também é perceptível quando outros grupos de poluentes orgânicos, como estrógenos (Luckachko, 1999; Laganà *et al.*,

2004), estrógenos sintéticos (Reis *et al.*, 2006), pesticidas e plastificantes, estão presentes no ambiente (Farré *et al.*, 2007).

É grande também a preocupação com a presença de fármacos no meio ambiente. Essas drogas após manufaturadas, descartadas ou administradas e excretadas, chegam às estações de tratamento de esgoto e, muitas delas passam incólumes pelo sistema de tratamento (Bila e Dezotti, 2003). Como substâncias biologicamente ativas, a presença das mesmas no ambiente aquático significa um grande risco para a saúde humana, vegetal e animal (Lee *et al.*, 2005, Farré *et al.*, 2007). Como os estudos nesse campo são recentes, ainda são desconhecidos os efeitos que a presença destes compostos na água pode causar em humanos e organismos aquáticos, mas é prudente que a água potável não deva conter quantidades significativas desses compostos (Kimura *et al.*, 2004).

Outro grupo de substâncias que são alvo de discussão são os produtos de higiene pessoal de uso diário. Cremes para a pele e rosto, perfumes, bloqueadores solar, dentifrícios e diversos outros cosméticos, contêm, em suas formulações, várias substâncias químicas que estão presentes no ambiente (principalmente nos esgotos tratados, mas também em águas superficiais) em quantidades significativas. Fragrâncias, desinfetantes, fungicidas e essências, dentre tantas outras, apresentam características bioativas e, quando descartadas no sistema coletor de esgoto doméstico, são transportadas às estações de tratamento de efluente. Durante o tratamento, vários deles não são mineralizados (degradação completa a gás carbônico e água), não são degradados ou sofrem degradação parcial e, por isso, sua presença é detectada em corpos d'água receptores.

Embora alguns estudos já relatem, a mais de 20 anos, a ocorrência no meio ambiente de fármacos, produtos de limpeza e higiene pessoal e outras substâncias classificadas como perturbadores endócrinos, apenas nos últimos 10 anos é que começaram a ser intensificadas as pesquisas nesta área, principalmente nos países europeus e EUA. No Brasil, estudos sobre o tema 'micropoluentes' em águas e efluentes ainda são incipientes, e a revisão da literatura mostra que há pouquíssimos trabalhos nacionais publicados abordando a presença de tais contaminantes em efluentes sanitários, em águas superficiais e subterrâneas, bem como seu destino durante os tratamentos de água e esgotos. Efluentes de estações de tratamento de esgoto podem conter uma variedade de compostos orgânicos

que foram introduzidos por atividades antropogênicas. Uma vez que o efluente tratado é, muitas vezes, despejado em mananciais de água potável, a poluição desta com microcontaminantes orgânicos é de grande preocupação mundial (Kimura *et al.*, 2004).

A utilização de sistemas combinados de tratamento, que empregam reatores anaeróbios seguidos de reatores aeróbios, pode conferir grande viabilidade econômica aos sistemas de tratamento de esgotos. Tal combinação se apresenta como uma opção bastante promissora no Brasil, tanto do ponto de vista econômico, quanto do ponto de vista técnico e de atendimento à legislação ambiental. Em particular, a combinação de reatores *UASB* com pós-tratamento aeróbio tem encontrado elevada aplicabilidade no Brasil, tendo em vista, principalmente, a sua simplicidade e baixo custo operacional (Von Sperling, 2005). Projetos de pesquisa apoiados pelo PROSAB (FINEP/CNPq/Caixa) ao longo dos últimos anos contribuíram para o avanço desta tecnologia e sua disseminação destes sistemas de tratamento de esgotos no estado de Minas Gerais e no Brasil.

Durante as últimas três décadas, o impacto da poluição química nos corpos d'água foi focado quase exclusivamente em macropoluentes (Agüera *et al.*, 2003), o que ocorreu devido aos impactos diretos causados por eles: como a eutrofização de ambientes lênticos ou problemas imediatos de saúde pública. De fato, os sistemas de tratamento combinado são, na maioria das vezes, eficientes na remoção dos macro-poluentes, dos quais se destacam a matéria orgânica biodegradável (DBO), nutrientes (nitrogênio e fósforo) e organismos patogênicos (vírus, cistos e ovos de helmintos). Entretanto, pouco se sabe sobre a eficiência de tais sistemas na remoção de microcontaminantes orgânicos.

A remoção de compostos químicos advindos de fármacos, produtos de limpeza e de higiene pessoal em sistemas simplificados de tratamento de esgotos é altamente desejável, uma vez que tais sistemas têm grande potencial de serem difundidos, principalmente nas pequenas comunidades, com pouco aporte de recursos financeiros. A remoção de microcontaminantes no tratamento de esgotos melhoraria a qualidade ambiental e diminuiria ainda a pressão sobre as estações de tratamento de água, que muitas vezes captam água contaminada com tais poluentes.

Pelo exposto, o presente trabalho tem como principal objetivo desenvolver técnicas analíticas que permitam o monitoramento de micropoluentes orgânicos em esgoto sanitário bruto e nos efluentes de um reator *UASB*, seguido de pós-tratamento aeróbio com filtros biológicos percoladores (FBP), sistema de tratamento este de grande aplicabilidade às condições geográficas e socioeconômicas do Brasil. Essa pesquisa foi dividida em duas partes principais: a primeira focaliza o monitoramento do esgoto como um todo, durante dez meses, e, através do tratamento quimiométrico de dados em conjunto com a interpretação de espectros de massa, identificar os poluentes majoritários presentes no esgoto, e discutir como ocorre a remoção deles durante o tratamento. A segunda parte trata de identificar, usando cromatografia acoplada à espectrometria de massas, poluentes especificados (compostos-alvo) e monitorar o comportamento deles ao longo do sistema de tratamento.

2. Revisão Bibliográfica

Esse capítulo trata, primeiramente, da importância do tratamento de esgotos e dos fundamentos do tratamento biológico aeróbio e anaeróbio. Depois é apresentado um sistema combinado (anaeróbio-aeróbio) de tratamento bastante utilizado no país, que consiste de reator de leito de lodo anaeróbio de fluxo ascendente (*UASB*) seguido de filtro biológico percolador (*FBP*). Em seguida apresenta-se uma revisão da literatura sobre trabalhos que fizeram uma caracterização mais aprofundada, os quais buscam compostos específicos nos esgotos sanitários, muitas vezes por técnicas cromatográficas acopladas à espectrometria de massas. Estes trabalhos mostram a atual preocupação com os mecanismos de degradação e destino final dessas substâncias. A revisão busca a melhor compreensão dos mecanismos de degradação ou remoção desses compostos quando submetidos ao tratamento de efluentes, para uma avaliação mais realista da eficácia dos sistemas. Finalmente são apresentados os fatores que influenciam na degradação dos poluentes, que podem ser divididos em dois grupos distintos: as características intrínsecas das substâncias, diretamente relacionadas com suas estruturas químicas, e os parâmetros operacionais das ETEs.

2.1. Tratamento Biológico de Esgotos

A presença de poluentes no meio ambiente aquático pode trazer efeitos nocivos ao meio ambiente e ao homem, muitos deles ainda não completamente elucidados (Bruchet *et al.*, 2002). Na maioria dos países, incluindo o Brasil, as águas superficiais são uma importante fonte de captação pelas estações de tratamento, as quais abastecem os centros urbanos. Assim, é de grande importância a minimização da poluição das águas naturais pelos efluentes domésticos. Para isso, os efluentes deveriam ser captados e levados às estações de tratamento de esgotos municipais, que utilizam diversas tecnologias para a minimização da poluição ambiental gerada pelas populações das cidades.

Para o tratamento biológico de águas residuárias, variados processos estão, hoje, disponíveis, e que podem ser classificados em dois grandes grupos, relacionados com a presença ou ausência de oxigênio durante a degradação biológica. Ambos funcionam através do mesmo mecanismo básico: microorganismos utilizando os poluentes do efluente em suas reações bioquímicas para gerar energia e crescimento celular. A diferença entre eles está na condição ambiental imposta em cada um. Sob condições aeróbias, os

compostos orgânicos são oxidados a dióxido de carbono e água, tendo como receptor final de elétrons, o oxigênio molecular livre. Na ausência de oxigênio molecular (condição anaeróbia), o ambiente se torna redutor, e aceptores de elétrons alternativos são requeridos. Os sistemas aeróbios são mais eficientes na mineralização de compostos aromáticos; já os anaeróbios, de grupos alifáticos de cadeia curta (Aquino, 2004).

Os poluentes presentes nos esgotos são usados pelos microorganismos como fonte de energia (doadores de elétrons) ou ainda como aceptores de elétrons (Ex. SO_4^{2-} , pentaclorofenol, azo-corantes), que os metabolizam e utilizam a energia liberada nesse processo para suas reações bioquímicas de manutenção e reprodução celular. Como subprodutos da degradação aeróbia, produzem dióxido de carbono e água, e sob condição anaeróbia, metano, hidrogênio e dióxido de carbono, gases esses que são liberados na fase líquida do tratamento (Von Sperling, 2005; Chernicharo, 2007).

Os reatores biológicos, de maneira geral são ambientes que favorecem as melhores condições para o crescimento dos microorganismos degradadores de matéria orgânica, em termos de pH, temperatura, nutrientes, presença ou ausência de oxigênio, contato da biomassa com o substrato, entre outros. É notado que nos reatores anaeróbios a produção de biomassa é inferior quando comparada aos reatores aeróbios. Isso é explicado pela quantidade de energia liberada por unidade de biomassa em cada um dos processos. Enquanto o anaeróbio libera menos energia, o que implica em menor crescimento da biomassa, o aeróbio libera mais, fazendo com que a multiplicação dos microorganismos também seja superior (Chernicharo, 2007).

2.1.1. Processos Aeróbios de Degradação de Matéria Orgânica

Os processos aeróbios são caracterizados pela degradação dos poluentes orgânicos na presença de oxigênio, conforme exemplificado pela equação abaixo:



Nesse tipo de metabolismo, a matéria orgânica poluidora funciona como fonte de carbono e de energia (doador de elétrons), e o oxigênio é o receptor final de elétrons, que pode ser introduzido no sistema de maneira natural, muitas vezes caracterizando uma degradação

mais lenta; ou de forma artificial, o que aumenta a concentração de oxigênio disponível para as bactérias degradadoras, acelerando a remoção dos poluentes. Em relação à degradação anaeróbia, os processos aeróbios apresentam as seguintes vantagens (Von Sperling, 2005):

- alta taxa crescimento microbiano;
- maior estabilidade operacional;
- maior eficiência na degradação de poluentes;
- remoção NH_4^+ .

Já as desvantagens são (Von Sperling, 2005):

- maior geração de lodo a ser tratado, que pode acumular metais pesados ou compostos orgânicos;
- maior consumo de energia, para forçar a introdução artificial de oxigênio nos sistemas.

O fluxograma apresentado na Figura 2.1 ilustra este tipo de degradação biológica para carboidratos, como exemplo:

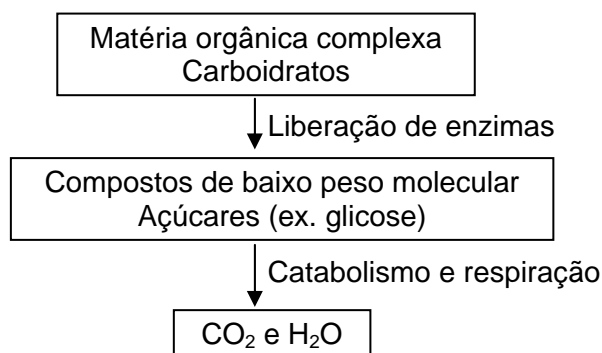
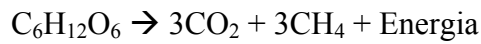


Figura 2.1 - Diagrama simplificado da degradação aeróbica de carboidratos. Fonte: Von Sperling, 2005.

2.1.2. Processos Anaeróbios de Degradação de Matéria Orgânica

São sistemas de tratamento de efluentes caracterizados pela degradação seqüencial dos poluentes, na ausência de oxigênio molecular, por um consórcio de microorganismos interdependentes, que utilizam a matéria orgânica como fonte de carbono e energia. Esses processos levam à produção de, principalmente, metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2), de acordo com a equação simplificada:



Quando comparados aos sistemas aeróbios, os anaeróbios mostram as seguintes vantagens (Von Sperling, 2005):

- menor geração de lodo;
- menor consumo energético;
- produção de metano, o qual pode ser aproveitado como fonte alternativa de energia

E também as seguintes desvantagens (Von Sperling, 2005):

- menor taxa crescimento microbiano;
- menor estabilidade operacional;
- menor eficiência de remoção de matéria orgânica, necessitando, geralmente, de uma etapa de pós-tratamento;
- não remove NH_4^+ ;
- maior sensibilidade a substâncias tóxicas;
- Produção de H_2S , o que causa mau odor na periferia de estação de tratamento, bem como a corrosão de estruturas metálicas da ETE.

A degradação anaeróbia requer três grupos principais de microrganismos: fermentativos, acetogênicos e metanogênicos, que coexistem na maioria dos ecossistemas anaeróbios. Esse processo é descrito no fluxograma mostrado pela Figura 2.2:

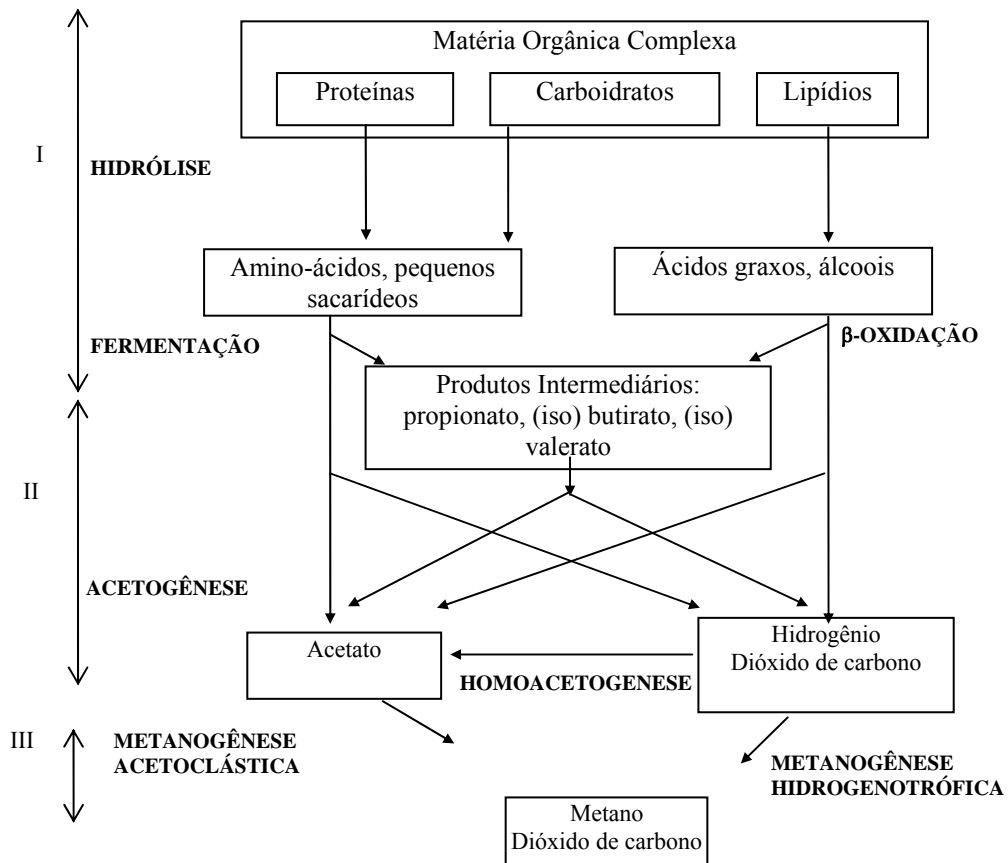


Figura 2.2 - Fluxograma representativo da degradação da matéria orgânica complexa (proteínas, carboidratos e lipídeos). Fonte: Aquino e Chernicharo, 2005a.

A matéria orgânica complexa é degradada por enzimas produzidas pelas bactérias fermentativas, como celulase, amilase e proteases, em moléculas menores e solúveis. Esses produtos são, então, fermentados, em um primeiro passo, a ácidos graxos de cadeia curta e gases hidrogênio e dióxido de carbono. Os ácidos graxos maiores que acetato são metabolizados a acetato, por bactérias acetogênicas. Por sua vez, H_2 e CO_2 são convertidos a acetato pela homoacetogênese ou a CH_4 e CO_2 , pela metanogênese hidrogenotrófica. O acetato é convertido a metano e dióxido de carbono através da metanogênese acetoclástica, reação que produz a maior parte do metano gerado nos biorreatores anaeróbios (Aquino *et al.*, 2005b).

Apesar de existirem diversas vantagens do tratamento anaeróbio quando comparado ao aeróbio, um dos aspectos que limitam a aplicação da tecnologia anaeróbica é o fato que a concentração da DQO efluente é geralmente muito alta para atender a legislação ambiental

em vigor. Sendo assim, é comum a adoção de sistema de pós-tratamento, com a finalidade de remover a matéria orgânica residual, o que aumenta o custo final do tratamento.

2.2. Sistemas de tratamento Combinado Anaeróbio-Aeróbio

Os processos de tratamento combinados são caracterizados por unirem ambas as tecnologias anaeróbias e aeróbias para o tratamento de águas residuárias. Hunter *et al.* (1986) sugerem que o mecanismo mais eficiente para a mineralização da matéria orgânica envolve a alternância entre processos oxidativos (aeróbios) e redutores (anaeróbios). De fato, ao combiná-las, percebe-se certa redução dos custos de implementação do projeto, menor quantidade de energia gasto e menor quantidade de resíduo produzido (lodo a ser disposto). De acordo com Chernicharo (2007), um sistema combinado bastante difundido no Brasil é o que emprega reator de leito de lodo anaeróbio de fluxo ascendente (*UASB*) seguido de pós-tratamento aeróbio com filtros biológicos percoladores (FBP).

O sistema anaeróbio do tipo reator *UASB* caracteriza-se por apresentar uma zona de digestão, localizada na parte inferior, onde existe uma manta de lodo que é responsável pela digestão anaeróbia e uma parte superior, ou zona de sedimentação (Figura 2.3). Inúmeras vantagens são associadas aos reatores *UASB* e justificam sua difusão, especialmente em regiões de clima quente, dentre as quais se destacam a pequena área requerida para a construção, a simplicidade e baixo custo operacional e de projeto, consumo energético e produção de lodo inferior a outros sistemas (Chernicharo, 1997). Von Sperling (2005) destaca ainda que a maior eficiência de remoção de DBO em reatores *UASB* (de 60% a 75%) em relação aos decantadores primários (20% a 35%) empregados em estações de tratamento de esgotos convencionais representa uma grande vantagem na aplicação dessas unidades.

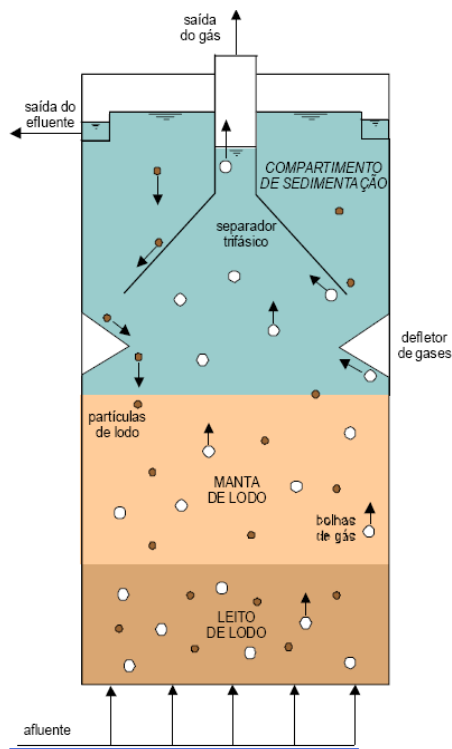


Figura 2.3 - Esquema de um reator *UASB*. Fonte: Chernicharo, 2007.

Grande parte da matéria orgânica do esgoto bruto é removida no sistema *UASB*, mas os efluentes dessas unidades anaeróbias frequentemente não atendem aos padrões de lançamento de efluentes no meio ambiente, necessitando, portanto de um sistema de pós-tratamento. Um exemplo pode ser notado no trabalho de Almeida (2007b), que estudou a remoção da DQO efluente de reatores *UASB* em um sistema de pós-tratamento com filtro biológico percolador (FBP) sob várias condições operacionais. Em todas elas, a DQO manteve-se em concentração em torno de 150mg/L, valor antigamente considerado elevado e inadequado ao lançamento, mas que atende ao padrão de lançamento atual (180mg/L, de acordo com a COPAM-2008). Outro exemplo a ser destacado são os alquilbenzeno sulfonados de cadeia linear (*LAS* do acrônimo inglês), que são surfactantes de ampla utilização doméstica e industrial, que não são removidos por mecanismos anaeróbios, com seu efluente apresentando alta concentração desses compostos (4,2 a 7,3mg/L) (Tavares, 2008).

Uma opção para reator pós-*UASB* é o filtro biológico percolador (FBP), um reator aeróbio empregado no tratamento de esgotos domésticos e industriais. O princípio de funcionamento de tal reator é a conversão dos poluentes do esgoto por meio de uma

biomassa aderida em um meio suporte, os quais são, geralmente, materiais plásticos ou brita. O esgoto é aplicado sob o meio suporte, proporcionando nele, o crescimento de uma diversificada matriz microbiológica, composta por bactérias facultativas, aeróbias, anaeróbias, fungos, algas e protozoários (Tavares, 2008). A aeração no filtro é feita de maneira natural através de aberturas (escotilhas) na lateral do filtro. À medida que o esgoto escoava pelo meio suporte, os poluentes ali presentes são oxidados pelos microorganismos, promovendo a sua estabilização. A Figura 2.4 ilustra o sistema.

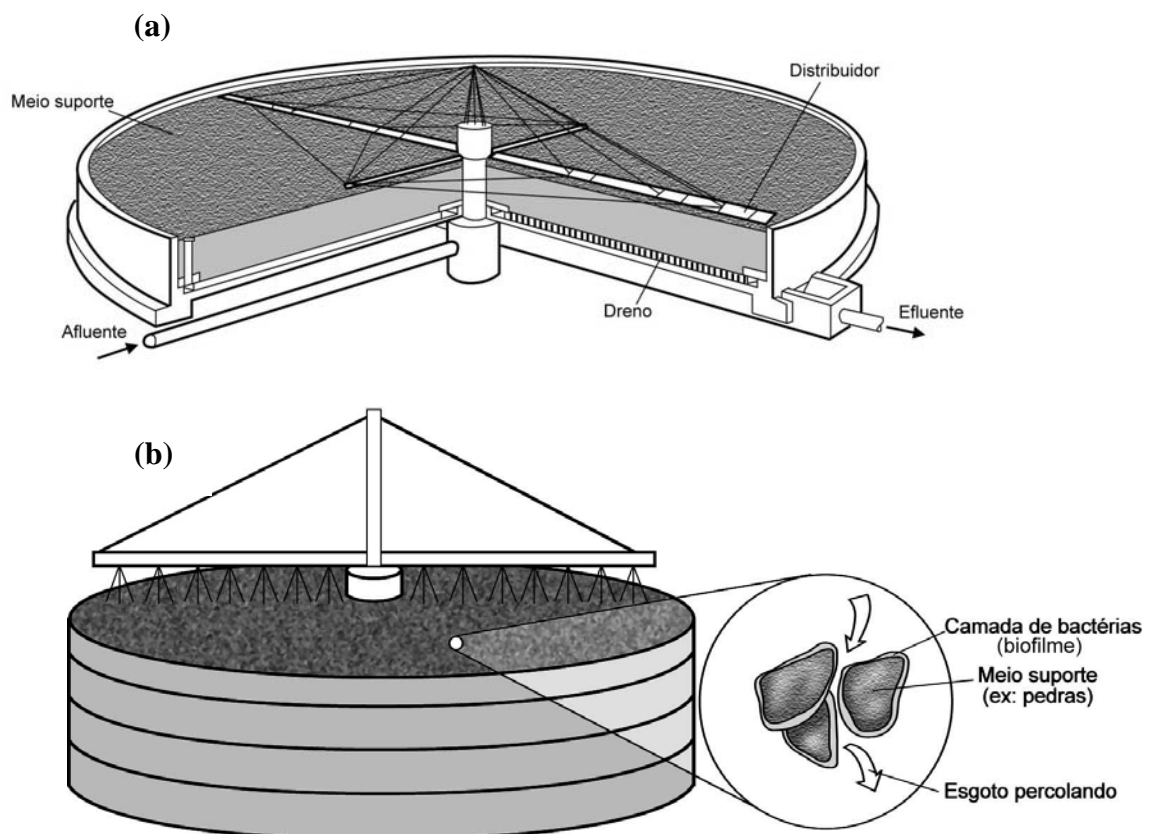


Figura 2.4 - (a) Corte transversal em um FBP e **(b)** escoamento dos esgotos e disposição do biofilme no meio suporte. Fonte: Chernicharo, 2007.

O meio de suporte empregado no filtro é fator determinante para sua eficiência. Os materiais usados como meio suporte apresentam como características a elevada área superficial por unidade de volume, baixo custo, elevada durabilidade e porosidade. Desde a década de 60, o material mais difundido para ser empregado como meio de suporte é a pedra britada e a escória de alto forno. Contudo após 1960 um esforço direcionado no desenvolvimento de materiais que otimizariam as características dos meios de suporte resultou no surgimento de materiais plásticos, principalmente os anéis plásticos

randômicos e blocos *cross-flow* (Tchobanoglous *et al.*, 2003). A Figura 2.5 ilustra diversos meios de suporte utilizados nos filtros biológicos percoladores.

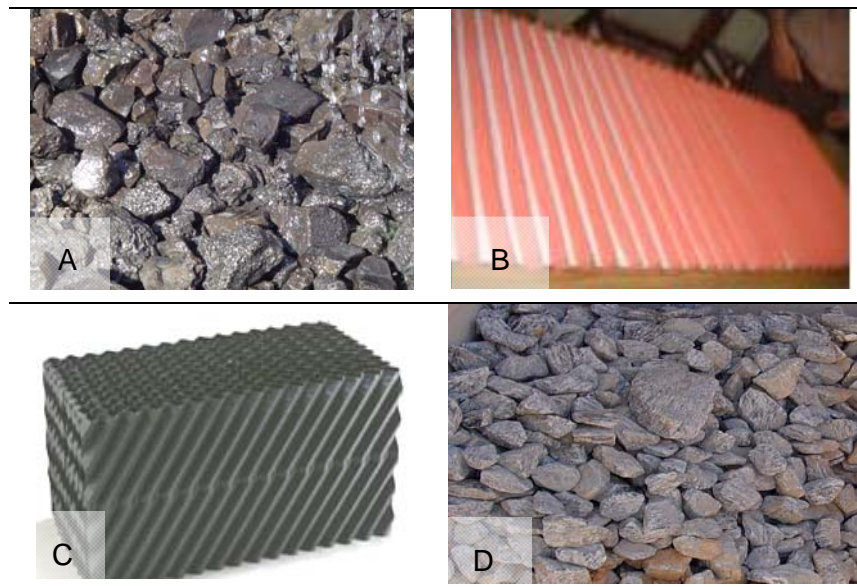


Figura 2.5 - (a) Escória de alto-forno; (b) *Downflow Hanging Sponge*; (c) Bloco *cross-flow* 45° e (d) Pedra britada. Fonte: Tavares (2008).

2.3. Impacto Ambiental Causado por Micropoluentes no Sistema de Esgoto Doméstico

O esgoto doméstico é constituído principalmente por matéria orgânica biodegradável originária de alimentos (proteínas, carboidratos e lipídeos) – que representa de 60% a 80% da DQO total do esgoto bruto. Os detergentes e sabões também são importantes e estão presentes em concentrações que variam de 7 a 12 mg/L de LAS, representando de 4 a 6% da DQO filtrada do esgoto. Contudo o esgoto contém ainda uma diversidade de outros contaminantes orgânicos, presentes em menores concentrações, como resíduos de fármacos excretados, e ingredientes provenientes de produtos de limpeza e de higiene pessoal.

A caracterização desses micropoluentes, é um assunto de interesse em todo o mundo, e mobiliza vários grupos de pesquisa a se empenharem em identificar e quantificar essas substâncias. Nas últimas décadas, a análise de poluentes ambientais esteve focada apenas nos contaminantes majoritários, ou seja, substâncias amplamente conhecidas por suas características de persistência no meio ambiente, bioacumulação e toxicidade e que são definidas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US-EPA*) como *POP's* - poluentes orgânicos persistentes. Recentemente, os micropoluentes têm ganhado a

atenção da comunidade científica, pelos prejuízos que causam ou podem causar ao bem estar do homem e ao meio ambiente (Ghiselli, 2006).

Uma vez que a remoção desses micropoluentes não é completa nos sistemas de tratamento, eles atingem os corpos receptores, acarretando diversos problemas ambientais. Além da contaminação dos recursos hídricos, microorganismos patógenos, como bactérias, podem adquirir resistência a fármacos –principalmente antibióticos– com os quais entram em contato no meio ambiente, através de alterações e adaptações de seu material genético. Quando utilizado para a eliminação do patógeno em um organismo, a eficiência do medicamento será reduzida. Outro grupo de substâncias que merece atenção especial são os estrogênios: substâncias que apresentam potencial de afetar adversamente o sistema reprodutivo de organismos aquáticos, como por exemplo, a feminização de peixes machos que habitam rios contaminados com efluentes de ETEs (Billa e Dezotti, 2003; Moreira, 2008). Outras substâncias atraem a atenção pela similaridade de sua estrutura química com a de substâncias reconhecidamente perigosas, ou pela possibilidade da conversão delas em compostos tóxicos. O triclosan, agente microbicida presente em xampus, dentifrícios e outros itens de higiene pessoal, é um policlorofenoxifenol, de estrutura semelhante a dioxinas e dibenzofuranos, que é associado a efeitos tóxicos em algas e é apontado por alguns pesquisadores como precursor da formação de várias dioxinas no meio ambiente (Agüera *et al.*, 2003, Kanetoshi *et al.*, 1988).

A preocupação com microcontaminantes presentes no esgoto doméstico, provenientes das mais diversas fontes, têm crescido bastante, tendo em vista o número de trabalhos publicados em todo o mundo, sobre o assunto. A comunidade científica atual tem se inclinado, cada vez mais, para o desenvolvimento de métodos analíticos suficientemente sensíveis, com limites de detecção na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L , que permitam o monitoramento da presença desses contaminantes em amostras de águas e efluentes. Os efeitos que essas substâncias, e tantas outras em potencial, podem causar no meio ambiente ainda é um assunto controverso, que necessita de estudos mais detalhados. Com o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas analíticas mais sensíveis e específicas, estão sendo dados grandes passos para a melhor compreensão destas substâncias e seus impactos ao meio ambiente.

Nessa seção é mostrado como substâncias antropogênicas, sintetizadas com o objetivo geral de melhorar a qualidade de vida, atingem o meio ambiente, principalmente o meio aquático, e os efeitos nocivos que a presença deles causa ou pode causar para a sociedade e o meio ambiente.

2.3.1. Produtos de Limpeza e Higiene Pessoal

Produtos de limpeza, como detergentes, sabões e desinfetantes, contêm em suas formulações, centenas de diferentes substâncias, como agentes tensoativos, fragrâncias e microbicidas. Ao serem usados, chegam à rede coletora de esgotos, pela qual atingem as ETEs. Os mecanismos de degradação que aí ocorrem não são, em geral, eficientes na mineralização desses compostos, o que resulta na presença deles, bem como seus produtos de degradação, nos corpos receptores. No Brasil e em outros países em desenvolvimento, ainda há o agravante da emissão de esgotos domésticos e industriais em águas superficiais sem qualquer tratamento.

Recentemente, a classe de micropoluentes comumente chamados de perturbadores endócrinos, disruptores endócrinos ou ainda agentes hormonalmente ativos, tem ganhado a atenção da comunidade científica, pelos prejuízos que causam ou podem causar para o bem estar do homem e do meio ambiente (Ghiselli, 2006). No caso do esgoto doméstico, as principais fontes desses micropoluentes são os fármacos e produtos da degradação de alguns ingredientes de produtos de limpeza. Como exemplo, os tensoativos alquilfenóis etoxilados (APEOs), presentes em vários produtos de limpeza de uso doméstico, sofrem biodegradação nas ETEs ou no meio aquático, dando origem a compostos como o 4-nonilfenol e o 4-octilfenol, os quais apresentam estruturas químicas características capazes de interferir nos sistemas endócrinos de alguns animais (ex. peixes e anfíbios) (Moreira, 2008).

Dos constituintes de produtos de limpeza os mais importantes são os agentes tensoativos ou surfactantes. Tais compostos apresentam uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, conferindo, de forma simultânea, afinidade por gorduras e pela água. Essa classe de compostos orgânicos é, em todo mundo, uma das mais sintetizadas, e está presente em vários produtos rotineiramente usados nos lares, como detergentes, sabões e afins. Na indústria, os tensoativos são empregados no processamento de têxteis, mineração, flotação,

produção de petróleo, tintas e plásticos, processamento do couro e na agricultura (González *et al.*, 2004). Também são amplamente empregados em produtos com funções higiênicas de cunho doméstico (Tavares, 2008). Os surfactantes sintéticos podem ser classificados em aniônicos, catiônicos, não-iônicos, de acordo com a carga suportada pela estrutura hidrofílica. No entanto, no âmbito ambiental, os mais importantes são os aniônicos e os não-iônicos.

Um grupo de surfactante aniônico, os alquilbenzeno-sulfonados de cadeia linear (*LAS*), merece atenção especial. Essas substâncias estão presentes em amostras de água e solo, uma vez que são os surfactantes aniônicos mais amplamente utilizados - 41% do total de surfactantes aniônicos produzidos no mundo são *LAS*. (González, 2004; Tavares, 2008). Em todo o mundo, o consumo de *LAS* passa das 3,0 milhões de toneladas anuais, das quais apenas para a América do Sul, se destinaram cerca de 9% desse montante (Tavares, 2008). A utilização do *LAS* em uma extensa gama de formulações está ligada às seguintes características: grande poder limpante; excelente solubilidade, mesmo em baixas temperaturas; elevado poder espumante; boa biodegradabilidade e baixo custo. Além de o *LAS* ser o principal ingrediente de formulações de detergentes e produtos de limpeza comerciais, ele também pode ser utilizado, em menor escala, na indústria como agente umectante (indústria têxtil); emulsificante (defensivos agrícolas, fluidos lubrificantes); e coletores (flotação de minerais) (Sánchez-Martínez *et al.*, 2005).

O *LAS* pode ser definido como uma mistura de diferentes homólogos contendo de 10 a 13 carbonos em sua cadeia alquílica, os quais apresentam percentual de distribuição típico em formulações comerciais de 12,5%, 30%, 33,5% e 24% respectivamente para os homólogos de 10, 11, 12 e 13 carbonos (Tavares, 2008). A Figura 2.6 mostra a fórmula estrutural geral dos *LAS*.

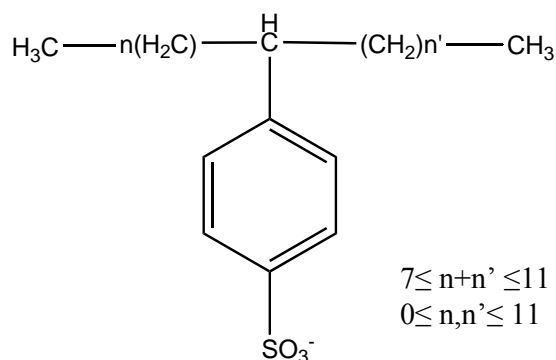


Figura 2.6 - Estrutura química generalizada dos *LAS*.

A remoção desse surfactante se inicia na rede coletora de esgotos, por ação metabólica dos microorganismos ativos no esgoto, adsorção em sólidos e precipitação, na forma de sais de cálcio. Cerca de 50% a 60% do *LAS* consumido nos domicílios pode ser degradado ainda na rede coletora, dependendo de sua extensão, tempo de residência e atividade dos microorganismos presentes. A digestão anaeróbia, principal mecanismo para o tratamento do lodo gerado em sistemas biológicos, não degrada eficientemente os *LAS*. Sendo assim, o lodo é uma importante fonte de contaminação ambiental por *LAS*, permanecendo estes, intactos no meio ambiente durante vários anos, quando tratados apenas anaerobiamente (Berna *et al.*, 1988).

Em condições aeróbias, a degradação dos *LAS* atinge eficiências da ordem de 90%. A degradação primária dos *LAS* ocorre a partir da substituição do grupo metila das extremidades da cadeia carbônica em um grupo carboxila (ω -oxidação). O composto gerado nesta etapa é um intermediário denominado sulfonilcarboxilato. Esta molécula é oxidada de forma a promover o encurtamento da cadeia alquílica (β -oxidação), de maneira que o estágio final da degradação (biodegradação última) se procede com a dessulfonação e rompimento do anel aromático (Tavares, 2008). Os produtos finais serão oxidados a substâncias inorgânicas (Schöberl, 1989). A Figura 2.7 ilustra o mecanismo de degradação do C_{12} -*LAS*.

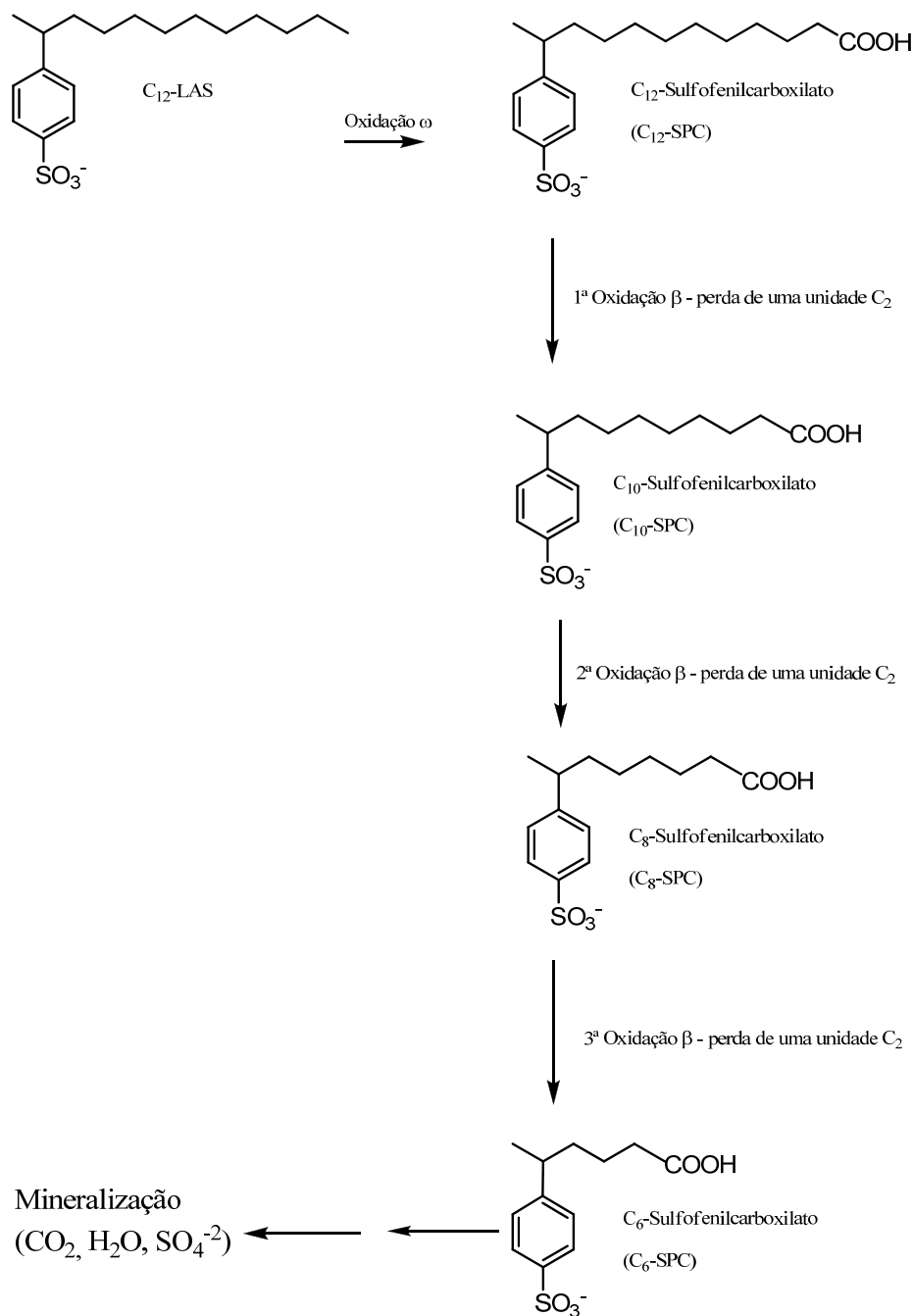


Figura 2.7 - Etapas do processo de degradação aeróbica do C₁₂-LAS. Fonte: Schöberl, 1989.

Outro importante grupo de surfactantes são os alquilfenóis polietoxilados (APEO_n). Encaixam-se, na classe dos surfactantes não-iônicos, e são amplamente utilizados em vários produtos de utilização comercial e industrial, como detergentes, emulsificantes, agentes dispersantes e solubilizantes (Chen *et al.*, 2005). Essas substâncias interferem no funcionamento normal do sistema endócrino de seres humanos e animais. Conforme salienta Beck *et al.*, (2005), mesmo em baixas concentrações, da ordem de nanogramas por

litro, alguns subprodutos da degradação de surfactantes podem promover a hermafroditização de peixes e anfíbios, além de diminuição da capacidade de reprodução e potencial indução de câncer de próstata e mama em seres humanos (Nimrod e Benson, 1996).

Apesar de os APEO_n serem biodegradáveis, os efluentes das estações de tratamento de esgoto ainda são a principal fonte de contaminação ambiental pelos APEO_n, uma vez que sua degradação é parcial e incompleta nos tempos de detenção hidráulica usualmente praticados (Langford *et al.*, 2005). Na estação de tratamento de esgotos a remoção desses compostos surfactantes pode acontecer pela degradação, mas principalmente pela adsorção ao lodo. A Figura 2.8 apresenta um mecanismo proposto para a degradação desses surfactantes.

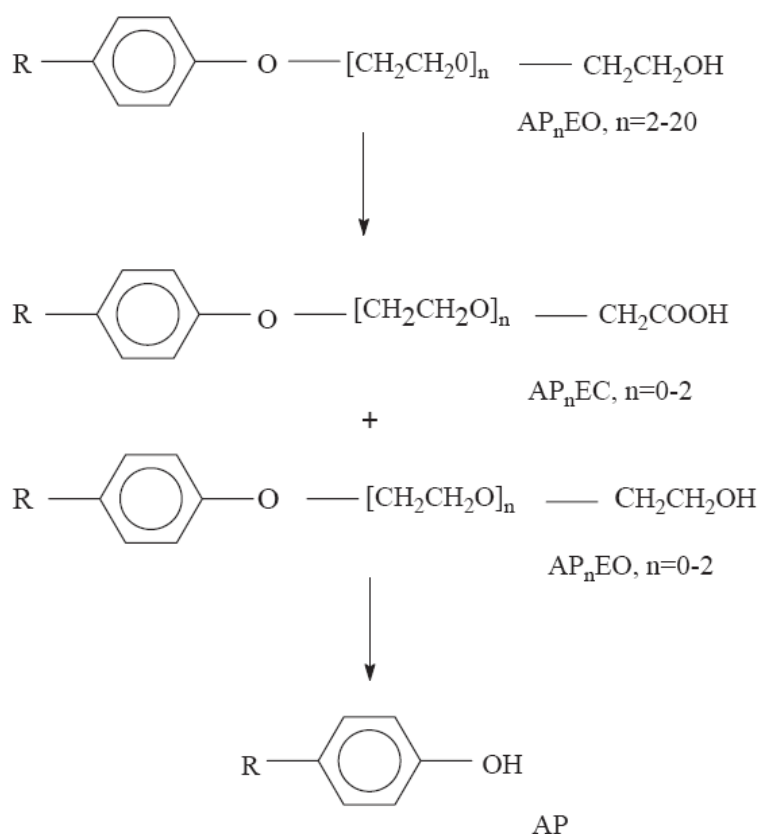


Figura 2.8 - Mecanismo proposto para a degradação dos APEO_n. Fonte: Langford *et al.*, 2005.

Dentro do sistema de tratamento biológico, em condições aeróbias, ocorre a diminuição da cadeia polietoxilada por oxidação biológica dos APEOn, uma vez que esses grupos

apresentam mais carbonos disponíveis do que os grupos alquila, se tornando, então importantes fontes nutricionais para as bactérias. Sendo assim, a degradação desses compostos ocorre em duas etapas: a inicial diminuição da cadeia polietoxilada, o que resulta em intermediários recalcitrantes, como os alquilfenóis mono e dietoxilados, alquilfenóis mono e dicarboxilados e alquilfenóis (Eljertsson *et al.*, 1999), e uma etapa final, que resulta na completa mineralização das substâncias. Essa última etapa ocorre lentamente, devido à presença do anel benzênico e do grupo alquila, à baixa solubilidade em água e à necessidade de enzimas ou população microbiana específicas (Langford *et al.*, 2005).

Destailats *et al.* (2000) *apud* Chen *et al.* (2005) explicam que é possível degradar os APEOn no ambiente aquático, com o uso de radiações de frequência na faixa de 20 kHz a 1000 kHz, o que levaria ao rompimento da cadeia etoxilada (EO), bem como do anel aromático. Radicais H e OH, gerados pela dissociação térmica de bolhas, reagem com os surfactantes-alvo, degradando-os. Entretanto tal técnica requer equipamentos sofisticados e de alto custo, bem como procedimentos operacionais complexos, inviabilizando esse tipo de tratamento (Ying *et al.*, 2002).

Os produtos carboxilados de degradação dos alquilfenóis polietoxilados (CAPECs), que contém de cinco a oito átomos de carbono no grupo alquila, são metabólitos presentes em grande concentração no ambiente aquático, uma vez que se mostram persistentes aos tratamentos. Segundo Ding *et al.*, (1998) e Corcia *et al.*, (1998) tais compostos permanecem por até cinco meses após sua geração (degradação dos nonilfenóis polietoxilados) e contabilizam entre 60% e 63% do total de produtos de degradação presentes em corpos receptores de descarte de estações de tratamento de efluentes. Da classe dos CAPECs, são mais comuns os carboxialquilfenóis mono e dietoxicarboxilados (respectivamente CAP1ECs e CAP2ECs). A Figura 2.9 ilustra a estrutura do ácido 4-(4'-carboxi-2'-metil-2'-butil) fenoxiacético, de cinco átomos de carbono no grupo alquila (CA₅P1EC).

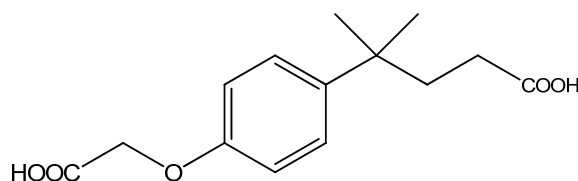


Figura 2.9 - Estrutura química do CA₅P1EC. Fonte: Hoai *et al.*, 2004.

Produtos de higiene pessoal de uso diário, como sabonetes, perfumes, dentifrícios e cosméticos, contêm, em suas formulações, diversas substâncias químicas. Fragrâncias, desinfetantes, fungicidas e essências, dentre tantas outras, apresentam características bioativas e, quando descartadas no sistema coletor de esgoto doméstico, são transportadas às estações de tratamento de efluente. Durante o tratamento, vários deles não são mineralizados, ou sofrem degradação parcial e são eliminados em corpos receptores, fazendo com que estejam presentes no ambiente, ainda que em baixas concentrações.

O triclosan (2,4,4'-triclora-2'-hidroxidifenil éter) é um composto muito usado como agente antimicrobiano na fabricação de dentifrícios, xampus, sabonetes e cosméticos. Estruturalmente, se agrupa na classe dos policlorofenoxifenóis, apresentando estrutura similar (Figura 2.10) às dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs), compostos reconhecidos por apresentarem toxicidade. Segundo Kanetoshi *et al.* (1988), o triclosan pode ser considerado um dos precursores de PCDDs, e Orvos *et al.* (2002) se referem a esse composto como tóxico para algas.

Outro antimicrobiano de aplicação diversificada é o bifenilol, usado na confecção de desinfetantes, fungicidas, preservativos, e intermediário para a fabricação de corantes. Segundo Agüera *et al.* (2003), o triclosan e o bifenilol podem sofrer ação da radiação ou calor, e serem conseqüentemente convertidos em dioxinas e bisfenóis policlorados hidroxilados (OH-PCBs), substâncias que apresentam alto grau de toxicidade. A Figura 2.10 apresenta uma proposição de reação de síntese de compostos tóxicos a partir do triclosan, mostrando a semelhança estrutural entre o bifenilol e os OH-PCBs:

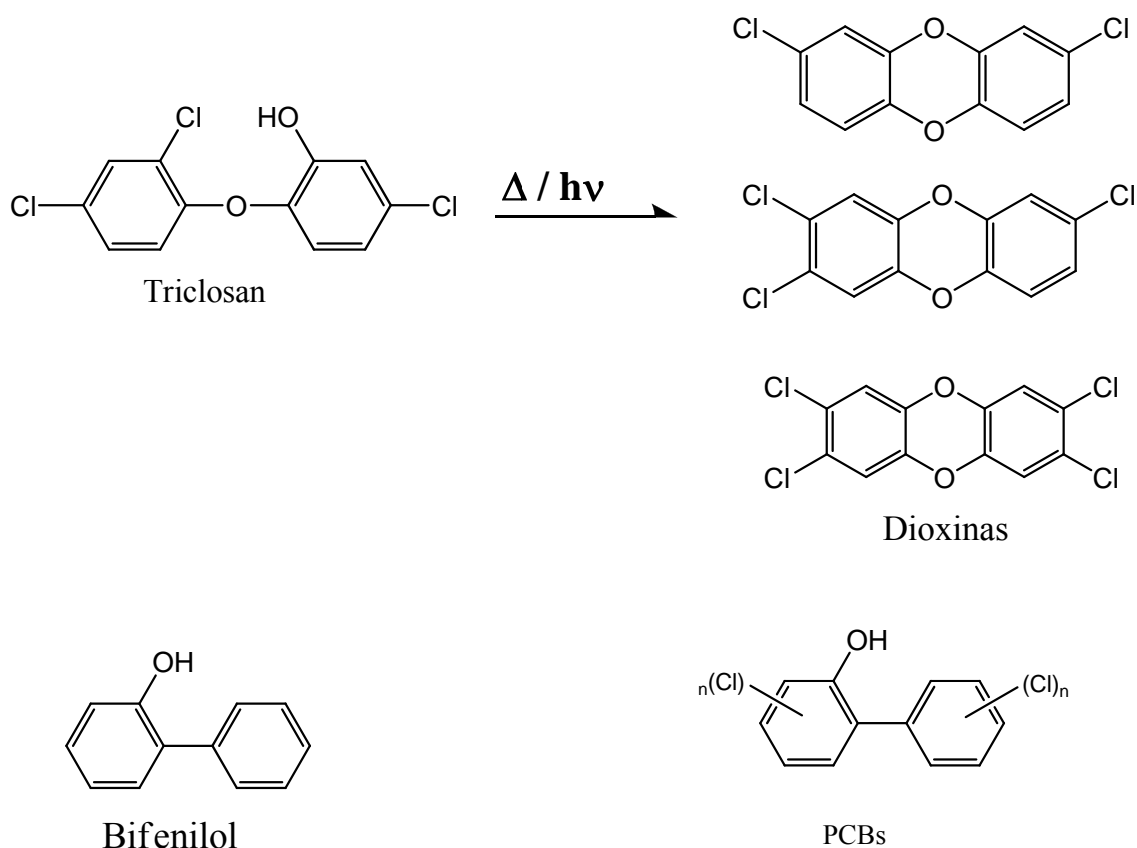


Figura 2.10 - Formação de dioxinas a partir do triclosan, e a semelhança estrutural entre o bifenilol e os PCBs. (Fonte: Agüera *et al.*, 2005).

2.3.2. Fármacos

A preocupação com a presença de fármacos no meio ambiente tem se tornado cada vez maior. Várias classes de drogas, prescritas ou não pelos profissionais da área de saúde, incluindo antiinflamatórios, antiepilépticos, β -bloqueadores e antibióticos são despejados nos sistemas de tratamento de esgotos dos centros urbanos, via excreção humana, via processos de manufatura da indústria farmacêutica e também via disposição de produtos não usados ou com o prazo de validade expirado (Petrovic *et al.*, 2006). A degradação desses fármacos é, muitas vezes, incompleta e ineficiente, e os efluentes são lançados nos corpos receptores, contaminando o meio ambiente aquático.

Como exemplos de drogas comumente encontradas no meio-ambiente podem ser citados o diclofenaco, fluoxetina e claritromicina, usados como analgésico, antidepressivo e antibiótico, respectivamente. A presença dessas substâncias causa sérios impactos no ambiente natural e nos organismos em que nele vivem. Como essas drogas são substâncias biologicamente ativas, a presença dos mesmos no ambiente aquático significa um grande

risco para a saúde humana, vegetal e animal (Lee *et al.*, 2005). A Figura 2.11 mostra as principais maneiras pelas quais fármacos podem contaminar o meio ambiente, desde sua produção/aplicação até a estação de tratamento de água.

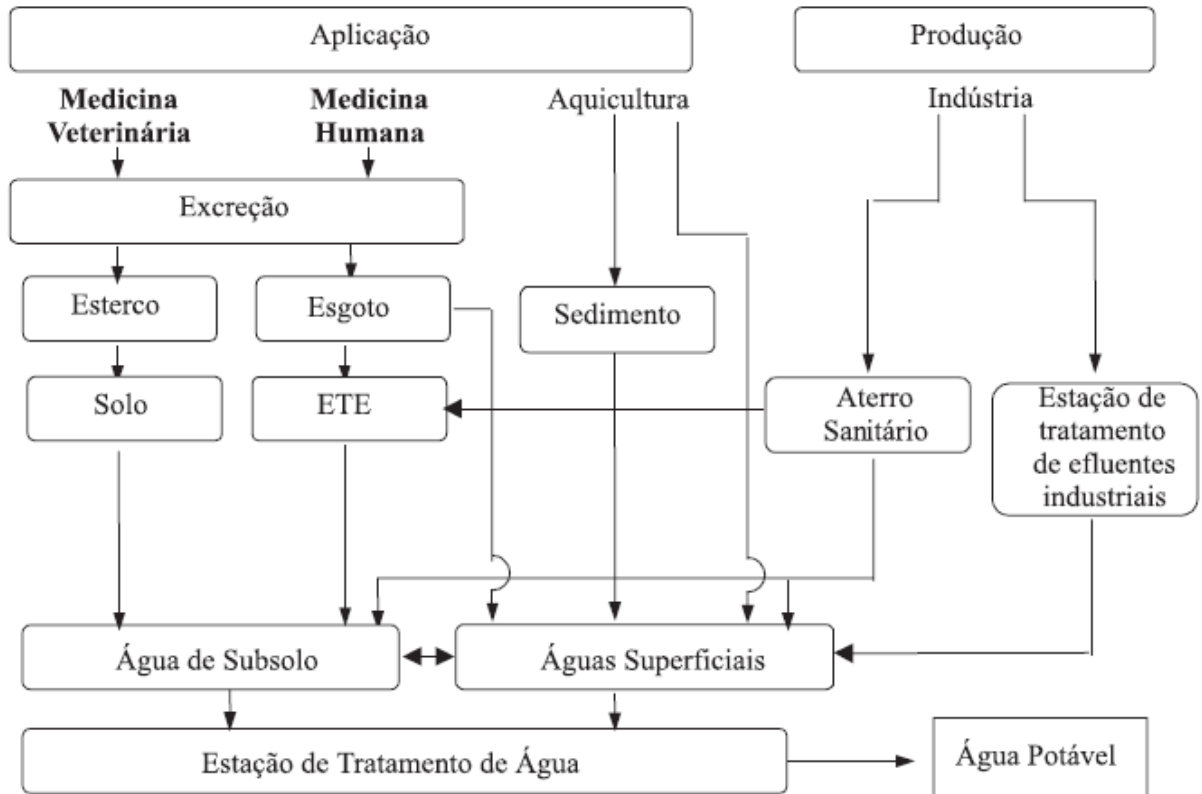


Figura 2.11 - Principais rotas de fármacos no meio ambiente. Fonte: Billa e Dezzoti, 2003.

Vasskog *et al.* (2006) mostram dados do consumo de antidepressivos, drogas que se apresentam em concentrações cada vez maiores nos sistemas de tratamento. Na Noruega, o consumo dessas substâncias aumentou em 320% na última década, crescimento esse que também é percebido em toda a Europa. Juntamente com o aumento na utilização dessas drogas, aumentou também o interesse em métodos analíticos focados na análise delas, principalmente em amostras biológicas como sangue, urina e cabelos.

Apesar dos efeitos à saúde provocados pelo consumo de fármacos via ingestão de água potável contaminada ainda não estarem completamente elucidados, o princípio da precaução estabelece que tais substâncias devam estar ausentes da água distribuída para a população (Kimura *et al.*, 2004). A exposição de seres a contraceptivos lançados em corpos receptores gera anomalias e deterioração em seus sistemas reprodutivos, até mesmo a feminização de peixes machos (Damstra *et al.*, 2002). Folmar *et al.* (2000) relatam que,

dependendo do tempo e dose que foram expostos, essas substâncias promovem câncer de mama, testículo e próstata, ovários policísticos, redução da fertilidade masculina e alterações na produção de ovos.

Jørgensen *et al.* (2000) relatam que a presença dos antibióticos no meio ambiente promove a resistência bacteriana às próprias drogas, principalmente quando expostas a baixas concentrações e durante tempo prolongado. Diversos estudos foram conduzidos e constataram o desenvolvimento de colônias bacterianas resistentes a antibióticos em hospitais (Kolár *et al.*, 2001), águas de subsolo (Mckeon *et al.*, 1995) e sedimentos marinhos (Wu, 1995).

2.4. Monitoramento de Micropoluentes em Sistemas de Tratamento de Esgotos

O que se pretende nessa seção é apresentar estudos realizados por diferentes grupos de pesquisa relacionados ao monitoramento de microcontaminantes em sistemas de tratamento de esgoto sanitário. A maioria desses estudos não apresenta dados fundamentais a respeito das condições operacionais das plantas de tratamento de esgoto, o que dificulta uma análise crítica sobre as eficiências de remoção dos micropoluentes. Quando citadas, tais condições de operação foram incluídas nessa revisão.

Todos os estudos aqui revisados mostram a crescente preocupação internacional com os níveis de micropoluentes, bem como o efeito prejudicial causado pela presença deles no meio ambiente. Com isso, pode ser percebida a importância de diferentes técnicas cromatográficas acopladas à espectrometria de massas para o rastreamento dessas substâncias em águas residuárias domésticas e outros compartimentos ambientais. Entretanto, essas técnicas devem ser aprimoradas e adaptadas, para que os micropoluentes já conhecidos possam ser detectados, cada vez mais, em menores concentrações, bem como auxiliar na elucidação de diversas outras substâncias desconhecidas, que possam apresentar algum potencial poluidor.

2.4.1. Produtos de Limpeza e Higiene Pessoal

González *et al.* (2004), por meio de técnicas de extração e cromatografia, puderam constatar a presença de surfactantes e compostos hormonalmente ativos em alta concentração, em águas residuárias brutas e tratadas de diversas estações de tratamento de

esgoto, e em sedimentos e águas marinhas, na região da Catalunha, nordeste da Espanha, onde existem, além da contribuição do esgoto doméstico, várias indústrias responsáveis pelos despejos de surfactantes, como indústrias têxteis e curtumes. Os compostos estudados foram: alquil benzeno sulfonados de cadeia linear (*LAS*), dietanol amidas de cocos (*CDEAs*), nonilfenóis etoxilatos, nonilfenóis carboxilados (*NPECs*), e seus produtos de degradação, quer sejam, 4-nonilfenol (*NP*) e 4-octilfenol (*OP*). A pesquisa utilizou cartuchos de extração em fase sólida para o isolamento e concentração das substâncias, bem como a técnica de *HPLC-MS*, a qual, para a detecção de *LAS*, *NPECs*, *NP* e *OP* foi realizada sob condições de ionização negativa, enquanto que para a detecção de nonilfenóis polietoxilados (*NPEOs*), sob condições de ionização positiva. Os resultados mostraram que no esgoto bruto, as concentrações de *NPEOs* variaram na faixa de 60 a 190 µg/L, ao passo que nos efluentes, essa concentração reduziu-se para a faixa de 2,8µg/L a 6,6µg/L, o que corresponde à uma eliminação primária de, aproximadamente, 95%. O *NP* foi encontrado, no esgoto bruto, em concentrações que variaram de 0,2µg/L a 18µg/L, sendo que no efluente tratado a concentração média foi de 5µg/L. A eliminação de *LAS* e *CDEAs* variou de acordo com a estação de tratamento estudada. Em uma das ETEs, que contava com tratamento secundário biológico, o nível de remoção superou os 85%, ao passo que foi de apenas 56% (para *CDEAs*) a 30% (para *LAS*) em estações de tratamento de efluentes que contavam apenas com o tratamento primário (decantação).

LEE *et al.* (2005), utilizaram extração em fase sólida seguida por *GC-MS* na busca de vários micropoluentes em afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto do Canadá. Nas estações monitoradas o *NP* estava presente no afluente na faixa de 2,7µg/L a 25µg/L, ao passo que no efluente a faixa de concentração era de 0,32µg/L a 3,21µg/L. Outros poluentes encontrados foram o octilfenol (*OP*), o bisfenol A (*BPA*) e o triclosan (*TCS*), presentes nos afluentes em concentrações médias de 3,08µg/L, 1,28µg/L e 1,35µg/L, respectivamente, bem como no efluente, em concentrações médias iguais à 0,06µg/L, 0,18µg/L e 0,14µg/L, respectivamente. Lee *et al.* (2005) também detectaram o *n*-propil parabeno, em concentrações médias de 0,73µg/L e 0,01µg/L, nos afluente e efluente, respectivamente. Essa substância, que faz parte da formulação de cosméticos e conservantes, apresenta atividade estrogênica, e é suspeita de causar câncer de mama.

Um desinfetante comumente utilizado em hospitais, lavanderias e usinas de processamento de alimentos, o 2-fenilfenol, também foi detectado por LEE *et al.* (2005), nas amostras de afluente (concentração média de 2,58µg/L) e efluente (concentração média igual a 0,05 µg/L).

Agüera *et al.* (2003) desenvolveram métodos cromatográficos para a identificação e quantificação de triclosan e bifenilol em águas residuárias municipais, lodos de sistemas de tratamento e sedimentos marinhos. Esses compostos são anti-sépticos, caracterizados pela elevada toxicidade a bactérias, usados na agricultura, indústria e nos lares. Os compostos-alvo das amostras foram concentrados por extração em fase sólida e analisados por *HPLC-MS*, equipado com um analisador *Ion Trap* e ionização no modo negativo. Além disso, os autores usaram um *GC-MS* em dois diferentes modos de operação: ionização por elétron (*GC-EI-MS*) e ionização química negativa (*GC-NCI-MS*), a qual usava metano como gás reagente. Ambas técnicas puderam detectar os poluentes em níveis de ppb (µg/L), e que a técnica de *GC-NCI-MS* mostrou-se mais eficiente para a quantificação do triclosan, uma vez que foi possível detectá-lo em níveis de ppt (ng/L). Foi determinada a presença de triclosan na faixa de 0,8 a 37,8 µg/L nas águas residuárias estudadas, ao passo que não foi percebida a presença de bifenilol nas amostras estudadas.

O comportamento dos almíscares sintéticos galaxolida e tonalida, substâncias utilizadas na fabricação de perfumes como fragrâncias e fixadores, foi avaliado em diferentes sistemas de tratamento por Carballa *et al.* (2004, 2005 e 2007). Testes de remoção por coagulação-floculação mostraram eficiência entre 50% e 70%, e por flotação, de 35% a 60%. Os compostos foram monitorados em uma estação de tratamento de efluentes, onde já nos tratamentos primários (coagulação-floculação e flotação), foram removidos com eficiência na faixa de 30% a 50%, respectivamente. A eficiência de remoção total desses compostos chegou a 90%, após passarem por um reator de digestão anaeróbia.

2.4.2. Fármacos

Lee *et al.* (2005) analisaram os fármacos, ibuprofeno, ácido salicílico, gemfibrozil, naproxeno, cetoprofeno, diclofenaco e indometacina, por *GC-MS*, em sistema de tratamento de esgotos do Canadá. As amostras eram derivatizadas pela reação com ácido pentafluoropropionil, após passarem pelo processo de extração em fase sólida. Estas

substâncias foram consistentemente detectadas por *GC-MS* nos afluentes e efluentes amostrados, em concentrações que variaram de 3 a 7µg/L.

Kimura *et al.* (2004) examinaram, em diversos reatores aeróbio de membrana submersa (*MBR*), operados em escala piloto, seis fármacos, dentre eles o ibuprofeno e o diclofenaco, substâncias usadas no combate à febre e no alívio de dores. A detecção foi feita por *GC/MS* após os compostos serem extraídos em cartuchos em fase sólida e derivatizados com brometo de pentafluorobenzila. Os autores concluíram que o ibuprofeno foi facilmente removido no reator aeróbio de membranas uma vez que a concentração do mesmo foi reduzida de várias centenas de ng/L a aproximadamente 10ng/L, em um tempo de detenção hidráulica (*TDH*) de nove horas, aproximadamente. Esses dados mostram que o ibuprofeno está presente em grandes concentrações, mas que é prontamente biodegradável, ao passo que o diclofenaco foi de mais difícil degradação. Resultados semelhantes, que atestam a persistência do diclofenaco em outros sistemas de tratamento biológicos de águas residuárias, foram relatados por Buser *et al.*, (1998a) e por Zwiener *et al.*, (2000).

Outro estudo realizado no mesmo tipo de reator biológico foi o de Radjenovic *et al.* (2007), que compararam a eficiência de dois reatores aeróbios diferentes na remoção de diversos fármacos. Os autores estudaram um reator aeróbio de membrana submersa (*MBR*), em escala de laboratório, e um sistema de lodos ativados (*CAS*) da estação de tratamento Rubi, localizada na região da Catalunha, Espanha. A referida estação, que recebe efluentes domésticos, industriais e hospitalares, conta com tratamento preliminar (desarenador e gradeamento), primário (decantação) e secundário (biológico). As amostras coletadas do sistema real e de bancada foram concentradas pelo processo de extração em fase sólida e analisadas por *HPLC-MS*, o qual contava com um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo, equipado com interface do tipo *electrospray*, sendo a análise realizada nos modos de ionização positivo e negativo. Os resultados revelaram a presença de 22 dos 31 fármacos pesquisados no afluente da estação. Os fármacos encontrados em maior concentração (faixa de µg/L) foram os analgésicos e antiinflamatórios (naproxeno, ibuprofeno, cetoprofeno, diclofenaco, e acetaminofeno), os reguladores de lipídeos (gemfibrozil e bezafibrato), o β-bloqueador atenolol, e o diurético hidroclorotiazida. Os autores concluíram que o *MBR*, no geral, degrada os fármacos detectados com maior

eficiência, e que algumas dessas substâncias, como a carbamazepina, passaram incólumes por ambos os sistemas de tratamento.

Petrovic *et al.* (2006) desenvolveram uma técnica de cromatografia líquida de ultra-performance (UPLC) acoplada à detectores de espectrometria de massas (*quadrupole e time-of-flight - Q-TOF-MS*), os quais possibilitaram a varredura e confirmação de vinte e nove padrões de fármacos de diversas classes, como analgésicos e antiinflamatórios, drogas psiquiátricas e agentes anti-úlceras, em efluentes de estações de tratamento de esgotos. A análise de amostras reais de estações de tratamento de esgoto pela metodologia desenvolvida encontrou resíduos de fármacos, como diclofenaco (0,25µg/L no afluente e 0,32µg/L no efluente), acetaminofeno (5,4 µg/L no afluente e 2,1 µg/L no efluente) e cetoprofeno (0,23 µg/L no afluente e 0,20 µg/L no efluente), dentre outros.

Huerta-Fontela *et al.* (2007) também utilizaram cromatografia líquida de ultra performance (UPLC-MS-MS) para a análise simultânea de quinze drogas estimulantes em águas, dentre elas cocaína, compostos relacionados à anfetamina, LSD, nicotina e cafeína. A análise de amostras reais, coletadas em diversas estações de tratamento de efluentes situadas no nordeste da Espanha, revelou a presença, tanto nos afluentes quanto nos efluentes, de cocaína e seus metabólitos, MDMA (“*ecstasy*”), e anfetamina. A cocaína, juntamente com seu metabólito benzoilegonina, foi encontrada em 85% das amostras de afluentes e em 69% de efluentes. Outras drogas controladas, como o MDMA, foram encontradas em 30% dos afluentes e 23% dos efluentes, e os resultados mostraram que a eficiência de remoção do MDMA foi de apenas 15%. As substâncias não-controladas (nicotina, cafeína, e seus respectivos metabólitos) foram encontradas em todas as amostras, e os autores salientam que essas drogas são um importante problema ambiental nos centros urbanos.

Vasskog *et al.* (2006) utilizaram extrações em fase sólida (cartucho de estireno e divinilbenzeno) e líquido-líquido (pentano), seguidas de HPLC-MS (triplo quadrupolo, modo MRM, ionização por *electronspray*), e encontraram cinco drogas antidepressivas (citalopram, paroxetina, sertralina, fluvoxamina e fluoxetina) em concentrações que variaram de 0,5ng/L a 612ng/L, durante o monitoramento de uma estação de tratamento de efluentes em Tromsø, Noruega. A eficiência de remoção das drogas foi, em média, igual a 49%.

Bruchet *et al.* (2002) identificaram mais de 240 diferentes substâncias presentes em águas residuárias brutas e já tratadas. Dentre elas, foram encontradas, através de *GC-MS*, drogas como a nicotina e cafeína, ftalatos (empregados como plastificantes) e etinil estradiol (hormônio sintético presente em contraceptivos). A planta estudada conta com os seguintes tratamentos: gradeamento e caixa de areia, decantamento primário, lodos ativados e clarificação final. Os autores relatam que no geral, a estação apresenta boa eficiência de remoção dos micropoluentes e, somado ao efeito de diluição do corpo receptor, não é observado o efeito deteriorativo ambiental. Destacam-se as eficiências de remoção do hormônio 17 β -estradiol (70%), da cafeína (99,5%) e estrona (60%). Por outro lado, alguns compostos, como a nicotina, não foram removidos.

Segura *et al.* (2007) utilizaram a técnica de *HPLC-MS-MS* (triplo quadrupolo) para a quantificação de seis antiinflamatórios (sulfametoxazol (SMX), trimetoprim (TRI), ciprofloxacina (CIP), levofloxacina (LEV), azitromicina (AZI) e claritromicina (CLA)) nos afluentes e efluentes da estação de tratamento de esgotos de Montreal, Canadá, a qual trata o efluente doméstico correspondente a uma população de 1,8 milhões de habitantes. A estação, a maior planta de tratamento primário da América do Norte, conta com gradeamento, coagulação e sedimentação dos sólidos suspensos. Os autores fizeram as etapas de concentração das amostras e *clean-up* pela técnica de extração em fase sólida seguida de análise em *HPLC-MS* pela técnica de *electrospray* em modo positivo. O resultado das análises mostrou a presença de todos os compostos-alvo, tanto no afluente como no efluente da estação de tratamento, com destaque para a CLA, a qual apresentou uma concentração no efluente igual a 263ng/L (remoção de apenas 42,1%). Em relação aos outros compostos, os que apresentaram maior remoção foram a CIP (66,6%) e a LEV (60,0%) e o SMX (52,9%). Os demais compostos apresentam remoção inferior a 50%.

Yang *et al.* (2006) utilizaram um espectrômetro de massas do tipo *ion trap* (IT) com ionização por *electrospray* (ESI) em modo positivo para quantificar em amostras de esgoto os antibióticos anidroeritromicina (ETM) e tilosina (TLS). A amostragem foi feita nas estações de tratamento de esgotos de Drake (DWRF) e de Mulberry (MWRF), ambas localizadas nos Estados Unidos. A primeira trata aproximadamente 50.000 m³/d enquanto a segunda trata 9.600 m³/d de esgoto sanitário e industrial. Em ambas estão presentes as etapas de pré-tratamento e clarificações primária, intermediária e secundária (processo de

lodos ativos). O sistema DWRF apresenta o processo de cloração, enquanto que no sistema MWRF, o processo de desinfecção dos esgotos tratados é feito por radiação ultravioleta. As amostras foram concentradas por extração em fase sólida e os resultados mostraram a presença de ETM e TLS nos afluentes e efluentes de ambas as estações, com exceção da tilosina, a qual não foi detectada no efluente da estação MWRF. Considerando as concentrações médias, a remoção de ETM e TLS no sistema de lodos ativados foi de 66% e 72% para os sistemas ETM e TLS, respectivamente. Considerando-se o pós-tratamento por oxidação, observou-se que os processos de cloração e de radiação ultravioleta apresentaram eficiências de remoção semelhantes, de 50 a 56%.

Um trabalho realizado em dez estações de tratamento de esgoto do Rio de Janeiro (Stumpf *et al.*, 1999) demonstra a detecção de reguladores de lipídeos, antiinflamatórios e metabólitos de fármacos nos esgotos brutos e tratados. Alguns dos fármacos estudados foram os ácidos acetilsalicílico, clorifibrico e fenofibrico; e os antiinflamatórios ibuprofeno, diclofenaco, cetoprofeno, naproxeno, indometacina e cetoprofeno. As análises das amostras foram feitas por *GC-MS*, após as etapas de extração em fase sólida (cartuchos C-18) e derivatização. Os resultados mostraram que a eficiência de remoção para compostos individuais variou de 12% a 90%, e que as concentrações das drogas nos efluentes variaram de 0,1 µg/L a 1 µg/L.

A eficiência de remoção de alguns fármacos presentes em lodo de sistemas de tratamento anaeróbio foi avaliado por Carballa *et al.* (2007). Os autores estudaram a influência da temperatura e do tempo de detenção do lodo, para os seguintes compostos: carbamazepina (anti-epiléptico); ibuprofeno, naproxeno e diclofenaco (antiinflamatórios); sulfametoxazol e roxitromicina (antibióticos); iopromida (meio de contraste para raios-x); e estrona, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol (estrógenos). A pesquisa mostrou que o tratamento anaeróbio apresentou elevada eficiência na remoção de antibióticos, estrógenos e do antiinflamatório naproxeno. A eficiência de remoção dos demais antiinflamatórios e do meio de contraste situou-se na faixa de 20% a 60%, ao passo que o anti-epiléptico carbamazepina não foi removido durante o tratamento. Os autores verificaram ainda que, de forma geral, a remoção dos compostos não foi afetada pela temperatura ou pela idade do lodo no reator anaeróbio.

O processo de degradação desses mesmos compostos foi analisado por Carballa *et al.* (2004) ao longo de um sistema de tratamento na região da Galícia (noroeste da Espanha). O tratamento primário removeu parcialmente o 17 β -estradiol (eficiência de 20%), enquanto que o tratamento aeróbio (lodos ativados) promoveu uma importante remoção de todos os compostos (entre 35% e 75%), com a exceção da iopromida. A concentração de estrona aumentou ao longo do tratamento, por causa da oxidação parcial do 17 β -estradiol nos tanques de aeração. Carballa *et al.* (2005) também avaliaram a eficiência na remoção de alguns fármacos pelos processos de coagulação-sedimentação e flotação. A eficiência de remoção do diclofenaco (composto altamente lipofílico) se mostrou próxima a 60% nos ensaios de coagulação-sedimentação, e independente da temperatura do sistema, da dose ou do tipo de coagulante usado. Entretanto a remoção dos compostos hidrofílicos (diazepan e naproxeno) foi maior que 75% e se mostrou dependente desses parâmetros. A carbamazepina (composto neutro, que combate a epilepsia) e ibuprofeno (antiinflamatório de características ácidas) não foram removidos em quaisquer condições. Os ensaios de flotação mostraram remoção de diazepan próximas a 50%, de diclofenaco na faixa de 20% a 45%, e com menor eficiência, a remoção de carbamazepina (20% a 35%), ibuprofeno (10% a 25%) e naproxeno (10% a 30%). As maiores eficiências de remoção dos compostos estudados foram obtidas na temperatura de 25°C, e a remoção de compostos neutros se mostrou maior em amostras com alto teor de lipídeos.

Ternes (1998) investigou a ocorrência de resíduos de drogas (antiepilépticos, beta-bloqueadores e outras usadas em tratamentos psiquiátricos) em estações de tratamento de esgotos da Alemanha. Foram coletadas amostras de 49 estações de tratamento de esgoto, todas as quais contavam com os seguintes tratamentos: clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária. Os dados mostram que a média de remoção das drogas superou os 60% mas que a remoção incompleta nos sistemas de tratamento, fez com que 80% das drogas fossem detectadas em pelo menos um efluente das 49 ETEs estudadas. As concentrações dos fármacos nos efluentes chegaram a 6,3 μ g/L (carbamazepina). O mesmo estudo verificou hormônios femininos como o 17- β estradiol (E2) e estrona (E1), encontrados nos afluentes em concentrações médias iguais a 0,009 μ g/L e 0,016 μ g/L, respectivamente. As concentrações médias do estradiol e da estrona encontradas no efluente foram, respectivamente, iguais a 0,002 μ g/L e 0,005 μ g/L.

A análise de artigos, publicados por vários grupos de pesquisa em todo o mundo, possibilitou a compilação das Tabelas 2.1 e 2.2. Nelas, encontram-se as concentrações de uma variedade de micropoluentes citados, nos afluentes e efluentes de sistemas de tratamento de esgoto, bem como a eficiência do tratamento na remoção dos mesmos. Conforme mostram as tabelas supracitadas, a maioria dos estudos não detalha os sistemas de tratamento ou as condições operacionais utilizados, o que dificulta a sistematização das informações, bem como uma análise crítica da eficiência em certo tipo de sistema em degradar determinado composto.

A maior parte dos compostos relatados são oriundos de fármacos, destacando, pela alta concentração em esgoto bruto, o ibuprofeno (17,8µg/L), o acetaminofeno (18,0µg/L) e a cafeína (23,1µg/L), esta última presente também em bebidas como refrigerantes, café e chás. Dos contaminantes oriundos de produtos de limpeza destacam-se os LAS, os APEOs e os NPECs que estão presentes nos esgotos brutos em concentrações de 96ng/L a 453µg/L para o LAS, 1,68 µg/L a 14,6µg/L para os APEOs, e 84,12µg/L para os NPECs.

Tabela 2.1 - Remoção de substâncias presentes em produtos de limpeza e higiene pessoal por diferentes sistemas de tratamento.

Substâncias Utilizadas em Produtos de Limpeza e Higiene Pessoal	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
2-hidroximetoxibenzo-fenona (protetor solar)	1,6µg/L	<0,1µg/L	>93%%	Lodos ativados	Bruchet <i>et al.</i> , 2002
Triclosan (agente microbiano)	17,95 ⁽²⁾	10,73 ⁽²⁾	40,20%	Digestão aeróbia	Agüera <i>et al.</i> , 2003
Bifenilol (agente microbiano)	Não detectado	Não detectado	Não disponível	Digestão aeróbia	Agüera <i>et al.</i> , 2003
TCC (agente microbiano)	12±15ng/L	84±110ng/L	0%	Não disponível	Sapkota <i>et al.</i> , 2006 ⁽¹⁾
DCC (agente microbiano)	0,4±0,7ng/L	1,2±1,8ng/L	0%	Não disponível	Sapkota <i>et al.</i> , 2006 ⁽¹⁾
TetraCC (agente microbiano)	Não detectado	Não detectado	Não disponível	Não disponível	Sapkota <i>et al.</i> , 2006 ⁽¹⁾
Galaxolida (fragrância)	Não disponível	Não disponível	30% a 50%	Tratamento primário	Carballa <i>et al.</i> , 2005
Tonalida (fragrância)	Não disponível	Não disponível	30% a 50%	Tratamento primário	Carballa <i>et al.</i> , 2005
CDEA (dietanolamida de coco)	40,18µg/L	13,04µg/L	67,54%	Primário e/ou secundário ⁽³⁾	Gonzáles <i>et al.</i> , 2004

1-Amostras coletadas de nove diferentes estações de tratamento;

2-Valor correspondente à média das concentrações de triclosan, nos meses de abril a julho de 2002;

3 - Seis diferentes ETEs, das quais uma conta apenas com tratamento físico-químico e as outras, possuem tratamento biológico secundário;

4 - Valores médios, correspondentes a oito diferentes estações de tratamento.

Tabela 2.1 - Remoção de substâncias presentes em produtos de limpeza e higiene pessoal por diferentes sistemas de tratamento (*continuação*).

Substâncias Utilizadas em Produtos de Limpeza e Higiene Pessoal	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
LAS	96ng/mL	Não disponível	Não disponível	Não disponível	Sánchez-Martinez <i>et al.</i> , 2005
	453,2µg/L	144,8µg/L	68,05%	Prim.e/ou secund. ⁽³⁾	Gonzáles <i>et al.</i> , 2004
	6950µg/L	126µg/L	98,2%	Lodos ativados	Bruchet <i>et al.</i> , 2002
Nonilfenol	1,68µg/L	0,65µg/L	61,31%	Prim.e/ou secund. ⁽³⁾	Gonzáles <i>et al.</i> , 2004
	14,6µg/L ⁽⁴⁾	0,70µg/L ⁽⁴⁾	95,21%	Não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
NPEC	84,12µg/L	37,73µg/L	55,15%	Prim.e/ou secund. ⁽³⁾	Gonzáles <i>et al.</i> , 2004
NPEO	27,3µg/L	9,96µg/L	63,52%	Prim.e/ou secund. ⁽³⁾	Gonzáles <i>et al.</i> , 2004
Octilfenol	1,02µg/L	1,06µg/L	0,00%	Prim.e/ou secund. ⁽³⁾	Gonzáles <i>et al.</i> , 2004
	3,8µg/L ⁽⁴⁾	0,06µg/L ⁽⁴⁾	98,42%	Não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
Bisfenol A	1,28µg/L ⁽⁴⁾	0,18µg/L ⁽⁴⁾	85,94%	Não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
	3,0mg/L	1,5mg/L	50%	Não disponível	Dorn <i>et al.</i> , 1987
	Não disponível	4 µg/L	Não disponível	Não disponível	Teurneau, 2004

1-Amostras coletadas de nove diferentes estações de tratamento;

2-Valor correspondente à média das concentrações de triclosan, nos meses de abril a julho de 2002;

3 - Seis diferentes ETEs, das quais uma conta apenas com tratamento físico-químico e as outras, possuem tratamento biológico secundário;

4 - Valores médios, correspondentes a oito diferentes estações de tratamento.

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura.

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
17 α - etinilestradiol	0,005 μ g/L	Não disponível	Não disponível	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	Não disponível	0,001 μ g/L	Não disponível	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	Não disponível	0,009 μ g/L	Não disponível	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	<0,5ng/L a 10ng/L	<0,2ng/L a 2,2ng/L	70,4%	Não disponível	Johnson <i>et al.</i> , 2000
	Não disponível	0,2ng/L a 7ng/L	Não disponível	Não disponível	Desbrow <i>et al.</i> , 1998
	Não disponível	0,3ng/L a 1,7ng/L	Não disponível	Não disponível	Baronti <i>et al.</i> , 2000
	4,5ng/L	2ng/L	55,6%	Não disponível	Larsson <i>et al.</i> , 1999
17 β -estradiol	0,015 μ g/L	Não disponível	Não disponível	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	Não disponível	0,06 μ g/L	Não disponível	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	0,021 μ g/L	Não disponível	Não disponível	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	<0,5ng/L a 17ng/L	<0,5ng/L a 7,0ng/L	54,5%	Não disponível	Johnson <i>et al.</i> , 2000
	Não disponível	2,7ng/L a 48ng/L	Não disponível	Não disponível	Desbrow <i>et al.</i> , 1998
	1,1ng/L	0,5ng/L	54,5%	Não disponível	Larsson <i>et al.</i> , 1999
	0,010 μ g/L	0,003 μ g/L	70,0%	Lodos ativados	Bruchet <i>et al.</i> , 2002

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
3,4-metilenedioximetamfetamina ("ecstasy")	0,049µg/L	0,041µg/L	16,3%	Não disponível	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2007
3,4-metilenedioxietamfetamina (MDEA)	0,028µg/L	Menor que limite de quantificação	100,0%	Não disponível	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2007
Acetaminofeno	18,0µg/L	0,07µg/L / 0,29µg/L	99,6% / 98,4%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	<0,05µg/L a 19,5µg/L (5,4µg/L)	<0,05µg/L a 6,2µg/L (2,1µg/L)	61,1%	Não Disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
Ácido acetilsalicílico	190g/dia	36,1g/dia	81%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Ácido Clorifibrico	35ng/L	20ng/L / 05ng/L / 28ng/L	42,9% / 85,7% / 20%	HMBR / CMBR / lodos ativados	Kimura <i>et al.</i> , 2004
	0,11µg/L	0,03µg/L / 0,08µg/L	71,8% / 27,7%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	1,00µg/L	0,85µg/L / 0,66µg/L	15% / 34%	filtro biológico/lodos ativados	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	70g/dia	34,3g/dia	51%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
Ácido Fenofibríco	0,40µg/L	0,38µg/L / 0,22µg/L	06% / 45%	filtro biológico / lodos ativados	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	60g/dia	21,6g/dia	64%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Ácido Mefenâmico	70ng/L	10ng/L / 20ng/L / 40ng/L	85,7% / 71,4% / 42,9%	HMBR / CMBR / lodos ativados	Kimura <i>et al.</i> , 2004
	25,0ng/L	6,3ng/L / 17,65ng/L	74,8% / 29,4%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
Ácido Salicílico	6,86µg/L	0,14µg/L	98%	Não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
Amfetamina	0,015µg/L	Menor que o limite de quantificação	100,0%	Não disponível	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2007
Atenolol	1,50µg/L	0,52µg/L / >1,35µg/L	65,5% / <10%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	<0,05µg/L a 1,00µg/L (0,23µg/L)	<0,05µg/L a 1,20µg/L (0,28µg/L)	0%	Não disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
Azitromicina	<0,07µg/L a 0,45µg/L (0,16µg/L)	<0,07µg/L a 0,30µg/L (0,14µg/L)	12,5%	Não disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
	135ng/L	80,0ng/L	40,7%	Gradeamento, coagulação e sedimentação	Segura <i>et al.</i> , 2007
Benzoilegonina	0,810µg/L	0,216µg/L	73,3%	Não disponível	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2007

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
Bezafibrato	21,6g/dia	0,91g/dia / 11.15g/dia	95,8% / 48,4%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	1,2µg/L	0,88µg/L / 0,6µg/L	27,0% / 50,0%	filtro biológico/lodos ativados	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	310g/dia	52,7g/dia	83%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Cafeína	70,1µg/L	0,3µg/L	99,5%	gradeamento e caixa de areia, decantamento primário, lodos ativados e clarificação final	Bruchet <i>et al.</i> , 2002
	23,134µg/L	4,356µg/L	81,2%	Não disponível	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2007
Carbamazepina	230ng/L	300ng/L / 250ng/L	0,0% / 0,0%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	<0,10µg/L a 0,95µg/L (0,40µg/L)	<0,10µg/L a 0,60µg/L (0,36µg/L)	10%	Não Disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
	120g/dia	111,6g/dia	7%	clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Cetamina	0,041µg/L	0,019µg/L	53,7%	Não disponível	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2007

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
Cetoprofeno	0,08µg/L	0,05µg/L	38%	não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
	320ng/L	10ng/L / 20ng/L / 290ng/L	96,9% / 93,8% / 9,38%	HMBR / CMBR / lodos ativados	Kimura <i>et al.</i> , 2004
	1,8µg/L	0,15µg/L / 0,87µg/L	91,9% / 51,5%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	0,15µg/L a 0,96µg/L (0,23µg/L)	0,20µg/L a 0,75µg/L (0,20µg/L)	13,0%	não disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
	0,59µg/L	0,31µg/L / 0,18µg/L	47,5% / 69,5%	filtro biológico/lodos ativados	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
Ciprofloxacina	315ng/L	105ng/L	66,6%	gradeamento, coagulação e sedimentação	Segura <i>et al.</i> , 2007
Citalopram	256,7ng/L	151,1ng/L	41,1%	não disponível	Vasskog <i>et al.</i> , 2006
Claritromicina	475ng/L	275ng/L	42,1%	gradeamento, coagulação e sedimentação	Segura <i>et al.</i> , 2007
Cocaína	0,079µg/L	0,017µg/L	78,5%	não disponível	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2007
Diazepam	Não disponível	0,033µg/L	Não disponível	não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 2001

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
Diclofenaco	0,17µg/L	0,11µg/L	35%	Não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
	50ng/L	40ng/L / 40ng/L / 70ng/L	20% / 20% / 0%	HMBR / CMBR / lodos ativados	Kimura <i>et al.</i> , 2004
	2,8µg/L	0,35µg/L / 1,4µg/L	87,4% / 50,1%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	<0,05µg/L a 0,50µg/L (0,25µg/L)	<0,05µg/L a 0,50µg/L (0,32µg/L)	0%	Não disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
	0,80µg/L	0,73µg/L / 0,20µg/L	09% / 75%	Filtro biológico/lodos ativados	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	Não disponível	200ng/L a 370ng/L	Não disponível	Não disponível	Buser <i>et al.</i> , 1998
	100g/dia	31g/dia	69%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Eritromicina	150ng/L	49,1ng/L / 114ng/L	67,3% / 23,8%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	<0,10µg/L a 0,25µg/L (0,13µg/L)	<0,10µg/L a 0,28µg/L (0,15µg/L)	0%	Não Disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
	0,09µg/L a 0,35µg/L (0,22µg/L)	0,04µg/L a 0,12µg/L (0,08µg/L)	63,6%	Cloração ou UV	Yang <i>et al.</i> , 2006
	Não disponível	2,5µg/L	Não disponível	Não disponível	Hirsch <i>et al.</i> , 1999
Estríol	Não disponível	2ng/L a 4ng/L	Não disponível	Não disponível	Xiao <i>et al.</i> , 2001
	24ng/L a 188ng/L	0,43ng/L a 18ng/L	91,3%	Não disponível	Baronti <i>et al.</i> , 2000

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
Estrona	0,04µg/L	Não disponível	Não disponível	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	0,027µg/L	0,009µg/L	66,7%	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	Não disponível	0,003µg/L	Não disponível	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	<0,5ng/L a 38ng/L	<0,5ng/L a 54ng/L	0%	Não disponível	Johnson <i>et al.</i> , 2000
	20ng/L a 132ng/L	2,5ng/L a 82,1ng/L	62,65%	Não disponível	Baronti <i>et al.</i> , 2000
	Não disponível	6,4ng/L a 29ng/L	Não disponível	Não disponível	Xiao <i>et al.</i> , 2001
	5,8ng/L	0,5ng/L	91,4%	Não disponível	Larsson <i>et al.</i> , 1999
	0,020µg/L	0,008µg/L	60%	Lodos ativados	Bruchet <i>et al.</i> , 2002
Etinil estradiol	0,0025µg/L	0,0014µg/L	44%	Lodos ativados	Bruchet <i>et al.</i> , 2002
Fenazona	10g/dia	6,7g/dia	33,0%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Fluoxetina	1,37ng/L	0,83ng/L	39,4%	Não disponível	Vasskog <i>et al.</i> , 2006
Fluvoxamina	2,23ng/L	0,26ng/L	88,3%	Não disponível	Vasskog <i>et al.</i> , 2006

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
Gemfibrozil	0,26µg/L	0,19µg/L	27,0%	Não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
	3,8µg/L	0,4µg/L / 2,3µg/L	89,6% / 38,8%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	0,37µg/L	0,31µg/L / 0,2µg/L	16,0% / 46,0%	filtro biológico/lodos ativados	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	50g/dia	15,5g/dia	69%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Glibenclamida	58,0ng/L	30,6ng/L / 32,2ng/L	47,3% / 44,5%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
Hidrocloro-tiazida	6,50µg/L	2,19µg/L / 1,54µg/L	66,3% / 76,3%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
Ibuprofeno	6,77µg/L	0,310µg/L	95%	Não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
	0,50µg/L	0,01µg/L / 0,01µg/L / 0,01µg/L	98% / 98% / 98%	HMBR / CMBR / lodos ativados	Kimura <i>et al.</i> , 2004
	17,8µg/L	0,04µg/L / 3,12µg/L	99,8% / 82,5%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	<0,15µg/L a 1,20µg/L (0,54µg/L)	<0,15µg/L a 1,05µg/L (0,27µg/L)	50%	Não Disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
	0,38µg/L	0,30µg/L / 0,10µg/L	22% / 75%	filtro biológico/lodos ativados	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	1,000µg/L a 3,300µg/L	0,002µg/L a 0,081µg/L	97,7%	Não disponível	Buser <i>et al.</i> , 1999
	250g/dia	25,0g/dia	90%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
Indometacina	0,28µg/L	0,18µg/L	36%	Não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
	0,11µg/L	0,06µg/L / 0,08µg/L	46,6% / 23,4%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	1,00µg/L	0,27µg/L / 0,17µg/L	71% / 83%	filtro biológico/lodos ativados	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	15g/dia	3,75g/dia	75%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Iomeprol	1,6µg/L	0,37µg/L	76,9%	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 2000
Iopamidol	4,3µg/L	0,66µg/L	84,7%	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 2000
Iopromida	7,5µg/L	0,75µg/L	90,0%	Não disponível	Ternes <i>et al.</i> , 2000
Levofloxacina	100ng/L	40ng/L	60,0%	Gradeamento, coagulação e sedimentação	Segura <i>et al.</i> , 2007
Metoprolol	0,30µg/L	0,12µg/L / >27µg/L	58,7% / <10%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	380g/dia	64,6g/dia	83%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Mevastatina	<0,15µg/L a 1,25µg/L (0,55µg/L)	<0,15µg/L a 0,85µg/L (0,35µg/L)	36,4%	Não Disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
Naproxeno	2,76µg/L	0,82µg/L	70%	Não disponível	Lee <i>et al.</i> , 2005
	150ng/L	0,00ng/L / 20,0ng/L / 50,0ng/L	100% / 86,6% / 66,7%	HMBR / CMBR / lodos ativados	Kimura <i>et al.</i> , 2004
	0,60µg/L	0,51µg/L / 0,13µg/L	15% / 78%	filtro biológico/lodos ativados	Stumpf <i>et al.</i> , 1999
	11,8µg/L	0,08µg/L / 1,76µg/L	99,3% / 85,1%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	75g/dia	49,5g/dia	66%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Nicotina	0,1µg/L	0,1µg/L	0%	Lodos ativados	Bruchet <i>et al.</i> , 2002
	13,1µg/L	2,67µg/L	79,6%	Não disponível	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2007
Ofloxacina	0,45µg/L	0,03 µg/L / 0,34 µg/L	94,0% / 23,8%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
Paraxantina	14,24µg/L	5,932µg/L	58,3%	Não disponível	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2007
Paroxetina	5,30ng/L	0,93ng/L	82,4%	Não disponível	Vasskog <i>et al.</i> , 2006
	39,0ng/L	4,02µg/L / 3,67µg/L	89,7% / 90,6%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
Pravastatina	230ng/L	21,2ng/L / 87,9ng/L	90,8% / 61,8%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007

Tabela 2.2 - Remoção de fármacos e drogas por diferentes sistemas de tratamento de efluentes, reportada na literatura (*continuação*).

Fármacos e Drogas	Concentração Média no Afluente da ETE	Concentração Média no Efluente da ETE	% Remoção	Tipo de Tratamento	Referências
Propranolol	<0,10µg/L a 0,38µg/L (0,12µg/L)	<0,10µg/L a 0,52µg/L (0,14µg/L)	0%	Não disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
	520g/dia	20,8g/dia	96%	Clarificação primária, aeração com adição de cloreto ferroso e clarificação secundária	Ternes, 1998
Propifenazona	63,0ng/L	22,3ng/L / 26,9ng/L	64,6% / 42,7%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	<0,05µg/L a 0,85µg/L (0,50µg/L)	<0,05µg/L a 0,45µg/L (0,20µg/L)	60%	Não Disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
Ranitidina	0,30µg/L	0,02µg/L / 0,17µg/L	95% / 42,4%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
Sertralina	2,1ng/L	1,5ng/L	28,6%	Não disponível	Vasskog <i>et al.</i> , 2006
Sulfametoxazol	450ng/L	178ng/L / 200ng/L	60,5% / 55,6%	MBR / lodos ativados	Radjenovic <i>et al.</i> , 2007
	<0,15µg/L a 0,96µg/L (0,45µg/L)	<0,15µg/L a 0,80µg/L (0,40µg/L)	11,1%	Não Disponível	Petrovic <i>et al.</i> , 2006
	255ng/L	120ng/L	52,9%	Gradeamento, coagulação e sedimentação	Segura <i>et al.</i> , 2007
	Não disponível	300ng/L a 1500 ng/L	Não disponível	Não disponível	Hartig <i>et al.</i> , 1998
	Não disponível	0,4µg/L	Não disponível	Não disponível	Hirsch <i>et al.</i> , 1999
Tilosina	0,06µg/L a 0,18µg/L (0,12µg/L)	não detectado a 0,06µg/L (0,03µg/L)	75,0%	Desinfecção por cloração ou UV	Yang <i>et al.</i> , 2006

2.5. Fatores que Influenciam a Remoção de Micropoluentes Pelos Sistemas de Tratamento

A remoção dos micropoluentes das águas residuárias durante o tratamento se dá por mecanismos abióticos (como adsorção, volatilização) e/ou bióticos (Cirja *et al.*, 2008). A contribuição desses fatores está intrinsecamente relacionada às propriedades físico-químicas do poluente e dos parâmetros de operação da estação de tratamento, sendo então aspectos de grande relevância para a mineralização ou a remoção física desses compostos.

A literatura mostra que a adsorção e a biodegradação são os dois mais importantes processos, e estão diretamente correlacionados à disponibilidade dos substratos aos microorganismos degradadores de matéria orgânica (Clara *et al.*, 2004; Joss *et al.*, 2005). A degradação abiótica é o grupo de processos de remoção em que os microorganismos não estão envolvidos, como volatilização, oxidação por substâncias inorgânicas (como oxigênio e cloro gasosos, e os íons Fe^{3+} e SO_4^{2-}) e hidrólise química. Tais processos se demonstraram menos eficientes quando comparados à biodegradação (Soares *et al.*, 2006).

As principais características intrínsecas dos micropoluentes que afetam sua remoção nas estações de tratamento são listadas abaixo.

2.5.1. Hidrofobicidade e Hidrofilicidade

Muitos dos micropoluentes encontrados no esgoto apresentam características hidrofóbicas, que é a característica principal ao se considerar a adsorção pelo lodo dos sistemas de tratamento biológico (Garcia *et al.*, 2002). Assim, após serem adsorvidos, os micropoluentes são removidos no processo de retirada de excesso de lodo dos sistemas biológicos (Cirja *et al.*, 2008). A adsorção de substâncias orgânicas pode ser estimada usando valores de K_{ow} (coeficiente de partição octanol-água), que reflete o equilíbrio de um soluto nas fases orgânica (hidrofóbica, no caso o lodo), e aquosa (hidrofilica): quanto maior for essa constante para determinado composto, maior o potencial de ele ser encontrado adsorvido.

Carballa *et al.* (2004) estudou a remoção de alguns fármacos que apresentam características hidrofóbicas (ex: diazepam, diclofenaco), e concluiu que ela se dá principalmente pela adsorção desses compostos no lodo presente no biorreator. A

eficiência de remoção variou entre 40% e 60%. A adsorção ainda é mais evidente em um tratamento primário que objetivava a remoção de gorduras, onde as propriedades hidrofóbicas dos micropoluentes levaram à remoção de até 50%.

Em um estudo posterior (Carballa *et al.*, 2005), foram comparadas as eficiências de remoção de compostos apolares (galaxolida e tonalida) com as de fármacos de características mais polares (diclofenaco, ibuprofeno, diazepam e carbamazepina). Foi concluído que a alta adsorção dos compostos mais apolares levou a uma remoção até de 70%, ao passo que não foi observada qualquer diminuição de concentração dos compostos mais polares (carbamazepina e ibuprofeno).

2.5.2. Estrutura Química dos Micropoluentes

A estrutura química e a composição elementar de um composto influenciam grandemente suas taxas de remoção durante o tratamento (Cirja *et al.*, 2008).

É notável que estruturas complexas, presentes, por exemplo, em alguns fármacos (cetoprofeno e naproxeno), apresentem baixas eficiências de remoção, sobretudo em sistemas de tratamento convencionais (Kimura *et al.*, 2005). A presença de anéis aromáticos nas estruturas dessas substâncias as torna recalcitrantes ao tratamento, principalmente aqueles que empregam metabolismo anaeróbio. Assim também acontece com moléculas que contêm átomos de cloro (diclofenaco, ácido clorifíbrico) (Kimura *et al.*, 2005) ou grupos nitro ligados a anéis aromáticos (Andreozzi *et al.*, 2006).

No geral, a estrutura química de um poluente é um bom indício sobre sua degradabilidade ou persistência no meio ambiente. Um composto simples, como por exemplo, uma cadeia alquílica curta, é passível de ter uma boa remoção por um sistema de tratamento. Por outro lado, compostos mais complexos ou que contenham grupos tóxicos (halogênios, por exemplo) persistem em solução ou adsorvidos no lodo, seja como derivados ou metabólitos incompletamente degradados (Cirja *et al.*, 2008), que podem apresentar até mesmo maior risco ambiental do que o poluente do qual foram sintetizados. Como exemplo, os LAS que apresentam longas cadeias alquílicas são preferencialmente encontrados adsorvidos no lodo, enquanto os homólogos menores desse surfactante aniônico se posicionam em maior concentração no efluente (Terzic *et al.*, 2005).

2.5.3. População Microbiana

A natureza da população microbiana é uma importante variável na remoção dos compostos orgânicos nos sistemas de tratamento. Bactérias heterotróficas (*Rhodococcus erythropolis*) foram isoladas do lodo ativado de sistemas de tratamento por Yoshimoto *et al.* (2004) que concluíram que essa espécie é capaz de degradar rapidamente altas concentrações (100mg/L) de estrógenos naturais e sintéticos. O gênero *Novosphingobium* é conhecido por incluir várias espécies capazes de assimilar compostos resistentes à biodegradação (Koh *et al.*, 2008). As espécies *Rhodococcus equi* e *Rhodococcus zopfii* foram pesquisadas por Yabuuchi *et al.* (1990), que mostraram rápida degradação do estrógeno etinil estradiol (estradiol a 100mg/L para 1/100 de atividade específica, em 24 horas).

Koh *et al.* (2008) enfatizam que a cultura de cepas conhecidas por degradarem poluentes recalcitrantes e a introdução delas em sistemas de tratamento de efluentes pode reduzir a emissão dessas substâncias no meio ambiente. Conhecendo a diversidade microbiana e melhorando a atividade degradadora, pode-se chegar à completa mineralização de uma gama de poluentes que ainda são despejados via ETEs. No entanto, ainda são necessários estudos que visam os mecanismos de degradação e identificação de metabólitos, visando estabelecer novos processos e características do tratamento a serem aplicados nas ETEs.

2.5.4. Idade do Lodo

Vários estudos atestam a importância da idade do lodo suficientemente alta para a remoção dos micropoluentes das águas residuárias (Terzic *et al.*, 2005; Ivashechkin *et al.*, 2004, Kloefer *et al.*, 2004), bem como para o crescimento e diversificação da comunidade microbiana. O aumento da idade acarreta a diminuição de lodo que necessita ser retirado do sistema; logo uma maior quantidade de micropoluentes de baixa polaridade permanece para degradação, o que aumenta a eficiência da planta de tratamento (Byrns, 2001). Além disso, em idades de lodo avançadas, a possibilidade de mutação genética e adaptação dos microorganismos são maiores, fatores importantes para a assimilação, e conseqüente degradação, de compostos orgânicos persistentes pelos microorganismos.

Outro aspecto importante é quando se tem a idade do lodo avançada é que microorganismos mais específicos em remover compostos de difícil degradação podem se desenvolver adaptar melhor (Koh *et al.*, 2008).

2.5.5. Valor de pH

O potencial hidrogeniônico do meio a ser tratado interfere na eficiência, uma vez que influencia o metabolismo dos microorganismos (pH ótimo para as atividades enzimáticas microbianas), bem como a solubilidade dos micropoluentes. Dependendo dos valores de pKa (log da constante de acidez Ka) e das estruturas, os poluentes podem existir em diferentes estados de protonação no meio aquático, o que influencia na solubilização dos mesmos. Valores baixos de pH ocasionam boas taxas de remoção de micropoluentes de caráter ácido, uma vez que favorece a protonação e, conseqüentemente, a adsorção no lodo (Cirja *et al.*, 2008).

2.5.6. Temperatura do Sistema

A variação climática e temperatura ambiente afeta na remoção dos poluentes pelas ETEs. O aumento da temperatura acelera a atividade e crescimento microbiano, bem como diminuiu o tempo para o equilíbrio químico na adsorção pelo lodo ser estabelecido (Ten Hulscher e Cornelissen, 1996 *apud* Cirja *et al.*, 2008). O estudo de Lapara *et al.* (2001) demonstrou também que altas temperaturas é um fator que pressiona o desenvolvimento seletivo da comunidade bacteriana, aumentando, portanto, a biodegradação dos poluentes.

Nakada *et al.* (2006) observaram que a diferença na remoção de estradiol em diferentes estações do ano no Japão chega a 17% (70% de remoção no inverno, contra 87% no verão). Ternes *et al.* (1998) observaram que a remoção de estradiol em uma estação de tratamento de efluentes da Alemanha (média de 2°C durante o período de amostragem) é de 64%, enquanto no Brasil (média de 20° durante a amostragem) a remoção desse estrógeno chega a 99,9%. Koh *et al.* (2008) observam que a variação na temperatura pode ter efeitos significantes na remoção de poluentes dos efluentes, e estudos mais aprofundados são necessários para discriminar a influência da variação de temperatura, de outros fatores, como a atividade microbiana por exemplo.

2.6. Técnicas de Preparo de Amostras e Análise de Micropoluentes

Recentemente, a comunidade científica se alertou para os problemas decorrentes da presença de poluentes de origem antropogênica no meio ambiente. Assim, houve grande crescimento no desenvolvimento de novas técnicas analíticas e protocolos para a extração, identificação e quantificação dos mesmos em amostras ambientais (Barceló, 2007). O

desenvolvimento de técnicas inovadoras de extração e concentração dos compostos, que substituem a tradicional extração líquido – líquido (*LLE*), combinadas à análise em equipamentos de alta resolução, como os cromatógrafos gasosos acoplados à espectrômetros de massas (*GC-MS*), têm fortemente contribuído para o rastreamento de poluentes no meio-ambiente, em concentrações na faixa de $\mu\text{g/L}$. Segundo Barceló (2007), a dificuldade da determinação multicomponente de contaminantes orgânicos ambientais é dificultada pelo maior número de compostos a serem monitorados, e a demanda por equipamentos de grande sensibilidade. A cromatografia fornece uma ferramenta única para análises desse tipo, uma vez que as matrizes são extremamente complexas e contêm muitas classes diferentes de compostos em quantidades variadas. As maiores dificuldades encontradas nesses trabalhos são a separação entre as matrizes e contaminantes de interesse, o alcance de baixos limites de detecção e a identificação dos micropoluentes desconhecidos.

Tradicionalmente, a utilização de equipamentos *GC-MS* nessa área é preferencial e rotineira desde os anos setenta (Barceló, 2007). Nos últimos vinte anos, a ciência da química analítica ambiental se tornou mais exigente, procurando por quantidades cada vez menores de uma crescente gama de novas substâncias emergentes, incluindo substâncias termo-estáveis, incapazes de serem analisadas em cromatógrafos gasosos. Então surgiu, no campo da análise ambiental, a necessidade de técnicas que fundiam a cromatografia líquida à espectrometria de massas (*LC-MS*), que foi aplicada, inicialmente a regiões altamente contaminadas, uma vez que os instrumentos apresentavam altos limites de detecção ou quantificação. Essas novas capacidades analíticas ampliaram a área do conhecimento ambiental, bem como descentralizaram as preocupações dos cientistas, focados apenas no pequeno conjunto dos macropoluentes, voltando a pesquisa, também, para os micropoluentes.

Cabe destacar que o início de qualquer procedimento analítico de contaminantes ambientais envolve etapas de purificação e concentração das amostras, as quais visam a diminuição de interferências das matrizes, bem como a detecção mais eficaz dos compostos de interesse pelos equipamentos analíticos utilizados.

2.6.1. Técnicas de Extração

As técnicas de extração e concentração de micropoluentes podem ser agrupadas em dois grupos principais, extração líquido-líquido e extração em fase sólida (*SPE*). Na extração líquido-líquido, determinado volume de amostra aquosa (ex. 500 mL) é colocado em contato com alíquotas de solvente imiscível em água (ex. 3 alíquotas de 50 ml de acetato de etila) em um funil de extração e agitada por determinado tempo. Após o tempo de agitação a mistura heterogênea é deixada em repouso e a fase orgânica recuperada. Por sua vez, a extração em fase sólida consiste em passar certo volume de amostra (ex. 500 mL) através de um cartucho que contém uma substância adsorvente com capacidade de remover da fase aquosa o composto de interesse. Existem diversos tipos de adsorvente, os quais se diferenciam pela polaridade e, conseqüentemente, pelas substâncias que se ligam ao meio suporte que os constitui. Após a passagem da amostra aquosa, utiliza-se então um solvente orgânico (ou combinação de vários, em diferentes proporções) para eluir (ou dessorver) o contaminante de interesse do cartucho de extração.

A Tabela 2.3 mostra que aproximadamente 67% dos artigos revisados para a elaboração desse trabalho utilizaram a extração em fase sólida (*SPE*) associadas a procedimentos de *clean-up*. De fato, tal técnica é consolidada no preparo de amostras ambientais, pela sua alta eficiência de recuperação, facilidade de operação e uso de pequenos volumes de solventes orgânicos.

Tabela 2.3 - Número de substâncias extraídas por cada método, nos trabalhos revisados.

Técnica de Extração	Número de Substâncias Extraídas e Detectadas¹	% de Utilização da Técnica
Extração líquido-líquido (<i>LLE</i>)	19	12,1
Extração em fase sólida (<i>SPE</i>)	106	67,5
Outras ²	32	20,4
Total	157	100

1-Número que engloba o número de vezes que os analitos aparecem na totalidade dos artigos revisados.

2-Dentre outras técnicas de extração encontram-se a extração assistida por ultra-som, micro extração em fase sólida, *headspace* estático e extração por *purge-and-trap*.

Após a extração e concentração, os extratos orgânicos são então analisados, geralmente, em cromatógrafos a gás ou de fase líquida acoplados a espectrômetros de massas. A característica química do microcontaminante definirá qual das técnicas será apropriada para sua análise.

2.6.2. Técnicas de Separação Cromatográfica e Detecção por Espectrometria de Massas

Das diversas técnicas analíticas existentes para a determinação de fármacos, produtos de limpeza e de higiene pessoal, destacam-se àquelas que empregam cromatógrafos de fase líquida ou de fase gasosa acoplados a detectores de massas, os quais oferecem seletividade, sensibilidade e robustez para as análises ambientais.

A técnica de cromatografia gasosa é utilizada na análise de substâncias termoestáveis e voláteis ou passíveis de derivatização (que consiste na reação da amostra com um reagente específico, resultando em um derivado de maior volatilidade). No cromatógrafo a gás, a fase móvel é um gás que arrasta a mistura de micropoluentes através da coluna cromatográfica onde a separação dos compostos é feita com base no ponto de ebulição e na diferença das afinidades dos analitos com a fase estacionária da coluna.

Por sua vez, o cromatógrafo de fase líquida é usado na separação de analitos menos voláteis, ou que podem ou não sofrer degradação quando submetidos a altas temperaturas. Solventes líquidos (fase móvel) transportam os analitos através de uma coluna cromatográfica, onde ocorre a separação pelas diferenças das afinidades dos analitos entre

a fase estacionária, que caracteriza a coluna, e a fase móvel. Em ambas as técnicas, após a separação na coluna cromatográfica, os compostos são detectados separadamente e quantificados, em detector específico.

Dentre os detectores para a cromatografia destaca-se o espectrômetro de massas. A espectrometria de massas é, de fato, uma poderosa técnica analítica, que se encaixa em pesquisas de substâncias orgânicas de qualquer natureza, desde pequenas moléculas, como metano e ácidos de cadeia curta, a enormes proteínas. Existem diversos analisadores de massa, que são basicamente sistemas capazes de separar, com base nas relações entre a massa e a carga (m/z) dos contaminantes, os íons formados pelos analitos durante uma etapa de ionização.

Os espectros de massas geram informações úteis sobre a massa molecular e a estrutura dos analitos, podendo ajudar na elucidação de compostos desconhecidos. A sensibilidade da técnica, a formação de aglomerados (ou *adducts*) com íons de tampões, amostra e fase móvel, e as fragmentações geradas dependerão da fonte de ionização das amostras, que variam de acordo com o modelo do equipamento utilizado. Em sistemas de cromatografia de fase gasosa os sistemas espectrometria de massas mais usados são ionização por elétrons (*EI*) e ionização química (*CI*). Os sistemas de ionização mais difundidos em cromatografia de fase líquida são a ionização por elétron spray (*ESI*) e a ionização química à pressão atmosférica (*APCI*), as quais são escolhidas de acordo com as propriedades físico-químicas dos analitos, principalmente polaridade e acidez, sobre ionização positiva ou negativa (Barceló, 2007). O uso de sistemas de fragmentações consecutivas dos íons formados (*MS/MS*) é importante em casos onde alguns compostos sofrem co-eluição. Logo as fragmentações de íons gerados nesses equipamentos ajudam na identificação inequívoca dos compostos. A Tabela 2.4 apresenta as técnicas de detecção utilizadas nas pesquisas dos micropoluentes encontrados com maior frequência nos trabalhos revisados.

Tabela 2.4 - Utilização de técnicas analíticas para alguns micropoluentes mais freqüentemente encontrados por estudos sobre sistemas de tratamento de esgoto doméstico (% em relação ao total de artigos revisados).

CLASSE	MICROPOLUENTE	MÉTODO DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO (%)	
		GC-MS	LC-MS
Fármaco	Ácido Clorifibríco	75	25
	Cetoprofeno	50	50
	Diclofenaco	66,7	33,3
	Eritromicina	0	100
	Gemfibrozil	75	25
	Ibuprofeno	66,7	33,3
	Indometacina	75	25
Produto de limpeza	Nonilfenol	50	50
	LAS	0	100
	Bactericidas	85	15
Produto de higiene pessoal	Bifenilol	0	100
	Fragrâncias	100	0
	Corantes	100	0

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 2.4, percebe-se que a técnica de *GC-MS* é preferencial na análise de micropoluentes em águas residuárias, em relação à *LC-MS*. A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas esbarra em algumas limitações, como a necessidade de os compostos estudados serem voláteis, ou passíveis de reações de derivatização, o que impede que substâncias de maior massa molar sejam analisadas. A técnica de *LC-MS* é muito mais abrangente, uma vez que possibilita a análise de compostos não-voláteis e de massa molar maior, mas se depara com um número maior de variáveis para sua operação. Algumas delas são as energias de ionização e do gás de colisão, tempos de acumulação iônica, rígido controle de temperatura para a dessolvatação da amostra, fluxo bem definido para o gás de secagem da amostra, posição entre a agulha de ionização e o orifício de entrada da amostra, entre outros. Essas dificuldades geram a necessidade de técnicos com maior grau de especialização para operar esse tipo de equipamento de análise instrumental.

Bobeldijk *et al.* (2001) cita que a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas é amplamente utilizada nas pesquisas de micropoluentes apolares desconhecidos. A identificação é, então, realizada pela comparação dos espectros de massas da amostra com

bibliotecas ou pela interpretação de padrões de fragmentação. Já para compostos semi-polares e polares, são utilizados cromatógrafos líquidos acoplados a espectrômetros de massas em série (*tandem LC-MS/MS*), mas a inexistência de bibliotecas de massas para essa técnica dificulta a elucidação dos compostos desconhecidos.

3. Materiais e Métodos

3.1. O Sistema de Tratamento UASB/FBP

A área de estudo está localizada na Estação de Tratamento de Esgotos Arrudas da cidade de Belo Horizonte, Minas Gerais, onde se situa o Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) da UFMG. O sistema de tratamento de esgotos investigado consiste de um reator de leito de lodo anaeróbico de fluxo ascendente (*UASB*), seguido de um reator aeróbico do tipo filtro biológico percolador (FBP), como unidade de pós-tratamento, ambos dimensionados para o tratamento de esgotos de uma população correspondente a 500 habitantes. Os esgotos afluentes ao sistema são provenientes do tratamento preliminar da ETE Arrudas, composto por unidades de gradeamento e desarenação.

3.1.1. Reator UASB

O reator *UASB* (Figura 3.1a), construído em escala piloto, possui dimensões de 4,5m de altura e diâmetro de 2,50m, com um volume útil de 22,1m³. Durante o projeto, tal reator foi operado nas seguintes condições: vazão de 2,88m³/h, tempo de detenção hidráulica de aproximadamente 7 horas, velocidade ascensional de 0,65m/h e carga orgânica volumétrica de 1,74 kgDQO/m³.d (Almeida *et al.*, 2007a).

3.1.2. Filtro Biológico Percolador

Os efluentes do reator *UASB* eram encaminhados para um filtro biológico percolador (Figura 3.1b), dividido em quatro compartimentos, cada qual preenchido com um diferente material suporte (Figura 3.2): aparas de conduíte corrugado (diâmetro de 1”), pedra britada, anéis plásticos e o sistema *Downflow Hanging Sponge (DHS)*. Nessa pesquisa, foi avaliada apenas a degradação do esgoto que percola por dois deles: o revestido com pedra britada e o com aparas de conduíte corrugado, ambos dispostos aleatoriamente em seus devidos compartimentos.

As dimensões do FBP são: diâmetro igual a 2,10m e altura, 2,50m. Cada compartimento apresenta, então, 0,86m² de área e volume correspondente a 2,16 m³. O efluente do reator *UASB* era despejado no FBP através de um braço rotativo motorizado, e o efluente de cada compartimento do filtro era lançado em decantadores secundário para a retenção de biomassa que escapa do FBP (Almeida *et al.*, 2007a).



(a) Reator *UASB*



(b) Filtro Biológico Percolador e Decantadores

Figura 3.1 - Reatores que compõem a ETE experimental em estudo. (a) Reator *UASB* e (b) FBPs. Fonte: Tavares, 2008.



Figura 3.2 - Filtro biológico percolador, dividido em quatro compartimentos, preenchidos com diferentes meios suportes para crescimento microbiano. Um braço giratório despeja o efluente do reator *UASB* a ser tratado. Fonte: Tavares, 2008.

3.2. Amostragem

Um litro de amostra foi coletado de cada um dos pontos de amostragem, de maneira pontual, mensalmente, no período de fevereiro de 2007 a janeiro de 2008, exceto no mês de junho de 2007. A Figura 3.3 ilustra o sistema de tratamento de efluentes e os pontos de

coleta de amostras. Bombas peristálticas acopladas diretamente aos pontos de amostragem coletavam amostras de esgoto bruto (ponto A), efluente do reator *UASB* (ponto B) e os efluentes dos compartimentos do FBP preenchidos com as aparas de conduíte (ponto C1) e com a pedra britada (ponto C2). As amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno e congeladas a -20°C , a fim de preservá-las até o momento da filtração e extração.

O filtro biológico percolador operou, durante as campanhas de amostragem, com duas diferentes taxas de aplicação superficial, a fim de atender os parâmetros necessários para o estudo de Almeida (2007b). Nos períodos de fevereiro a maio de 2007, e novembro de 2007 a fevereiro de 2008, a taxa de aplicação superficial foi igual a $10\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, enquanto no período de julho a outubro de 2008, $15\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$. A Tabela 3.1 mostra a data de coleta das amostras e as condições operacionais de cada um dos reatores biológicos.

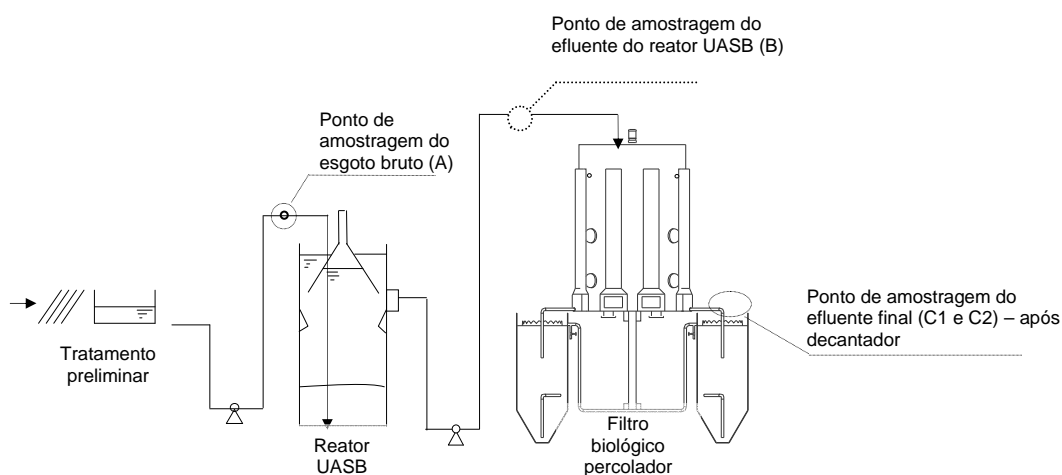


Figura 3.3 - Fluxograma esquemático do sistema *UASB*/FBP utilizado como aparato experimental. Fonte: Almeida, 2007a.

Tabela 3.1 - Dados das amostragens e fases operacionais do sistema de tratamento de efluentes em estudo.

Campanha da Coleta	Data da Coleta	TAS (m ³ /m ² .d)	COV (KgDBO/m ³ .d)
1	28/2/2007	10	0,24
2	12/3/2007	10	0,24
3	9/4/2007	10	0,24
4	21/5/2007	10	0,24
5	23/7/2007	15	0,4
6	13/8/2007	15	0,4
7	15/10/2007	15	0,4
8	19/11/2007	10	0,24
9	10/12/2007	10	0,24
10	14/1/2008	10	0,24
11	18/2/2008	10	0,24

3.3. Preparo das Amostras e Extração dos Analitos

Após serem descongeladas, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro (diâmetro de poros igual a 0,45µm), a fim de remover todo o material particulado proveniente da estação de tratamento, evitando, assim, entupimentos nas tubulações do equipamento de análise por partículas.

Volumes iguais a 300 mL de cada amostra passaram em cartuchos de extração em fase sólida do tipo C18 (3mL, 500mg), utilizando um *manifold* e bomba de vácuo, em fluxo de 5mL/min. Em seguida, os compostos foram eluídos dos cartuchos com duas diferentes soluções: 3mL da solução A (n-hexano:diclorometano-1:4) e 5mL da solução B (metanol:diclorometano-9:1). Os eluatos foram secados com nitrogênio gasoso, e a amostra foi reconstituída com metanol, para o volume de 1,0mL. Em 200µL dessa solução, foram adicionados 100µL de uma solução de fenolftaleína (1mg/L, padrão interno) e a mistura foi diluída em metanol, para o volume final de 1,0mL. O fluxograma dos procedimentos de

pré-tratamento e extração das amostras é mostrado na Figura 3.4, e a Figura 3.5 ilustra o aparato utilizado na extração em fase sólida.

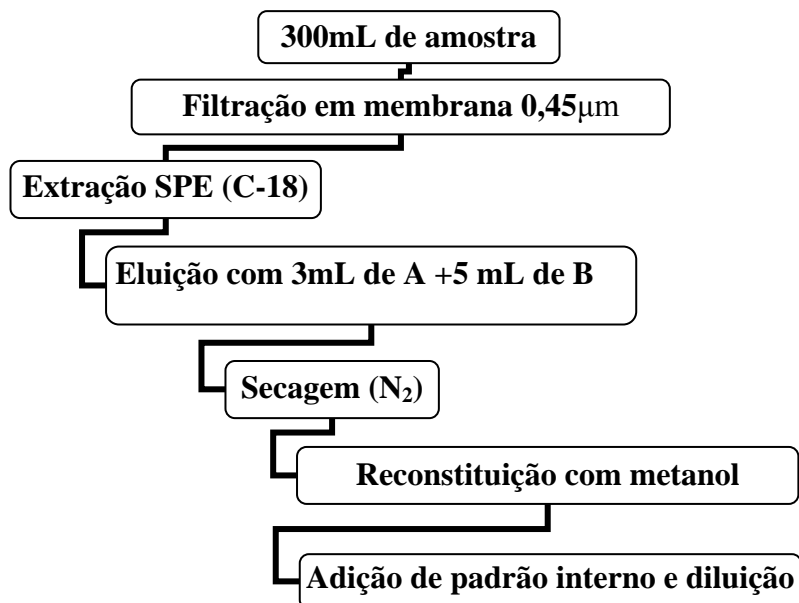


Figura 3.4 - Fluxograma das etapas de preparo das amostras, anterior à análise no *HPLC-MS-IT-TOF*.



Figura 3.5 - Montagem utilizada no processo de extração em fase sólida dos micropoluentes das amostras de esgoto.

3.4. Reagentes, Consumíveis e Equipamento Instrumental

Água ultra-pura foi adquirida através de um sistema de troca iônica (TKA Wasseraufbereitungssysteme, Alemanha). Metanol grau *HPLC* (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi usado como modificador de polaridade da fase móvel e para a eluição dos

compostos adsorvidos nos cartuchos de extração em fase sólida. Na eluição, também foram utilizados n-hexano grau *HPCL* (Vetec) e diclorometano grau *HPLC* (Vetec).

Para a extração e *clean-up* das amostras, foram usados um *manifold* (Phenomenex), cartuchos C18-E (Strata, Phenomenex), e para a separação cromatográfica, foi utilizada uma pré-coluna C18 (4,0cm x 3,0mm x 3,2 μ m, Phenomenex). A secagem dos cartuchos e das amostras foi realizada com nitrogênio (White Martins - Praxair).

Para a análise dos compostos, utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta performance acoplado a um espectrômetro de massas híbrido (*HPLC-MS-IT-TOF*), o qual consome nitrogênio líquido (White Martins – Praxair) como gás de nebulização e secagem, e argônio (99,9999% de pureza, White Martins - Praxair) para a colisão induzida e diminuição da energia cinética dos íons.

O cromatógrafo líquido de alta performance consiste em um sistema Prominence, equipado com bombas binárias, modelo LC-20AD (Shimadzu Corp., Quioto, Japão) e um amostrador automático modelo SIL 20AC (Shimadzu Corp). O volume de amostra injetado foi de cinco microlitros, e o fluxo da fase móvel igual a 0,2mL min⁻¹. As fases móveis utilizadas foram (A) água e (B) metanol, adotando-se o seguinte gradiente: de 0% de B a 80% de B em 5 minutos; 80% de B isocrático- por 7 minutos; de 80% de B a 100% de B em 10 minutos; 100% de B por 8 minutos. No lugar de uma coluna cromatográfica convencional, utilizou-se apenas uma pré-coluna C-18 (Phenomenex), ligada diretamente à interface do equipamento, para a separação dos analitos analisados (Figura 3.6).



Figura 3.6 - Pré-coluna cromatográfica diretamente acoplada à fonte de ionização por *electrospray* (ESI).

A interface entre o *HPLC* e o espectrômetro de massas consiste em uma fonte de ionização por *electrospray* (modo negativo: -3,5 kV; modo positivo: +2,5kV); fluxo de gás nebulizador- N₂- igual a 1,5L/min; pressão do gás de secagem - N₂ - igual a 100 kPa e temperatura do *CDL* igual a 200°C). O tempo de acumulação iônica no octapolo foi definido como 10ms. Os espectros *MS* e *MS/MS* foram adquiridos simultaneamente nos modos negativo e positivo de ionização, na faixa de 90 m/z a 1000 m/z, para o modo *fullscan*, e experimentos *MS*² com colisão induzida por argônio, para a obtenção de fragmentações, foram feitos subseqüentemente. Para a busca de compostos previamente especificados (compostos-alvo) e elucidação estrutural, foi utilizado o modo *MS*² (sem colisão induzida por argônio), com a faixa de m/z otimizada para cada um dos íons monitorados, o que aumenta a sensibilidade instrumental, necessária nesse caso, uma vez que os compostos-alvo estão presentes em pouca quantidade nas amostras.

Para a aquisição de dados do espectrômetro de massas, foi utilizado o programa de computador *LabSolutions/LCMS Real Time Analysis* (versão 3.41, Shimadzu Corporation). As predições das fórmulas moleculares foram realizadas usando-se o programa *Formula Predictor* (versão 1.12, Shimadzu Corporation) e os cálculos para as massas exatas foram realizados com o programa *Accurate Mass Calculator* (versão 1.12, Shimadzu Corporation). A análise de componentes principais foi realizada usando os programas *Multivariate Analysis* (versão 1.3), *Minitab* (versão 14.13, Minitab Inc.) e *Microsoft Excel* (versão 11.0, Microsoft Corporation).

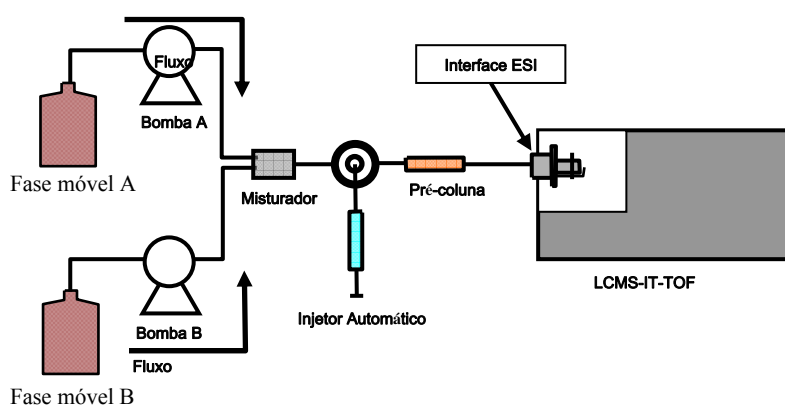


Figura 3.7 - Esquema simplificado do equipamento *HPLC-MS-IT-TOF*. Adaptado de Shimadzu Corporation, 2007.

O modo MS^2 do espectrômetro de massas pode ser utilizado de duas formas diferentes, com relação à colisão induzida por argônio (CID). Quando é feita uma análise com esse parâmetro desligado, a câmara do *Ion Trap* não é preenchida com argônio. Nesse modo, o operador seleciona o íon molecular (ou íons moleculares) de interesse, o qual é, por rádio-freqüência, separado dos demais nesse analisador de massa e é então lançado ao *Time-of-Flight* para medição de seu tempo de vôo e subsequente detecção. Tal estratégia é conhecida como “seleção do íon precursor”. Por outro lado, em experimentos MS^2 com a colisão por argônio habilitada, o íon selecionado é separado da mesma forma como explicado anteriormente. Entretanto, antes da extração para o *Time of Flight*, um fluxo pulsante de argônio altamente energético é bombardeado no *Ion Trap*, com o intuito de conduzir colisões no íon precursor, que se fragmenta caracteristicamente, de acordo com sua estrutura molecular específica. Os fragmentos são usados, então, pelos analistas na tentativa da elucidação da fórmula molecular de um composto desconhecido, ou como método de confirmação estrutural, dentre outras aplicações.

3.4.1. Metodologia Analítica: Aquisição dos Espectros Totais (*fingerprint*)

Os experimentos foram executados com a faixa de obtenção dos espectros de 90m/z a 1000m/z, simultaneamente nos modos negativo e positivo de ionização. Os espectros das amostras foram obtidos em modo contínuo e processados pelo programa *LabSolutions/LCMS Real Time Analysis*. As massas das moléculas protonadas (modo positivo) e desprotonadas (modo negativo) foram determinadas e utilizadas como dado de entrada no programa *Formula Predictor*, como base para o cálculo de todas as composições elementares dos micropoluentes desconhecidos. Os parâmetros configurados para os cálculos foram C: 0 a 50, H: 0 a 100, N: 0 a 20, O: 0 a 20, F: 0 a 20 e P: 0 a 3. O parâmetro ligações duplas equivalentes (*DBE*), que informa sobre a aromaticidade e insaturações das estruturas, foi configurado como -0,5 a 50 (valores padrão).

Como é grande a quantidade de substâncias presentes nos extratos de amostras de esgoto domestico, uma análise de componentes principais dos espectros foi realizada utilizando os softwares *Multivariate Analysis* e *Minitab*. Apenas as relações massa/carga que obtiveram o valor da primeira componente principal (*PC1-principal component 1*) maior ou igual a 0,05 foram selecionados para a interpretação dos espectros e tentativa de elucidação da

fórmula molecular e estrutural. A Figura 3.8 mostra o cromatógrafo líquido acoplado a espectrômetros de massas utilizados para essa pesquisa.



Figura 3.8 - Cromatógrafo líquido acoplado aos espectrômetros *Ion-Trap* e *Time-of-Flight* (HPLC-MS-IT-TOF).

Para os íons de estruturas desconhecidas, o programa *Formula Predictor* realizou o cálculo das percentagens de isótopos teóricos para todas as possíveis composições elementares, e as comparou com as obtidas experimentalmente. Para diminuir ainda mais a quantidade de fórmulas possíveis para tais compostos e se chegar mais facilmente a uma conclusão da fórmula molecular exata, foram feitos experimentos MS^2 e os fragmentos obtidos foram levados em consideração pelo programa para o cálculo. O erro aceitável entre os valores de m/z teóricos e experimentais para todos os compostos foi fixado como 50mDa.

De posse de algumas fórmulas possíveis para cada uma das massas, a composição elementar foi pesquisada em bancos de dados, como *Merck Index* e *NIST*, a fim de se chegar a uma fórmula molecular ou estrutura química plausível para cada um dos íons. Alguns compostos não puderam ser identificados com precisão, mas detalhes das possíveis estruturas foram obtidos e são citados.

3.4.2. Metodologia Analítica: Detecção de Compostos Específicos

Os compostos bezafibrato, bisfenol A, dibutilftalato e nonilfenol foram selecionados para uma análise semi-quantitativa, calculando-se as concentrações relativas a um padrão interno (fenolftaleína) e, assim, acompanhar a degradação que ocorre no sistema de tratamento de efluentes domésticos *UASB-FBP*. Para isso, foram executados experimentos em um cromatógrafo líquido de alta performance acoplado a um espectrômetro de massas híbrido (*LC-MS-IT-TOF*), no modo MS^2 , os quais focalizaram a análise apenas nos íons correspondentes aos compostos pré-selecionados. Foram realizados experimentos MS^2 com o parâmetro de fragmentação habilitado, mas os resultados se mostraram insatisfatórios, provavelmente pela baixa concentração dos poluentes nas amostras. A Tabela 3.2 mostra as relações m/z utilizadas para cada um dos compostos.

SUBSTÂNCIA	RELAÇÕES m/z UTILIZADAS NO MODO MS^2
Nonilfenol	219,1731
Dibutilftalato	277,1494
Bezafibrato	360,1063
Bisfenol A	227,1060

Tabela 3.2 - Substâncias-alvo analisadas no modo MS^2 do espectrômetro de massas, e seus íons moleculares, no modo de ionização negativo.

3.5. Tratamento Quimiométrico de Dados

As técnicas de estatística convencionais, muitas vezes não são suficientes para fornecer as informações necessárias sobre um conjunto de amostras, principalmente quando existe um número grande de informações, como é o caso dos espectros de massas. Ao se comparar espectros *fullscan* de diversas amostras, obtém-se um número muito grande de dados (nesse estudo, a compilação dos dados obtidos na análise de todas as amostras gerou uma matriz composta por 40 colunas e 586 linhas), o que dificulta a percepção de conclusões.

Usando técnicas estatísticas avançadas, denominadas métodos quimiométricos, é possível comparar essas amostras, de forma a se chegar a conclusões sobre o comportamento de uma amostra, ou um grupo de amostras, em relação às outras. O tratamento quimiométrico dos dados reduz o número de variáveis e, então, a matriz original é utilizada na construção

de gráficos de duas ou três dimensões, mais simples de serem analisados, através dos quais se obtém conclusões em relação à similaridade amostral.

No presente trabalho, o método quimiométrico utilizado foi a Análise por Componentes Principais (PCA), técnica exploratória, uma vez que as conclusões sobre as amostras são tiradas de dados coletados (no caso, espectros *fingerprint* coletados pelo espectrômetro de massas). A Análise por Componentes Principais consiste em reorganizar os dados provenientes das amostras em um sistema de eixos conveniente e simplificado para a análise dos dados. As n-variáveis originais geram “n-componentes principais”, vetores que as representam e são obtidos em ordem decrescente de máxima variância. Isso quer dizer que a primeira componente principal detém mais informações estatísticas do que a segunda componente principal, que por sua vez, traz consigo mais informação estatística do que a terceira componente principal, e assim por diante.

Geralmente, o que é feito é tomar para a análise de dados apenas a primeira e a segunda componentes principais, as quais, muitas vezes, detêm mais de 90% das informações estatísticas, reduzindo o número de variáveis e simplificando, assim, a análise. O gráfico que se obtém plotando a primeira componente principal e a segunda componente principal fornece, estatisticamente, uma janela privilegiada estatisticamente para a observação dos pontos no espaço n-dimensional (Souza, 2008). Na PCA, a matriz original é convertida em um produto de duas matrizes: a matriz de *Scores*, associada à relação existente entre as amostras, e a matriz de *Loadings*, associada à relação existente entre as variáveis (Neto e Moita, 1998). Na forma matricial, representa-se a Equação 1:

$$X = S * L^T \quad (\text{Equação 1})$$

sendo X a matriz original, S a matriz dos *Scores* e L^T a matriz dos *Loadings* transposta, como ilustrado na Figura 3.9.

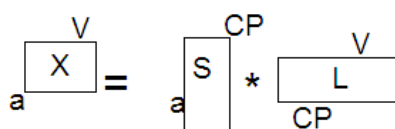


Figura 3.9 - Representação matricial da operação realizada no cálculo de componentes principais. Fonte: Souza, 2008.

Onde “**a**”, representado em linhas, são as amostras na matriz S de *Scores* e “**v**”, representado em colunas, são as variáveis da matriz L de *Loadings*. “**CP**” são as componentes principais.

Em síntese, tem-se:

- o gráfico de *Scores* fornece uma relação entre as amostras;
- o gráfico de *Loadings* fornece uma relação entre as variáveis;
- na maioria dos casos, duas a três componentes principais representam mais de 90% das informações estatísticas e torna a análise simplificada.

Nesse estudo, a análise de componentes principais foi, em um primeiro momento, usada para julgar a importância das variáveis originais escolhidas (*Loadings*-relações m/z) quando suas duas primeiras componentes principais são combinadas linearmente, destacando os íons mais relevantes do ponto de vista estatístico. Posteriormente, a matriz dos *Scores* foi calculada e analisada, de forma a agrupar as amostras com características espectrométricas semelhantes e perceber como se agrupam de acordo com o ponto amostral do sistema de tratamento de efluentes em que foram coletadas.

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise de Similaridade Entre as Amostras: Scores

A análise de componentes principais, através da matriz de *Scores*, fornece informações sobre a semelhança entre as amostras, no que diz respeito às suas composições químicas. As Figuras 4.1 e 4.2 ilustram gráficos plotados pela primeira componente principal *versus* a segunda componente principal da matriz de *Scores*, respectivamente dos modos negativo e positivo de ionização.

A matriz de *Scores* do modo negativo (Figura 4.1) mostra que as amostras referentes ao efluente do filtro biológico percolador (C1 e C2) se agrupam, indicando que, durante todo o período de amostragem, a composição do efluente final permaneceu praticamente constante. Além disso, é possível concluir que não houve qualquer diferença significativa provocada pelos diferentes meios de suporte no FBP. As amostras coletadas nos pontos A (esgoto bruto) e B (efluente do reator *UASB*) não se agruparam uniformemente no gráfico, o que demonstra que a composição química dessas amostras não é uniforme, apresentando variações significativas entre elas. A matriz de *Scores* do modo positivo (Figura 4.2) não revelou qualquer agrupamento aparente entre as amostras, relacionado ao ponto do sistema de tratamento em que foram coletadas.

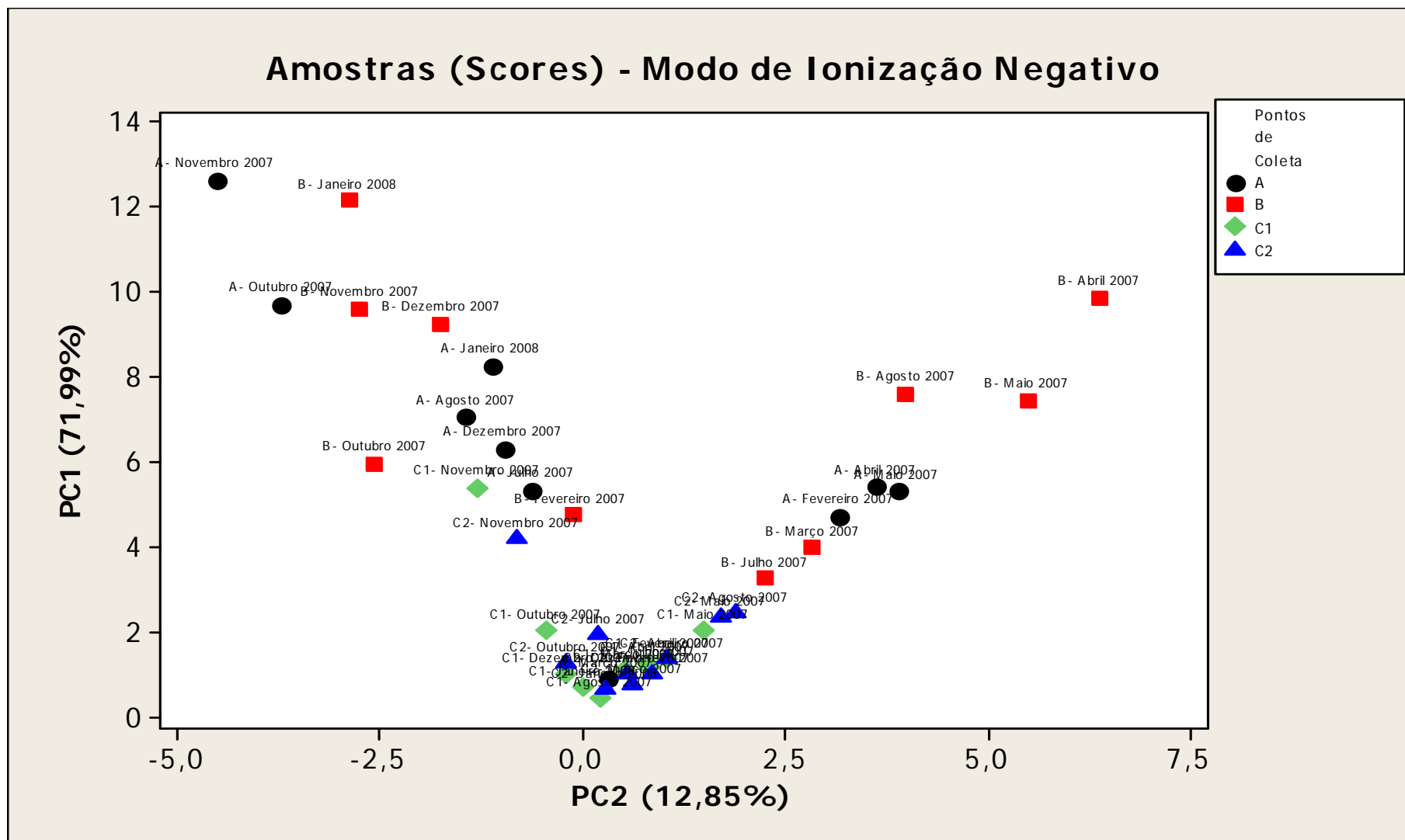


Figura 4.1 - Primeira e segunda componentes principais da matriz de *Scores* do modo de ionização negativo.

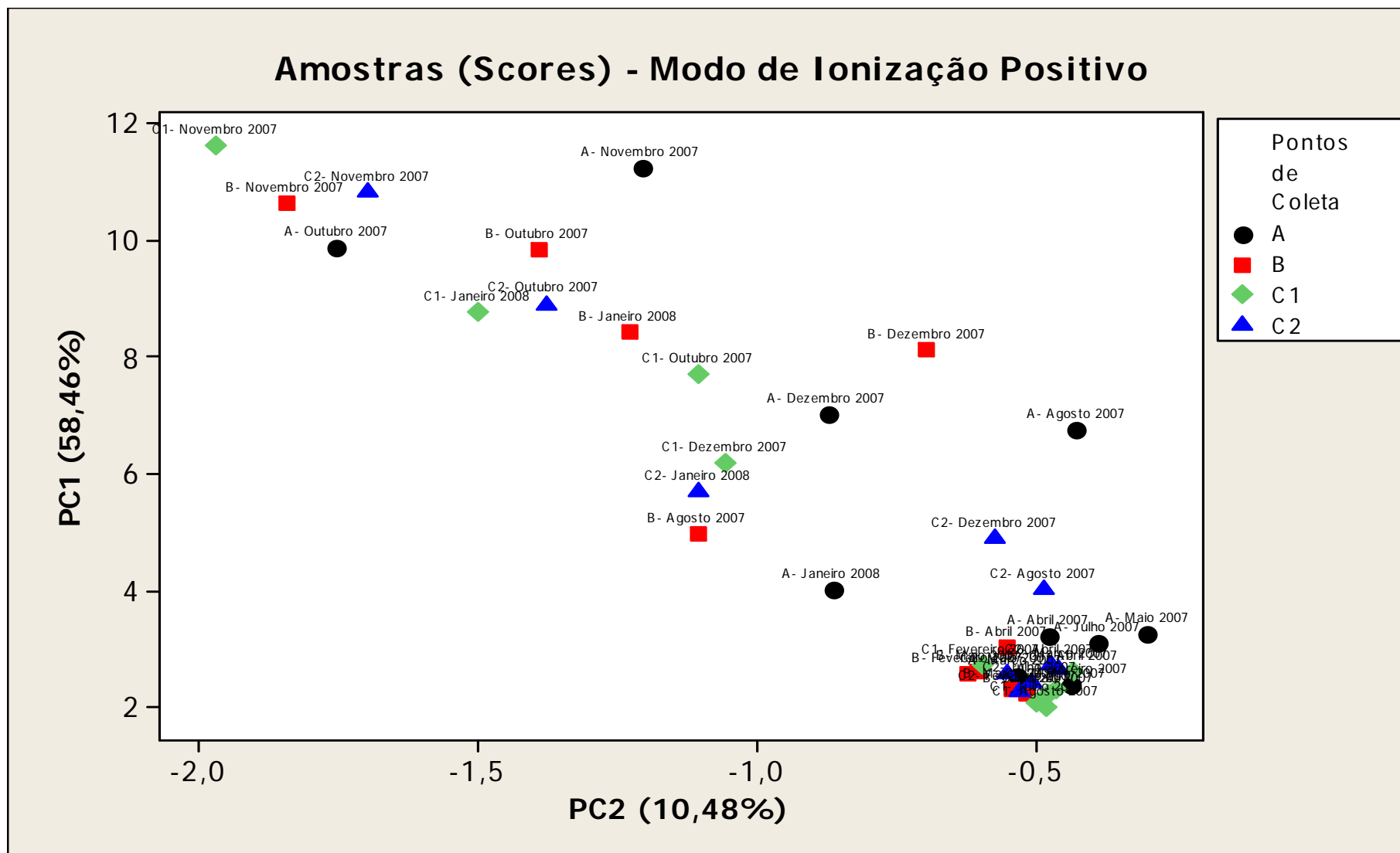


Figura 4.2 - Primeira e segunda componentes principais da matriz de Scores do modo de ionização positivo.

4.2. Elucidação Estrutural de Micropoluentes no Esgoto Doméstico

A análise *fullscan* nos modos negativo e positivo das amostras de esgoto revela um grande número de substâncias químicas, comprovando a complexidade dessa matriz ambiental. Uma vez que a identificação de todos os poluentes presentes é demasiadamente complexa, esse trabalho se limitou ao estudo das substâncias que se destacam dentre as demais nas amostras, ou seja, aquelas que durante a análise espectrométrica, geraram melhores respostas instrumentais. Assim, após adquiridos os espectros de cada amostra, o tratamento quimiométrico dos dados foi realizado, como uma ferramenta fundamental para a seleção dos poluentes mais determinantes na distinção das amostras. Através do resultado da análise de PCA, foram considerados como relevantes para a identificação os íons com valor da primeira componente principal maior ou igual a 0,05.

As relações bidimensionais entre os valores das primeira e segunda componentes principais, dos íons do modo negativo são mostradas na Figura 4.3 e do positivo na Figura 4.4 (*Loadings*). Nelas podem ser notados densos agrupamentos de pontos, que representam as relações m/z semelhantes em todas as amostras. Os íons que se encontram destacados dos demais são os mais relevantes, logo, são os alvos da tentativa de elucidação estrutural. De posse das relações m/z desses íons, foram realizados experimentos MS^2 , a fim de obter fragmentações que auxiliariam o programa computacional a calcular as possíveis estruturas do poluente. A Tabela 4.1 relaciona esses íons com seus respectivos valores de componentes principais calculadas na análise quimiométrica de dados.

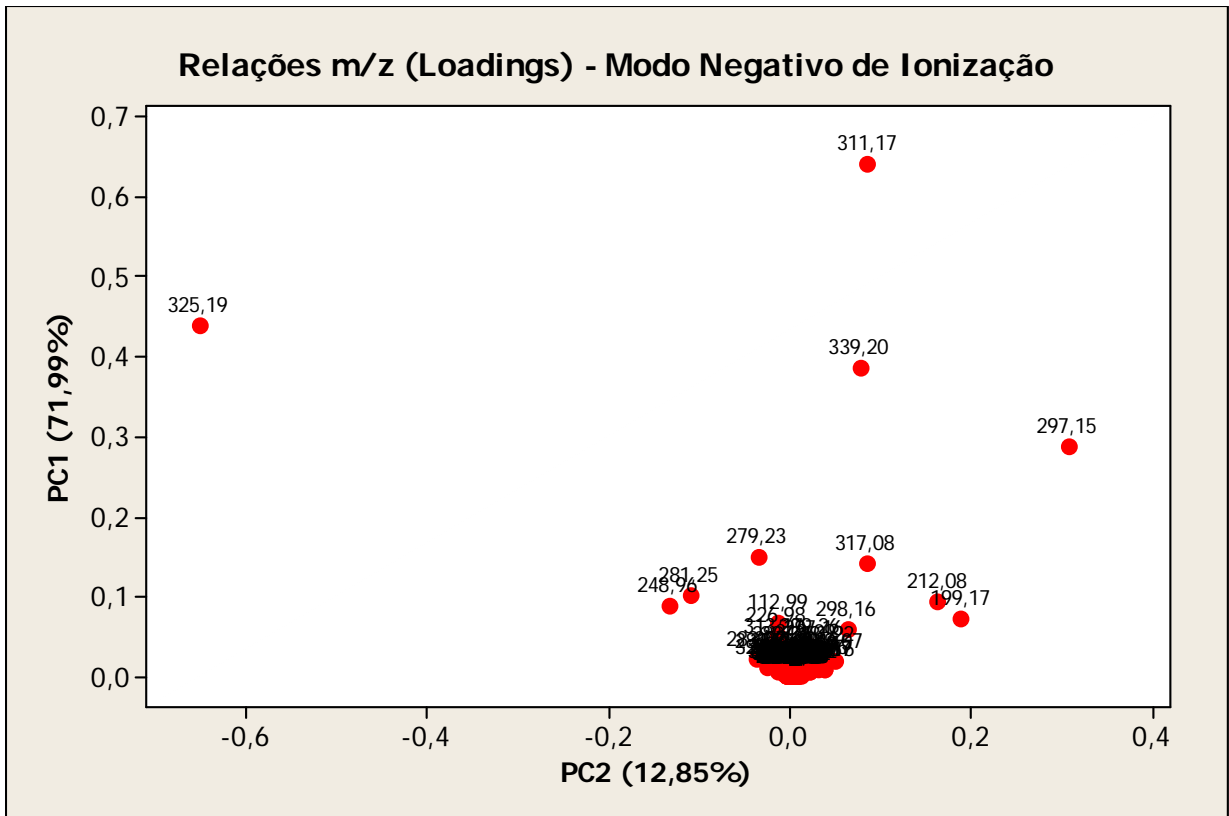


Figura 4.3 - Relação entre a primeira e a segunda componentes principais da matriz Loadings dos íons gerados nos modo negativo.

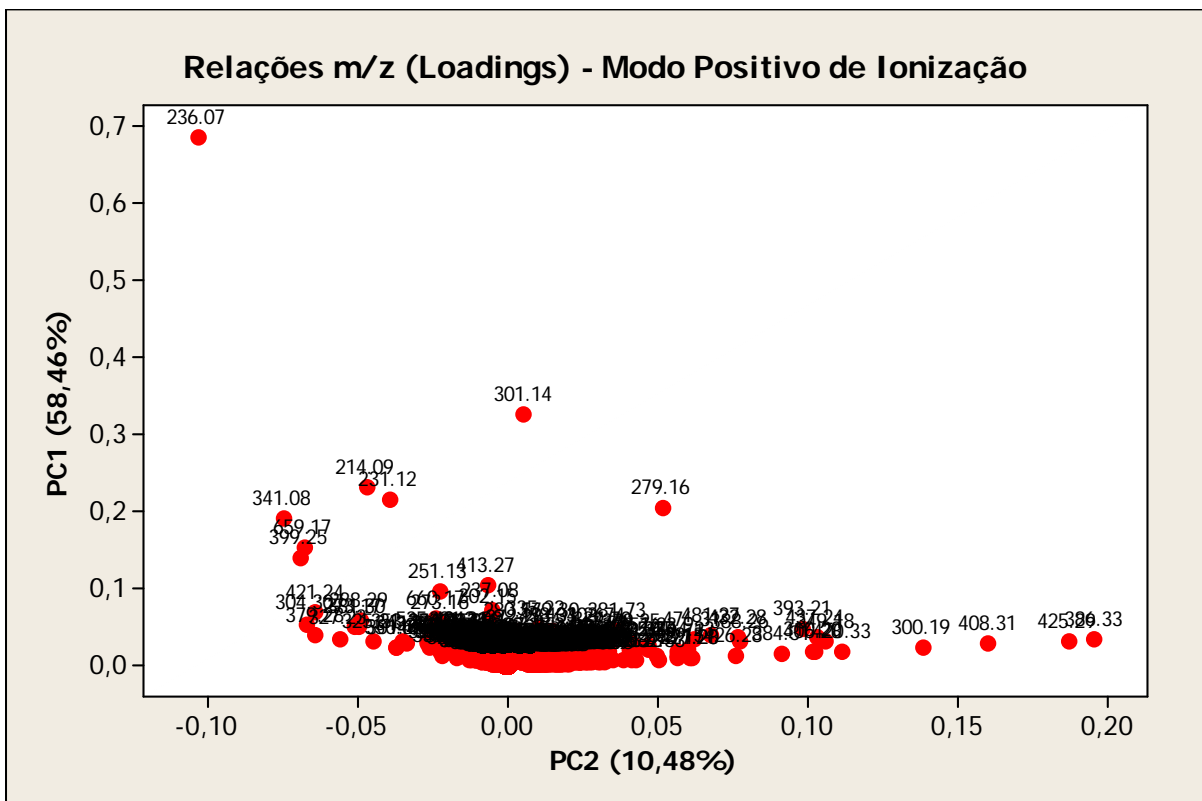


Figura 4.4 - Relação entre a primeira e a segunda componentes principais da matriz Loadings dos íons gerados no modo positivo de ionização.

Tabela 4.1 – Valores de *Loadings* das componentes principais para os íons que se destacaram na análise de PCA.

MODO DE IONIZAÇÃO							
POSITIVO				NEGATIVO			
m/z	PC1	PC2	PC3	m/z	PC1	PC2	PC3
+236,0793	0,684454	-0,10349	0,107077	-311,1768	0,641947	0,084932	-0,25577
+301,1421	0,325568	0,004969	-0,29972	-325,1923	0,438636	-0,65209	-0,10195
+214,0954	0,230528	-0,04727	-0,03919	-339,1999	0,387058	0,076965	0,338495
+231,1290	0,215602	-0,03948	-0,00819	-297,1509	0,287925	0,306287	-0,37763
+279,1611	0,205420	0,051045	-0,31461	-279,2350	0,149664	-0,03529	0,437155
+341,0800	0,191686	-0,07503	0,00456	-281,2493	0,101099	-0,11074	0,409953
+659,1751	0,152769	-0,06818	-0,01583	-212,0733	0,093873	0,162711	0,08235
+399,2561	0,140356	-0,06933	-0,06802	-248,9611	0,088545	-0,13383	0,020879
+413,2709	0,105705	-0,00692	0,123154	-199,1728	0,073619	0,187697	0,271134
+251,1327	0,097037	-0,02281	0,026246				
+421,2469	0,068685	-0,06424	-0,01464				
+304,3084	0,059467	-0,04944	-0,08046				

Para cada um dos íons destacados na análise de PCA, foi feita a tentativa de elucidação estrutural através do programa *Formula Predictor*. Para isso, foram inseridos os valores exatos das massas calculadas, além dos seguintes parâmetros fixados como: C: 0 a 50, H: 0 a 100, N: 0 a 20, O: 0 a 20, F: 0 a 20 e P: 0 a 3, *DBE*: -0,5 a 50 (faixa padrão do equipamento). Através desses cálculos, são geradas fórmulas elementares possíveis para cada um dos compostos desconhecidos. Em seguida, estruturas químicas para cada uma das fórmulas resultantes foram pesquisadas nas bases de dados NIST e Merck Index. As elucidações estruturais correspondentes a cada um dos íons destacados são mostradas abaixo.

4.2.1. Íons Deprotonados de m/z = -311,1768; -325,1923; -339,1999; -297,1509

Os íons negativos com os quatro maiores valores de *PCI* apresentam valores de m/z iguais a -311,1768; -325,1923; -339,1999 e -297,1509. Experimentos MS^2 com colisão induzida por argônio desses íons foram feitos, com o intuito de se obter os padrões de fragmentação, e se revelaram iguais aos quatro íons. Os espectros de massa desses íons, nos modos MS^1 e MS^2 , são mostrados na Figura 4.5.

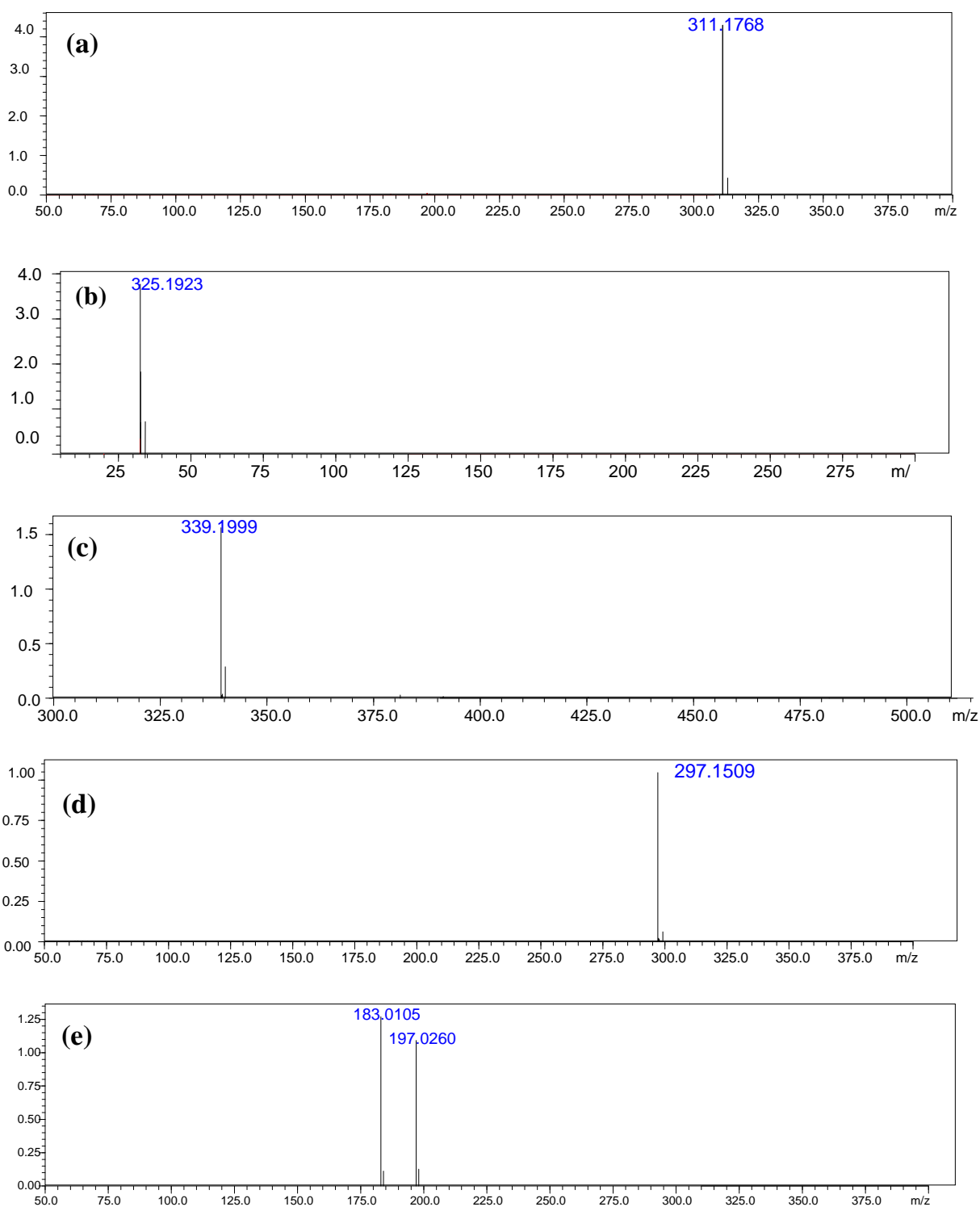


Figura 4.5 - Espectros de massas dos íons moleculares deprotonados do modo MS^1 (a) $m/z=311,1768$; (b) $m/z=325,1923$; (c) $m/z=339,1999$; (d) $m/z=297,1509$; e (e) espectro de massas do modo MS^2 , comum às quatro substâncias.

O *software* utilizado revelou que, para os quatro íons, a relação isotópica entre o íon molecular e seu isótopo acrescido de duas unidades de massa atômica (M-H+2) é característica da presença de um átomo de enxofre (aproximadamente 4%). O espectro

resultante de experimentos MS^2 com colisão induzida a argônio mostra um fragmento de massa exata igual a m/z -183,0167 (fórmula calculada igual a $C_8H_8SO_3^-$), bem como um fragmento de m/z -197,0274 ($C_9H_{10}SO_3^-$), possivelmente resultados da fragmentação de diferentes isômeros de cadeia (Figura 4.6). O cromatograma específico dessas substâncias (Figura 4.7) revela que essas substâncias não foram completamente resolvidas pela pré-coluna cromatográfica.

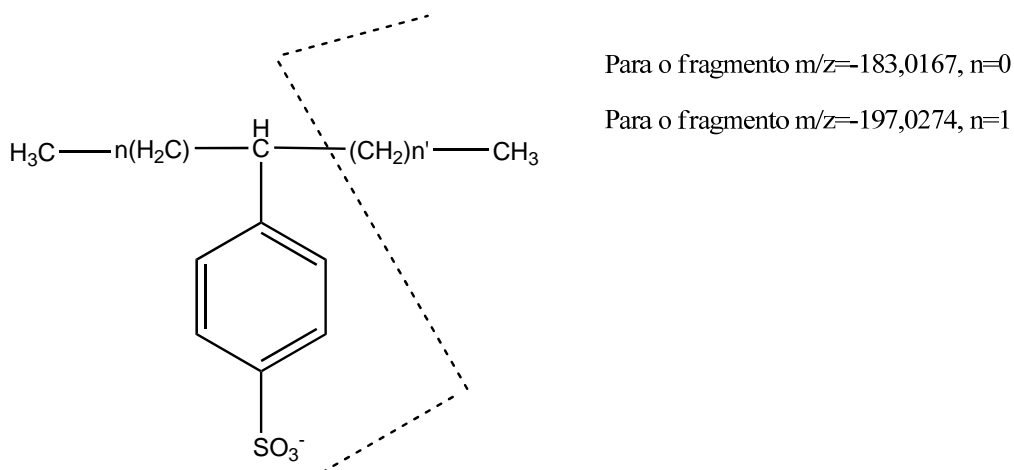


Figura 4.6 - Fragmentações provenientes dos íons investigados.

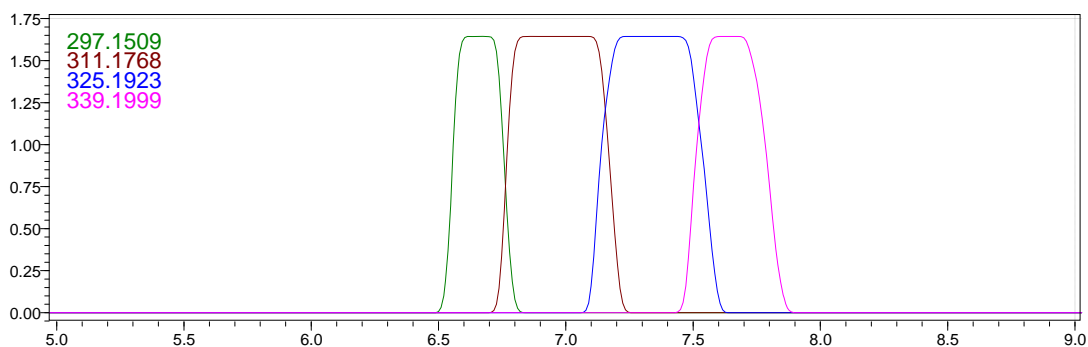


Figura 4.7 - Cromatograma específico dos íons de $m/z=311,1768$; $325,1923$; $339,1999$ e $297,1509$.

A relação isotópica e os fragmentos característicos resultantes dos experimentos MS^2 , foram inseridos no programa *Formula Predictor*, que calculou as possíveis fórmulas moleculares referentes aos íons desconhecidos. O resultado é mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados gerados pelo programa *Formula Predictor*, na busca por fórmulas correspondentes aos íons 311,1768; 325,1923; 339,1999 e 297,1509.

Íon Deprotonado m/z=311,1768				
Fórmula Proposta (M)	Íon	m/z medido	m/z calculado	Diferença (mDa)
C20 H24 O3	[M-H] ⁻	311,1768	311,1653	11,5
C13 H28 O8	[M-H] ⁻	311,1768	311,1711	5,7
C17 H28 O3 S	[M-H] ⁻	311,1768	311,1686	8,2
Íon Deprotonado m/z=325,1923				
Fórmula Proposta (M)	Íon	m/z medido	m/z calculado	Diferença (mDa)
C21 H26 O3	[M-H] ⁻	325,1923	325,1809	11,4
C18 H30 O3 S	[M-H] ⁻	325,1923	325,1843	8,0
Íon Deprotonado m/z=339,1999				
Fórmula Proposta (M)	Íon	m/z medido	m/z calculado	Diferença (mDa)
C19 H32 O3 S	[M-H] ⁻	339,1999	339,1999	0,0
C15 H32 O8	[M-H] ⁻	339,1999	339,2024	-2,5
C22 H28 O3	[M-H] ⁻	339,1999	339,1966	3,3
C12 H36 O8 S	[M-H] ⁻	339,1999	339,2058	-5,9
Íon Deprotonado m/z=297,1509				
Fórmula Proposta (M)	Íon	m/z medido	m/z calculado	Diferença (mDa)
C16 H26 O3 S	[M-H] ⁻	297,1509	297,1530	-2,1
C15 H32 O8	[M-H] ⁻	297,1509	297,1496	1,3
C22 H28 O3	[M-H] ⁻	297,1509	297,1555	-4,6

A busca por essas fórmulas nos bancos de dados disponíveis resultou na elucidação das mesmas. As quatro correspondem a homólogos de LAS, de 11, 12, 13 e 10 átomos de carbono na cadeia alquílica (C₁₁-LAS, C₁₂-LAS, C₁₃-LAS e C₁₀-LAS, respectivamente).

4.2.2. Íon Deprotonado de m/z = -279,2350

O íon negativo que, na análise de PCA, obteve o quinto maior valor entre as PC1, apresentou m/z=-279,2350. Os espectros de massas, resultantes de experimentos MS¹ e MS² (com fragmentação por colisão induzida) estão apresentados na Figura 4.8.

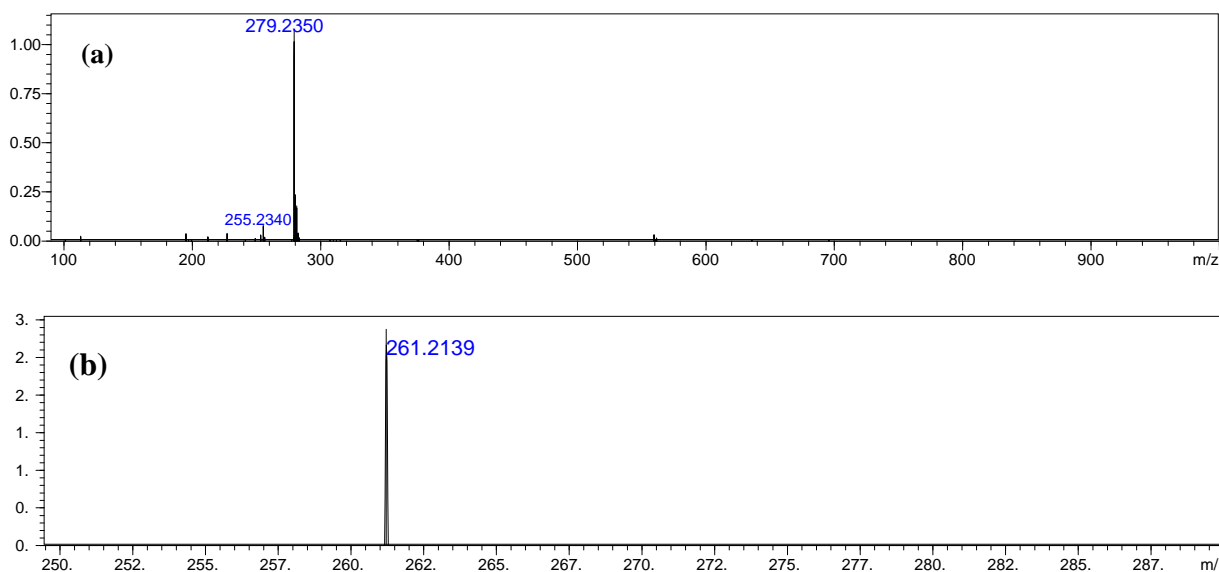


Figura 4.8 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com $m/z=279,2350$; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.

O espectro de massas gerado pelo experimento MS^2 mostra a perda de uma molécula de água (18,021 u.m.a) através da colisão induzida. Essa fragmentação é também observada por Kerwin *et al.* (1995), que cita que em ácidos graxos com até duas insaturações, a fragmentação principal é a perda de água do grupo carboxila. A fragmentação proposta é representada na Figura 4.9.

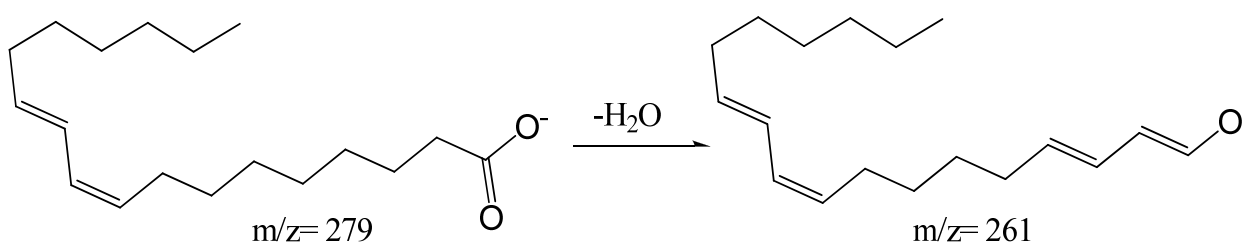


Figura 4.9 - Fragmentação proposta para o íon $m/z=279,2350$.

O programa *Formula Predictor* calculou, apenas com os dados supracitados, as possíveis estruturas moleculares para o composto, mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a 279,2350.

FÓRMULA (M)	ÍON	m/z MEDIDO	m/z CALCULADO	DIFERENÇA (mDa)
C11 H30 N5 O3	[M-H] -	279,2350	279,2276	7,4
C12 H33 N4 O P	[M-H] -	279,2350	279,2319	3,1
C16 H30 N3 O	[M-H] -	279,2350	279,2316	3,4
C14 H35 N O2 P	[M-H] -	279,2350	279,2333	1,7
C18 H32 O2	[M-H] -	279,2350	279,2330	2,0

Após a busca nos banco de dados disponíveis, a última fórmula mostrada na Tabela 4.3 ($C_{18}H_{32}O_2$) foi selecionada, correspondente ao ácido linoléico.

4.2.3. Íon Deprotonado de m/z = -281,2493

Um dos íons a serem identificados apresenta relação massa/carga igual a -281,2493. A Figura 4.10 mostra os espectros obtidos nas análises.

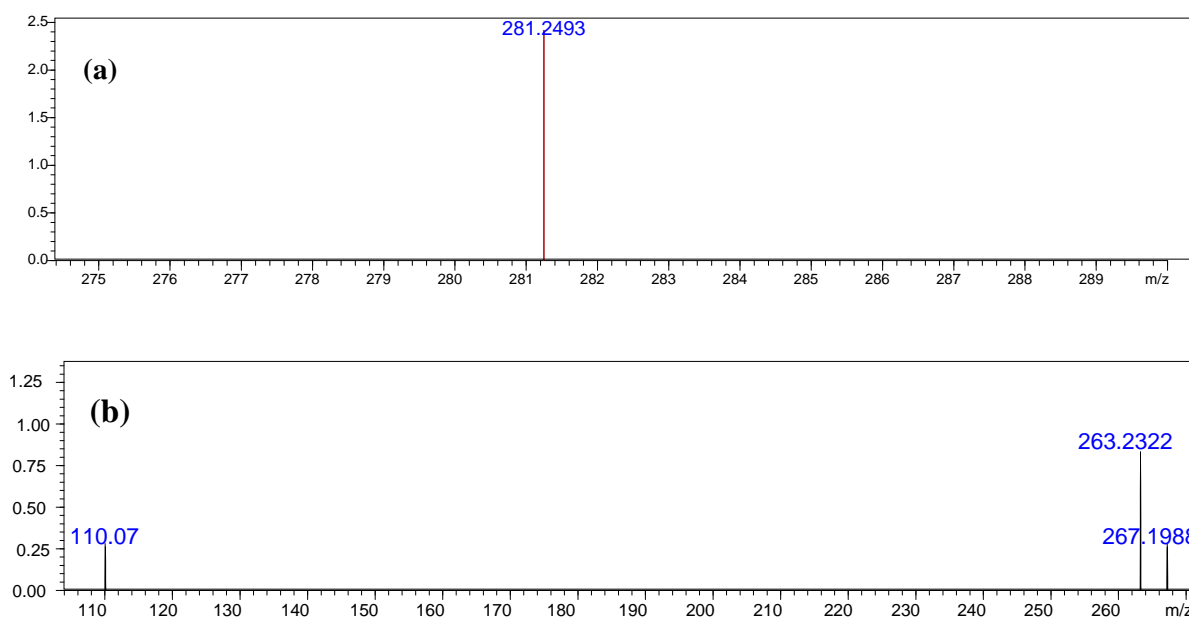


Figura 4.10 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com m/z=-281,2493; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.

O espectro mostrado na Figura 4.10b mostra fragmentos com m/z iguais a -110,0751 (fragmento não identificado); -263,2322 (referente a perda de água) e -267,1988 (referente a perda de um fragmento CH_2), de acordo com a Figura 4.11.

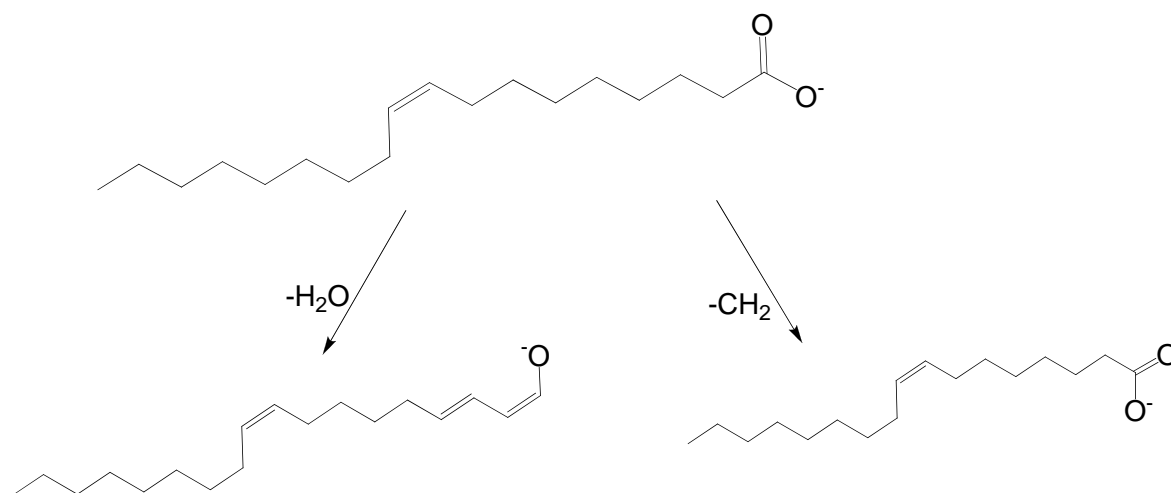


Figura 4.11 - Fragmentações propostas obtidas nos experimentos MS^2 provenientes do íon $m/z=-281,2493$.

Através desses dados, o programa calculou as possíveis fórmulas para o composto. Com os parâmetros-padrão estabelecidos, o cálculo feito pelo *software* resultou em 10 compostos, mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a -281,2493.

FÓRMULA (M)	ÍON	m/z MEDIDO	m/z CALCULADO	DIFERENÇA (mDa)
C13 H36 N3 O S	[M-H] -	281,2493	281,2506	-1,3
C14 H37 N O2 P	[M-H] -	281,2493	281,2489	0,4
C18 H34 O2	[M-H] -	281,2493	281,2486	0,7
C12 H35 N4 O P	[M-H] -	281,2493	281,2476	1,7
C16 H32 N3 O	[M-H] -	281,2493	281,2473	2,0
C15 H38 O2 S	[M-H] -	281,2493	281,2520	-2,7
C15 H40 P2	[M-H] -	281,2493	281,2532	-3,9
C15 H39 P S	[M-H] -	281,2493	281,2437	5,6
C11 H32 N5 O3	[M-H] -	281,2493	281,2432	6,1
C12 H34 N4 O3	[M-H] -	281,2493	281,2558	-6,5

Uma extensa busca foi feita nos bancos de dados, que encontrou a fórmula $C_{18}H_{34}O_2$ como a ideal, a qual caracteriza o ácido oléico.

4.2.4. Íon Deprotonado de $m/z = -212,0733$

O ânion de relação massa/carga -212,0733 foi destacado na análise de PCA. O resultado das análises referente a ele são apresentados na Figura 4.12.

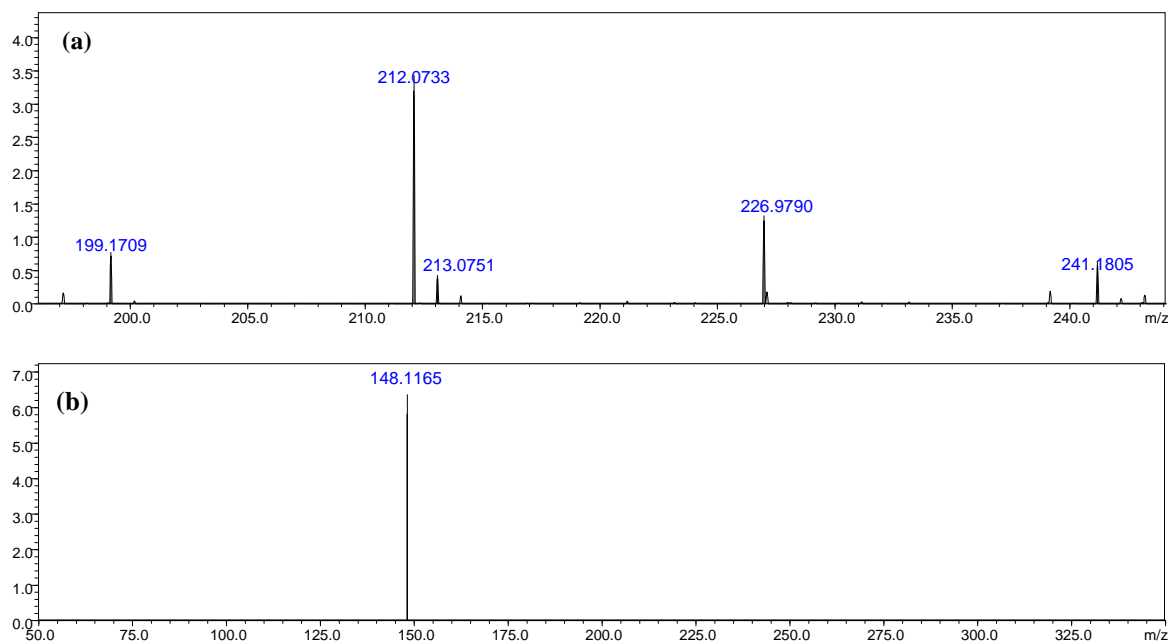


Figura 4.12 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com $m/z=212,0733$; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.

O espectro de massas no modo MS^1 mostra que vários outros íons estão presentes no espectro do íon pré-selecionado. Provavelmente, isso ocorre devido à cromatografia não satisfatória nesse instante, uma vez que esses íons podem estar relacionados a outros compostos que, eventualmente, não foram resolvidos apenas com a pré-coluna usada nos experimentos.

A Figura 4.12b mostra que a fragmentação do íon molecular resultou apenas no fragmento de m/z 148,1165. O *software* de cálculo estrutural indica que esse fragmento pode equivaler à estrutura do fragmento $C_8H_4O_3^-$, característico da classe dos ftalatos. Em relação ao cálculo da estrutura por completa, o programa não retornou qualquer fórmula quimicamente possível: foram propostas nove fórmulas (Tabela 4.5) e a pesquisa feita nos bancos de dados não retornou resultado positivo sobre qualquer uma delas. Essas observações levam a crer que esse composto é da classe dos ftalatos, ou um subproduto de degradação deles. Entretanto não foi possível apenas com a presente técnica, desvendar a estrutura dessa substância por completo.

Tabela 4.5 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a 212,0733.

FÓRMULA (M)	ÍON	m/z MEDIDO	m/z CALCULADO	DIFERENÇA (mDa)
C9 H4 N2 O3 P2	[M-H] -	212,0733	212,0751	-1,8
C7 H2 N5 O2 P2	[M-H] -	212,0733	212,0737	-0,4
C5 H7 N3 O3 P3	[M-H] -	212,0733	212,0789	-5,6
C13 H N O3 P	[M-H] -	212,0733	212,0717	1,6

4.2.5. Íon Deprotonado de m/z = -248,9611

Um dos compostos destacados na análise de PCA apresenta m/z exata igual a -248,9611. Seus espectros, resultados das análises nos modos MS^1 e MS^2 são apresentados na Figura 4.13.

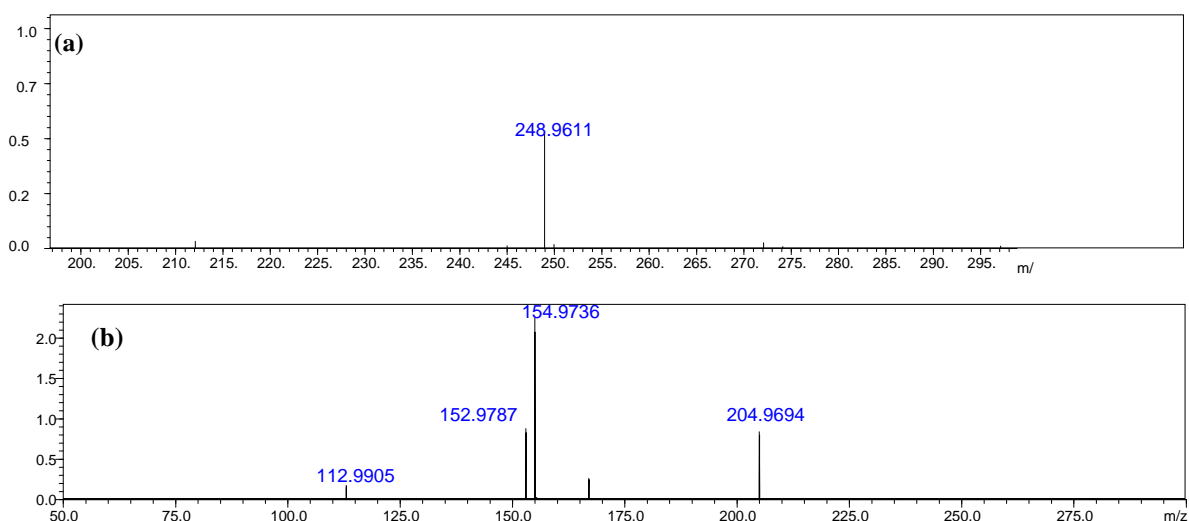


Figura 4.13 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com m/z=-248,9611; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.

As fragmentações observadas no modo MS^2 serviram como dados de entrada no programa *Formula Predictor*, o qual gerou os seguintes resultados como prováveis fórmulas elementares (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a 248,9611.

FÓRMULA (M)	ÍON	m/z MEDIDO	m/z CALCULADO	DIFERENÇA (mDa)
C9 H4 N2 O3 P2	[M-H] -	248,9611	248,9624	-1,3
C7 H2 N5 O2 P2	[M-H] -	248,9611	248,9611	0,0
C5 H7 N3 O3 P3	[M-H] -	248,9611	248,9627	-1,6
C13 H N O3 P	[M-H] -	248,9611	248,9621	-1,0
C8 H3 N4 O2 P S	[M-H] -	248,9611	248,9642	-3,1
C4 H6 N5 O2 P2 S	[M-H] -	248,9611	248,9645	-3,4
C6 H9 N2 O P3 S	[M-H] -	248,9611	248,9576	3,5
C12 H2 N3 P2	[M-H] -	248,9611	248,9651	-4,0
C10 H6 N O P2 S	[M-H] -	248,9611	248,9573	3,8

A pesquisa pelas estruturas correspondentes às fórmulas foi realizada nos bancos de dados disponíveis, entretanto nenhuma delas gerou um resultado satisfatório. Portanto, conclui-se que as informações disponíveis não foram suficientes para a elucidação estrutural dessa substância.

4.2.6. Íon Deprotonado de $m/z = -199,1728$

O valor de m/z de um dos íons destacados na análise de PCA foi determinado como sendo igual a -199,1728, e os espectros resultantes das análises espectrométricas nos modos MS^1 e MS^2 são ilustrados na Figura 4.14.

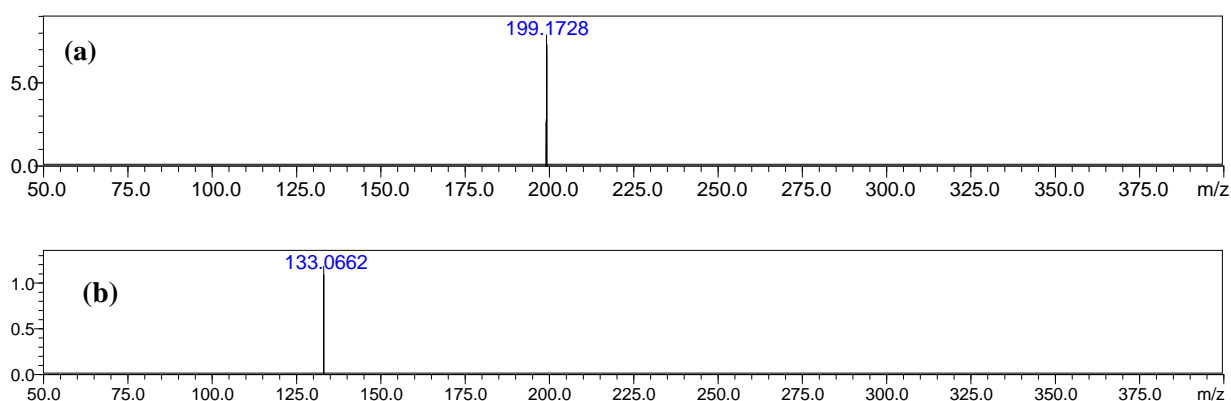


Figura 4.14 - (a) Espectro de massas do íon molecular deprotonado, com $m/z=-199,1728$; (b) espectro de massas dos fragmentos gerados por colisão induzida.

Inserindo as informações espectrométricas do íon molecular, bem como a fragmentação observada na Figura 4.14b no programa *Formula Predictor*, obtiveram-se, como resultado, apenas duas fórmulas elementares possíveis, de acordo com a Tabela 4.7. Não foi possível

predizer, entretanto, a fórmula elementar exata para o fragmento gerado na colisão induzida por argônio, de m/z igual a -133,0662.

Tabela 4.7 - Possíveis composições elementares das estruturas moleculares referentes ao íon negativo de m/z igual a 199,1728.

FÓRMULA (M)	ÍON	m/z MEDIDO	m/z CALCULADO	DIFERENÇA (mDa)
C10 H22 N3 O	[M-H] -	199,1728	199,1690	3,8
C12 H24 O2	[M-H] -	199,1728	199,1704	2,4

A busca por essas fórmulas nos bancos de dados da NIST e Merck Index indicou a estrutura como o ácido láurico (C₁₂H₂₄O₂).

A tentativa de elucidação estrutural dos micropoluentes destacados pela análise de componentes principais no modo de ionização positiva não gerou nenhum resultado quimicamente possível. As estruturas do modo de ionização negativa estão apresentadas na Figura 4.15.

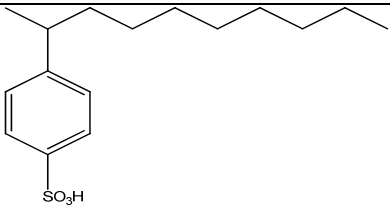
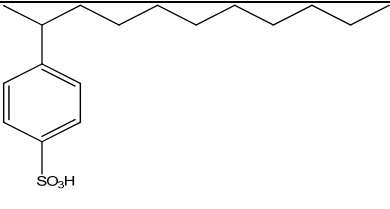
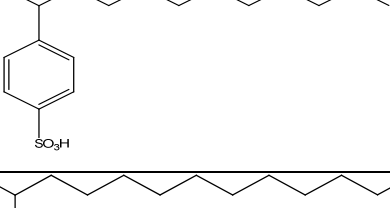
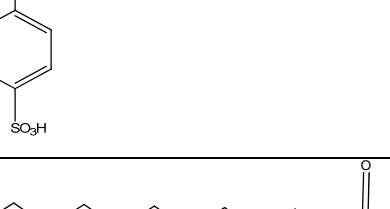
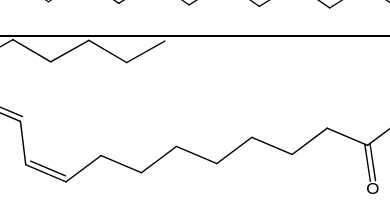
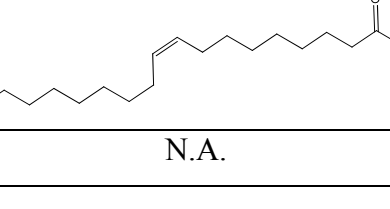
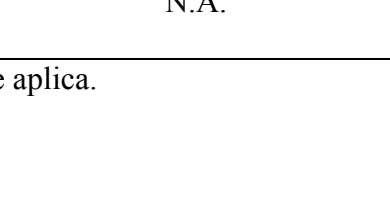
NOME DO COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	MASSA MOLAR EXATA (u.m.a)	ESTRUTURA
C ₁₀ -LAS	C ₁₆ H ₂₅ SO ₃ H	298,1603	
C ₁₁ -LAS	C ₁₇ H ₂₇ SO ₃ H	312,1759	
C ₁₂ -LAS	C ₁₈ H ₂₉ SO ₃ H	326,1916	
C ₁₃ -LAS	C ₁₉ H ₃₁ SO ₃ H	340,2072	
ÁCIDO LÁURICO	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,1776	
ÁCIDO LINOLEICO	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,2402	
ÁCIDO OLEICO	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,2589	
FTALATO	N.A.	213,0811	N.A.
SUBSTÂNCIA DESCONHECIDA	N.A.	249,9689	N.A.

Figura 4.15 - Dados sobre as substâncias elucidadas. N.A. – não se aplica.

4.3. Monitoramento dos Compostos Elucidados no Sistema UASB-FBP

Uma vez conhecida a estrutura dos compostos destacados na análise de PCA, é de interesse conhecer como esses poluentes se comportam durante o tratamento pelo qual foram submetidos. Para isso, foram feitos gráficos *boxplot*, de cada ponto de coleta, em relação a cada um dos poluentes.

4.3.1. Alquilbenzeno Sulfonados Lineares (LAS)

O comportamento dos LAS identificados na ETE é mostrado na Figura 4.16.

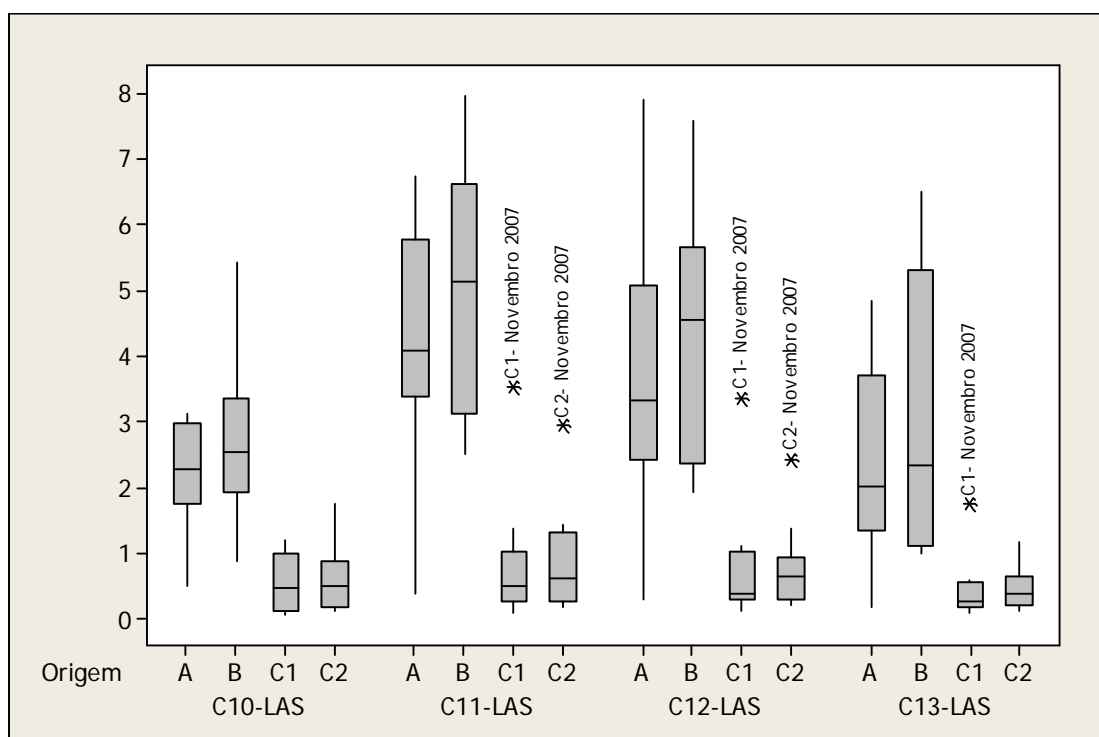


Figura 4.16 - Comportamento dos LAS durante o tratamento estudado.

Através da análise da Figura 4.16 observa-se comportamento similar de todos os poluentes durante o tratamento. A biodegradação anaeróbia não é efetiva para remover esses poluentes, que se concentra no lodo presente no reator UASB. Por outro lado, a etapa aeróbia é capaz de degradar e remover de maneira eficaz o LAS do efluente sanitário, nas condições operacionais da ETE em estudo.

A degradação aeróbia dos LAS inicia com a formação de carboxilados sulfonados como intermediários da biodegradação, resultando, então na perda de atividade interfacial e de toxicidade em organismos presentes no meio ambiente. A biodegradação prossegue com a clivagem do anel aromático e a completa conversão do LAS e intermediários em

substâncias inorgânicas (H_2O , CO_2 , Na_2SO_4) e a incorporação de seus constituintes à biomassa dos microorganismos (Tavares, 2008).

Tavares (2008) pesquisou a degradação dos *LAS* no mesmo sistema de tratamento aqui estudado, resultados dos quais estão de acordo com os apresentados pela autora, que usou o método analítico de substâncias ativas ao azul de metileno para quantificar os *LAS* presentes em amostras afluentes e efluentes ao reator *UASB*. A autora acrescenta que o aumento de concentração de *LAS* após o reator *UASB* seria devido à superestimação das concentrações dos surfactantes aniônicos pelo método por ela utilizado, uma vez que o mesmo está sujeito a interferentes presentes na própria amostra.

Uma vez que esse aumento de concentração foi percebido também na análise por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas aqui apresentada, e tendo em vista que esse método é seletivo aos *LAS* e está livre das interferências supracitadas, outros fenômenos parecem explicar essa observação. Hipoteticamente, pensa-se que o lodo presente no reator *UASB*, uma vez já saturado desses surfactantes, libera, por lixiviação, esses compostos em seu efluente, o que culminaria, então no aumento da concentração de *LAS* observado.

O estudo de Berna *et al.* (1988) cita ainda que é observada a degradação anaeróbia parcial do *LAS*, no entanto, usando-se os tempos de detenção hidráulica normalmente empregados nos reatores *UASB* (sete a nove horas) a degradação desses compostos não é significativa.

4.3.2. Demais Compostos Destacados Pela PCA no Modo Negativo de Ionização

O perfil de degradação dos demais micropoluentes identificados no modo negativo de ionização pode ser visto na Figura 4.17.

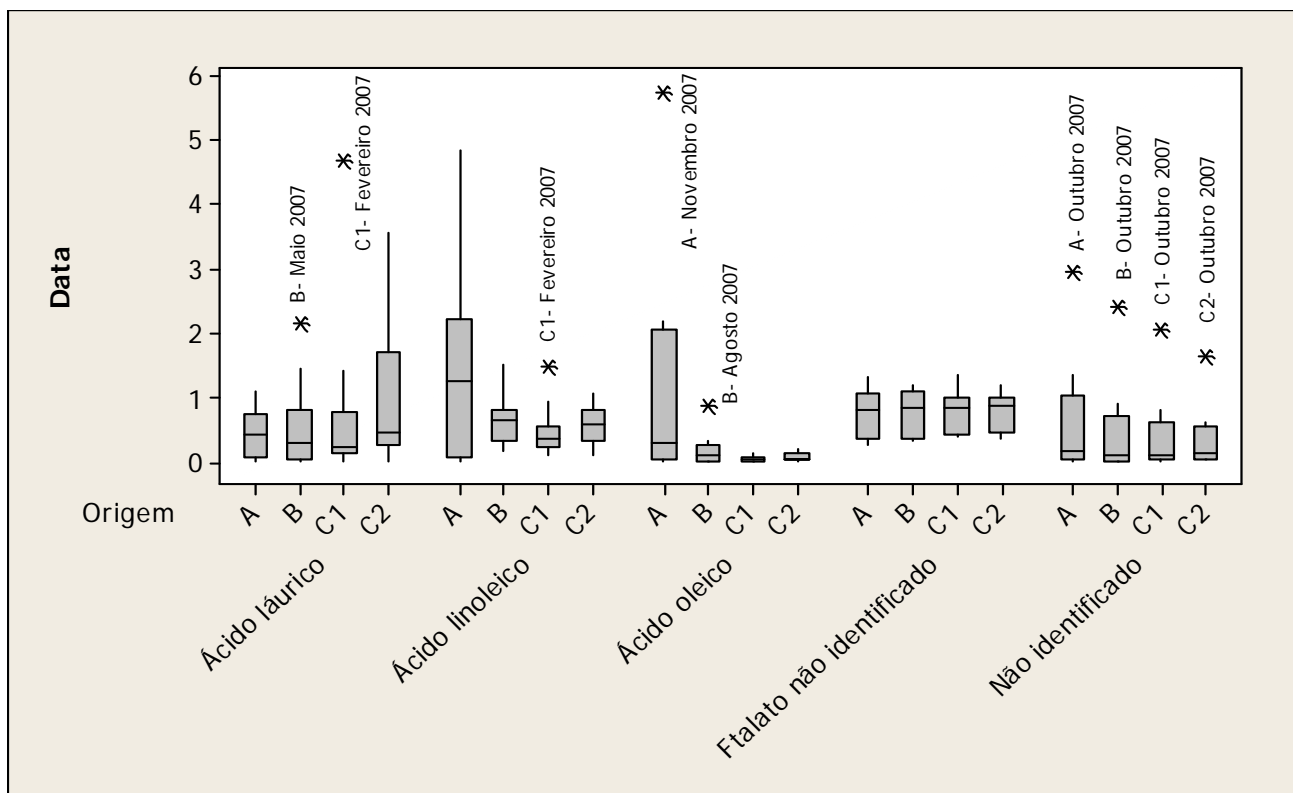


Figura 4.17- Perfis de monitoramento dos ácidos graxos láurico, linoléico e oléico, de um ftalato e um composto não identificado, presentes no esgoto doméstico.

O ácido láurico, ou ácido dodecanóico, mostrou-se recalcitrante durante o tratamento combinado, uma vez que as medianas das concentrações relativas permaneceram praticamente constantes após os tratamentos anaeróbio e aeróbio. O ácido láurico é suspeito de apresentar propriedades bactericidas e, sendo tóxico às bactérias presentes no sistema de tratamento, a sua passagem incólume pelo sistema é explicada. O material de preenchimento dos filtros biológicos percoladores não provocou diferença significativa na remoção do composto.

O ácido oléico está presente em cosméticos como sabonetes, bronzeadores e protetores solares, ao passo que o linoléico é encontrado em carnes e produtos lácteos. Esses compostos parecem não serem tóxicos aos microorganismos degradadores de matéria orgânica, uma vez que o perfil de degradação indica biodegradabilidade nos reatores anaeróbio e aeróbio.

O ftalato e o composto não identificado se mostraram recalcitrante ao tratamento, tendo em vista que suas medianas se mostraram praticamente constantes.

4.3.3. Compostos Destacados Pela PCA no Modo de Ionização Positivo

Os íons monitorados pelo espectrômetro de massas no modo positivo não puderam ter suas estruturas elucidadas, uma vez que o *software* de identificação retornou inúmeros resultados possíveis. No entanto, foi possível traçar o perfil de cada um deles no sistema de tratamento em questão. Esses perfis são mostrados nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20.

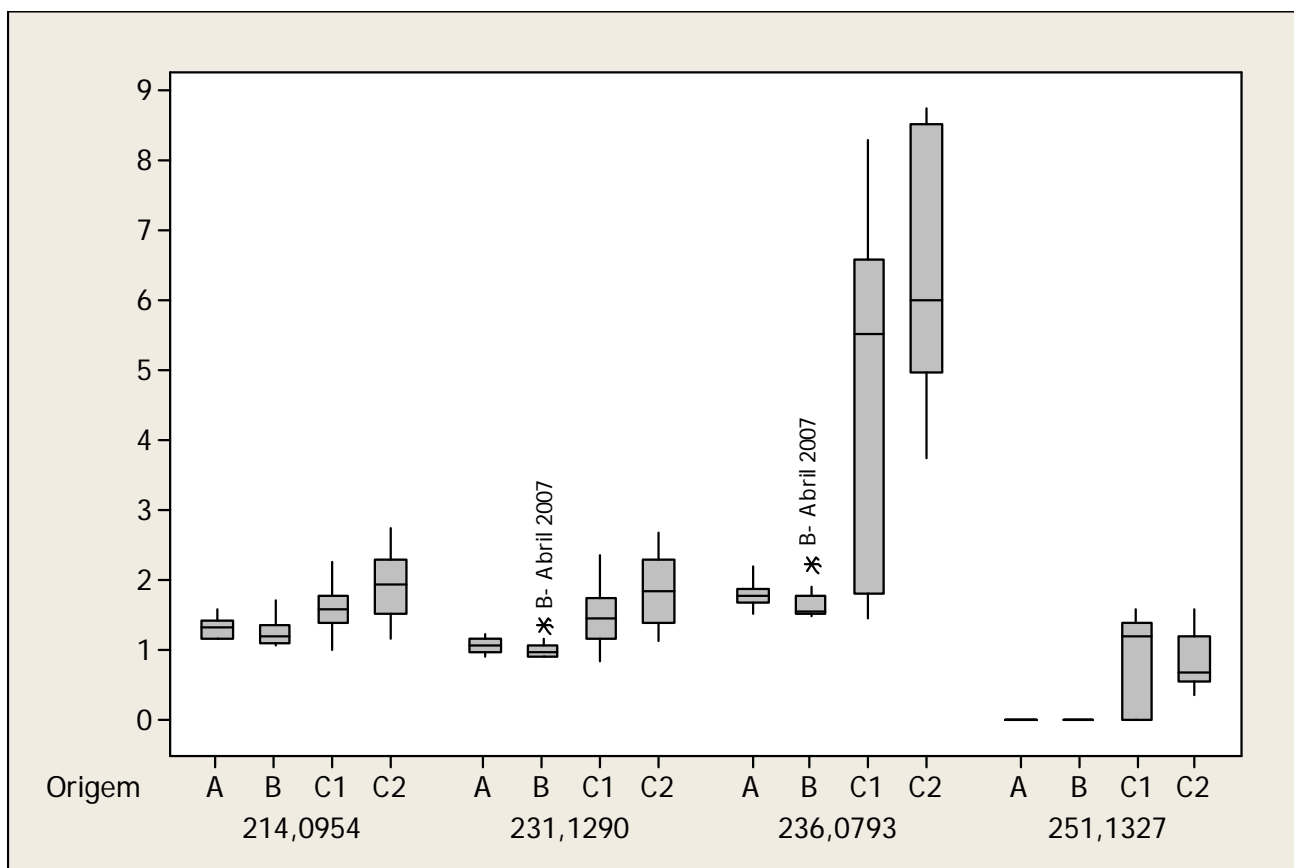


Figura 4.18 - Perfis de monitoramento de íons positivos de estruturas não elucidadas 214,0954; 231,1290; 236,0793 e 251,1327, presentes no esgoto doméstico.

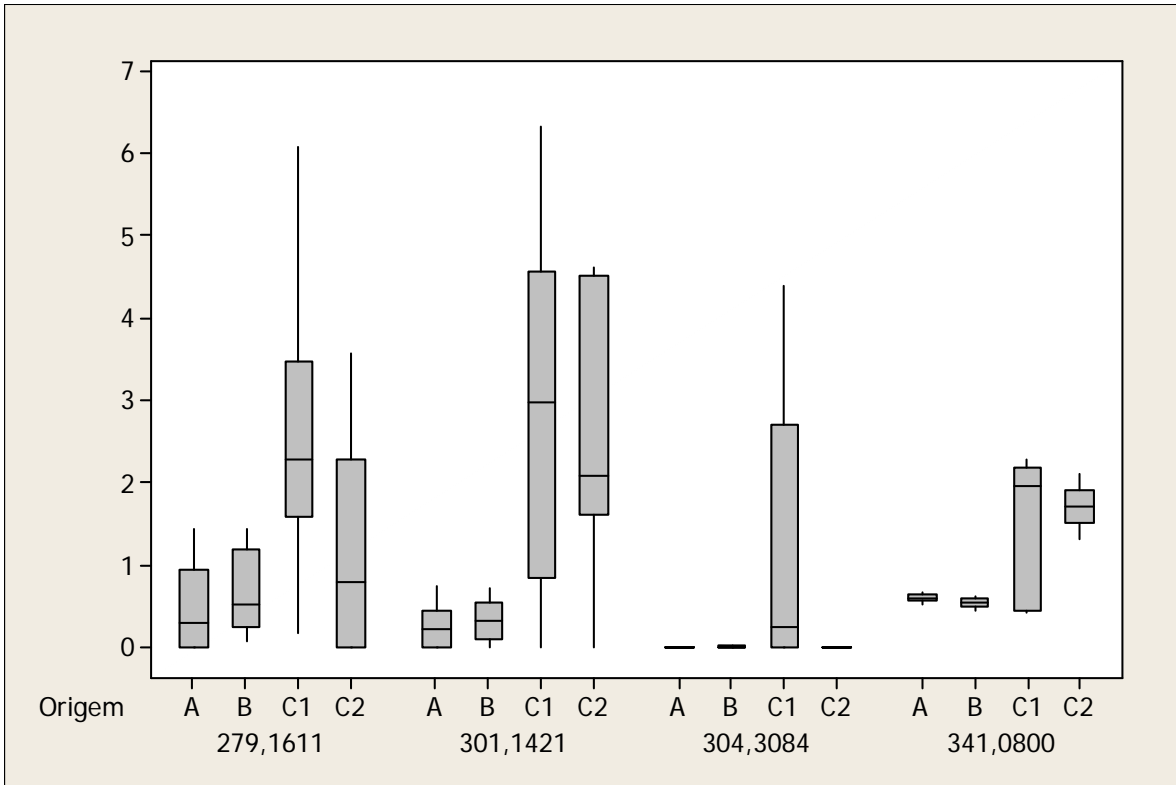


Figura 4.19 - Perfis de monitoramento de íons positivos de estruturas não elucidadas 279,1611; 301,1421; 304,3084; 341,0800, presentes no esgoto doméstico.

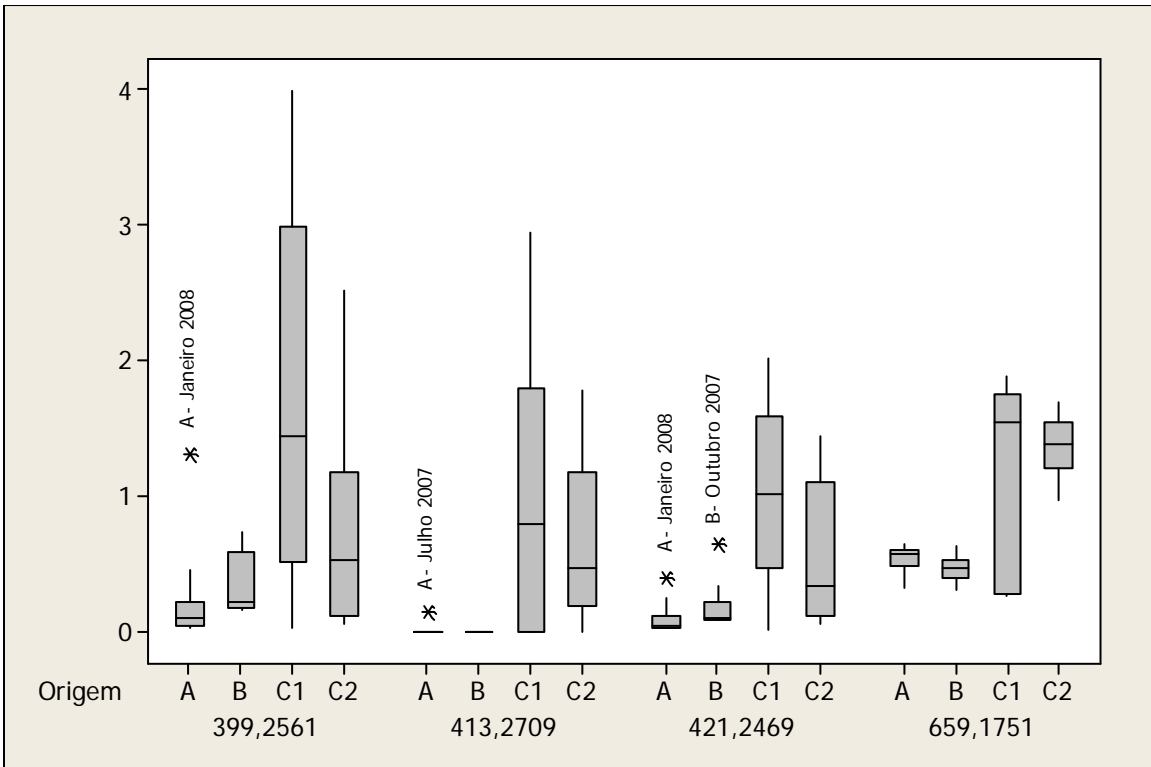


Figura 4.20 - Perfis de monitoramento de íons positivos de estruturas não elucidadas 399,2561; 413,2709; 421,2469 e 659,1751, presentes no esgoto doméstico.

O comportamento dessas substâncias no sistema de tratamento mostra, de maneira geral, a possível síntese dos mesmos nos reatores. Todos os compostos apresentaram maior concentração dos pontos C1 e/ou C2, em relação ao B, o que indica que esses íons são sintetizados no filtro biológico percolador. Assim sendo, é provável que sejam subprodutos de degradação de outros compostos, não completamente mineralizados pela ETE.

4.4. Compostos-Alvo Encontrados Durante o Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários

Quatro amostras, cada uma coletada em um dos pontos do sistema de tratamento (mês de janeiro de 2008), foram analisadas no modo MS^2 do espectrômetro de massas, objetivando-se encontrar alguns micropoluentes previamente selecionados (Tabela 4.8 e Figura 4.21), e avaliar como se comportam durante o tratamento pelo qual foram submetidos através de uma análise semi-quantitativa (quantificação relativa ao padrão interno). Os compostos dibutilftalato, bisfenol A, nonilfenol e bezafibrato foram escolhidos como os compostos-alvo para essa pesquisa, uma vez que são freqüentemente reportados na literatura, seja devido ao potencial risco decorrente da exposição (ex. bezafibrato), à elevada concentração com que ocorrem nas águas naturais (ex. bisfenol e nonilfenol) ou à freqüência com que ocorrem em matrizes ambientais (ex. dibutilftalato). Apenas as amostras coletadas em janeiro de 2008, as quais foram escolhidas ao acaso, foram analisadas neste estudo, devido ao curto período de tempo para finalização do presente projeto de pesquisa e indisponibilidade integral do instrumento analítico.

A cada uma delas foi adicionada a mesma quantidade de um padrão interno, a fim de corrigir as eventuais variações de resposta instrumental entre as diferentes amostras. Uma vez que o resultado dessa correção (quociente da divisão da área do analito pela área do padrão interno) é diretamente proporcional à concentração daquele analito em um dado instante do tratamento; logo, através dele, é possível acompanhar a variação da concentração do poluente ao longo do tratamento, caracterizando uma análise semi-quantitativa.

Para cada uma das substâncias pesquisadas nesse experimento, apresenta-se aqui, a caráter ilustrativo, o cromatograma e espectro de massas apenas da amostra, que foi coletada no ponto A (esgoto bruto) no mês de janeiro de 2008. Isso foi feito, uma vez que os perfis

obtidos são semelhantes para outras amostras (coletadas em outros pontos e em outros meses).

Tabela 4.8 - Composto-alvo selecionados para o estudo de comportamento de degradação na ETE.

Amostra	Dibutilftalato	Bisfenol A	Nonilfenol	Bezafibrato
A-Janeiro 2008	100,0%	100,0%	15,35%	100,0%
B-Janeiro 2008	93,10%	84,10%	34,90%	81,93%
C1-Janeiro 2008	79,31%	7,630%	100,0%	34,67%
C2-Janeiro 2008	55,17%	8,272%	98,60%	38,05%

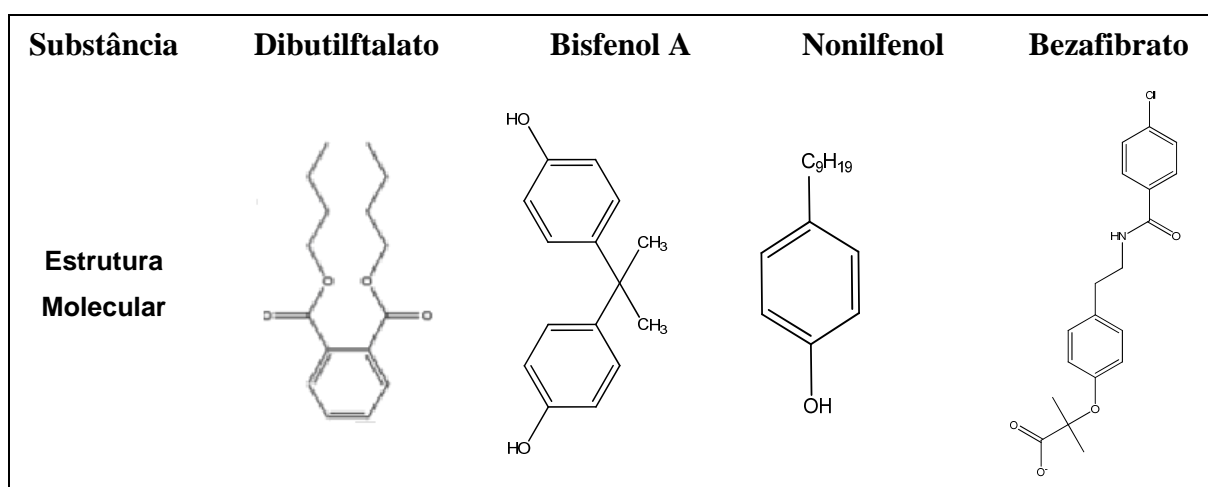


Figura 4.21- Estruturas moleculares dos compostos-alvo.

4.4.1. Dibutilftalato

O dibutilftalato é uma substância amplamente utilizada na indústria. Dentre suas principais aplicações, destacam-se os ramos de tintas para impressoras, adesivos, cosméticos, como o esmalte para unhas, e plastificante para polímeros, sobretudo o PVC, sendo essa a utilização responsável por 75% de seu consumo. A literatura reporta que o dibutilftalato está associado ao desenvolvimento anormal do sistema reprodutivo humano (Colon *et al.*, 2000) e disfunções metabólicas no fígado, coração, cérebro, além de afetar o nível de lipídeos no sangue (Bell *et al.*, 1982). Esses efeitos adversos justificam a preocupação com o seu comportamento durante o tratamento de efluentes domésticos, bem como a eliminação desse poluente do meio ambiente. O espectro de massas do dibutilftalato é mostrado na Figura 4.22, e a Figura 4.23 demonstra o comportamento da substância ao longo do sistema de tratamento em estudo.

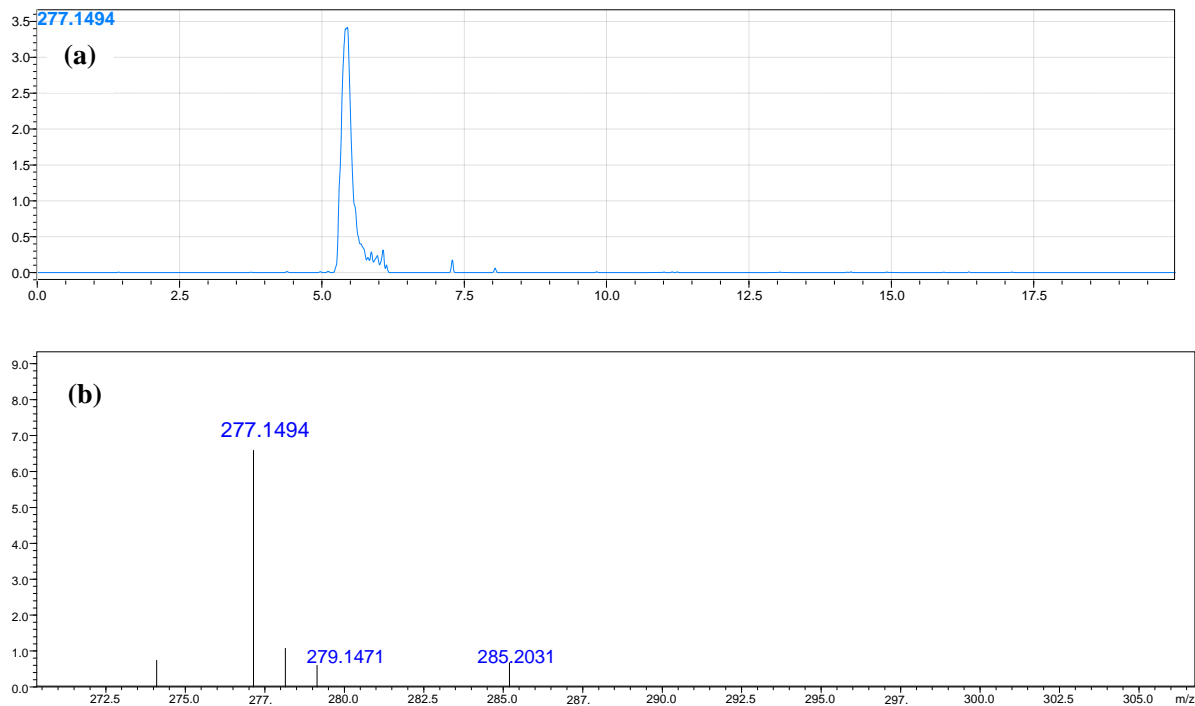


Figura 4.22 - (a) cromatograma e (b) espectro de massas do dibutilftalato, modo MS^1 , mostrando o íon molecular do poluente ($m/z=277,1494$). Os outros íons referem-se a compostos não identificados, que coeluíram com o dibutilftalato ao longo da cromatografia.

Através da análise do cromatograma e do espectro de massas percebe-se que vários outros poluentes coeluíram juntamente com o composto-alvo. Certamente, o uso de uma coluna cromatográfica adequada promoveria uma melhor separação entre o dibutilftalato e as demais substâncias que com ele coeluem, contribuindo para a redução do efeito supressivo da matriz ambiental.

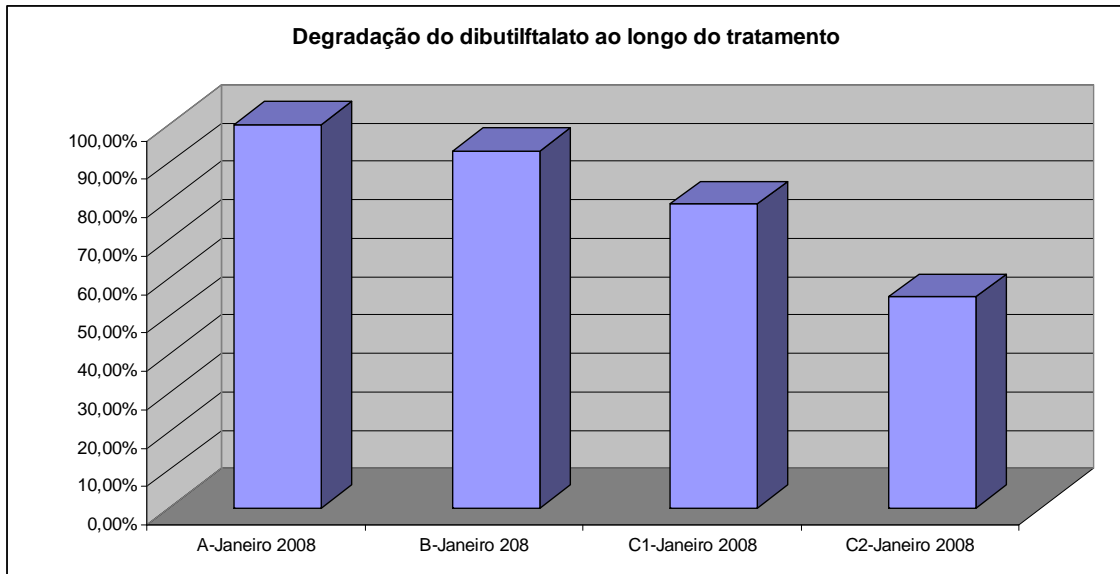


Figura 4.23 - Perfil da concentração do dibutilftalato relativa à do padrão interno, em diferentes pontos da ETE, onde: A- esgoto bruto (entrada do *UASB*); B- saída do *UASB*/entrada do *FBP*; C1- saída do *FBP* (conduíte); C2- saída do *FBP* (pedra britada).

O perfil de degradação do dibutilftalato ao longo do tratamento indica baixa eficiência do sistema na remoção desse poluente. Apenas 20,69% da concentração do poluente que entrou no sistema foi removido pelo *FBP* com leito em conduíte (ponto C1) e 44,83% com o leito em pedra britada (C2). O tratamento anaeróbico demonstrou-se, também, pouco eficiente, uma vez que promoveu a redução de apenas 6,90%. Uma hipótese válida é que o dibutilftalato, supostamente presente nas aparas de conduíte, poderia ser lixiviado e incorporar-se ao esgoto tratado, o que aumentaria a concentração desse poluente nesse ponto do tratamento, contribuindo, assim, para a percepção errônea de menor remoção quando comparado ao filtro preenchido com pedra britada.

O baixo percentual de remoção observado demonstra que o sistema em estudo não é eficaz na degradação do dibutilftalato, permitindo que o mesmo chegue aos corpos receptores nos quais os efluentes desse sistema são lançados. Uma vez que é uma substância de potencial risco à saúde e ao meio ambiente, suspeita de provocar danos ao sistema endócrino de seres a ela expostos (ex. anfíbios e peixes) por um longo período de tempo e baixa concentração, é preocupante que existam corpos d'água potáveis que contenham esse poluente, mesmo em baixas concentrações.

4.4.2. Bisfenol A

O bisfenol A é uma substância orgânica amplamente utilizada na indústria de transformação. Produtos contendo essa substância estão disponíveis no mercado mundial a mais de cinco décadas, e suas utilizações são inúmeras, as quais abrangem a síntese de poliésteres, polissulfonas, policetonas, policarbonatos (utilizados na fabricação de artigos esportivos, lentes, dispositivos eletrônicos, CD's e DVD's), garrafas e resinas epóxi (revestimento de enlatados), antioxidante em plastificantes e já foi usado como fungicida. A produção mundial de bisfenol A em 2003 foi estimada em dois milhões de toneladas (Lang *et al.*, 2008).

Esse poluente apresenta baixa toxicidade (DL_{50} igual a 3250mg/Kg para ratos), entretanto, a longo prazo, interfere no sistema endócrino, onde mimetiza hormônios naturais dos organismos, causando efeitos adversos, como doenças cardiovasculares, diabetes tipo 2 e obesidade, e anomalias nas enzimas do fígado, e até mesmo desenvolvimento de câncer (principalmente câncer de mama e próstata), quando acontece exposição por tempo prolongado (Lang *et al.*, 2008, West *et al.*, 2001). É conhecido que o bisfenol A pode ser lixiviado da camada plástica que existe nas latas de alimentos e de artefatos de policarbonato quando lavados com produtos ácidos ou líquidos a altas temperaturas, levando à exposição humana via oral, respiratória ou cutânea (Lang *et al.*, 2008). O cromatograma no modo MS^2 , bem como o espectro de massas do íon molecular do poluente são mostrados na Figura 4.24, enquanto o perfil de remoção do bisfenol A é ilustrado na Figura 4.25.

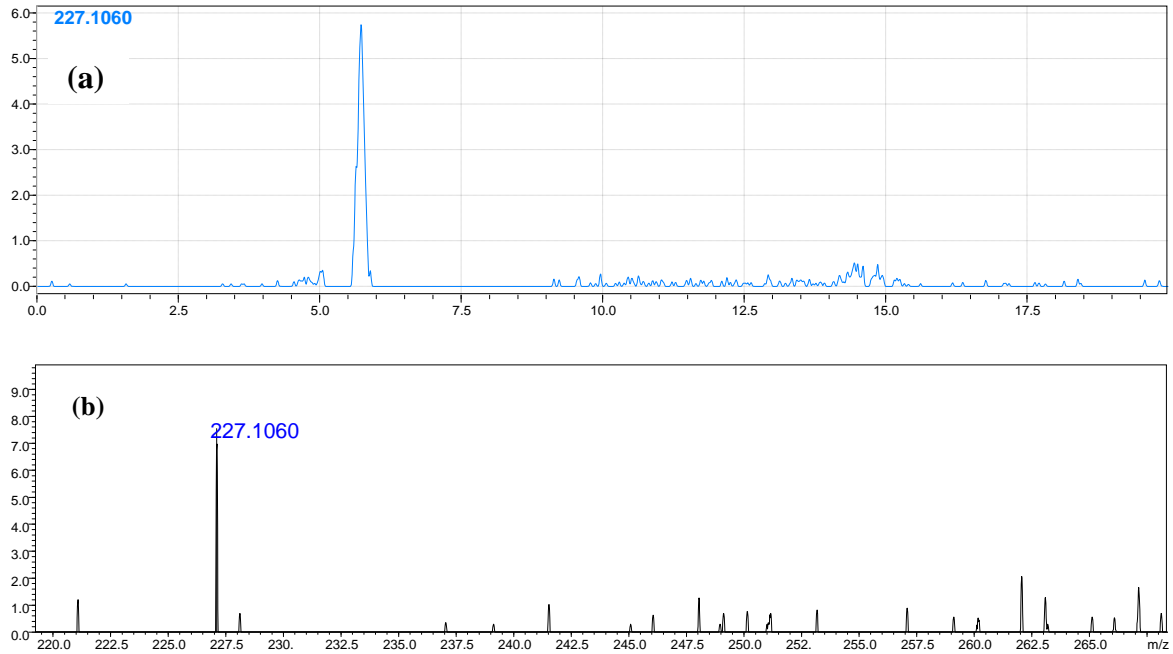


Figura 4.24 - (a) cromatograma e (b) espectro de massas do íon molecular do bisfenol A.

O cromatograma mostra aparentemente que não houve co-eluição do bisfenol A com qualquer outro composto de relação m/z semelhante, indicando que a cromatografia realizada apenas usando a pré-coluna é satisfatória na análise desse composto. O espectro de massas mostra a presença de picos de intensidade menor que a do íon referente ao poluente. Provavelmente, esses picos decorrem do ruído causado pela matriz complexa das amostras de esgoto.

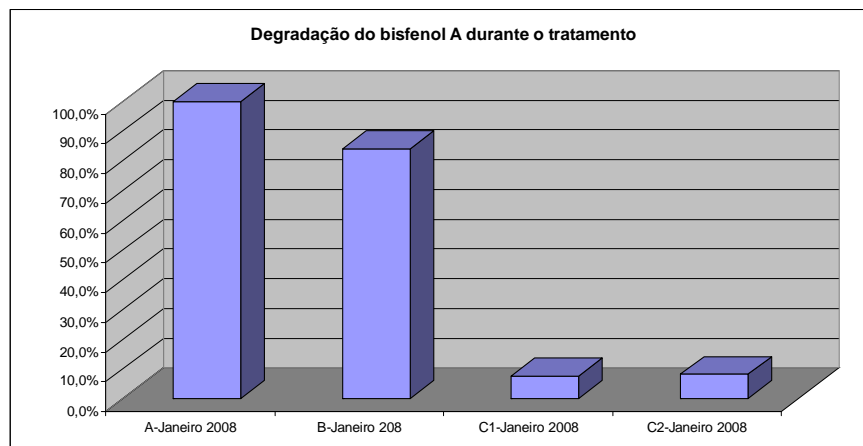


Figura 4.25 - Perfil de degradação do bisfenol A no sistema de tratamento de efluentes estudado. A- esgoto bruto (entrada do UASB); B- saída do UASB/entrada do FBP; C1- saída do FBP (conduíte); C2- saída do FBP (pedra britada).

O tratamento anaeróbio se demonstrou pouco eficaz na eliminação do poluente (15,9%), ao passo que a degradação aeróbia reduziu a concentração de bisfenol A em 92,37% e 91,73%, respectivamente para o filtro preenchido com pedra britada e aparas de conduíte. A pequena diferença no percentual de degradação entre as duas seções do filtro biológico percolador (1,0%) indica que o material de preenchimento não influencia na remoção do poluente.

Da mesma forma, West *et al.* (2001) reportam a rápida biodegradabilidade aeróbia do poluente (60% da concentração inicial reduzida, em oito dias) em testes de escala em laboratório, e Dorn *et al.* (1987) reporta que a mineralização do bisfenol A atingiu 50% no período de quatro dias, em amostras reais de efluentes e seus corpos d'água receptores.

Uma vez comprovada a rápida biodegradação do bisfenol A em um sistema aeróbio de tratamento, é de se esperar que o descarte de efluentes não deva ser uma fonte tão importante dessa substância quanto alimentos enlatados e artefatos de plástico, os quais incluem esse plastificante em sua formulação. De qualquer forma, organismos que entram em contato com o bisfenol A continuamente e em baixas concentrações são susceptíveis aos seus efeitos adversos.

4.4.3. Nonilfenol

O nonilfenol é um composto orgânico pertencente ao amplo grupo dos alquilfenóis. É produzido como subproduto da produção de surfactantes polietoxilados, usados na manufatura de lã, metais, plásticos, pesticidas, alguns detergentes e cosméticos. Por definição, os surfactantes são substâncias que apresentam, em sua estrutura molecular, uma cadeia alquílica (fração apolar) e uma fração polar, característica que confere ampla distribuição da substância em um sistema de tratamento de efluentes e no meio ambiente: a fração polar possibilita a solubilização em águas residuais e em corpos receptores, enquanto a fração apolar permite o acúmulo em sedimentos no leito de rios e no lodo dos sistemas de tratamentos biológicos.

Um dos precursores do nonilfenol, o nonilfenol polietoxilado, é degradado prontamente ao atingir o sistema biológico de tratamento de efluentes. O mecanismo de degradação desse surfactante sob condições aeróbias (Figura 4.26) implica a oxidação da função álcool a

ácido carboxílico, seguido pela clivagem de unidades de ácido acético da fração etoxilada (Teurneau, 2004). A completa mineralização do nonilfenol, incluindo a quebra de seu anel aromático, foi reportada por Ying *et al.* (2002) como acontecendo apenas em condições aeróbias.

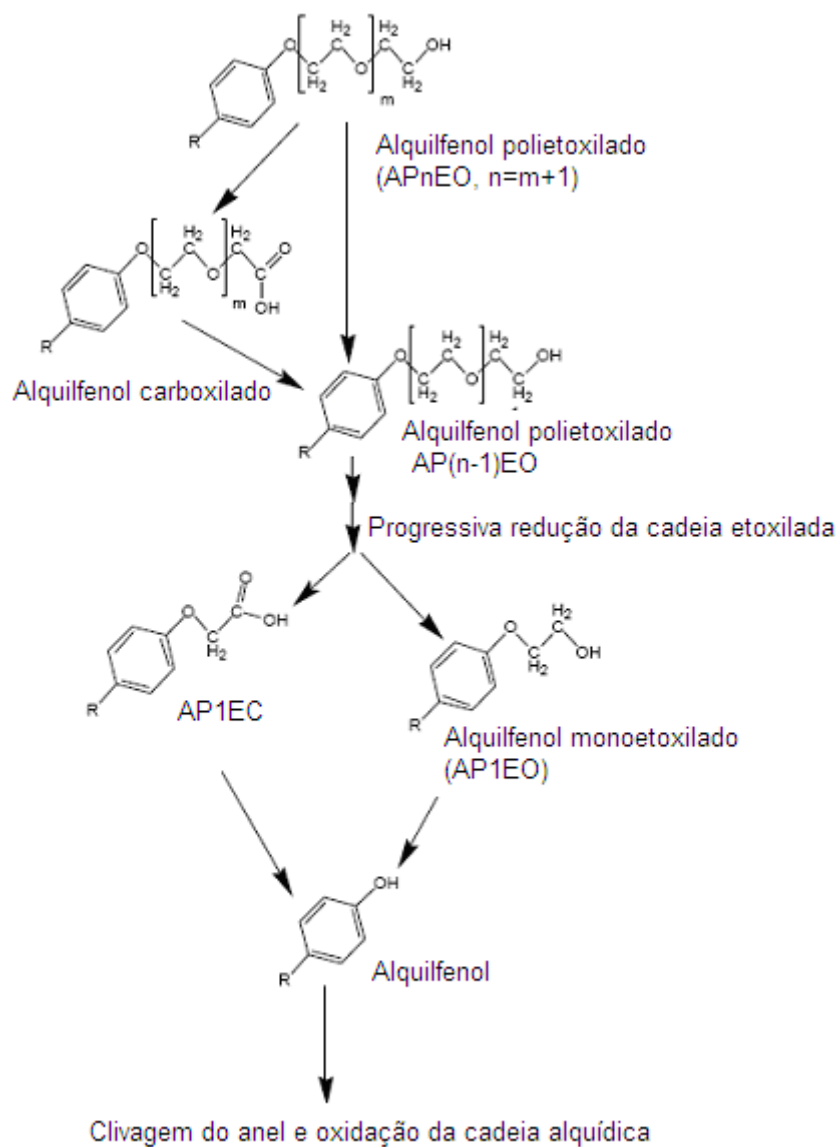


Figura 4.26 - Metabolismo microbiano aeróbio dos alquilfenóis etoxilados. Adaptado de: Ahel *et al.*, 1994.

O nonilfenol, bem como outros alquilfenóis etoxilados, interfere no sistema endócrino de animais e seres humanos expostos a eles no meio ambiente, principalmente em rios que continuamente recebem o efluente de ETEs (Ahel *et al.*, 1994; Moreira, 2008).

O cromatograma e espectro de massas do íon molecular do nonilfenol gerados nesse experimento são ilustrados na Figura 4.27, e a Figura 4.28 mostra o perfil desse poluente ao longo do tratamento estudado.

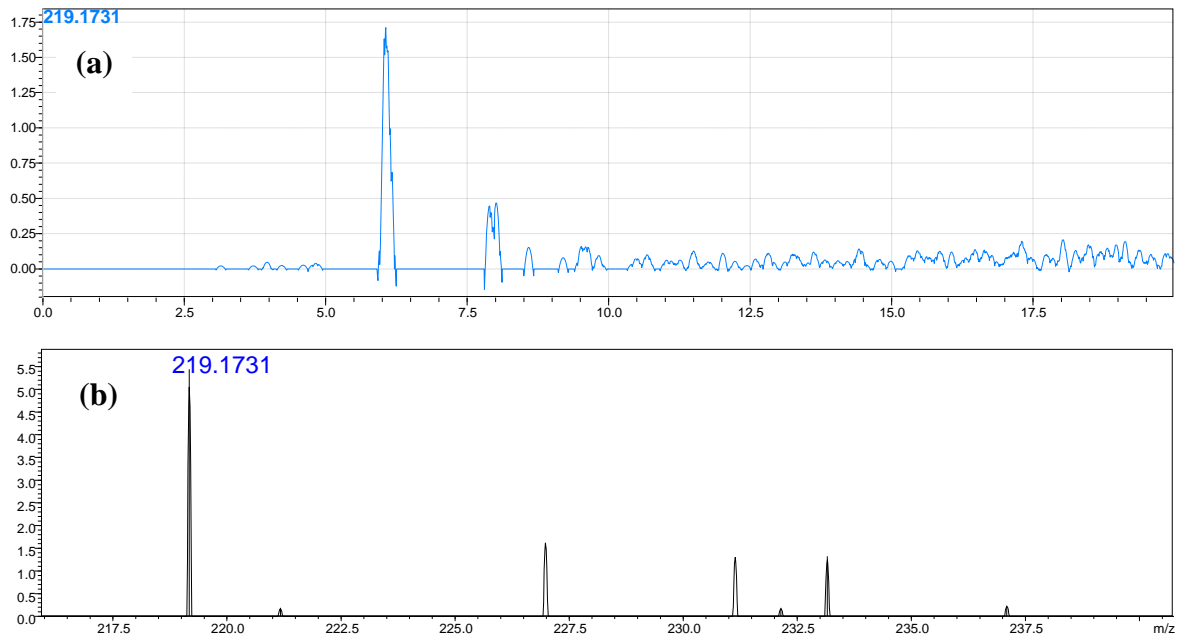


Figura 4.27 - (a) cromatograma e (b) espectro de massas do nonilfenol.

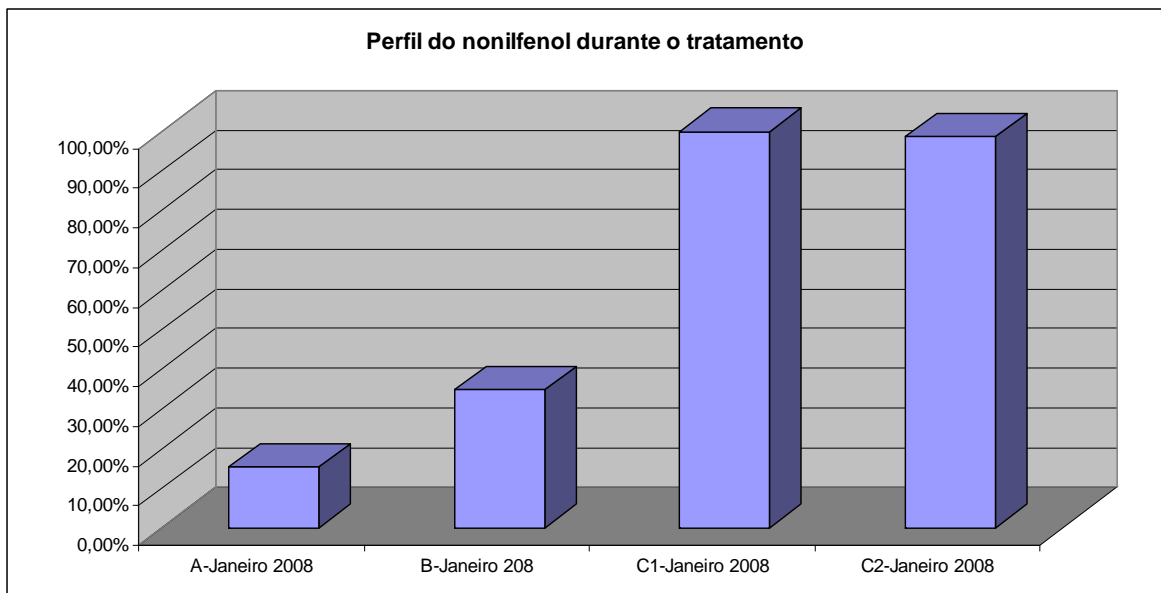


Figura 4.28 - Perfil do comportamento do nonilfenol no sistema experimental *UASB*-*FBP*, onde: A- esgoto bruto (entrada do *UASB*); B- saída do *UASB*/entrada do *FBP*; C1- saída do *FBP* (conduíte); C2- saída do *FBP* (pedra britada).

A cromatografia, realizada apenas com uma pré-coluna, foi capaz de separar o nonilfenol (tempo de retenção igual a 6,0min) de outras substâncias presentes na amostra, como mostra o cromatograma da Figura 4.27. O espectro de massas indica a presença de outros picos, provavelmente provenientes do ruído instrumental, elevado quando a matriz da amostra é demasiadamente complexa, como é o caso do esgoto doméstico.

O perfil de comportamento do nonilfenol indica, em um primeiro momento, a ineficácia do sistema em degradar esse composto. Percebe-se a síntese do poluente ao longo do tratamento, uma vez que o nonilfenol é um sub-produto da degradação de nonilfenóis polietoxilados presentes no esgoto doméstico. O efluente do reator *UASB* mostrou-se com concentração superior ao esgoto bruto (aumento de, aproximadamente, 127%). O efluente do FBP apresentou-se com o valor mais elevado do poluente dentre os pontos monitorados. Não houve diferença significativa entre as remoções promovidas pelos filtros biológicos percoladores preenchidos com os diferentes materiais (1,4%). De fato, Teurneau (2004) e Ying *et al.* (2002) citam que, em condições anaeróbias, ocorre a progressiva diminuição da cadeia do nonilfenol etoxilados, e conseqüente produção de nonilfenol.

Entretanto, segundo Ying *et al.* (2002), Soares *et al.* (2003), e Teurneau (2004) em condições aeróbias, o nonilfenol é completamente mineralizado a gás carbônico e água, ocorrendo, inclusive, o rompimento do anel benzênico. Logo, era de se esperar uma diminuição da concentração relativa nos pontos C1 e C2, em relação ao efluente do *UASB*, o que não ocorre, segundo a Figura 4.28. Como a matriz do esgoto é demasiadamente complexa, uma hipótese que poderia explicar o fato mostrado é a ocorrência de uma significativa supressão do sinal nas amostras com elevada concentração de matéria orgânica (esgoto bruto e efluente do reator *UASB*), fenômeno não muito acentuado nas amostras de efluente tratado (pontos C1 e C2).

4.4.4. Bezafibrato

O bezafibrato é uma droga usada no tratamento da diabetes e hiperlipidemia, doença caracterizada pelo aumento da concentração de lipídeos no sangue, ajudando a reduzir os níveis de lipoproteínas de baixa densidade (*LDL*) e triglicerídeos, e elevar o nível de lipoproteínas de alta densidade (*HDL*). Com isso, a retirada de colesterol da corrente sanguínea é favorecida, controlando a concentração lipídica no organismo. A interferência nos mecanismos enzimáticos do fígado é o principal efeito colateral observado em

pacientes que utilizaram essa droga (Radjenovic *et al.*, 2007). O cromatograma e espectro de massas característicos do íon molecular negativo do bezafibrato são mostrados na Figura 4.29, e a Figura 4.30 ilustra o comportamento do bezafibrato presente no esgoto doméstico, desde o momento em que atinge a ETE até o descarte no corpo receptor.

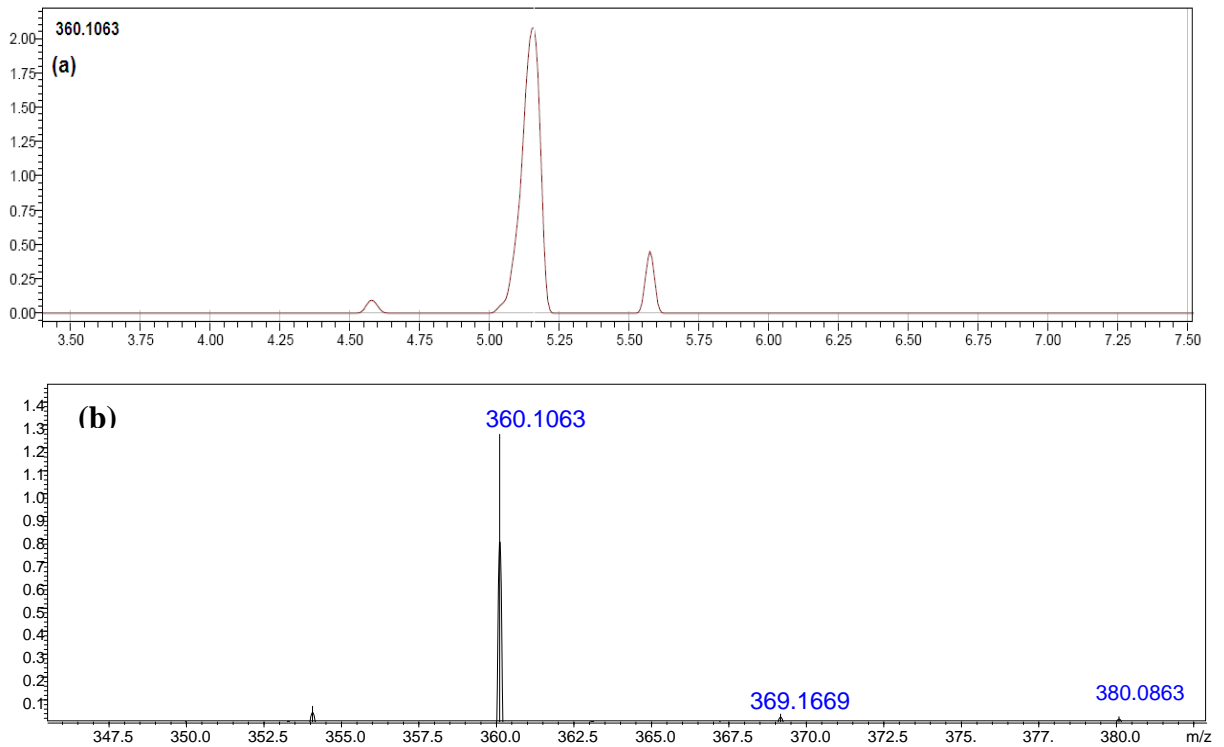


Figura 4.29 - (a) cromatograma e (b) espectro de massas correspondentes ao bezafibrato.

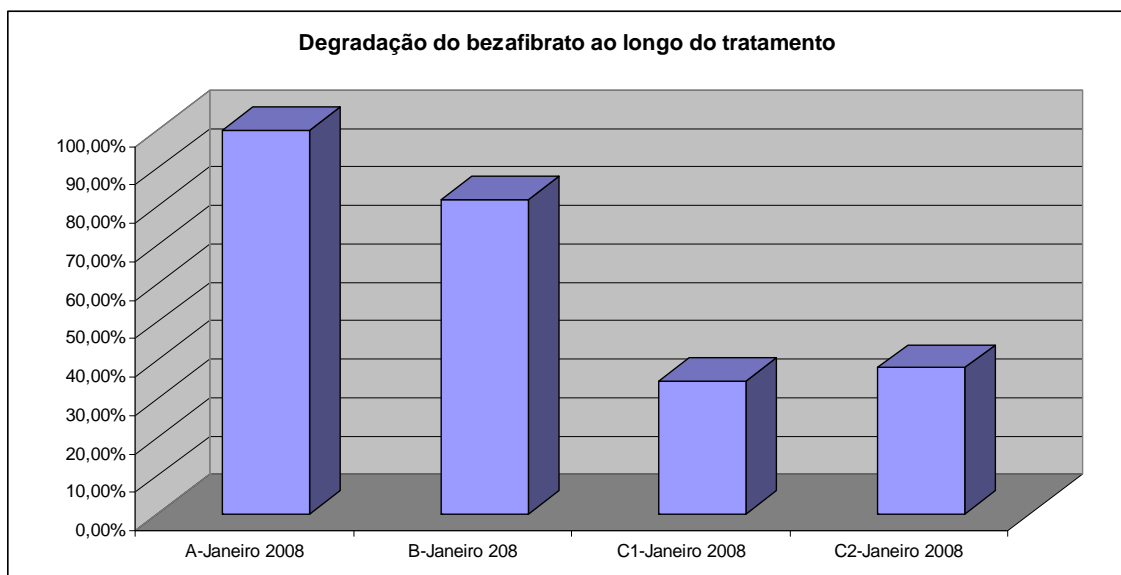


Figura 4.30 - Comportamento do bezafibrato ao longo do sistema de tratamento de efluentes sanitários em estudo.

A eliminação do bezafibrato pelo sistema de tratamento se mostrou parcialmente eficaz, com a diferença média entre o afluente e efluente final igual a 64%. O tratamento anaeróbio promoveu a redução de 18,07% da droga presente no esgoto afluente à estação. A diferença entre as remoções promovidas pelos FBP preenchidos com pedra britada e conduíte não se mostrou significativa.

Radjenovic *et al.* (2007) reportam que o bezafibrato foi um dos fármacos que apresentou maior concentração na entrada do sistema de uma estação estudada (21,6g/dia), e sua remoção foi de 48,4%, em um sistema de lodos ativados. Acredita-se que o mecanismo da remoção do bezafibrato de águas residuais em sistemas de tratamento biológico acontece pela adsorção no lodo.

É provável que a presença de cloro, dois anéis aromáticos e um grupo nitro adjacente a eles em sua estrutura, torne essa molécula altamente estável e tóxica aos microorganismos, o que explicaria a considerável resistência à degradação microbiana.

4.5. Análise Crítica

Em um primeiro momento, experimentos no modo *fullscan* no modo negativo foram realizados, objetivando a aquisição de um espectro total (*fingerprint*) das amostras. Com esse resultado aliado a uma análise de componentes principais (*PCA*), foi possível a seleção dos íons de maior relevância nas amostras, os quais foram selecionados para a identificação estrutural, através de seus íons moleculares. Ainda mais, experimentos *MS/MS* foram realizados para gerar fragmentos dos compostos e auxiliar na elucidação das estruturas dos poluentes presentes nas amostras. Finalmente, as composições elementares resultantes foram buscadas nos bancos de dados Merck Index e NIST.

A informação precisa das massas, aliada aos íons produzidos nos experimentos de fragmentação *MS²* no equipamento *HPLC-MS-IT-TOF* possibilitou a elucidação de estruturas de poluentes presentes em um sistema simplificado de tratamento de esgotos, se mostrando uma ferramenta poderosa e de importante aplicabilidade no campo da análise ambiental.

Posteriormente, foram feitas análises no modo MS^2 , objetivando analisar qualitativamente, em uma amostra de esgoto bruto, a presença de alguns compostos-alvo que, segundo a literatura, podem ser encontrados no esgoto bruto e em águas superficiais. Os seguintes compostos foram buscados: nonilfenol, bisfenol A, dibutilftalato e bezafibrato. Esse tipo de análise é seletiva e sensível o bastante para se detectar compostos presentes na complexa matriz que é o esgoto doméstico, em concentrações muito reduzidas.

A separação cromatográfica realizada nesse estudo foi realizada apenas com uma pré-coluna, a qual efetivamente conseguiu discriminar algumas substâncias, diminuindo, assim, a quantidade de substâncias a serem ionizadas pela interface *electrospray* e amenizando o efeito supressivo da matriz ambiental carregada, facilitando a detecção dos íons relevantes. Apesar de uma separação cromatográfica realmente efetiva ser desejável para facilitar ainda mais a detecção e análise espectrométrica, o trabalho de desenvolver tal método é demasiadamente laborioso, tendo em vista a quantidade inumerável de compostos presente nas amostras. Ainda mais, tal metodologia se faz desnecessária, uma vez que o espectro de massas de alta resolução é capaz de identificar separadamente substâncias que apresentem relações m/z muito próximas, mesmo que não estejam sequer pouco discriminadas.

Com o intuito de corrigir os efeitos de supressão de sinal espectrométrico pela matriz complexa, o uso de um padrão interno, adicionado às amostras anteriormente à análise foi realizada. Entretanto, o ideal é que o padrão interno utilizado para normalizar o sinal dos analitos apresente resposta o mais semelhante possível ao dos mesmos (motivo pelo qual são usados, como padrão interno, compostos deuterados), característica que a substância utilizada como padrão interno nesse estudo certamente não apresenta, mas que, mesmo assim, foi válida para a análise semi-quantitativa. Além do mais, seria interessante também a aquisição de padrões dos compostos estudados, para a finalidade de comparar o espectro de uma substância desconhecida, por exemplo, com a de um padrão de substância a qual é suspeita, para a confirmação estrutural definitiva.

Algumas limitações intrínsecas à técnica devem ser levadas em consideração. A necessidade de se escolher um parâmetro de relevância, no caso, o destaque quando realizado um teste quimiométrico de componentes principais, deixa de lado a análise de

vários outros íons, potencialmente correspondentes a outros micropoluentes. Outro fator importante é que devido às diferentes respostas do sistema instrumental aos diferentes analitos, áreas maiores e, conseqüentemente, o destaque na análise de *PCA*, não implicam, necessariamente, em maiores concentrações. Isso significa que um analito pode apresentar uma estrutura que implicará em um sinal de grande intensidade no cromatograma, mas não necessariamente ele está em maior concentração do que outro composto que não apresenta boa resposta no detector. Ainda mais, a interface utilizada restringe a análise a compostos facilmente ionizáveis, excluído, então, compostos de baixa polaridade, que poderiam ser analisados em interfaces do tipo *APCI* ou *APPI*, ou ainda utilizando-se um sistema *GC-MS/TOF*.

5. Conclusões

O presente trabalho teve como foco principal o desenvolvimento de uma técnica analítica que combina a cromatografia líquida de alta performance e espectrometria de massas de alta resolução para a pesquisa sobre micropoluentes encontrados em um sistema de tratamento de efluentes domésticos simplificado.

Os resultados aqui obtidos possibilitaram a identificação de micropoluentes provenientes das mais diversas fontes: desde fármacos como o bezafibrato, ao bisfenol A, substância utilizada na manufatura de artefatos de plástico, todas de uso rotineiro nos grandes centros urbanos.

A partir da identificação dos poluentes em várias etapas do tratamento e empregando-se a adição de um padrão interno como método semi-quantitativo, foi possível traçar o comportamento dos micropoluentes ao longo do sistema e perceber o efeito de diferentes reatores biológicos (*UASB* e *FBP*) sobre eles. A falta de padrões de cada uma das substâncias não permitiu mensurar as concentrações de cada um dos micropoluentes de interesse.

De um modo geral, os procedimentos analíticos desenvolvidos (amostragem, extração por *SPE* e análise por *LC-MS-IT-TOF*) se mostraram eficientes, tanto na pesquisa por compostos desconhecidos, quanto por compostos pré-selecionados. A elevada sensibilidade do equipamento instrumental aliada à sua alta seletividade, ambas obtidas pela configuração dos espectrômetros de massas em série, possibilitaram a análise satisfatória dos poluentes apenas com o uso de uma pré-coluna cromatográfica. No entanto, o uso de uma coluna de maior comprimento certamente facilitaria a aquisição dos espectros de massas pelo equipamento e a interpretação dos espectros pelo analista. Ainda mais, o método desenvolvido possibilita a análise qualitativa e semi-quantitativa de toda a gama de substâncias polares que possam estar presente em águas residuárias de qualquer natureza, tratadas ou não, desde que adaptado para elas.

Uma vez percebendo que os reatores biológicos anaeróbio e aeróbio combinados ainda não são suficientes para a total remoção de vários micropoluentes recalcitrantes presentes nos

efluentes domésticos, é possível concluir que chegam ao meio ambiente nos corpos d'água receptores, atingindo e prejudicando os seres vivos e até o ser humano, que com eles entram em contato, mesmo que em doses reduzidas e constantemente.

Futuras pesquisas direcionadas por esse estudo podem acarretar na inclusão de parâmetros de lançamento para vários micropoluentes na legislação ambiental brasileira, ou até mesmo no banimento de algumas dessas substâncias dos processos de manufatura de objetos ou produtos utilizados no dia-a-dia das grandes metrópoles. Para isso, se fazem necessários estudos adicionais para o completo conhecimento dos riscos referentes à exposição crônica a eles. Mesmo na incorporação de novas substâncias a produtos de consumo, é importante conhecer os mecanismos de toxicidade e degradação nas ETE's.

6. Sugestões Para Trabalhos Futuros

Para futuros trabalhos, sugere-se o estudo de outros poluentes presentes no sistema (antiinflamatórios, antibióticos, perturbadores endócrinos), pré-selecionados por outros critérios, como a toxicidade, por exemplo. O uso de técnicas como *GC-MS*, que possui uma biblioteca de espectros bem definida, facilitaria a identificação de uma maior gama de micropoluentes, sendo aplicável para ampliar o conhecimento nessa área. Uma vez definidas algumas substâncias-alvo, pesquisas quantitativas poderiam ser desenvolvidas, através da aquisição de padrões e o uso do modo *MS*².

A comparação do perfil de remoção de certos micropoluentes entre diferentes sistemas de tratamento de efluentes poderia ser feita, baseando-se nas metodologias aqui aplicadas, o que seria aplicável na decisão de implantação de ETEs.

7. Referências Bibliográficas

AGÜERA A., FERNÁNDEZ-ALBA A. R., PIEDRA L., MÉZCUA M., GÓMEZ M. J. Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 480, p.193–205, 2003.

AHEL, M., HRSAK, D., GIGER, W. Aerobic transformation of short-chain alkylphenol polyethoxylates by mixed bacterial cultures. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v.26, p.540-548, 1994.

ALMEIDA, P. G. S., DUTRA, P. R., MONTEIRO, T. A. S., OLIVEIRA, J. M., CHERNICHARO, C. A. L. Filtros biológicos percoladores utilizados no pós-tratamento de efluentes de reatores *UASB*: efeito de diferentes tipos de meios de suporte na remoção de N-amoniaco. Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES, versão digital (CD), 2007a.

ALMEIDA, P. G. S. Efeitos dos diferentes tipos de meio suporte no desempenho de filtros biológicos percoladores aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores *UASB*, com ênfase na nitrificação. Dissertação de Mestrado do programa Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2007b.

ALONSO, M. C., CASTILLO, M., BARCELÓ D. Solid-phase extraction procedure of polar benzene- and naphthalenesulfonates in industrial effluents followed by unequivocal determination with ion-pair chromatography/electrospray-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.71, p.2586-2593, 1999.

AMARAL, M. C. S. Caracterização de lixiviados empregando parâmetros coletivos e identificação de compostos. Dissertação de Mestrado do programa Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2007.

ANDREOZZI R., CESARO, R., MAROTTA, R., PIROZZI, F. Evaluation of biodegradation kinetic constants for aromatic compounds by means of aerobic batch experiments. *Chemosphere*, v.62, p.1431-1436, 2006.

AQUINO, S. F. ; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob condições de estresse: causas e estratégias de controle. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 2, p. 152-161, 2005a.

AQUINO, S. F., SILVA, S. Q., CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.11, p.295-304, 2005b.

AQUINO, S. F. Caracterização da DQO efluente de sistemas de tratamento biológico. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.8, p.135-144, 2003.

AQUINO, S. F. Formation of soluble microbial products (SMP) in anaerobic reactors during stress conditions. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e Tecnologia Química, Imperial College of Science Technology and Medicine, Londres, 2004.

BARCELÓ, D., PETROVIC, M. Challenges and achievements of LC-MS in environmental analysis: 25 years on. *Trends in Analytical Chemistry*, v.26, n.1, p.2-11, 2007.

BARONTI, C., CURINI, R., D'ASCENZO, G., DI CORCIA, A., GENTILI, A., SAMPERI, R. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n.24, p.5059-5066, 2000.

BECK, I., BRUHN, R., GANDRASS, J., RUCK, W. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis of estrogenic compounds in coastal surface water of the Baltic Sea. *Journal of Chromatography A*, v. 1090, p.98-106, 2005.

BELL, F. B.: Effects of phthalate esters on lipid metabolism in various tissues, cells and organelles in mammals, *Environmental Health Perspectives*, v. 45, p.41–50, 1982.

BERNA, J. L., COHEN, L., MORENO, A. Influence of LAS counterion and LAB-characteristics on the physicochemical properties of linear alkylbenzene sulfonate. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.64, n.4, p.514-514, 1988.

BILLA, D. M., DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v.26, n.4, p.523-530, 2003.

BOBELDIJK, I., VISSERS, J. P. C., KEARNEY, G., MAJOR, H., VAN LEERDAM, J. A. Screening and identification of unknown contaminants in water with liquid chromatography and quadrupole-orthogonal acceleration-time-of-flight tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.929, p.63-74, 2001.

BOBELDIJK, I., STOKS, P. G. M., VISSERCS, J. P. C., EMKEA, E., VAN LEERDAMA, J. A., MUILWIJK, B., BERBEE, R., NOIJ, T. H. M. Surface and wastewater quality monitoring: combination of liquid chromatography with (geno)toxicity detection, diode array detection and tandem mass spectrometry for identification of pollutants. *Journal of Chromatography A*, v.970, p.167-181, 2002.

BRUCHET, A., PROMPSY, C., FILIPPI, G., SOUALI, A. A broad spectrum analytical scheme for the screening of endocrine disruptors (EDs), pharmaceuticals and personal care products in wastewaters and natural waters. *Water Science and Technology*, v.46, n.3, p.97–104, 2002.

BUSER, H-R., POIGER, T., MULLER, M. D. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environmental Science and Technology*, v.32, n.22, p.3449-4356, 1998a.

BUSER, H.-R.; MÜLLER, M. D. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various swiss lakes and in the north sea. *Environmental Science and Tecnology*, v.32, p. 188-192, 1998b.

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 and Technology*, v.33, n.15, p.2529-2535, 1999.

BYRNS, G. The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Water Research*, v.35, n.10, p.2523-2533, 2001.

CARBALLA, M., OMIL, F., LEMA, J. M., GARCÍA-JARES, C., RODRÍGUEZ, I., GÓMEZ, M., TERNES T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, v.38, n.12, p.2918-2926, 2004.

CARBALLA, M., OMIL, F., LEMA, J. M. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research*, v.39, n°19, p. 4790-4796, 2005.

CARBALLA, M., OMIL, F., TERNES, T. A., LEMA, J. M. Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research*, v.41, n.10, p.2139-2150, 2007.

CASTILLO, M., BARCELÓ, D. Identification of polar toxicants in industrial wastewaters using toxicity-based fractionation with liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, v.71, p.3769-3776, 1999.

CASTILLO, M., ALONSO, M. C., RIUA, J., REINKE, M., KLÖTER, G., DIZER, H., FISCHER, B., HANSEN, P. D., BARCELÓ, D. Identification of cytotoxic compounds in European wastewaters during a field experiment. *Analytica Chimica Acta*, v.426, p.265-277, 2001.

CHEN, H., TSENG, D., HUANG, S. Biodegradation of octylphenol polyethoxylate surfactant Triton X-100 by selected microorganisms. *Bioresource Technology*, v.96, p.1483-1491, 2005.

CHERNICHARO.C.A.L. (coordenador). *Pós tratamentode efluentes de reatores anaeróbios*. PROSAB/FINEP, 1ª ed. Rio de Janeiro: Segrac, 2001. 544 p.

- 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 Environment Science and Biotechnology*, v.7, p.61-78, 2008.
- CLARA, M., STRENN, C. B., AUSSERLEITNER, M., KREUZINGER, N. Comparison of the behavior of selected micropollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant. *Water Science and Technology*, v.50, n.5, p.29-36, 2004.
- COLON, I., CARO, D., BOURDONY, C. J. AND RASARIO, O. Identification of phthalate ester in the serum of Young Puerto Rican girls with premature breast development. *Environmental Health Perspectives*, v. 108, p. 895–900, 2000.
- CORCIA, A., COSTANTINO, A., CRESCENZI C., MARIMONI, E., SAMPERI, R. Characterization of recalcitrant intermediates from biotransformation of the branched alkyl side chain of nonylphenol ethoxylate surfactants. *Environmental Science Technology*, n.32, p.2401-2409, 1998.
- DAMSTRA, T. Global Assessment of the state-of-the-science of Endocrine Disruptors. International Programme on Chemical Safety. Organização Mundial da Saúde, 2002.
- DAUGHTON, C.G., TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, v.107, p.907-938, 1999.
- DESBROW, C., ROUTLEDGE, E. J., BRIGHTY, G. C., SUMPTER, J. P., WALDOCK, M. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environmental Science and Technology*, v.32, n.11, p.1549-1558, 1998.
- DESTAILLATS, H., HUNG, H. M., HOFFMANN, M. R. Degradation of alkylphenol ethoxylate surfactants in water with ultrasonic irradiation. *Environmental Science Technology*, v.34, n.2, p.311-317, 2000.

DING, W. H., TZING, S. H. J. J. Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography–ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. *Journal of Chromatography A*, v.824, p.79-90, 1998.

DORN, P. B., CHOU, C.S., GENTEMPO, J. J. Degradation of bisphenol A in natural waters. *Chemosphere*, v.16, p.1501-1507, 1987.

EJLERTSSON, J., NILSSON, M. L., KYLIN, H., BERGMAN, Å., KARLSON, L., ÖQUIST, M., SVENSSON, B.H. Anaerobic degradation of nonylphenol mono- and diethoxylates in digester sludge, landfilled municipal solid waste, and landfilled sludge. *Environmental Science and Technology*, v.33, p.301-306, 1999.

FARRÉ, M., KLÖTER, G., PETROVIC, M., ALONSO, M. C., ALDA, M. J. L., BARCELÓ, D. Identification of toxic compounds in wastewater treatment plants during a field experiment. *Analytica Chimica Acta*, v. 456, p.19-30, 2002.

FARRÉ, M., PETROVIC, M., BARCELÓ, D. Recently developed GC/MS and LC/MS methods for determining NSAIDs in water samples. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, v.387, p.1203-1214, 2007.

FOLMAR, L. C., HEMMER, M., HEMMER, R., BOWMAN, C., FROLL, K., DENSLOW, N. D. Comparative estrogenicity of estradiol, ethynyl estradiol and diethylstilbestrol in an in vivo, male sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*), vitellogenin bioassay. *Aquatic Toxicology*, v.49, p.77-88, 2000.

GALASSI, S., BENFENATI, E. Fractionation and toxicity evaluation of waste waters. *Journal of Chromatography A*, v.889, p.149-154, 2000.

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). Tese de doutorado em química analítica – Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, Brasil, 2006

GONZÁLES, S., PETROVIC, M., BARCELÓ, D. Simultaneous extraction and fate of linear alkylbenzene sulfonates, coconut diethanol amides, nonylphenol ethoxylates and their degradation products in wastewater treatment plants, receiving coastal waters and sediments in the Catalonian area (NE Spain). *Journal of Chromatography A*, v.1052, p.111-120, 2004.

GONZÁLES, S., BARCELÓ, D., PETROVIC, M. Advanced liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n.2, p.116-124, 2007.

HARTIG, C., STORM, T., JEKEL, M. Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal waste water by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.854, p.163-173, 1999.

HIRSCH, R., TERNES, T. A., HABERER, K., KRATZ, K.-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of Total Environment*, v.225, p.109-118, 1999.

HOAI, P. M., TSUNOIB, S., IKEA, M., INUIB, N., TANAKAB, M., FUJITA, A. M. Dicarboxylic degradation products of nonylphenol polyethoxylates: synthesis and identification by gas chromatography-mass spectrometry using electron and chemical ionization modes. *Journal of Chromatography A*, v.1061, p.115-121, 2004.

HUERTA-FONTELA, M., GALCERAN, M. T., VENTURA, F. Ultrapformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of stimulatory drugs of abuse in wastewater and surface waters. *Analytical Chemistry*, v.79, p.3821-3829, 2007.

HUNTER, M., STEPHENSON, T., KIRK, P. W. W., PERRY, R., LESTER, J. N. Effects of salinity gradients and heterotrophic microbial activity on biodegradation of nitrilotriacetic acid in laboratory simulation of the estuarine environment. *Applied and Environmental Microbiology*, v.51, n.5, p.919-925, 1986.

IBÁÑEZ, M., SANCHO, J. V., POZO, O. J., NIESSEN, W., HERNANDEZ, F. Use of quadrupole time-of-flight mass spectrometry in the elucidation of unknown compounds present in environmental water. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v.19, p.169-178, 2005.

IVASHECHKIN, P., CORVINI, P. F. X., DOHMANN. Behaviour of endocrine disrupting chemicals during the treatment of municipal sewage sludge. *Water Science and Technology*, v.50, n.5, p.133–140, 2004.

JAHNKE, A., GANDRASS, J., RUCK, W. Simultaneous determination of alkylphenol ethoxylates and their biotransformation products by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.1035, p.115-122, 2004.

JONHSON, A. C., BELFROID, A., DI CORCIA, A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Science of Total environment*, v.256, p.163-173, 2000.

JØRGENSEN, S. E., HALLING-SØRENSEN, B. Drugs in the Environment. *Chemosphere*, v.40, p.691-699, 2000.

JOSS, A., KELLER, E., ALDER, A. C., GÖBEL, A., MCARDELL, C. S., TERNES, T. A., SIEGRIST, H. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*, v.39, p.3139- 3152, 2005.

KANETOSHI, A., OGAWA, H., KATSURA, E., KANESHIMA, H., MIURA, T. Formation of polychlorinated dibenzo-para-dioxins upon combustion of commercial textile products containing 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether (Irgasan DP300). *Journal of Chromatography A*, v.442, p.289-299, 1988.

KERWIN, J. L., WIENS, A. M., ERICSSON, L. H. Identification of fatty acids by electrospray mass spectrometry and tandem mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, v.31, n.2, p.184-192, 1998.

KIMURA, K., TOSHIMA, S., AMY, G., WATANABE, Y. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. *Journal of Membrane Science*, v.245, p.71-78, 2004.

KIMURA, K., HARA, H., WATANABE, Y. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination*, v.178, p.135-140, 2005.

KNEPPER, T. P., Mass spectrometric strategies for the analysis of polar industrial chemicals and their by-products in wastewater and surface water. *Journal of Chromatography A*, v.974, p.111-121, 2002.

KLOEPFER, A., GNIRSS, R., JEKEL, M., REEMTSMA, T. Occurrence of benzothiazoles in municipal wastewater and their fate in biological treatment. *Water Science and Technology*, v.50, n.5, p.203-208, 2004.

KOH, Y. K. K., CHIU, T. Y., BOOBIS, A., CARTMELL, E., SCRIMSHAW, M. D., LESTER, J. N. Treatment and removal strategies for estrogens from wastewater. *Environmental Technology*, v.29, p.245-267, 2008.

KOLÁR, M., URBÁNEX, K. LÁTAL, T. Antibiotic selective pressure and development of bacterial resistance. *International Journal of Antimicrobial Agents*, v.15, n.5, p.357-363, 2001.

KOLPIN, D. W., SKOPEC, M., MEYER, M. T., FURLONG, E. T., ZAUGG, S. D. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of Total Environment*, v.328, p.119-130, 2004.

LANG, L. A., GALLOWAY, T. S., SCARLET, A., HENLEY, W. E., DEPLEDGE, M., WALLACE, R. B., MELZER, D. Association of urinary bisphenol A concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults. *Journal of American Medical Association*, v.300, n.11, p.1303-1310, 2008.

- LAPARA, T. M., NAKATSU, C. H., PANTEA, L. M., ALLEMAN, J. E. Aerobic Biological Treatment of a Pharmaceutical Wastewater: Effect of Temperature on COD Removal and Bacterial Community Development. *Water Research*, v.35, n.18, p.4417-4425, 2001.
- LARSSON, D. G. J., ADOLFSSON-ERICI, M., PARKKONEN, J., PETTERSSON, M., BERG, A. H., OLSSON, P.-E., FÖRLIN, L. Ethinyloestradiol — an undesired fish contraceptive? *Aquatic Toxicology*, v.45, p.91-97, 1999.
- LAGANÀ A., BACALONI, A., DE LEVA, I., FABERI, A., FAGO, G., MARINO, A. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural Waters. *Analytica Chimica Acta*, v.501, p.79-88, 2004.
- LANGFORD, K. H., SCRIMSHAWA, M. D., BIRKETT, J. W., LESTER, J. N. Degradation of nonylphenolic surfactants in activated sludge batch tests. *Water Research*, v.39, p.870-876, 2005.
- LEE, H., PEART, T. E., SVOBODA, M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.1094, p.122-129, 2005.
- LUKACHKO, A. M. P. H. Endocrine Disrupters: A Scientific Perspective. The American Council on Science and Health , 1999.
- McKEON, D. M., CALABRESE, J. P., BISSONNETTE, G., K. Antibiotic resistant gram-negative bacteria in rural groundwater supplies. *Water Research*, v.29, n.8, p.1902-1908, 1995.
- 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 – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil, 2008.

NAKADA, N., YASOJIMA, M., OKAYASU, Y., KOMORI, K., TANAKA, H., SUZUKI, Y. Fate of estrogenic compounds and identification of estrogenicity in a wastewater treatment process. *Water Science and Technology*, v.53, n.11, p.51-63, 2006.

NETO, J. M. M. e MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Química Nova*, v.21, n.4, 1998.

NIMROD, A. C., BENSON, W. H. Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates. *Critical Reviews in Toxicology*, v.26, n°3, p.335-364, 1996.

OGUNFOWOKAN, A. O., TORTO, N., ADENUGA, A. A., OKOH, E. K., N. TORTO, A. A. ADENUGA e E. K. OKOH. Survey of levels of phthalate ester plasticizers in a sewage lagoon effluent and a receiving stream. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 118, p. 457–480, 2006.

ORVOS, D. R., VESTEER, D. J., INAUEN, J., CAPDEVIELLE, M., ROTHENSTEIN, A., CUNNINGHAM, V. Aquatic toxicity of triclosan. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.21, n°7, p.1338-1349, 2002.

PETROVIC, M., GROS, M., BARCELÓ, D. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatography–quadrupole–time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.1124, p.68-81, 2006.

RADJENOVIC, J., PETROVIC, M., BARCELÓ, D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, v.387, p.1365-1377, 2007.

REIS, R. W., ARAÚJO, J. C., VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. *Química Nova*, v.29, n.4, p.817-822, 2006.

SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, M. L., AGUILAR-CABALLOS, M. P., EREMIN, S. A., GÓMEZ-HENS, A. Determination of linear alkylbenzenesulfonates in water samples by immunoaffinity chromatography with fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, v.553, p.93-98, 2005.

SAPKOTA A., HEIDLER J., HALDEN R. U. “Detection of triclocarban and two co-contaminating chlorocarbanilides in US aquatic environments using isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry”, *Environmental Research*, v.103, p.21-29, 2007.

SCHÖBERL, P. Basic principals of LAS biodegradation. *Tensid Surfactant Detergent*, v.26, n.2, p.86-94, 1989.

SCHRÖDER, H. FR. Tracing of surfactants in the biological wastewater treatment process and the identification of their metabolites by flow injection–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry and –tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 926, p. 127-150, 2001.

SEGURA, P. A., GARCÍA-AC A., LAJEUNESSE, A., GHOSH, D., GAGNONB, C., SAUVÉ, S. Determination of six anti-infectives in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring*, v.9, p.307-313, 2007.

SHIMADZU CORPORATION. Introduction of LC-MS-IT-TOF. Apostila de treinamento, 2007.

STUMPF, M., TERNES, T. A., WILKEN, R., RODRIGUES, S. V., BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of Total Environment*, v.225, p.135-141, 1999.

SOARES, A., GUIEYSSE, B., DELGADO, O., MATTIASSON, B. Aerobic degradation of nonylphenol by cold adapted bacteria. *Biotechnology Letters*, v.25, p.731-738, 2003.

SOARES, A. MURTO, M. GUIEYSSE, B. Biodegradation of nonylphenol in a continuous bioreactor at low temperatures and effects on the microbial population. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.69, p.597-606, 2006.

SOUZA, P. P. Estudo da composição química de cachaças utilizando a técnica espectrometria de massas com ionização *electronspray* e cromatografia gasosa multidimensional abrangente. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2008.

TAVARES, F. V. F. Remoção de surfactantes aniônicos em filtros biológicos percoladores com diferentes meios suporte aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 2008.

TCHOBANOGLIOUS, G, METCALF & EDDY, I., BURTON, F. L., BURTON, F., STENSEL, H. D. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4ª edição. Nova Iorque: McGraw-Hill Science Engineering, 2005.

TEN HULSCHER, Th. E. M., CORNELISSEN, G. Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants – a review. *Chemosphere*, v.32, n.4, p.609-626, 1996.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, v.32, n°11, p.3245-3260, 1998.

TERNES, T. A. e HIRSCH, R. Occurrence and behavior of x-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, v.34, p.2741-2748, 2000.

TERNES, T. A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, v.20, n°8, p. 419-434, 2001.

TERZIC, S., MATOSIC, M., AHEL, M., MIJATOVIC, I. Elimination of aromatic surfactants from municipal wastewaters: comparison of conventional activated sludge treatment and membrane biological reactor. *Water Science & Technology*, v.51, n.8, p.447-453, 2005.

TEURNEAU, B. Biodegradation of Nonylphenol Ethoxylates. Dissertação de mestrado em Engenharia Química – Departamento de Biotecnologia; Universidade de Lund, Suécia, 2004.

VASSKOG, T., BERGER, U., SAMUELSEN, P., KALLENBORN, R., JENSEN, E. Selective serotonin reuptake inhibitors in sewage influents and effluents from Tromsø, Norway. *Journal of Chromatography A*, v.1115, p.187-195, 2006.

VON SPERLING, M. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos. 3ª edição. Editora da UFMG, Belo Horizonte, MG, 2005.

XIAO, X.-Y., MCCALLEY, D. V., MCEVOY, J. Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography–negative chemical ionization mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives. *Journal of Chromatography A*, v.923, p.195-204, 2001.

WEST, R. J., GOODWIN, P. A., KLECKA, G. M. Assessment of the ready biodegradability of bisphenol A. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, v.67, p.106-112, 2001.

WU, R. S. S. The environmental impact of marine fish culture: towards a sustainable future. *Marine Pollution Bulletin*, v.31, p.159-166, 1995.

YABUUCHI, E., YANO, I., OYAIZU, H., HASHIMOTO, Y., EZAKI, T., YAMAMOTO, H. Proposals of *Sphingomonas-paucimobilis* gen-nov and comb nov, *Sphingomonas-parapaucimobilis* sp-nov, *Sphingomonas-yanoikuyae* sp-nov, *Sphingomonas-Adhaesiva* np-nov, *Sphingomonas-capsulata* comb nov, and 2 genospecies of the genus *Sphingomonas*. *Microbiological Immunology*, v.34, p.99-119, 1990.

YANG, S., CHA, J., CARLSON, K. Trace analysis and occurrence of anhydroerythromycin and tylosin in influent and effluent wastewater by liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, v.385, p.623-636, 2006.

YING, G. G., WILLIAMS, B., KOOKANA, R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *Environment International*, v.28, n.3, p.215-226, 2002.

YOSHIOMOTO, T., NAGAI, F. FUJIMOTO, J., WATANABE, K., MIZUKOSHI, H., MAKINO, T., KIMURA, K., SAINO, H., SAWADA, H., OMURA, H. Degradation of estrogens by *Rhodococcus zopfii* and *Rhodococcus equi* isolates from activated sludge in wastewater treatment plants. *Applied Environmental Microbiology*, v.70, p.5283-5289, 2004.

ZWIENER, C., GLAUNER, T., FRIMMEL, F. H. Biodegradation of pharmaceutical residues investigated by SPE-GC/ITD-MS and on-line derivatization. *Journal of High Resolution Chromatography*, v.23, p. 474-478, 2000.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)