



# **ESTAÇÃO PILOTO DA ESTAÇÃO PRODUTORA DE ÁGUA DE REÚSO (EPAR-CAPIVARI II)**

---

**RELATÓRIO FINAL (2019-2023)**

**Profa. Susanne Rath, Prof. Jarbas J.R. Rohwedder, MSc. Vinicius Diniz**  
IQ/UNICAMP |

## Sumário

---

<b>SUMÁRIO</b>	<b>1</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>3</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>6</b>
<b>AGÊNCIAS FINANCIADORAS</b>	<b>8</b>
<b>INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS - INCTAA</b>	<b>9</b>
<b>SOCIEDADE DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA E SANEAMENTO - SANASA</b>	<b>10</b>
<b>EPAR CAPIVARI II</b>	<b>11</b>
<b>HISTÓRICO DO ESTUDO SOBRE REÚSO POTÁVEL NA UNIDADE PILOTO INSTALADA NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS CAPIVARI II – SANASA</b>	<b>12</b>
<b>ÁGUA DE REÚSO</b>	<b>14</b>
<b>PROJETO DE COOPERAÇÃO INCTAA-SANASA</b>	<b>17</b>
<b>MOTIVAÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>18</b>
<b>INTEGRANTES</b>	<b>19</b>
<b>ESTUDOS PRELIMINARES: PRIORIZAÇÃO DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CE) A SEREM MONITORADOS NAS ETE E ÁGUA SUPERFICIAL</b>	<b>20</b>
MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE CE	24
<b>OCORRÊNCIA E A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE NAS ETE</b>	<b>25</b>
<b>INSUMOS FARMACÊUTICOS ATIVOS PSICOTRÓPICOS</b>	<b>25</b>
PREVISÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS PSICOATIVOS NO ESGOTO BRUTO	34
IFA PSICOTRÓPICOS EM ÁGUA SUPERFICIAL	40
<b>EDULCORANTES</b>	<b>42</b>
MONITORAMENTO DE EDULCORANTES EM ÁGUAS SUPERFICIAIS	46
<b>INSUMOS FARMACÊUTICOS ATIVOS (EXCETO ANTIPSICÓTICOS E EDULCORANTES)</b>	<b>49</b>
BENZIMIDAZÓIS	49

OUTROS INSUMOS FARMACÊUTICOS ATIVOS	52
<b>ESTUDOS NA ESTAÇÃO PILOTO - EPAR CAPIVARI II</b>	<b>57</b>
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO: ESTUDOS DE SORÇÃO	61
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO: ESTUDOS DE SORÇÃO EM LEITO FIXO	68
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO: USO DO CARVÃO ATIVADO COMO MATERIAL SUPORTE	69
PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE PÓS MBR E EFLUENTE POLIDO [OR + UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CA]	71
MONITORAMENTO DOS CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE NA ESTAÇÃO PILOTO	75
MONITORAMENTO DE BACTÉRIAS E PROTOZOÁRIOS	80
ENSAIOS DE ATIVIDADE BIOLÓGICA	82
EXPERIMENTOS IN VITRO COM CÉLULAS DE LINHAGEM BEWO	82
AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO EFLUENTE TRATADO SEGUNDO A PORTARIA DE POTABILIDADE	90
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>100</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>102</b>

## Índice de Figuras

Figura 1 - Fotografia da EPAR Capivari II, com a indicação da localização da Estação Piloto (8).....	12
Figura 2- Localização dos pontos de coleta selecionados ao longo do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas e das ETE monitoradas. Locais de coleta: 1 – Rio Atibaia (23°6'21"S 46°29'35"W); 3 - Rio Atibaia (23°4'32"S 46°38'32"W); 4 - Rio Atibaia (22°58'12"S 46°50'50"W); 5 - Rio Atibaia (22°54'40"S 46°57'22"W); 6 - Rio Atibaia (22°52'43"S 46°57'57"W); 7 - Rio Atibaia (22°46'11"S 47°5'43"W); 8 - Ribeirão Anhumas (22°45'11"S 47°9'42"W). ETE: += ETE Barão Geraldo; += ETE Anhumas; += ETE Piçarrão; += ETE Capivari I; += ETE Capivari II – EPAR.....	21
Figura 3 – ETE incluídas no estudo, com o número de habitantes atendidos pela ETE e a vazão. ....	21
Figura 4 – Processos de tratamento de esgotos nas ETE e a forma de amostragem realizada.....	22
Figura 5 - Quarenta e cinco IFA priorizados e suas respectivas classes terapêuticas. ....	23
Figura 6 – Valores de $PEC_{WWP}$ calculado em base de dados de consumo e taxa de metabolização; $MEC_{WWP}$ : concentração determinada no afluente da ETE (EB: esgoto bruto) e $MEC_{WWP}$ : concentração determinada no efluente da ETE (ET: esgoto tratado). ....	24
Figura 7 – Concentração mínima, máxima e mediana (box-plot) dos fármacos antipsicóticos determinados nas cinco ETE no esgoto bruto (gráfico superior) e esgoto tratado (gráfico inferior). CMZ: carbamazepina; BP: bupropiona; FLX: fluoxetina; ESC: escitalopram; TZ: trazadona; NT: nortriptilina; AMT: amitriptilina. ....	30
Figura 8 - Concentração do fármacos psicotrópicos (ng/L) em cinco ETE de Campinas, SP. Monitoramento durante o primeiro semestre de 2019. ESC, escitalopram; FLX, fluoxetina; CMZ, carbamazepine; BP, bupropiona e TZ, trazadona; UASB: upflow anaerobic sludge blanket; AS: activated sludge; TF: trickling filter; SC: secondary clarifier-settler; FC: flocculation; FT: flotation; ANOC: anoxic chamber; BAF: submerged biological aerated filter; ANAC: anaerobic chamber; AEC: aerobic chamber; UF: ultrafiltration membrane. WWTP-A: ETE Anhumas, WWTP-B: ETE Barão Geraldo, WWTP-C: ETE Capivari I, WWTP-D: ETE: Piçarrão, WWTP-E: ETE Capivari II (Figura artigo <sup>23, 27</sup> ). ....	31
Figura 9 - Concentração mínima, máxima e mediana (box-plot) dos edulcorantes determinados nas cinco ETE nos esgotos brutos (gráfico superior) e esgotos tratados (gráfico inferior). Resultados referentes a cinco campanhas de amostragem. ....	44
Figura 10 - Resultados das concentrações dos edulcorantes, em box-plot, em cada etapa de tratamento das cinco ETE avaliadas. ....	45
Figura 11 - Ocorrência de benzimidazóis em efluentes de entrada e saída da ETE de Barão Geraldo. Dados obtidos por meio de análise de amostras coletadas em 12 campanhas de coleta, ocorridas entre os dias 20/09/2017 e 18/04/2018. ABZ: albendazol; RBZ: ricobendazol; ABZ-SO2: albendazol sulfona; ABZ-SO2NH2: albendazol amino sulfona; FBZ: fenbendazol; OFZ: oxfendazol e TBZ: tiabendazol <sup>26</sup> . ....	50
Figura 12 - Perfil de degradação ( $C/C_0$ ) de albendazol (ABZ,) febendazol (FBZ) e tiabendazol (TBZ) e concentração dos metabólitos ( $ng mL^{-1}$ ) durante o ensaio de ozonização em água ultrapura (A) e efluente de ETE (B). ....	52
Figura 13 - Concentração mínima, máxima e mediana (box-plot) dos IFA determinados nas cinco ETE nos influentes. HCTZ: hidroclorotiazida, RT: rantidina, FFX: fexofenadina, MF: metformina, SMZ: sulfametoxazol, TMP: trimetoprima, ALB: albendazol, RB: ricobendazol, DCF: diclofenaco, CMZ: carbamazepina, IB: ibuprofeno, ACF: acetaminofeno e CAF: cafeína. ....	53
Figura 14 - Monitoramento das moléculas marcadoras no esgoto bruto (A) e no efluente do biorreator de membranas (MBR) da Estação Produtora de Água de Reúso Capivari II. ACE, acetaminofeno, ACF,	



<i>acessulfame, ABZ, albendazol, CAF, cafeína, CMZ, carbamazepina, DCF, diclofenaco, HTZ, hidroclorotiazida, PRP, propranolol, SAC, sacarina, SMX, sulfametoxazol, e SUC, sucralose.</i> .....	54
<i>Figura 15- Gráfico boxplot da concentração (ng L<sup>-1</sup>) dos CE no esgoto bruto. (Autor: Pedro Fadini).</i> .....	54
<i>Figura 16 - Perfil de remoção para o PAR, CAF, NPX, ATL e IBU durante o tratamento de esgoto. E: Esgoto Bruto; AN: Tanque Anaeróbio, AX: Tanque Anóxico; AE: Tanque de Aeração; ME: Tanque de Membrana e TRAT: Efluente Tratado. (Autor: Pedro Fadini).</i> .....	55
<i>Figura 17 - Perfil de remoção para o DCL, PRP e CBZ durante o tratamento de esgoto. E: Esgoto Bruto; AN: Tanque Anaeróbio, AX: Tanque Anóxico; AE: Tanque de Aeração; ME: Tanque de Membrana e TRAT: Efluente Tratado. (Autor: Pedro Fadini).</i> .....	56
<i>Figura 18 - Esquema da estação piloto (OR: osmose reversa; UV-POA: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; OZ: ozônio).</i> .....	57
<i>Figura 19 - Concentrações dos CE monitorados no ponto P2 (LBP, LBGqA e LQA).</i> .....	58
<i>Figura 20 - Micrografias do CA com 250 (A) e 4000 (B) vezes de magnificação. C: resultados de EDX.</i> .....	63
<i>Figura 21 - Remoção dos CE em função do tempo e capacidade adsorptiva. (T = 25 °C; C<sub>0</sub> = 500 µg L<sup>-1</sup>; 150 rpm; Quantidade de CA 30 mg; Volume da solução aquosa 400 mL; pH = 8,4.</i> .....	64
<i>Figura 22 - Isotermas de adsorção dos analitos presetes em água pura no CA ajustando os dados aos modelos de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Redlich-Peterson, (D) Sips e (E) Dubinin-Radushkevich.</i> .....	65
<i>Figura 23 - isotermas de adsorção dos analitos presentes no efluente da EPAR (Ponto P2) no CA ajustando os dados aos modelos de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Redlich-Peterson, (D) Sips e (E) Dubinin-Radushkevich.</i> .....	66
<i>Figura 24 - Efeito do pH na remoção dos CE, em tampão Britton-Robinson. (T = 25 °C; C<sub>0</sub> = 500 µg L<sup>-1</sup>; 150 rpm; Quantidade de AC = 30 mg; volume da solução: 400 mL; força iônica = 0,5 mol L<sup>-1</sup>; tempo de contato: 270 min.</i> .....	67
<i>Figura 25 - Remoção dos compostos marcadores usando a combinação dos diferentes processos.</i> .....	68
<i>Figura 26 - Capacidade de adsorção (soma da adsorção dos cinco compostos) com variação na matriz de água (A). Tempo de ruptura (T<sub>b</sub>) e tempo de saturação (T<sub>s</sub>) para o composto com menor adsorção (sucralose).</i> .....	69
<i>Figura 27 - Valores da constante cinética de primeira-ordem para a remoção de cafeína, sacarina e sucralose sob irradiação UV-C. Os materiais usados e suas abreviaturas estão descritas na Tabela 17.</i> .....	71
<i>Figura 28 – Parâmetros físico-químicos nos pontos P2 e P3 em diferentes amostragens.</i> .....	73
<i>Figura 29 – Valores de DBO no esgoto bruto e pós MBR (P2) no dia 19 de janeiro de 2022 e após processos multibarreiras.</i> .....	74
<i>Figura 30 - Esquema da LC-UHPLC-MS/MS com transferência com troca de eluente da primeira coluna (LC) para a segunda coluna (coluna analítica). Posição 1: carregamento da amostra na coluna LC e Posição 2 eluição dos analitos da coluna de LC para a coluna analítica. BQM: bomba quaternária; BSM: bomba binária; W: descarte; VD: válvula da direita; VE: válvula da esquerda.</i> .....	75
<i>Figura 31 - Concentrações dos CE nas amostras coletadas nos pontos P2 e P3 em diferentes dias.</i> .....	78
<i>Figura 32– Concentrações dos compostos nos pontos P2 e P3 em diferentes dias.</i> .....	79
<i>Figura 33 - Cultura de células da linhagem BeWo após 72 horas em cultivo (1,0x10<sup>5</sup>), observadas em microscópio de luz invertido (A). Curva de crescimento de células BeWo (B).</i> .....	86
<i>Figura 34 - Curva de crescimento de células BeWo do grupo controle (B) e ensaio MTT células BeWo do grupo controle Ensaio MTT (brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazólio).</i> .....	87

<i>Figura 35 - Cultura de células BeWo do grupo controle expostas ao H2O2. A) Equação para avaliação de citotoxicidade. B) Comparativo entre curva de crescimento e ensaio de LDH com células BeWo do grupo controle no período de 48 horas. ....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 36 - Ensaio de proliferação celular (BrdU) do grupo controle, utilizando imunofluorescência com células BeWo em cultura por 48 horas. Coloração DAPI. ....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 37 - Embriões de Zebrafish observados durante os experimentos (FET TEST). A) Embrião com desenvolvimento normal após 24 horas de experimento. B) Embrião após 48h de experimento apresentando formação de somitos. C) Embrião coagulado. Observação realizada em microscópio estereoscópico (ZEISS STEREO Discovery.V8). ....</i>	<i>88</i>

## Índice de Tabelas

---

Tabela 1 - Dados de consumo dos 25 psicoativos mais consumidos no Brasil.....	26
Tabela 2 - Valores atribuídos para o ranqueamento. ....	28
Tabela 3 - Dados empregados para a classificação dos psicoativos com os dez primeiros destacados em azul. .....	28
Tabela 4- Dados de PEC e MEC para ETE A (Anhumas).....	35
Tabela 5 -Dados de PEC e MEC para ETE B (Barão Geraldo).....	36
Tabela 6 - Dados de PEC e MEC para ETE C (Capivari I). ....	37
Tabela 7 - Dados de PEC e MEC para ETE D (Piçarrão). ....	38
Tabela 8 -Dados de PEC e MEC para ETE E (EPAR Capivari II).....	39
Tabela 9- Concentração dos analitos determinados nas amostras de água superficial do Rio Atibaia (P1 a P7) e Ribeirão Anhumas (P8) e apresentação das concentrações mínima, máxima, mediana e frequência de ocorrência. ....	40
Tabela 10 - Concentração mediana ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dos edulcorantes quantificados nas amostras das Estações de Tratamento de Esgoto. Em parênteses estão representados os valores mínimos e máximos.....	43
Tabela 11 - Parâmetros físico-químicos das águas superficiais dos pontos de coleta do Rio Atibaia (P1 a P7) e Ribeirão Anhumas (P8). ....	46
Tabela 12 - Dados de concentração dos analitos encontrados nas amostras do Rio Atibaia.....	47
Tabela 13 - Concentrações médias (ng/L) dos pesticidas após cada processo, sem fortificação. ....	59
Tabela 14 - Concentrações médias (ng/L) dos pesticidas após cada processo, com fortificação. ....	59
Tabela 15- Remoções médias (%) dos analitos após cada processo, com fortificação. ....	60
Tabela 16- Parâmetros da caracterização do carvão ativado da estação piloto.....	62
Tabela 17- Quantidade de $\text{TiO}_2$ , Tamanho médio do cristal (D) e área superficial (SBET) das heteroestrutura de $\text{TiO}_2$ -carvão ativado.....	70
Tabela 18 - Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras coletadas no ponto P2 (entrada da piloto) e P3 (saída da piloto) no período de janeiro de 2022 a outubro de 2022.....	72
Tabela 19 - Resultados dos contaminantes de preocupação emergente determinados nos pontos P2 e P3. NA: não analisado. ....	77
Tabela 20 - Resultados da avaliação microbiológica nos pontos de coleta P2 e P3 da estação piloto.....	81
Tabela 21 - Comparação dos resultados do crescimento celular entre os diferentes grupos. ....	86
Tabela 22 - Comparação dos dados referentes ao número de embriões coagulados entre os diferentes grupos (ME= Controle (-); MBR=T1; POA=T2; Etanol=Controle (+)). ....	88
Tabela 23 - Comparação dos dados referentes a formação de somitos entre os diferentes grupos (ME= Controle (-); MBR=T1; POA=T2; Etanol=Controle (+)). ....	89
Tabela 24 – Resultados da análise das amostras. Determinação de substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021.....	91
Tabela 25 –Resultados da análise das amostras, Determinação de substâncias químicas orgânicas que representam risco à saúde e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021,.....	92

<i>Tabela 26 – Resultados da análise das amostras, Determinação de agrotóxicos e metabólitos que representam risco à saúde e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabela 27 – Resultados da análise das amostras. Determinação de produtos de desinfecção que representam risco à saúde e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021.....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 28 – Resultados da análise das amostras. Padrão organoléptico e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021. Valores em vermelho acima do VPM e em azul demonstram a redução. ....</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 29– Resultados da análise das amostras. Padrão bacteriológico e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 30 – Resultado da análise das amostras. Presença de protozoários.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 31 - Resultado da análise das amostras. Presença de bactérias.....</i>	<i>97</i>

## Agências Financiadoras

---

O presente projeto de pesquisa obteve apoio financeiro do Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia Analíticas Avançadas (INCTAA) coordenado pelo Professor Dr. Célio Pasquini e com suporte financeiro das seguintes agências de fomento:

Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo  
(FAPESP processo número 2014/50951-4) e

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
(CNPq processo número 465768/2014-8).

Também obteve suporte financeiro da:

FAPESP processo número 2021/03239-0  
CNPq processo número 301737/2017-7

Por fim, o projeto também teve apoio e suporte financeiro da SANASA.

O Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) foi estabelecido em julho de 2009, quando realizou seu primeiro workshop geral e elegeu as linhas e objetivos específicos iniciais que deram início às suas atividades. É um instituto virtual com sede no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e integra mais de 60 pesquisadores associados de mais de 30 instituições de pesquisas nacionais e internacionais. Sua proposta pressupõe a atuação no sentido de atender a demanda real por ciência e tecnologias analíticas emanadas dos mais diversos setores da sociedade, tanto público como privado. Os membros que constituem o INCTAA refletem diversos destes setores de pesquisa, o que permite a identificação dos problemas e suas soluções, que são transferidas, na maioria das vezes, direta e rapidamente, permitindo solucionar problemas analíticos relevantes para o país.

O INCTAA reúne um grupo de pesquisadores que atua nos temas mais avançados das Ciências e Tecnologias Analíticas, como Espectroscopia Óptica em Plasma Induzido por Laser (LIBS), Espectroscopia Terahertz, Espectroscopia Hiperespectral no Infravermelho Próximo, Sensores espectroanalíticos, Espectroscopia de Massas com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente, dentre outras, além de atuarem em temas de fronteira relacionados à Química Forense e à Química Ambiental.

Assim, pode se resumir que o Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) visa dentro de uma abordagem contemporânea inter- e multidisciplinar, a desencadear ações sinérgicas que levam ao avanço científico e à inovação da tecnologia, da instrumentação e dos métodos analíticos para enfrentar os desafios atuais que se impõem nas mais diversas áreas do conhecimento e de interesse ao desenvolvimento econômico e social do Brasil.

## Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento - SANASA

---

A SANASA foi fundada em 14 de março de 1974 com a regulamentação do Decreto nº 4.437. É uma sociedade de economia mista com capital aberto, tendo o governo municipal como acionista majoritário. A SANASA está comprometida com a Agenda 2030 das Nações Unidas através do cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – ODS6, Água e Saneamento para todos.

Hoje, faz parte da Rede Brasil do Pacto Global das Nações Unidas, ao United Nations Global Compact CEO Water Mandate, à Global Reporting Initiative - GRI e o Instituto Ethos. Através dessas organizações, a companhia reforça o seu compromisso com a sustentabilidade e o meio ambiente.

Considerada uma empresa de vanguarda, a SANASA sempre esteve à frente em projetos de saneamento. Motivo de orgulho para os campineiros. Foi a primeira empresa municipal de saneamento do país a utilizar membranas de ultrafiltração. São duas estações que utilizam essa tecnologia, as Estações de Produção de Água de Reúso EPAR CAPIVARI II e EPAR BOA VISTA, que produzem uma água de reúso com grau de qualidade de 99%. Com a conclusão da EPAR BOA VISTA, Campinas atingiu a capacidade instalada para tratar 100% do esgoto, fazendo da cidade a primeira com mais de quinhentos mil habitantes a atingir esta capacidade.

A SANASA também conta com 21 Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), 118 Estações Elevatórias de Esgoto (EEE), 5 Estações de Tratamento de Água e 2 Estações de Captação de Água Bruta que captam água dos Rios Atibaia e Capivari, que são responsáveis por abastecer a cidade de Campinas.

Os índices de saneamento básico da cidade colocam a SANASA entre as grandes empresas do País. Hoje, atende 99,81% da população com água potável encanada, coleta e afasta o esgoto de 96,42% da população e trata 90,04% do esgoto da cidade.

A EPAR CAPIVARI II, localizada na região de Campinas, tem a capacidade de produzir água de reúso. Essa estação é pioneira na utilização de uma das tecnologias mais modernas do mundo para tratamento de esgoto, empregando no processo um sistema de Bioreator de Membrana de Ultrafiltração do tipo fibra oca (polifluoreto de vinilideno) para remoção de matéria carbonácea, nitrogênio e fósforo, garantindo a desinfecção dentro dos limites legais sem a utilização de produtos químicos, além de protozoários, deixando a água com alto grau de qualidade. Antes de passar pelas membranas o esgoto passa por um sistema de gradeamento mecanizado com espaçamento de 15 mm; peneira rotativa com malha circular e 2 mm de abertura; desarenador mecanizado; biorreator com subdivisões: anaeróbia, anóxica, aerada e desoxigenação (Figura 1, Fotografia). Este sistema proporciona já um efluente final atendendo a exigentes padrões de qualidade para vários parâmetros, restando protozoários, bactérias, vírus e sólidos em suspensão.

A água de reúso produzida atualmente pela EPAR CAPIVARI II vem sendo utilizada pela SANASA e pela prefeitura Municipal de Campinas apenas para fins urbanos. Além disso, em fevereiro de 2014, a SANASA e o Centro das Indústrias do Estado de São Paulo (CIESP-Campinas) assinaram um termo de parceria, na qual a água de reúso pode ser disponibilizada para as indústrias a um custo mais baixo em relação a água potável. Esta medida fez parte das ações de uso racional da água para enfrentar a crise hídrica<sup>1</sup>. Somente para o corpo de bombeiros da cidade de Campinas, a água de reúso pode propiciar uma economia de até 80% no uso de água potável, enquanto para as indústrias o uso dessa água pode propiciar uma economia de até 88%<sup>2</sup>. Ademais, a produção de água de reúso pode vir a ser uma alternativa interessante para o combate escassez hídrica<sup>1</sup>.





Figura 1 - Fotografia da EPAR Capivari II, com a indicação da localização da Estação Piloto (8).

### Histórico do Estudo sobre Reúso Potável na Unidade Piloto Instalada na Estação de Tratamento de Esgotos Capivari II – SANASA

Os problemas de escassez hídrica inicialmente observados na Região Metropolitana de São Paulo, a qual está predominantemente inserida da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, passou a afetar outras Bacias Hidrográficas, em especial as Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí.

A Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, cujas características de desenvolvimento e de uso e ocupação do solo, desde à década de 1960 já era considerada por especialistas em recursos hídricos, uma região com problemas de escassez de água, o que motivou o desenvolvimento de estratégias específicas para minimizar os efeitos da escassez de água. A solução concebida foi a transposição de água de outras bacias hidrográficas, com o início dos estudos sobre o aproveitamento das águas do Rio Juqueri, inicialmente denominado Sistema Juqueri, posteriormente Cantareira (SABESP, 2023)<sup>2</sup>, tendo sido avaliado, em 1967, um potencial de aproveitamento de 22 m<sup>3</sup>/s, com a definição da capacidade de 33 m<sup>3</sup>/s em 1969 e inauguração do Sistema Cantareira em 1974. Destaca-se que esse sistema faz a reversão de água das Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí (PCJ), região que, ao longo do tempo, também passou a ter problemas de escassez hídrica, passando a integrar o grupo de bacias hidrográficas críticas.

Este panorama levou a Agência de Bacias dos Rios PCJ a buscar soluções para amenizar os problemas futuros associados à escassez de água. Neste sentido, em setembro de 2015, foi assinado um convênio entre a Companhia de Saneamento de Campinas (SANASA), e a Fundação de Estudos e Pesquisas Aquáticas (FUNDESPA), para o desenvolvimento de um estudo sobre reúso potável direto, o qual foi conduzido pelo Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA), sob a coordenação do Professor Dr. Ivanildo Hespanhol.

A partir da assinatura do Convênio, foi feita a concepção da estrutura de tratamento a ser utilizada para viabilizar a produção de água potável a partir de esgotos sanitários. Essa concepção levou em consideração os estudos e experiências desenvolvidas no exterior, chegando-se à concepção de um sistema contemplando a integração de quatro tecnologias de tratamento, osmose reversa, oxidação fotoquímica, adsorção em carvão ativado e carvão ativado biológico, as quais poderiam ser combinadas em diferentes arranjos de tratamento.

A unidade piloto, com capacidade para produção de 350 L/h de água de reúso foi projetada pela equipe do CIRRA e fabricada pela empresa Invict Proagua.

A unidade Piloto foi finalizada em 2016, quando foram iniciados os ensaios para avaliação do seu desempenho, considerando-se os arranjos de tratamento relacionados abaixo:

Arranjo 1 - Osmose reversa e desinfecção com cloro;

Arranjo 2 - Osmose reversa, adsorção em carvão ativado e desinfecção com cloro;

Arranjo 3 - Osmose reversa, oxidação fotoquímica e desinfecção;

Arranjo 4 - Osmose reversa, oxidação fotoquímica, adsorção em carvão ativado e desinfecção;

Arranjo 5 – Carvão biológico ativado.

Para os arranjos de 1 a 4 foram feitos estudos em dois períodos distintos, com duração de pelo menos duas semanas de operação contínua. Os ensaios foram finalizados em dezembro de 2016, chegando-se à conclusão que o melhor arranjo de tratamento, considerando-se os parâmetros de qualidade avaliados era aquele que combinava os processos de osmose reversa e oxidação fotoquímica e desinfecção. Mesmo com esses resultados, enfatizou-se a necessidade da realização de um estudo de maior duração, considerando-se o arranjo definido, além de avaliar a eficiência do mesmo em relação à remoção de contaminantes específicos, principalmente fármacos e outros produtos químicos orgânicos, com potencial de estarem presentes nos esgotos.

A geração de água potável a partir de efluentes tratados em estações de tratamento de esgoto é uma realidade em muitos países e pode ser uma fonte importante de água potável. A estação pioneira de produção de água de reúso indireto foi a de Montebello Forebay, nos Estados Unidos, na década de 60 e a de reúso potável direto de Windhoek na Namíbia em 1969<sup>3</sup>. O reúso potável indireto foi desenvolvido a partir de águas superficiais e subterrâneas, com o uso de diferentes tecnologias (colunas de carvão ativado, processos oxidativos avançados (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>), filtração em membranas, entre outras)<sup>4</sup>. Enquanto, o reúso potável direto vêm crescendo devido ao apoio de organizações como o Conselho Nacional de Pesquisa Americano<sup>4</sup>.

Segundo a Organização Mundial da Saúde<sup>3</sup>, a maioria das plantas de reúso potável direto de água foram desenvolvidas no século XXI. O reúso potável direto vem sendo empregado na planta de Goreangab, na Namíbia (O<sub>3</sub>, colunas de carvão ativado, carvão ativado biológico e ultrafiltração), na planta de Beaufort West, na África do Sul (osmose reversa, ultrafiltração, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), na planta de Big Spring, nos Estados Unidos (osmose reversa, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, microfiltração) e vem sendo implementada a planta de Cloucroft, também nos Estados Unidos [biorreatores com membranas (MBR), cloração, osmose reversa, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ultrafiltração, ultravioleta e colunas de carvão ativado]. Além disso, espera-se que o reúso potável cresça cada vez mais devido ao aumento da população e, a consequente, pressão sobre os recursos finitos de água<sup>3</sup>. Hespanhol afirma que o reúso potável direto é necessário para garantir o abastecimento em áreas submetidas a estresse hídrico<sup>1</sup>.

Ainda, destaca-se que os maiores desafios para o reúso direto são as presenças de patógenos, como as bactérias (*Escherichia coli*, *Legionella spp.*, *Salmonella Typhi*), vírus, protozoários (*Cryptosporidium*, *Giardia*), helmintos (Tênia, *Ascaris*), dos produtos químicos, como os metais pesados (cadmio, cobre, mercúrio), pesticidas, fármacos (anti-inflamatórios, antibióticos, anti-hipertensivos), hormônios (estradiol), produtos de higiene pessoal (fragrâncias, cosméticos, cremes, shampoos), antissépticos (triclosan, triclorocarban), cianotoxinas, nano materiais, e resíduos radiológicos<sup>3</sup>.

No Brasil, o reúso para fins não potáveis é o mais adotado. Alguns exemplos são de um parque temático em São Paulo<sup>5</sup>, estação de tratamento de esgoto no ABC Paulista<sup>6</sup>, loteamento Gênese II<sup>7</sup>, entre outros. Ainda, a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) tem uma capacidade instalada de aproximadamente 830 litros por segundo para produção de água de reúso não potável. O reúso é feito em quatro estações de tratamento de esgoto da Região Metropolitana de São Paulo (Barueri, Jesus Neto, Parque Novo Mundo e São Miguel) e na Estação de Produção de Água Industrial Aquapolo<sup>8</sup>. No entanto, o reúso potável, seja ele direto ou indireto, ainda é escipiente no país. A Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento (SANASA) em parceria com o Centro Internacional de Referência em Reuso de Água (CIRRA), em 2015, iniciou os estudos para a definição de parâmetros e os melhores processos de tratamento para produção de água de reúso potável<sup>8</sup>. O projeto atualmente continua em estudo, sendo este projeto de pesquisa parte dessa engrenagem.

O reúso de água é uma importante ferramenta para uma adequada gestão dos recursos hídricos, juntamente com o uso racional da água. Em comparação com o reúso indireto, o reúso direto evita uma possível contaminação ambiental de águas superficiais, problemas com direitos de acesso à água, uma vez que reduz os custos de bombeamento e transporte de água potável<sup>3</sup>. Segundo esclarece Generino<sup>9</sup>, a água de reúso tem como objetivos ajudar a conversão de água de qualidade potável por meio da

utilização de efluentes tratados em usos que não necessitem essa qualidade, minimizar os possíveis danos ao meio ambiente devido ao lançamento de efluentes domésticos não tratados, auxiliar o desenvolvimento regional, devido à maior oferta de recursos hídricos, contribuindo para uma melhoria da qualidade de vida da população. Ainda, Máximo e Souza<sup>10</sup> reiteram que a água de reúso é capaz de gerar um “tríplice impacto positivo”, como a redução do consumo de água, não realização do transporte de água do ponto de captação até os consumidores e o não lançamento de efluentes nos corpos receptores.

Água de reúso pode ser definida como a água residuária que está dentro de padrões estabelecidos para a sua reutilização. Normalmente a água residuária é proveniente dos vasos sanitários, banheiro, cozinha, processos de fabricação industrial e águas de infiltração, sendo geralmente tratada em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE).

A legislação municipal, Resolução Conjunta SVDS/SMS Nº 9/2014<sup>11</sup>, estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para o reúso direto não potável de água, proveniente de ETE de sistemas públicos para fins de usos múltiplos no município de Campinas. Sendo que o uso direto não potável de água abrange modalidades como reúso para fins urbanos e industriais<sup>11</sup>.

A água de reúso para fins urbanos é destinada a irrigação paisagística de jardins, parques, áreas verdes; para lavagem de logradouros e outros espaços públicos e privados; para a construção civil com a água de reúso incorporada ao concreto não estrutural, cura de concreto em obras, umectação para compactação em terraplanagem, resfriamento de rolos compressores em pavimentação, controle de poeira em obras de aterro; para o corpo de bombeiros, utilizada no controle de incêndio; para fins urbanos destinados a desobstrução de galerias de água pluvial e esgotos; destinados a lavagem automatizada externa de veículos, caminhões de resíduos sólidos domésticos, de coleta seletiva, de construção civil, de trens, de aviões. Por outro lado, a água de reúso para fins industriais é destinada a usos em processos, atividades e operações industriais.

Para que a água gerada pelo processo possa ser de uso potável precisa ter a sua qualidade garantida para essa finalidade. Os principais compostos químicos inorgânicos, orgânicos, agrotóxicos e metabólitos que representam risco à saúde estão apresentados na Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021<sup>12</sup>.

A presença de contaminantes emergentes (CE) em ambientes aquáticos tem gerado muita preocupação<sup>13-15</sup>. Esses compostos orgânicos, uma vez no ambiente, atingem o meio aquático, oferecendo riscos para espécies não-alvo, por sua toxicidade, pela possibilidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar e por seus efeitos ecotoxicológicos ainda pouco conhecidos em longo prazo. Os fármacos e os agrotóxicos são duas classes de compostos considerando importantes CE uma vez que são utilizados em larga escala. No caso dos fármacos destacam-se os antimicrobianos, os antiparasitários e os antidepressivos<sup>16</sup>.

Ademais, o acesso a água potável de qualidade é uma questão de saúde pública. Desde 1957 a Organização Mundial da Saúde indica uma lista de parâmetros de qualidade para água potável. Na última versão do “*Guidelines for Drinking-Water Quality*”<sup>3</sup> a questão dos compostos farmacêuticos que integram os contaminantes de preocupação emergente (CEC, *contaminants of emerging concern*) é abordada. A importância desse fato deve ser destacada, uma vez que diversos países baseiam e adaptam suas normas/parâmetros para água potável com base neste Guia. Um considerável número de contaminantes inorgânicos e orgânicos são controlados pela legislação de potabilidade da água de diversos países, inclusive o Brasil<sup>12</sup>.

No entanto, essa lista contempla de modo geral produtos químicos oriundos da indústria e agricultura, gerando um descompasso em relação a compostos químicos provenientes do consumo humano que são destinados para estações de tratamento de esgotos municipais, em especial, fármacos e seus metabólitos ativos. A Comunidade Europeia, por intermédio das diretivas 2000/60/EC e 2008/105/EC, propôs a inclusão para monitoramento de diclofenaco, 17 $\beta$ -estradiol (E2) e 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) com valores limites de 0,4, 0,035 e 100 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente. A Suíça, reconhecida internacionalmente pela qualidade de seus sistemas de tratamento de águas, destacou 11 fármacos e um herbicida que precisam ser monitorados/legislados, os quais podem ser classificados em duas categorias: moderada (carbamazepina, amissulprida, citalopram, claritromicina, diclofenaco, hidroclorotiazida, metoprolol, venlafaxina) e difícil (benzotriazol, candesartan, irbesartan, mecoprop). O monitoramento desses compostos pode ser utilizado como indicador de remoção de CEC em sistemas de tratamento de águas e visam garantir a qualidade do tratamento aplicado de >80%. Devem ser selecionados no mínimo três indicadores para a remoção a nível moderado e difícil. Além disso, Lim et al.<sup>17</sup> apresenta uma compilação de produtos químicos que podem ser utilizados como marcadores. Dentre eles temos: carbamazepina, cafeína, diclofenaco, ibuprofeno, sucralose, entre outros.

### Motivação

O rápido e desordenado crescimento da população juntamente com a intensa industrialização, vem causando a degradação dos corpos hídricos, o que tem gerado um quadro de insegurança em relação ao abastecimento de água. É nesse contexto, que a produção de água de reuso a partir do tratamento de esgoto vem sendo uma prática cada vez mais incentivada. A água de reuso pode ser obtida por meio de estações que utilizam sistemas avançados de tratamento de esgoto, como por exemplo, as que empregam os biorreatores à membrana (MBR) em seus processos. O sistema MBR é eficiente na remoção de matéria carbonácea, nitrogênio e fósforo, além de microrganismos patogênicos, produzindo água com alto grau de qualidade. No entanto, sua eficiência na remoção de micropoluentes específicos, como os contaminantes de preocupação emergentes (CE), ainda precisa ser entendida e estudada. Desse modo, o entendimento da dinâmica e ocorrência dos contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto podem ajudar a revelar compostos que poderão ser utilizados como marcadores químicos da eficiência do tratamento, garantindo a qualidade da água que poderá ser utilizada seguramente para o reuso, minimizando dessa forma, os efeitos da escassez hídrica.

O INCTAA dentro do seu quadro de pesquisadores possui expertises em diversas áreas associadas a Química Ambiental e ao desenvolvimento de métodos instrumental de análise. Possui um amplo parque instrumental sediados nas principais universidades paulistas, disponíveis para serem empregados nos diferentes estudos que possam contribuir para o sucesso do projeto aqui proposto. Vários estudos que foram realizados ao longo de anos pelos pesquisadores do INCTAA, antes mesmo do estabelecimento da cooperação entre a SANASA e o INCTAA, trouxeram um conhecimento técnico-científico que contribuíram para que os principais objetivos deste projeto fossem rapidamente alcançados. Destaca-se o desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de contaminantes de preocupação emergente empregando a cromatografia líquida associada a espectrometria de massas sequencial em diferentes matrizes ambientais e emprego destes métodos em estudos de mobilidade de fármacos e agrotóxicos no ambiente, monitoramento dos compostos em ETE e águas superficiais, degradação de contaminantes por processos oxidativos avançados, estudos de adsorção em materiais adsorventes, entre outros.

Assim, o estabelecimento desta cooperação permitiu avançar ainda mais na direção da produção de água de reuso potável que pode futuramente se concretizar em ganhos incontestáveis para a sociedade devido a redução dos recursos hídricos e para o meio ambiente reduzindo a contaminação dos corpos aquáticos.

## Objetivos

---

O principal objetivo do projeto INCTAA-SANASA foi realizar estudos que pudessem contribuir para o estabelecimento futuro da produção de água de reuso potável em estações de tratamento de esgotos que operam com a tecnologia de MBR, tal como a EPAR CAPIVARI II. Os estudos foram conduzidos em uma Estação Piloto que recebe o efluente da EPAR permitindo o seu tratamento empregando diferentes operações unitárias de osmose reversa, sistema de aplicação de peróxido de hidrogênio, sistema gerador e de aplicação de ozônio, UV e carvão inerte e biológico.

As principais metas compreenderam:

- (i) Priorização de contaminantes emergentes (fármacos de uso humano, edulcorantes e agrotóxicos) a serem monitorados em efluentes de diferentes ETE da cidade de Campinas, SP, baseados em dados de consumo, incluindo a EPAR Capivari II;
- (ii) Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de contaminantes de preocupação emergente priorizados em (i) a nível de ng/L usando a cromatografia líquida bidimensional associada a espectrometria de massas sequencial ou cromatografia líquida associada a espectrometria de massas sequencial com concentração prévia em cartuchos de extração em fase sólida;
- (iii) Avaliar a presença dos CE selecionados nos afluentes e efluentes das ETE e águas superficiais e selecionar possíveis compostos marcadores que pudessem servir para prever a qualidade do efluente polido na Estação Piloto;
- (iv) Avaliar os diferentes processos da Estação Piloto (osmose reversa, peróxido de hidrogênio, UV, e carvão ativado) de forma individual ou em combinação na remoção de compostos provenientes do efluente da EPAR e que, por ser recalcitrantes para o processo de tratamento do esgoto, poderiam ser empregados como marcadores de qualidade da água potável de reuso; e
- (v) Selecionar a melhor combinação de processos de polimento do efluente da EPAR e avaliar a qualidade do efluente tratado pelo processo selecionado mediante análise da água segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021, incluindo ensaios de atividades antimicrobiana, atividade biológica, presença de vírus, bactérias e protozoários e ensaios toxicológicos.



## Integrantes

### *Pesquisadores Principais*

Profa. Dra. Susanne Rath (Unicamp)  
Prof. Dr. Jarbas J.R. Rohwedder (Unicamp)  
Prof. Dr. Pedro S. Fadini (UFSCar)  
Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha (USP- São Carlos)  
Profa. Dra. Cassiana C.M. Raimundo (Unicamp)  
Prof. Dr. José Roberto Guimarães (Unicamp)  
Prof. Dr. Álvaro Santos Neto (USP-São Carlos)  
Prof. Dr. José Carlos Mierzwa (CIRRA, Escola Politécnica USP)  
Eng. Renato Rossetto (SANASA)  
Enga. Renata Gasperi (SANASA)  
Enga. Silvia Dias (SANASA)

### *Alunos*

Msc. Vinicius Diniz (Unicamp)  
Dra. Jéssyca Ferreira de Medeiros (Unicamp)  
Dr. Josilei Silva de Ferreira (UFSCar)  
Dr. Caio Augusto Alexandre Rodrigues da Silva (Unicamp)  
Dr. Rafael Porto (Unicamp)  
Dra. Natalia Tetzner (Unicamp)  
Dr. Alyson Rogério Ribeiro (Unicamp)  
Msc. Rhannanda Pivetta (Unicamp)  
Msc. Andreza Camilotti Dionisio (Unicamp)  
Msc. Maria Fernanda Araujo Vieira Matos (Unicamp)  
Msc. Miraldo Santa Rosa dos Santos  
Priscilla da Costa Cunha Alves (Unicamp)  
Eduardo da Silva Machado (Unicamp)

### *Pesquisadores Convidados*

Profa. Dra. Maria Tereza Pepe Razzolini (Faculdade de Saúde Pública da USP-SP)  
Profa. Dra. Silvia Figueiredo Costa (Instituto de Medicina Tropical, USP-SP)  
Dra. Ligia Maria Salvo Morales (CIRRA, Escola Politécnica USP)  
Dr. Nazzareno Scaccia (Faculdade de Saúde Pública da USP-SP)

### *Suporte Técnico*

Márcio Romeiro (INVICT)



## Estudos preliminares: Priorização de contaminantes de preocupação emergente (CE) a serem monitorados nas ETE e água superficial

---

No primeiro ano do projeto, em 2019, foram elencados pelos pesquisadores do projeto 139 compostos que poderiam ser alvo de monitoramento em estações de tratamento de esgoto (ETE), incluindo produtos de higiene pessoal, insumos farmacêuticos ativos (IFA) de uso humano e agrotóxicos.

A etapa da priorização dos compostos alvo foi fundamental para direcionar os trabalhos visando a identificação de possíveis compostos marcadores que pudessem ser usados para avaliar a qualidade da água de reúso produzida pela Estação Piloto da EPAR Capivari II.

Uma das características de um marcador seria sua presença no esgoto bruto e tratado (quantificável por métodos analíticos disponíveis), ou seja, de difícil ou moderada remoção durante o tratamento do esgoto. Sendo assim, para insumos farmacêuticos ativos seria necessário identificar compostos de amplo consumo pela população e preferencialmente que fossem pouco metabolizados no organismo humano (excretados de forma inalterada).

No contexto dos produtos farmacêuticos, estima-se que 3000 insumos farmacêuticos ativos (IFA) são autorizados no mercado Europeu e 4000 a nível mundial, com um consumo de aproximado de 100.000 toneladas por ano<sup>18</sup>. No entanto, cabe destacar que o número de insumos farmacêuticos autorizados e/ou consumidos em cada país pode variar consideravelmente. Estima-se, a nível mundial, um consumo médio de 15 g de IFA per capita por ano<sup>19</sup>. Em países desenvolvidos, segundo uma estatística realizada nos Estados Unidos e Suécia, o consumo é estimado em 50 a 150 g per capita por ano<sup>20</sup>. A nível mundial, as classes terapêuticas líderes em vendas no mercado global auditado pela IMS Health seguem a ordem: redutores de colesterol, citostáticos, antiulcerantes, antidepressivos, psicotrópicos, inibidores da angiotensina II, eritropoietina, antagonistas de cálcio, antiepiléticos e antidiabéticos orais<sup>21</sup>. Entre os medicamentos mais vendidos no Brasil constam os destinados à redução do colesterol, hipertensivos, para tratamento da disfunção erétil e os de baixo custo.

Diante deste cenário complexo se fez necessário delinear uma estratégia de priorização dos IFA e desenvolvimento de métodos analíticos para a quantificação.

A priorização dos IFA foi realizada em base a dados disponíveis na literatura científica, dados compilados da Agência Ambiental da Alemanha, dados de consumo no Hospital das Clínicas da Unicamp, estudos prévios já realizados no grupo de pesquisa do Laboratório de Bioanalítica Paracelsus e vendas de medicamentos nas gôndolas farmacêuticas (dados obtidos junto a IQVIA, 2018). Cabe destacar que os dados obtidos junto a IQVIA são apresentados em unidades de caixas de medicamentos comercializados.

Na triagem inicial foi possível elencar 75 IFA relevantes e para esses foram realizados cálculos de consumo em kg/ano. Destes 75 IFA foram selecionados 45 para serem monitorados em água superficial (7 pontos de amostragem no Rio Atibaia e um ponto no Ribeirão Anhumas) e em cinco estações de tratamento de esgoto da região de Campinas, SP (ETE Anhumas, ETE Barão Geraldo, ETE Capivari I, ETE Piçarrão e EPAR Capivari II).

Os pontos de coleta das amostras estão apresentados na Figura 2 e as ETE na Figura 3.

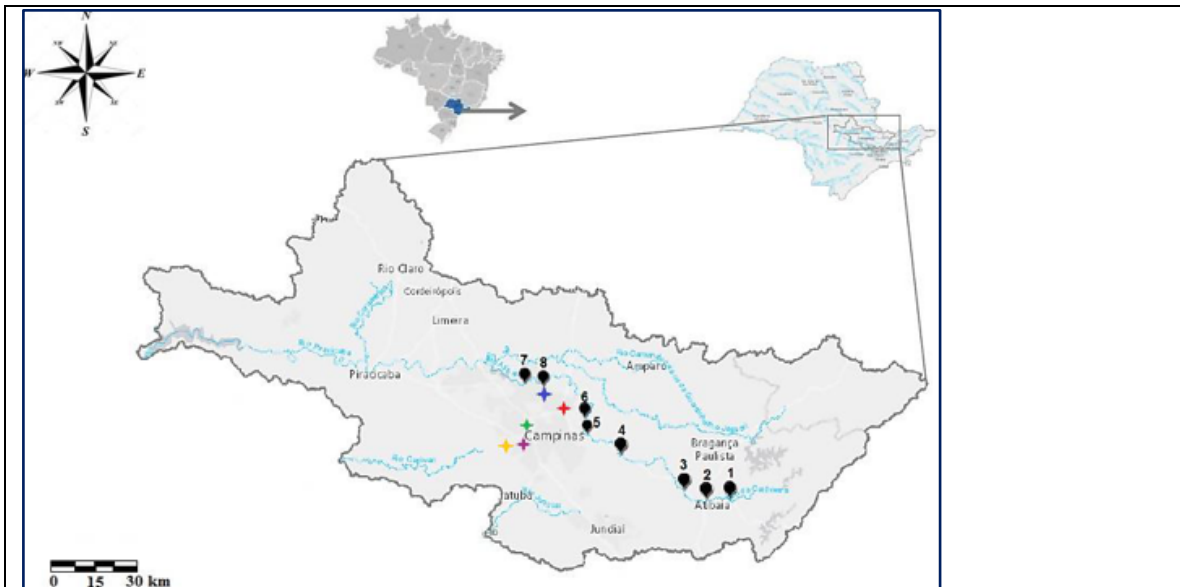


Figura 2- Localização dos pontos de coleta selecionados ao longo do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas e das ETE monitoradas. Locais de coleta: 1 – Rio Atibaia (23°6'21"S 46°29'35"W); 3 - Rio Atibaia (23°4'32"S 46°38'32"W); 4 - Rio Atibaia (2258'12"S 46°50'50"W); 5 - Rio Atibaia (22°54'40"S 46°57'22"W); 6 - Rio Atibaia (22°52'43"S 46°57'57"W); 7 - Rio Atibaia (22°46'11"S 47°5'43"W); 8 - Ribeirão Anhumas (22°45'11"S 47°9'42"W). ETE: += ETE Barão Geraldo; += ETE Anhumas; += ETE Piçarrão; += ETE Capivari I; += ETE Capivari II – EPAR.

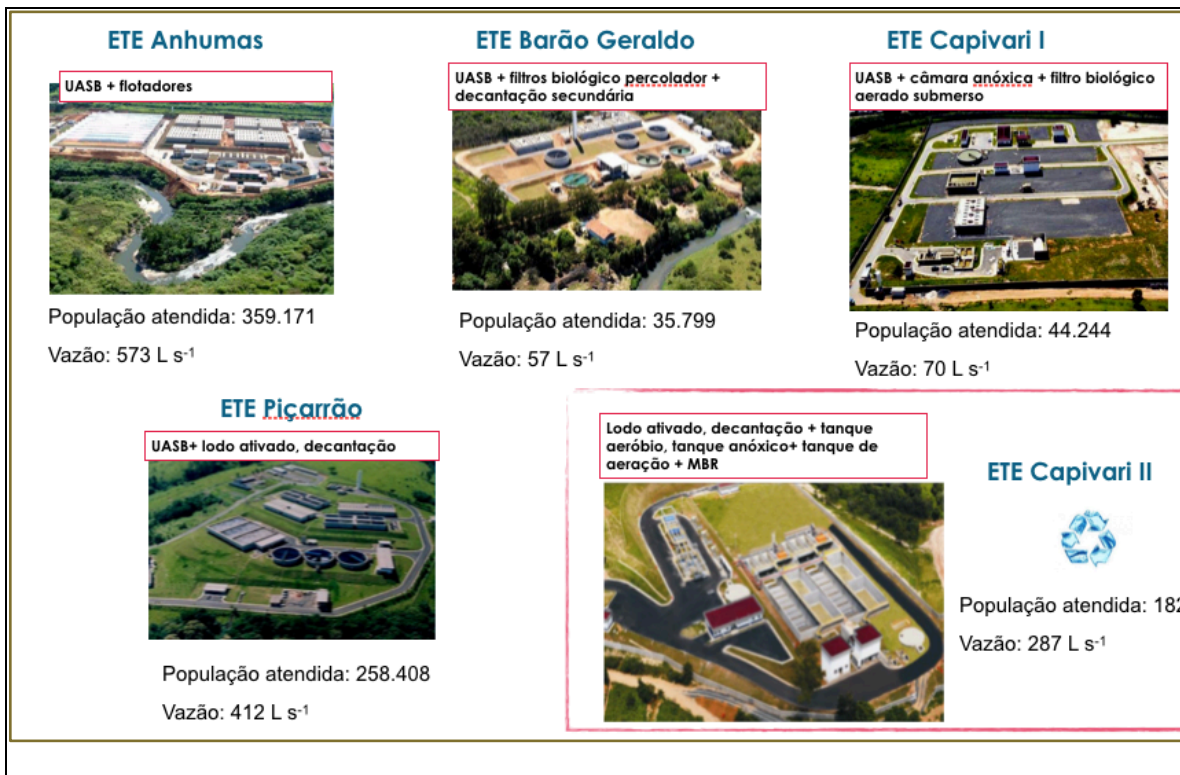


Figura 3 – ETE incluídas no estudo, com o número de habitantes atendidos pela ETE e a vazão.

As ETE selecionadas empregam diferentes processos de tratamento do esgoto os quais estão sumarizadas na Figura 4.

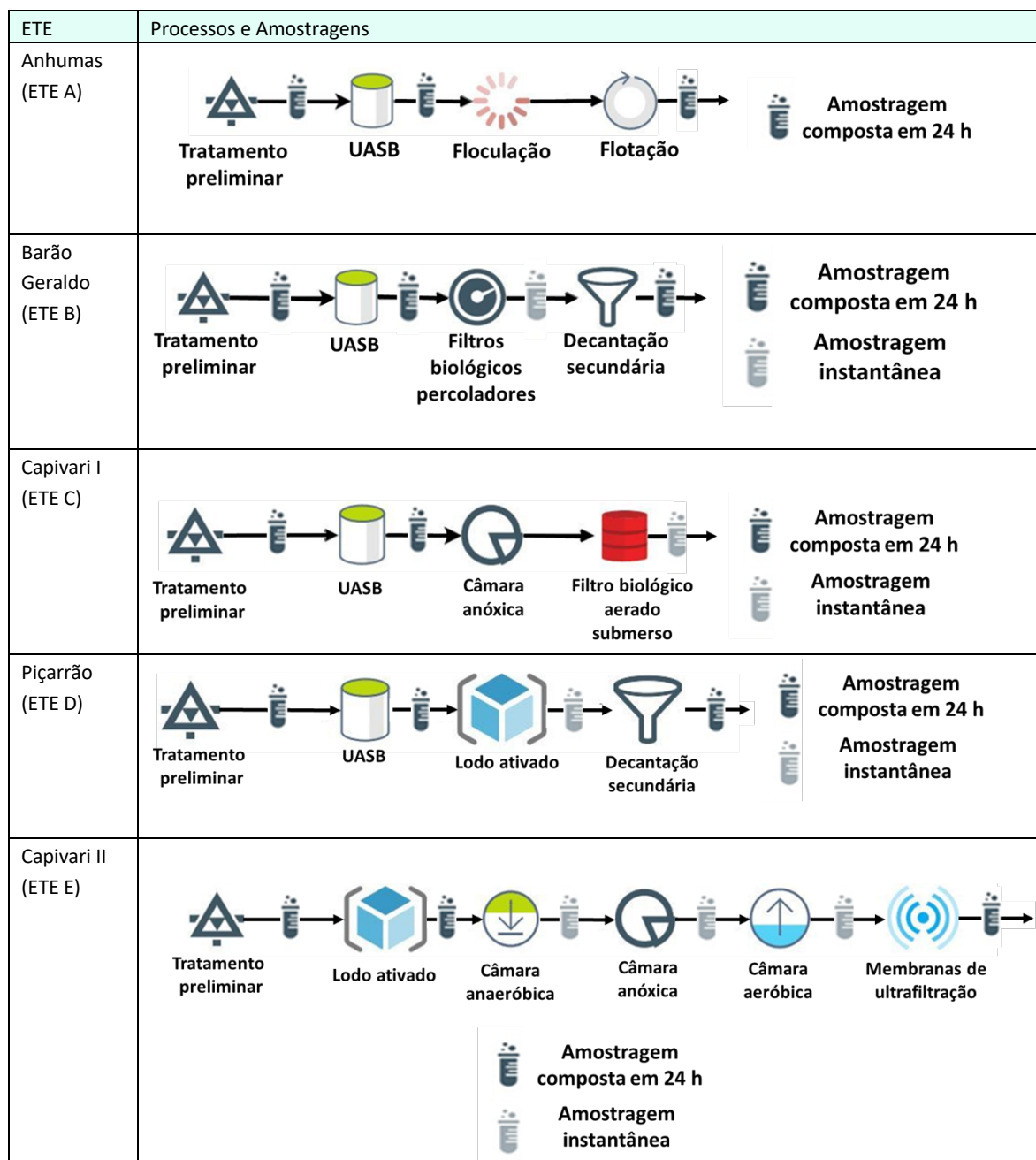


Figura 4 – Processos de tratamento de esgotos nas ETE e a forma de amostragem realizada.

Especificamente, na EPAR Capivari II a amostragem foi realizada em seis pontos distintos da estação produtora de água de reúso, sendo esses, no esgoto bruto, no tanque anaeróbico, no tanque anóxico, no tanque de aeração, no tanque MBR e no efluente tratado.

Foram coletadas amostras compostas por um período de 24 h, com coletas a cada duas horas, no período de fevereiro a maio de 2019 nas cinco ETE.

As amostras coletadas foram transportadas para os respectivos laboratórios em caixas de gelo, adicionadas dos padrões internos deuterados, filtradas e estocadas sob refrigeração até o momento da análise (período inferior a três dias). As análises foram realizadas no Laboratório de Bioanálítica Paracelsus.



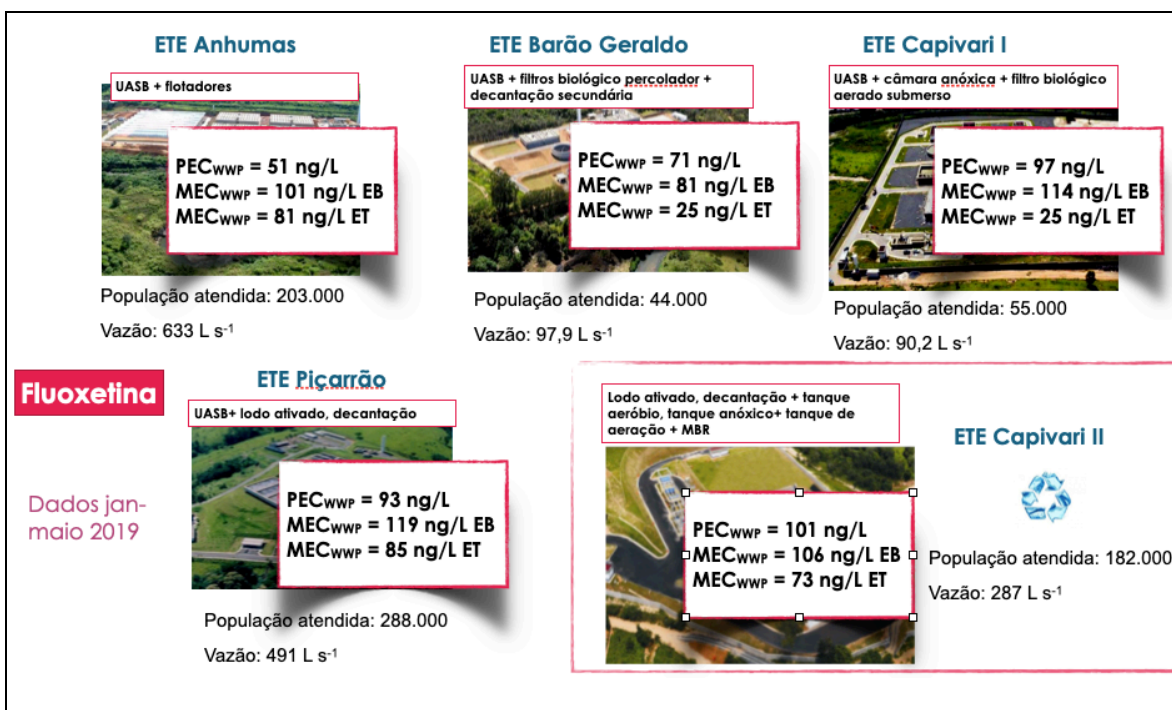


Figura 6 – Valores de  $PEC_{WWP}$  calculado em base de dados de consumo e taxa de metabolização;  $MEC_{WWP}$ : concentração determinada no afluente da ETE (EB: esgoto bruto) e  $MEC_{WWP}$ : concentração determinada no efluente da ETE (ET: esgoto tratado).

Neste caso específico e para EPAR Capivari II, a título de exemplo, foram considerados: um consumo de 9600 kg/ano de fluoxetina, uma taxa de excreção de 11%, a vazão da ETE de 287 L/s, um volume de efluente por habitante de 136 L/dia por habitante e uma população atendida por esta ETE de 182.000 habitantes. Neste cenário, a PEC foi calculada em 101 ng/L de fluoxetina e a MEC foi de 106 ng/L. Ainda, verificou-se uma remoção de fluoxetina no tratamento do esgoto de 30%.

Além dos IFA apresentados na Figura 5, foram incluídos nos estudos edulcorantes, uma vez que são amplamente empregados a nível mundial e na sua maioria excretados na sua forma inalterada. Foram desenvolvidos métodos analíticos e monitorados todos os edulcorantes permitidos no Brasil: aspartame, sacarina, sucralose, acessulfame, neotame e ciclamato, e o edulcorante natural (EN) esteviosídeo<sup>24</sup>.

#### Métodos analíticos para a determinação de CE

A determinação dos CE (IFA e edulcorantes) nas amostras das ETE e águas superficiais realizadas no Laboratório de Bioanalítica Paracelsus (LBP, coordenado pela Professora Susanne Rath) foram realizados por extração em fase sólida *on-line* a cromatografia líquida de ultra-alta eficiência acoplada a espectrometria de massas sequencial (SPE-UHPLC-MS/MS). Para tanto, foi empregado um cromatógrafo a líquido de ultra-alta eficiência (UHPLC) ACQUITY UPLC® (Waters, EUA) acoplado a um espectrômetro de massas Waters do tipo triplo quadrupolo Xevo TQD (Waters, EUA), com interface de ionização por eletronebulização (*electrospray ionization*, ESI), equipado com sistema de bombas quaternário H-Class, forno para coluna e injetor automático FTN I Class. O sistema de SPE online é constituído por: sistema de bomba binária I-Class e sistema de gerenciamento de coluna (Column Manager). Os dados foram adquiridos pelo Software MassLynx versão 4.1 (Waters, EUA). Diferentes métodos foram desenvolvidos



e validados. Foram otimizadas as condições do sistema de SPE, mediante avaliação da fase sorvente da coluna de SPE, volume e solvente de carregamento da amostra, solvente de eluição e volume de injeção. Para a separação cromatográfica dos analitos alvos na coluna analítica foram avaliadas diferentes fase sorventes e composição da fase móvel. A detecção dos analitos foi realizada no modo de monitoramento de reações selecionadas (SRM) com a fonte de ionização por *electrospray* operando em modo negativo (ESI-) ou positivo (ESI+) e as energias do cone e de colisão foram otimizadas de modo a selecionar, pelo menos, duas transições características para cada analito, sendo uma para a quantificação e a outra para confirmação de identidade. Foram, ainda, avaliadas a temperatura de dessolvatação, vazão do gás de dessolvatação e a vazão do gás no cone. Os métodos estão descritos em dissertações, teses e nos artigos publicados<sup>16, 22-26</sup>.

A determinação de CE realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (LBQQA, coordenado pelo Professor Pedro Fadini) e Laboratório de Química Ambiental (LQA, coordenado pela Professora Cassiana Montagner) foi realizada pela extração e concentração dos analitos pela extração em fase sólida *off-line*, seguida da determinação dos CE por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas sequencial (analisador de massas triplo quadrupolo) (LC-MS/MS, Waters, modelo TQD).

### Ocorrência e a remoção de contaminantes de preocupação emergente nas ETE

Os resultados obtidos são apresentados em quatro grupos: insumos farmacêuticos ativos psicotrópicos (10 compostos priorizados de um total de 25), edulcorantes (sete compostos), insumos farmacêuticos em geral (16 compostos de 45 priorizados) e estudo de remoção de IFA e agrotóxicos na EPAR Capivari II.

### Insumos farmacêuticos ativos psicotrópicos

Os resultados apresentados a seguir foram publicados na dissertação de Rhannanda Copetti Pivetta<sup>22</sup> e no artigo publicado em 2020<sup>23</sup>. As determinações dos analitos foram realizadas por SPE-*online*-cromatografia líquida de ultra alta eficiência associada a espectrometria de massas sequencial (SPE-UHPLC-MS/MS)<sup>22</sup>.

A priorização dos fármacos a serem monitorados foi o desafio inicial do trabalho. Foram empregados dados de consumo de caixas de medicamentos obtidos junto a IQVIA, que audita as vendas de medicamentos nas gôndolas farmacêuticas. Esses dados permitiram fazer uma estimativa do consumo (em kg) de cada IFA no Brasil. Em posse a esses dados foi realizada uma estimativa dos 25 IFA psicotrópicos mais consumidos no Brasil.

Para calcular a quantidade, em kg, consumida dos psicotrópicos foram levados em consideração a quantidade de comprimidos em uma caixa e o teor do IFA em cada comprimido. Esses valores foram obtidos a partir das bulas dos medicamentos registrados na ANVISA. Para estimar o consumo foi traçado o pior cenário, ou seja, maior quantidade de comprimidos por caixa disponibilizado pela empresa farmacêutica e na maior dosagem (Equação 1). Os valores estimados estão apresentados na Tabela 1.

$$\text{Consumo} = \text{comprimido}_{\text{caixa}} \times \text{Teor}_{\text{IFA}} \times \text{Caixas} \times 10^{-9} \text{ (Equação 1)}$$

Onde,

Consumo: consumo do IFA no Brasil (toneladas);

Comprimido<sub>caixa</sub>: número máximo de comprimidos em uma caixa do medicamento contendo o IFA;

Teor<sub>IFA</sub>: teor do IFA (em mg) por comprimido na sua maior dosagem;

Caixas: número de caixas comercializadas contendo o IFA.

10<sup>-9</sup>: fator de conversão de mg para toneladas.

Tabela 1 - Dados de consumo dos 25 psicoativos mais consumidos no Brasil.

Fármaco	Unidades vendidas no Brasil (caixas) <sup>1</sup>	Maior quantidade de comprimidos por caixa	Maior teor do IFA (mg)	Consumo no Brasil 2018 (toneladas)
Clonazepam	26.965.289	30	2	1,6
Alprazolam	13.195.326	30	2	0,8
Escitalopram	10.852.868	28	20	6,1
Sertralina	9.636.908	30	50	14,5
Amitriptilina	8.265.629	200	75	123,9
Fluoxetina	8.054.380	60	20	9,6
Quetiapina	7.115.193	30	200	43,0
Bromazepam	6.894.595	30	6	1,2
Carbamazepina	6.185.991	30	200	37,1
Risperidona	5.592.575	20	3	0,3
Venlafaxina	5.361.432	30	150	24,0
Paroxetina	5.320.964	60	20	6,4
Citalopram	5.051.155	30	20	3,0
Duloxetina	4.460.523	60	60	16,0
Diazepam	4.394.869	30	10	1,3
Lorazepam	3.354.226	20	2	0,1
Lamotrigina	3.008.975	30	100	9,0
Bupropiona	2.734.820	60	150	24,6
Trazodona	2.639.651	60	100	15,8
Oxcarbazepina	2.240.308	60	600	81,0
Haloperidol	2.186.687	20	5	0,2
Clobazam	2.079.291	20	20	0,8
Valproato misódio	1.959.907	50	500	49,0
Nortriptilina	1.793.719	30	75	4,0
Mirtazapina	1.767.936	10	45	0,8

A seleção dos IFA tinha como objetivo prever a ocorrência destes em esgoto bruto e águas superficiais. Selecionar os fármacos apenas pelo consumo não seria apropriado, uma vez que a fonte

principal do aporte destes em esgoto é pela fração excretada pelo ser humano. De modo geral, os fármacos psicotrópicos são compostos lipofílicos e muito metabolizados, e apenas uma pequena fração é excretada na forma original. Levar em consideração a taxa de excreção, portanto, é um fator importante a ser considerado na priorização. Por outro lado, trabalhos publicados na literatura e dados de ocorrência podem ser úteis na priorização porque também utilizaram algum critério de seleção dos IFA a serem monitorados. Considerando todos esses aspectos foi realizado um ranqueamento (atribuição de pontuação) levando em consideração:

- Dados de consumo;
- Taxa de excreção da molécula inalterada;
- Número de artigos que relata a ocorrência do IFA (base de dados, UBA, *Umweltsbundesamt*);
- Número de países que reportam a ocorrência de um dos 25 IFA em água superficial e/ou esgoto.

Os valores empregados para a classificação estão apresentados na



Tabela 2 e os dados completos compilados na Tabela 3. A pontuação final foi calculada pela soma dos quatro valores, no entanto, atribuindo um peso 2 para o valor referente aos dados de consumo, uma vez que esse seria o dado de maior relevância.

Tabela 2 - Valores atribuídos para o ranqueamento.

Dados de consumo		Taxa de excreção		Número de trabalhos		Número de países que apresentam dados de ocorrência	
Toneladas	Valor	%	Valor	Número	Valor	Número	Valor
< 10 ton	1	<10	1	1 - 9	1	1 - 9	1
10 – 20 ton	2	>10	2	10 - 19	2	10 - 19	2
20 – 50 ton	3			20 - 29	3	20 - 29	3
50 – 100 ton	4			30 - 39	4	30 - 39	4
>100 ton	5			>40	5	>40	5

Tabela 3 - Dados empregados para a classificação dos psicoativos com os dez primeiros destacados em azul.

Fármaco	Consumo no Brasil 2018 (toneladas <sup>3</sup> )	Nº de trabalhos que apresentam dados de ocorrência	Nº de países que apresentam dados de ocorrência	Pontuação	Classificação
Clonazepam	1,6	3	5	5	19
Alprazolam	0,8	11	7	7	12
Escitalopram	6,1	1	1	5	20
Sertralina	14,5	15	23	10	7
Amitriptilina	123,9	20	27	16	1
Fluoxetina	9,6	73	29	12	3
Quetiapina	43,0	0	0	7	13
Bromazepam	1,2	5	3	9	10
Carbamazepina	37,1	83	50	13	2
Risperidona	0,3	8	21	8	11
Venlafaxina	24,0	15	22	12	4
Paroxetina	6,4	22	9	7	14
Citalopram	3,0	31	23	11	5
Duloxetina	16,0	3	2	7	15
Diazepam	1,3	52	15	10	8
Lorazepam	0,1	25	5	7	16
Lamotrigina	9,0	3	3	5	21
Bupropiona	24,6	5	20	10	9
Trazodona	15,8	2	2	11	6
Oxcarbazepina	81,0	2	2	5	22
Haloperidol	0,2	5	19	6	18
Clobazam	0,8	-	-	3	25
Valproato semisódio	49,0	-	-	7	17
Nortriptilina	4,0	3	2	5	23

Mirtazapina	0,8	3	1	5	24
-------------	-----	---	---	---	----

As dez substâncias classificadas por esse método incluem seis das substâncias selecionadas no início deste trabalho. Não foram incluídas o bromazepam, a venlafaxina, o citalopram e o diazepam que são IFA importantes a serem considerados para o monitoramento em trabalhos futuros. Por outro lado, foram incluídos o alprazolam (classificação 12), o clonazepam (classificação 19), o escitalopram (classificação 20), e a nortriptilina (classificação 23). A nortriptilina é um metabólito da amitriptilina e, portanto, seu monitoramento é justificado. Um documento expedido pela Secretária de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (SVS/MS 344/1998), no ano de 2012, destaca uma lista dos IFA psicotrpicos mais comercializados no estado de São Paulo no período de 2009 – 2011, sendo esses: alprazolam, sertralina, amitriptilina, fluoxetina e bupropiona (ANVISA, 2012).

Os IFA psicotrpicos selecionados para os estudos foram: alprazolam, amitriptilina, bupropiona, carbamazepina, clonazepam, escitalopram, fluoxetina, nortriptilina, sertralina e trazodona.

As concentrações determinadas dos IFA psicotrpicos no esgoto bruto e tratado (cinco campanhas de coleta) das cinco ETE avaliadas estão apresentadas na Figura 7. Entre os analitos priorizados, clonazepam, nortriptilina, trazadona e alprazolam não foram detectados na ETE Capivari II, o que se deve ao limite de quantificação do método (50 ng L<sup>-1</sup>), associado ao caráter lipofílico das moléculas que propiciam a sorção na parte sólida do efluente.

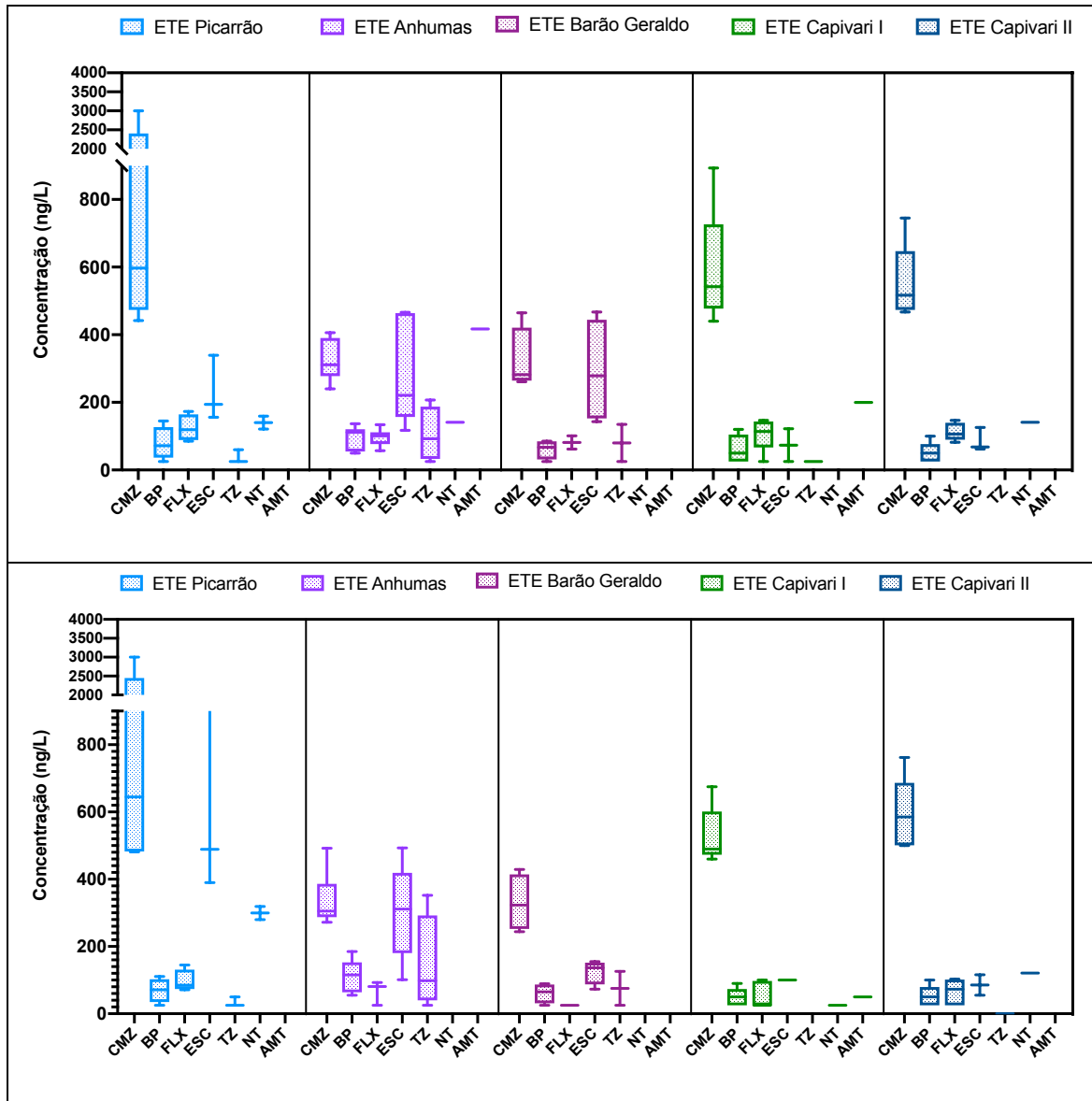


Figura 7 – Concentração mínima, máxima e mediana (box-plot) dos fármacos antipsicóticos determinados nas cinco ETE no esgoto bruto (gráfico superior) e esgoto tratado (gráfico inferior). CMZ: carbamazepina; BP: bupropiona; FLX: fluoxetina; ESC: escitalopram; TZ: trazadona; NT: nortriptilina; AMT: amitriptilina.

As concentrações dos IFA psicotrópicos durante as etapas de tratamento do esgoto das cinco ETE de Campinas podem ser visualizadas na Figura 8.

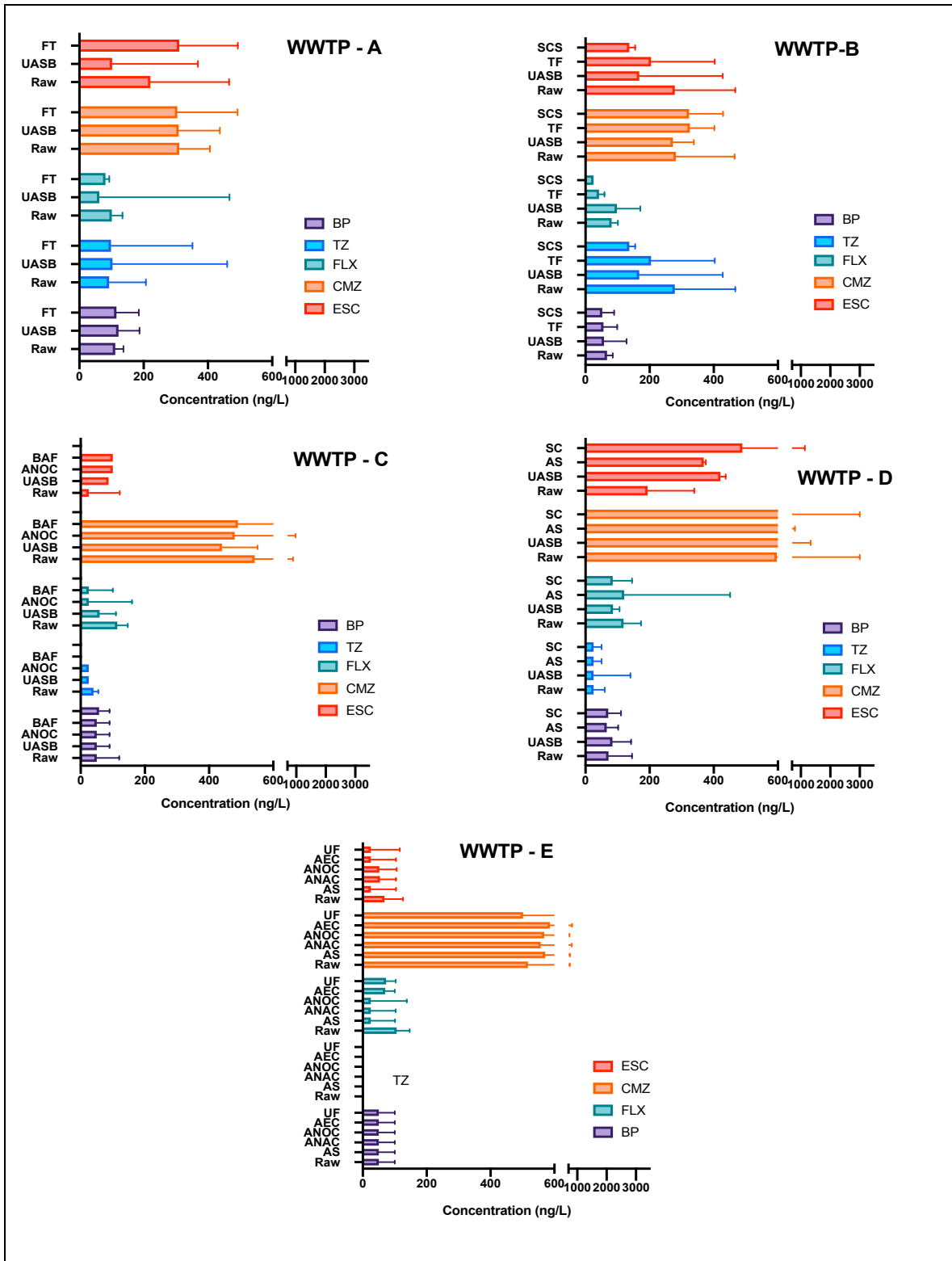


Figura 8 - Concentração do fármacos psicotrópicos (ng/L) em cinco ETE de Campinas, SP. Monitoramento durante o primeiro semestre de 2019. ESC, escitalopram; FLX, fluoxetina; CMZ, carbamazepine; BP, bupropiona e TZ, trazadona; UASB: *upflow anaerobic sludge blanket*; AS: *activated sludge*; TF: *trickling filter*; SC: *secondary clarifier-settler*; FC: *flocculation*; FT: *flotation*; ANOC: *anoxic chamber*; BAF: *submerged biological aerated filter*; ANAC: *anaerobic chamber*; AEC: *aerobic chamber*; UF: *ultrafiltration membrane*. WWTP-A: ETE Anhumas, WWTP-B: ETE Barão Geraldo, WWTP-C: ETE Capivari I, WWTP-D: ETE: Piçarrão, WWTP-E: ETE Capivari II (Figura artigo<sup>23,27</sup>).

A bupropiona foi detectada em todas as estações avaliadas, tanto no esgoto bruto como no esgoto tratado, independente do processo empregado na ETE.

A carbamazepina foi detectada em todas as amostras de esgoto provenientes das ETE avaliadas, em uma faixa de concentração para o esgoto bruto de 206 a 3000 ng L<sup>-1</sup> e para o esgoto tratado de 244 – 3000 ng L<sup>-1</sup>. De forma geral a carbamazepina não sofre remoção significativa nos processos empregados nas estações de tratamento. Na ETE B (Barão Geraldo), foi observado um incremento da concentração de 48% no esgoto tratado quando comparado com o esgoto bruto. Este aumento na concentração de carbamazepina pode ser explicado pela clivagem de conjugados que são formados no processo de metabolização<sup>28, 29</sup>.

Apesar de carbamazepina ser um composto persistente à biodegradação, taxas de remoção de 20 e 24% foram observadas nas ETE B (Barão Geraldo) e ETE C (Capivari I), respectivamente. Esses resultados sugerem que processos aeróbios possam favorecer a degradação de carbamazepina<sup>30</sup>.

A carbamazepina foi estudada em uma estação de produção de água de reúso na Austrália, que utiliza sistemas de osmose reversa, e foram detectadas concentrações de carbamazepina de 900 a 1000 ng L<sup>-1</sup> antes do tratamento e concentrações menores do que 1,5 ng L<sup>-1</sup> após o tratamento por osmose reversa. A carbamazepina é um composto com potencial de ser utilizado como marcador para monitoramento do tratamento de água<sup>31</sup>.

Dentre os fármacos avaliados neste trabalho, a carbamazepina é o segundo mais solúvel em água (152 mg/L) com um consumo de 37,1 toneladas/ano estimado para o ano de 2018. No Reino Unido, no ano de 2000, foram estimados um consumo de 40,348 toneladas/ano<sup>14</sup>.

A fluoxetina foi detectada em todas as estações de tratamento de esgoto. As concentrações de fluoxetina variaram de 57 a 173 ng L<sup>-1</sup> para o esgoto bruto e 71 a 145 ng L<sup>-1</sup> para o esgoto tratado. Para esse fármaco foram observadas taxas maiores de remoção quando comparado com a bupropiona e a carbamazepina. Considerando a mediana das concentrações das campanhas realizadas, para a ETE A ocorreu remoção de fluoxetina de 33%, para a ETE B 28%, para a ETE C 78%, para a ETE D 69% e para a ETE E 19%.

A estação D (ETE Piçarrão), que apresentou maior taxa de remoção para a fluoxetina, opera com o sistema de reator UASB seguido de um reator de lodo ativado. O processo anaeróbio seguido de processo aeróbio, além da recirculação do lodo pode ter favorecido a degradação da fluoxetina.

O escitalopram foi detectado em todas as amostras das ETE coletadas. As concentrações variaram de 54 a 467 ng L<sup>-1</sup> para o esgoto bruto e de 73 a 1136 ng L<sup>-1</sup> para o esgoto tratado. Das cinco estações avaliadas somente duas apresentaram alguma remoção de escitalopram, sendo 63% na ETE E e 51% na ETE B.

A trazodona foi detectada em todas as ETE, com exceção da ETE E. Na ETE C esse composto foi detectado em concentrações abaixo do LOQ. A maior concentração de trazodona no esgoto bruto (207 ng L<sup>-1</sup>) foi determinado em uma amostra proveniente da ETE A. Essa ETE A atende um maior número de habitantes do que as demais.

Na literatura existem poucos dados de ocorrência de trazodona em ETE. Um estudo realizado em três estações de tratamento de esgoto em Beijing reporta concentrações menores do que 0,02 ng mL<sup>-1</sup> (limite de detecção)<sup>32</sup>.

A amitriptilina foi detectada somente nas ETE A, ETE C e ETE E. É interessante destacar que esse composto foi detectado somente em uma coleta de cada uma destas estações. Para a ETE A foi determinada uma concentração de 141 ng L<sup>-1</sup> no esgoto bruto, mas não foi detectada a substância nas

amostras coletadas ao longo do processo de tratamento. Para a ETE C foi verificada uma remoção de 75% de amitriptilina, enquanto na ETE E o tratamento permitiu reduzir a concentração de 160 ng L<sup>-1</sup> no esgoto bruto para valores menores do que o LOQ no esgoto tratado. Não foi observada transformação de amitriptilina para nortriptilina durante o tratamento dos esgotos.

As concentrações de amitriptilina identificadas neste trabalho são menores que as concentrações descritas para uma ETE do Reino Unido na qual são reportadas concentrações de 298 a 421 ng L<sup>-1</sup> para o esgoto tratado<sup>33</sup>.

A sertralina foi detectada no esgoto bruto das ETE A e ETE C, em concentrações de 417 e 336 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente. Após o tratamento, a mesma não foi mais detectada, indicando uma alta taxa de remoção. Já na ETE E, a sertralina foi detectada em uma concentração de 236 ng L<sup>-1</sup> no esgoto bruto e em concentração menor do que o LOQ no esgoto tratado.

A sertralina é pouco solúvel em água (0,145 mg L<sup>-1</sup>) e apresenta um elevado log K<sub>ow</sub> (5,1) o que faz com que seja a molécula mais apolar em relação as demais em estudo. Embora a sertralina tenha um consumo estimado de 14,5 toneladas/ano no Brasil para o ano de 2018, este IFA apresenta uma elevada metabolização, onde apenas 0,2% da dose administrada é excretada em sua forma inalterada. Por fim, esta molécula apresenta um elevado valor de K<sub>oc</sub> (1,7 x 10<sup>5</sup>) indicando que este fármaco tem pouca mobilidade entre a fase sólida e a fase líquida do meio. Neste sentido, estes parâmetros indicam que a concentração de sertralina em água seja muito baixa e menor do que outros psicoativos mais polares e podem justificar a não detecção da mesma nas amostras analisadas.

O clonazepam não foi detectado em nenhuma das amostras coletadas das ETE. Este IFA é metabolizado de forma intensa e apenas 0,5% é excretado na sua forma original. Em adição, apresenta uma constante de sorção (K<sub>d</sub>) de 570 L kg<sup>-1</sup> no lodo e um valor de K<sub>oc</sub> (coeficiente partição entre água e solo) de 12000 L kg<sup>-1</sup>, indicando que este composto tem pouca mobilidade entre a fase sólida e a fase líquida, podendo estar aderido ao lodo<sup>34</sup>.

De modo geral, os dados obtidos neste trabalho apontam para uma baixa remoção dos compostos alvo em todas as ETE, mesmo que estas operem por diferentes processos. Além disso, a persistência destes compostos e não remoção significativa na ETE corrobora com a ocorrência destes em águas superficiais, como foi verificado para as amostras de água superficial coletadas no Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas.

A mobilidade e persistência dos compostos são governados pelas propriedades físico-químicas da substância e do meio em que se encontram. Moléculas de caráter lipofílico (elevado valor de pK<sub>ow</sub>) tendem a interagir com a parte apolar do lodo, podendo desta forma ficar sorvidos neste<sup>35</sup>. De modo geral, substâncias com valores de pK<sub>ow</sub> ≤ 2,5 são consideradas hidrofílicas e tem baixo potencial em sorver no lodo; substâncias com 2,5 < pK<sub>ow</sub> < 4, 0 possuem potencial de sorção médio e, as de pK<sub>ow</sub> ≥ 4,0 são altamente hidrofóbicas e, portanto, possuem um alto potencial de sorver no lodo.

Os IFA trazodona, carbamazepina, bupropiona e escitalopram que possuem valores de pK<sub>ow</sub> de 2,12 a 3,85 foram detectados na maioria das amostras analisadas, ao passo que a sertralina (pK<sub>ow</sub> de 5,01), amitriptilina (pK<sub>ow</sub> de 9,92) e nortriptilina (pK<sub>ow</sub> de 4,51) não foram detectados nas mesmas amostras. Esses resultados corroboram o explicitado acima, indicando que as substâncias mais lipofílicas devem estar sorvidos no lodo das ETE.

Outro parâmetro importante a ser considerado é o pKa das moléculas e o pH do meio. As amostras de água superficial apresentaram um pH em torno de 7. Neste pH, grupos funcionais carboxílicos do lodo tendem a ficar na sua forma desprontonada, levando a um aumento de carga

negativa na superfície<sup>36</sup>. Nesta situação, moléculas carregadas positivamente serão sorvidas por atração eletrostática, como seria o caso específico para o alprazolam que tem um  $pK_a$  de 5,01.

Por fim, podemos destacar que embora as estações utilizem processos similares no tratamento do esgoto, algumas características, como tamanho dos reatores, tempo de retenção hidráulico, manutenção periódica, bem como os modos de operação são diferentes, o que torna complexo fazer uma comparação direta sobre a eficiência de remoção dos IFA psicoativos nas diferentes ETE.

#### Previsão da concentração dos psicoativos no esgoto bruto

O valor da PEC para a entrada do IFA pelo esgoto doméstico pode ser estimado levando em consideração dados de consumo de medicamentos (estimado pela venda), o perfil farmacocinético, em particular a taxa de excreção, e o volume de efluente gerado per capita<sup>22</sup>. Esta correlação assume uma distribuição linear ao longo do ano e em toda a população local, permitindo prever a concentração do fármaco na entrada da estação de tratamento de esgoto (esgoto bruto). Este tipo de abordagem permite prever o impacto que esses compostos podem causar ao ambiente, uma vez que o esgoto bruto ou tratado, de modo geral, é lançado em um corpo hídrico.

Nas Tabelas 4 a 8 são apresentados os dados de PEC calculados para cada ETE.

Os valores de  $PEC_{ETE}$  foram comparados com os valores de  $MEC_{esgoto\ bruto}$  das ETE. Segundo a literatura, se a razão de  $PEC/MEC$  estiver entre 0,2 e 4,0, o modelo empregado para calcular a PEC pode ser considerado aceitável; caso o valor seja superior a 4,0 significa que o modelo aplicado está superestimado<sup>37</sup>.



Tabela 4- Dados de PEC e MEC para ETE A (Anhumas).

IFA	Consumo (kg/ano hab)	Descarga estimado no ambiente por habitante (kg)	Volume efluente tratado (L/dia)	Volume de efluente esgoto tratado (L/dia/hab)	População atendida	Descarga estimada no ambiente (kg)	PEC <sub>ETE</sub> (ng/L)	MEC no esgoto bruto (ng/L) <sup>a</sup>	PEC/MEC
Fluoxetina	4,593E-05	5,05E-06	54700000	269	203000	1,026	51	101	0,5
Carbamazepina	1,775E-04	5,33E-06	54700000	269	203000	1,081	54	311	0,2
Bupropiona	1,177E-04	5,89E-07	54700000	269	203000	0,119	6	112	0,1
Amitriptilina	5,928E-04	1,19E-05	54700000	269	203000	2,407	121	141	0,8
Sertralina	6,938E-04	1,39E-06	54700000	269	203000	0,282	14	417	0,03
Escitalopram	2,919E-05	2,33E-06	54700000	269	203000	0,474	24	221	0,1
Alprazolam	3,828E-06	7,66E-07	54700000	269	203000	0,155	8	nd	1*
Clonazepam	7,656E-06	3,83E-08	54700000	269	203000	0,008	0,4	nd	0,05*
Trazodona	7,560E-05	7,56E-07	54700000	269	203000	0,153	8	93	0,1*
Nortriptilina	1,914E-05	3,83E-07	54700000	269	203000	0,078	4	nd	0,5*

\* calculado com base no valor do LOD/2 (8 ng L<sup>-1</sup>). <sup>a</sup> Utilizado valor da mediana (n = 6).

Tabela 5 -Dados de PEC e MEC para ETE B (Barão Geraldo).

IFA	Consumo (kg/ano hab)	Descarga estimado no ambiente por habitante (kg)	Volume efluente tratado (L/dia)	Volume de efluente esgoto tratado (L/dia/hab)	População atendida	Descarga estimada no ambiente (kg)	PEC <sub>ETE</sub> (ng/L)	MEC no esgoto bruto (ng/L) <sup>a</sup>	PEC/MEC
Fluoxetina	4,593E-05	5,05E-06	8500000	193	44000	0,222	72	82	0,9
Carbamazepina	1,775E-04	5,33E-06	8500000	193	44000	0,234	76	282	0,3
Bupropiona	1,177E-04	5,89E-07	8500000	193	44000	0,026	8	67	0,1
Amitriptilina	5,928E-04	1,19E-05	8500000	193	44000	0,522	168	nd	21,0*
Sertralina	6,938E-04	1,39E-06	8500000	193	44000	0,061	20	nd	2,5*
Escitalopram	2,919E-05	2,33E-06	8500000	193	44000	0,103	33	279	0,1
Alprazolam	3,828E-06	7,66E-07	8500000	193	44000	0,034	11	nd	1,4*
Clonazepam	7,656E-06	3,83E-08	8500000	193	44000	0,002	1	nd	0,1*
Trazodona	7,560E-05	7,56E-07	8500000	193	44000	0,033	11	80	0,1
Nortriptilina	1,914E-05	3,83E-07	8500000	193	44000	0,017	5	nd	0,7*

\* calculado com base no valor do LOD/2 (8 ng L<sup>-1</sup>). <sup>a</sup> Utilizado valor da mediana (n = 4)

Tabela 6 - Dados de PEC e MEC para ETE C (Capivari I).

IFA	Consumo (kg/ano hab)	Descarga estimado no ambiente por habitante (kg)	Volume efluente tratado (L/dia)	Volume de efluente esgoto tratado (L/dia/hab)	População atendida	Descarga estimada no ambiente (kg)	PEC <sub>ETE</sub> (ng/L)	MEC no esgoto bruto (ng/L) <sup>a</sup>	PEC/MEC
Fluoxetina	4,593E-05	5,05E-06	7800000	142	55000	0,278	98	114	0,9
Carbamazepina	1,775E-04	5,33E-06	7800000	142	55000	0,293	103	542	0,2
Bupropiona	1,177E-04	5,89E-07	7800000	142	55000	0,032	11	50	0,2
Amitriptilina	5,928E-04	1,19E-05	7800000	142	55000	0,652	229	200	1,1
Sertralina	6,938E-04	1,39E-06	7800000	142	55000	0,076	27	336	0,1
Escitalopram	2,919E-05	2,33E-06	7800000	142	55000	0,128	45	40	1,1
Alprazolam	3,828E-06	7,66E-07	7800000	142	55000	0,042	15	nd	1,8*
Clonazepam	7,656E-06	3,83E-08	7800000	142	55000	0,002	1	nd	0,1*
Trazodona	7,560E-05	7,56E-07	7800000	142	55000	0,042	15	25	0,6
Nortriptilina	1,914E-05	3,83E-07	7800000	142	55000	0,021	7	nd	0,9*

\* calculado com base no valor do LOD/2 (8 ng L<sup>-1</sup>). <sup>a</sup> Utilizado valor da mediana (n = 5)

Tabela 7 - Dados de PEC e MEC para ETE D (Piçarrão).

IFA	Consumo (kg/ano hab)	Descarga estimado no ambiente por habitante (kg)	Volume efluente tratado (L/dia)	Volume de efluente esgoto tratado (L/dia/hab)	População atendida	Descarga estimada no ambiente (kg)	PEC <sub>ETE</sub> (ng/L)	MEC no esgoto bruto (ng/L) <sup>a</sup>	PEC/MEC
Fluoxetina	4,593E-05	5,05E-06	42400000	147	288000	1,455	94	119	0,8
Carbamazepina	1,775E-04	5,33E-06	42400000	147	288000	1,534	99	597	0,2
Bupropiona	1,177E-04	5,89E-07	42400000	147	288000	0,169	11	72	0,2
Amitriptilina	5,928E-04	1,19E-05	42400000	147	288000	3,415	221	nd	27,6*
Sertralina	6,938E-04	1,39E-06	42400000	147	288000	0,400	26	nd	3,2*
Escitalopram	2,919E-05	2,33E-06	42400000	147	288000	0,672	43	194	0,2
Alprazolam	3,828E-06	7,66E-07	42400000	147	288000	0,220	14	nd	1,75*
Clonazepam	7,656E-06	3,83E-08	42400000	147	288000	0,011	1	nd	0,1*
Trazodona	7,560E-05	7,56E-07	42400000	147	288000	0,218	14	25	0,6
Nortriptilina	1,914E-05	3,83E-07	42400000	147	288000	0,110	7	159	0,0

\* calculado com base no valor do LOD/2 (8 ng L<sup>-1</sup>). <sup>a</sup> Utilizado valor da mediana (n = 4)

Tabela 8 -Dados de PEC e MEC para ETE E (EPAR Capivari II).

IFA	Consumo (kg/ano hab)	Descarga estimada no ambiente por habitante (kg)	Volume efluente tratado (L/dia)	Volume de efluente esgoto tratado (L/dia/hab)	População atendida	Descarga estimada no ambiente (kg)	PEC <sub>ETE</sub> (ng/L)	MEC no esgoto bruto (ng/L) <sup>a</sup>	PEC/MEC
Fluoxetina	4,593E-05	5,05E-06	24700000	136	182000	0,920	102	106	1,0
Carbamazepina	1,775E-04	5,33E-06	24700000	136	182000	0,969	108	517	0,2
Bupropiona	1,177E-04	5,89E-07	24700000	136	182000	0,107	12	50	0,2
Amitriptilina	5,928E-04	1,19E-05	24700000	136	182000	2,158	239	160	1,5
Sertralina	6,938E-04	1,39E-06	24700000	136	182000	0,253	28	236	0,1
Escitalopram	2,919E-05	2,33E-06	24700000	136	182000	0,425	47	68	0,7
Alprazolam	3,828E-06	7,66E-07	24700000	136	182000	0,139	15	nd	1,9*
Clonazepam	7,656E-06	3,83E-08	24700000	136	182000	0,007	1	nd	0,1*
Trazodona	7,560E-05	7,56E-07	24700000	136	182000	0,138	15	nd	1,9*
Nortriptilina	1,914E-05	3,83E-07	24700000	136	182000	0,070	8	nd	1,0*

\* calculado com base no valor do LOD/2 (8 ng L<sup>-1</sup>). <sup>a</sup> Utilizado valor da mediana (n = 5)

As razões estimadas de PEC/MEC ficaram na faixa de 0,03 a 27,6. A percentagem de fármacos que apresentaram valores de PEC/MEC dentro da faixa aceitável, ou seja, de 0,2 a 4,0, foram 50% para a ETE A, 50% para a ETE B, 80% para a ETE C, 70% para a ETE D e 80% para a ETE E, o que demonstra que o modelo empregado é promissor, considerando que apenas cinco campanhas foram realizadas para calcular as medianas das concentrações.

Os valores das razões PEC/MEC para a fluoxetina, a carbamazepina e o alprazolam ficaram dentro da faixa aceitável para todas as ETE. Por outro lado, alguns fármacos apresentaram uma razão PEC/MEC < 1, o que indica que o modelo empregado levou a uma subestimação da concentração destes no esgoto bruto. Valores de PEC/MEC maiores do que 1 podem ser justificados pela lipofilicidade dos fármacos o que pode levar a sorção destes na parte sólida do esgoto bruto.

A amitriptilina apresentou o maior valor da razão PEC/MEC nas ETE B (21,0) e na ETE D (27,6), o que indica uma superestimação do consumo. De fato, nestas duas ETE, amitriptilina não foi detectada e o valor de MEC foi considerado com 8 ng L<sup>-1</sup> (metade do LOD), o que pode ter levado a essa discrepância.

De modo geral, pode-se considerar que o modelo usado é um bom indicador para prever a concentração de fármacos psicoativos no esgoto bruto e que os fatores considerados nos cálculos foram adequados.

Também foram estimados os coeficientes de risco pela emissão dos psicotrópicos no ambiente e em base aos dados de toxicidade reportados na literatura. Esses valores e discussão estão apresentados no artigo publicado<sup>23</sup>.

#### IFA psicotrópicos em água superficial

Para a realização do monitoramento de fármacos psicoativos em águas superficiais foram realizadas cinco campanhas de coleta de água superficial do Rio Atibaia (7 pontos de amostragem, P1 a P7) e uma do Ribeirão Anhumas (um ponto de amostragem, P8). As datas de realização das coletas foram 30/08/2018, 30/10/2018, 04/02/2019, 13/03/2019, 16/04/2019. Os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Concentração dos analitos determinados nas amostras de água superficial do Rio Atibaia (P1 a P7) e Ribeirão Anhumas (P8) e apresentação das concentrações mínima, máxima, mediana e frequência de ocorrência.

Data da coleta	Ponto de coleta	Concentrações (ng L <sup>-1</sup> )									
		FLX	CMZ	CNZ	BP	TZ	ESC	NT	AMT	SER	APZ
30/08/18	P1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P3	ND	190	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P4	ND	290	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P5	ND	290	ND	60	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P6	ND	440	ND	140	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P7	ND	620	ND	410	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P8	90	3530	ND	1880	230	520	ND	ND	ND	ND
30/10/18	P1	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	172	ND	ND

Data da coleta	Ponto de coleta	Concentrações (ng L <sup>-1</sup> )									
		FLX	CMZ	CNZ	BP	TZ	ESC	NT	AMT	SER	APZ
	P2	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	180	ND	ND
	P3	ND	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	168	ND	ND
	P4	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	154	ND	ND
	P5	ND	ND	ND	119	<LOQ	ND	ND	196	ND	ND
	P6	ND	ND	ND	<LOQ	<LOQ	ND	ND	161	ND	ND
	P7	ND	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	168	ND	ND
	P8	ND	199	ND	ND	<LOQ	ND	ND	170	ND	ND
04/02/19	P1	60	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P3	60	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P4	60	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P5	60	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P6	60	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P7	60	60	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P8	60	170	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
13/03/19	P1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P5	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P6	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P7	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P8	<LOQ	154	ND	<LOQ	ND	100	ND	ND	ND	ND
16/04/19	P1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P5	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P6	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P7	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P8	ND	115	ND	<LOQ	ND	<LOQ	ND	ND	ND	ND
Mediana		60	60	ND	25	25	100	ND	169	ND	ND
Mínimo		25	25	ND	25	25	25	ND	154	ND	ND
Máximo		90	3530	ND	1880	230	520	ND	196	ND	ND
Frequência (%)		24,3	56,7	ND	54,0	24,3	8,1	ND	21,6	ND	ND

LOQ: 50 ng L<sup>-1</sup>. Para o cálculo de mediana, foi considerado para concentrações menores do que o LOQ o valor de LOQ/2 (25 ng L<sup>-1</sup>). FLX: fluoxetina; CMZ: carbamazepina; CNZ: clonazepam; BP: bupropiona; TZ: trazodona; ESC: escitalopram; NT: nortriptilina; AMT: amitriptilina; SER: sertralina; APZ: alprazolam. ND: não detectado.

A análise de água superficial apresentou a presença de seis dos dez fármacos psicoativos priorizados. Conforme a Tabela 9, a concentração dos analitos variou do limite de quantificação à 3530 ng L<sup>-1</sup>. Para todas as amostras se observa que não foram detectados clonazepam, nortriptilina, sertralina e alprazolam.

## Edulcorantes

No Brasil, estudos voltados para a identificação e quantificação de edulcorantes em matrizes ambientais são escassos, bem como pesquisas para a avaliação da eficiência de sua remoção em ETE.

A ineficiência de remoção de sucralose e acessulfame pelos processos empregados em estações de tratamento de esgoto já foi amplamente relatada<sup>38-41</sup>.

Os resultados apresentados a seguir serão publicados na dissertação de Priscilla Alves (a ser defendida ainda) e no artigo publicado em 2021<sup>24</sup>. Foram desenvolvidos métodos analíticos e monitorados todos os edulcorantes permitidos no Brasil: aspartame (ASP), sacarina (SAC), sucralose (SUC), acessulfame (ACE), neotame (NEO) e ciclamato (CYC), e o edulcorante natural esteviosídeo.

Os edulcorantes determinados nas cinco ETE em todas as etapas dos processos de cada ETE estão apresentados na Tabela 10. Neotame, esteviosídeo e aspartame não foram detectados, o que se deve pela elevada taxa de metabolização no organismo humano.



Tabela 10 - Concentração mediana ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dos edulcorantes quantificados nas amostras das Estações de Tratamento de Esgoto. Em parênteses estão representados os valores mínimos e máximos.

ETE	Processos	SACARINA ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	ACESSULFAME ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	CICLAMATO ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	SUCRALOSE ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>EPAR Capivari II</b> <b>n = 4</b>	Bruto	38,0 (28,1 – 61,3)	54,0 (29,0 – 83,6)	98,0 (49,9 – 189,0)	26,0 (17,1 – 37,6)
	Saída lodos	53,6 (53,6)	91,3 (91,3)	17,0 (17,0)	25,4 (13,1 – 29,6)
	Saída tanque anaeróbio	9,4 (9,4)	5,7 (0,5 – 10,8)	9,5 (2,2 – 16,7)	22,8 (12,0 – 40,1)
	Saída tanque anóxico	6,0 (6,0)	7,5 (7,5)	8,8 (8,8)	26,3 (13,2 – 29,1)
	Saída tanque aeração	nd	nd	nd	24,3 (14,8 – 42,8)
	Saída membranas	nd	nd	nd	23,8 (14,9 – 54,0)
	<b>Remoção média (%)</b>	100	100	100	8,5
<b>Capivari I</b> <b>n = 5</b>	Bruto	55,0 (11,8 – 64,5)	55,2 (13,4 – 89,2)	132,9 (25,4 – 178,0)	24,9 (10,6 – 41,6)
	Saída UASB	45,3 (11,4 – 62,4)	69,8 (17,5 – 81,5)	3,3 (0,9 – 7,5)	23,7 (8,6 – 30,7)
	Saída câmara anóxica	nd	7,0 (7,0)	nd	30,3 (12,5 – 40,5)
	Saída filtro biológico	nd	nd	nd	20,9 (10,8 – 39,7)
	<b>Remoção média (%)</b>	100	100	100	16,0
<b>Anhumas</b> <b>n = 5</b>	Bruto	42,3 (37,5 – 51,4)	31,0 (28,4 – 42,0)	99,4 (68,1 – 118,5)	22,6 (10,9 – 29,4)
	Saída UASB	42,4 (40,2 – 55,0)	37,3 (31,3 – 52,1)	9,7 (6,3 – 14,4)	19,1 (13,2 – 30,1)
	Saída flotadores	44,6 (37,7 – 63,0)	38,5 (28,7 – 44,5)	10,5 (4,7 – 13,1)	18,4 (13,6 – 25,6)
	<b>Remoção média (%)</b>	-5,4	-24,2	89,4	18,6
<b>Barão Geraldo</b> <b>n = 3</b>	Bruto	31,1 (21,3 – 38,6)	15,1 (12,5 – 30,9)	82,0 (29,0 – 95,6)	26,4 (17,8 – 27,1)
	Saída UASB	23,9 (16,2 – 27,9)	14,4 (12,2 – 28,8)	4,4 (3,7 – 7,7)	16,7 (11,4 – 24,4)
	Saída filtro biológico	9,2 (8,4 – 10,0)	15,4 (14,6 – 27,7)	5,2 (3,6 – 8,8)	16,2 (13,3 – 22,0)
	Saída decantação	nd	21,1 (9,3 – 26,4)	4,3 (0,9 – 7,7)	11,9 (11,5 – 23,8)
	<b>Remoção média (%)</b>	100	-39,7	95,0	54,9
<b>Piçarrão</b> <b>n = 3</b>	Bruto	50,4 (35,8 – 48,0)	29,1 (20,5 – 44,3)	130,7 (49,9 – 173,6)	26,7 (20,5 – 27,9)
	Saída UASB	51,9 (34,3 – 51,9)	26,9 (20,7 – 39,1)	0,5 (0,5)	24,1 (20,1 – 32,3)
	Saída Lodo ativado	nd	1,1 (1,1)	nd	29,8 (29,8 – 31,8)
	Saída decantação	nd	1,6 (1,6)	nd	25,2 (22,7 – 30,6)
	<b>Remoção média (%)</b>	100	94,5	100	5,6
<b>Frequência (%)</b>	<b>n = 20</b>	<b>66,7</b>	<b>85,7</b>	<b>71,4</b>	<b>100,0</b>

Dos quatro edulcorantes quantificados nos diferentes processos de cada ETE verifica-se que a sucralose é recalcitrante (Figura 9) e, embora o ciclamato tenha apresentado a maior concentração ( $189 \mu\text{g L}^{-1}$ ), esse é majoritariamente removido no tratamento de todas as ETE monitoradas. A baixa remoção da sucralose pode ser relacionada às suas propriedades físico-químicas e a presença dos átomos de cloro na molécula que conferem resistência à biodegradação.

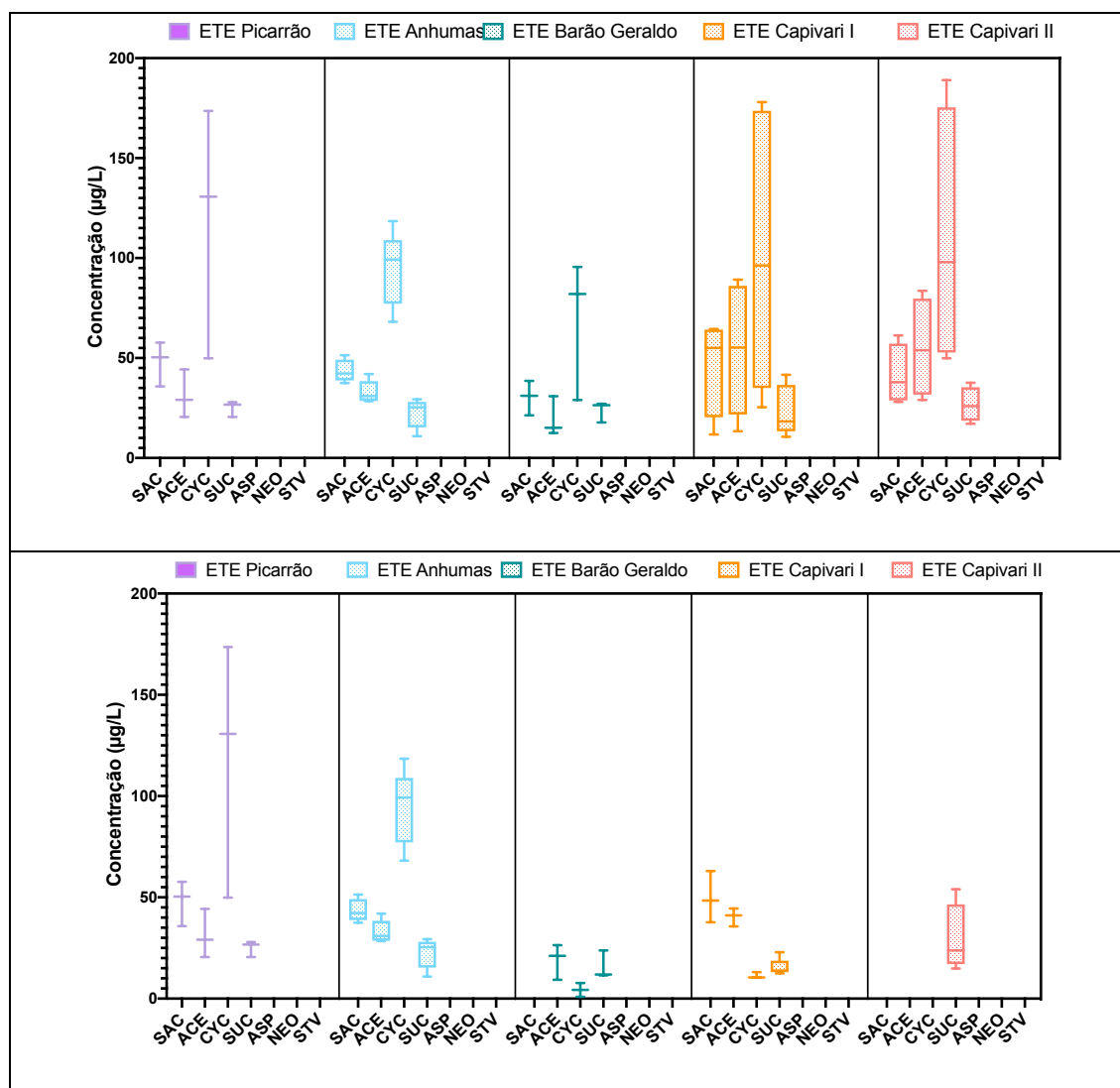


Figura 9 - Concentração mínima, máxima e mediana (box-plot) dos edulcorantes determinados nas cinco ETE nos esgotos brutos (gráfico superior) e esgotos tratados (gráfico inferior). Resultados referentes a cinco campanhas de amostragem.

As concentrações em cada uma das etapas dos processos instalados nas ETE estão apresentadas na Figura 10.

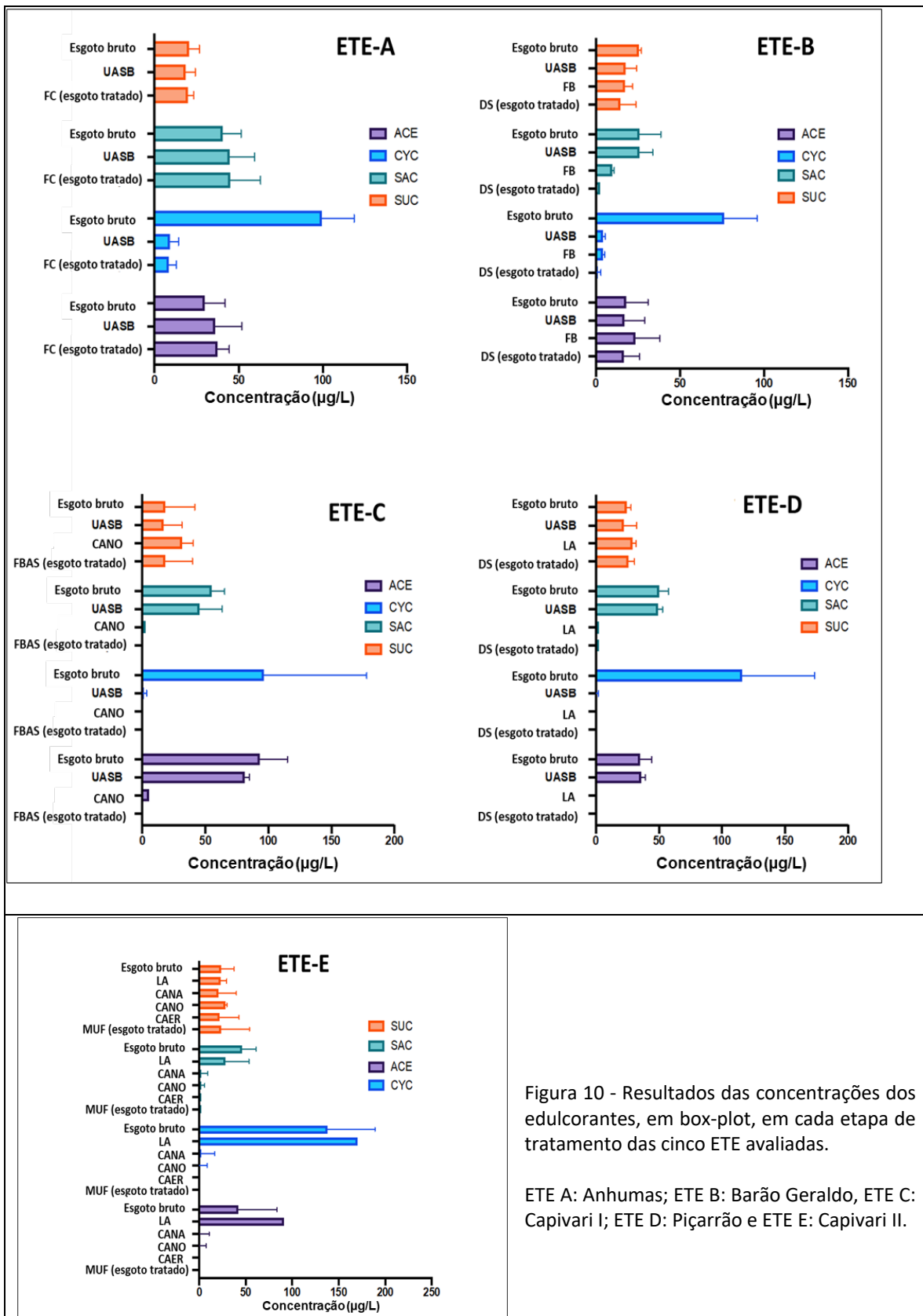


Figura 10 - Resultados das concentrações dos edulcorantes, em box-plot, em cada etapa de tratamento das cinco ETE avaliadas.

ETE A: Anhumas; ETE B: Barão Geraldo, ETE C: Capivari I; ETE D: Piçarrão e ETE E: Capivari II.

Conforme mostrado na Figura 10, os perfis de remoção dos edulcorantes e suas eficiências nas ETE variaram muito, o que pode ser explicado pelas diferentes estruturas químicas e características físico-químicas dos compostos, as tecnologias de tratamento empregadas e as condições operacionais.

Portanto, é difícil comparar o comportamento dos edulcorantes em diferentes ETE e países, mesmo que tecnologias de tratamento semelhantes sejam usadas. Além dos fatores socioeconômicos que afetam as ETE, considerando a região e a população atendida, as condições operacionais como temperatura, condição redox (aeróbia, anóxica e anaeróbia), tempo de retenção hidráulica (HRT) e tempo de retenção de sólidos (SRT) governam a biodegradação, a biotransformação e a possível adsorção dos edulcorantes.

Com exceção da EPAR Capivari II (ETE E), todas as plantas empregam reatores UASB para remover principalmente matéria orgânica dissolvida e eventualmente matéria orgânica em suspensão no efluente. Este tipo de reator apresenta tipicamente uma eficiência de remoção de matéria orgânica em torno de 70%, determinada a partir da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), necessitando, conseqüentemente, de um tratamento complementar. No entanto, este processo proporcionou uma remoção de CYC altamente eficaz apresentando, por exemplo, uma redução de 99,6% na ETE-D.

A SUC apresentou as maiores concentrações no esgoto tratado. Além disso, a remoção da SUC foi inferior a 20% em todas as etapas de tratamento e plantas empregadas, exceto na ETE-B, confirmando o perfil persistente deste composto. A baixa remoção da SUC pode ser atribuída às suas propriedades físico-químicas, bem como à presença de átomos de cloro na estrutura, que se interpõem a sua biodegradação. O estágio clarificador-decantador secundário empregado na ETE-B apresentou a melhor eficiência de remoção da SUC (55%).

A análise das amostras coletadas na ETE-E indicou a presença dos analitos ACE, CYC, SAC e SUC. Quanto a frequência de detecção destes compostos, apenas a SUC apresentou 100% de detecção em todas as amostras das etapas de tratamento, em concentrações variando entre 13 e 54  $\mu\text{g L}^{-1}$  e não foi observada nenhuma remoção significativa no tratamento do esgoto das campanhas realizadas. De acordo com dados da literatura, a SUC apresenta valores baixos (ou nenhum) para remoção mesmo em sistemas empregando a tecnologia de membranas filtrantes (MBR).

### Monitoramento de edulcorantes em águas superficiais

Para avaliar a ocorrência dos edulcorantes em águas superficiais na Bacia do Rio Atibaia foram realizadas três campanhas de amostragem. Sete pontos de amostragem foram localizados ao longo do Rio Atibaia, variando desde uma área rural próxima à nascente do rio (Ponto 1) até o entorno mais urbanizado (Ponto 7) (vide Figura 2). O Córrego Anhumas recebe diretamente as descargas de saída das ETE-A (Anhumas) e ETE-B (Barão Geraldo) e posteriormente desagua no Rio Atibaia. O Ponto 8 foi estabelecido no tributário Anhumas, a jusante das descargas das ETE e imediatamente antes da junção de ambos os corpos d'água. A partir da terceira campanha de coleta realizada, o Ponto 2 foi excluído da zona de amostragem devido ao impedimento de acesso ao local da coleta.

As datas de realização das coletas foram 04/02/2019, 13/03/2019 e 16/06/2019. Como explicado anteriormente, os parâmetros de qualidade da água foram medidos utilizando uma sonda multiparâmetros calibrada para tal finalidade. Os dados dessas medidas estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros físico-químicos das águas superficiais dos pontos de coleta do Rio Atibaia (P1 a P7) e Ribeirão Anhumas (P8).

		Temperatura (°C)	pH	Potencial redox (mV)	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Turbidez (NTU)	Oxigênio dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )	Sólidos totais dissolvidos (g L <sup>-1</sup> )
coleta em 04/02/19	P1	24,64	6,9	40	0,067	20,7	4,17	0,043
	P3	27,22	7,0	-4	0,098	8,2	6,96	0,063
	P4	27,43	6,9	13	0,104	17,6	6,33	0,067
	P5	27,32	6,8	74	0,099	21,2	8,80	0,064
	P6	27,97	6,9	83	0,142	19,0	6,77	0,092
	P7	29,82	7,5	66	0,470	17,5	6,33	0,305
	P8	28,85	7,5	51	0,478	22,5	5,10	0,311
	coleta em 13/03/19	P1	24,19	7,7	45	0,094	18,3	5,81
P3		25,91	6,4	23	0,093	11,6	8,05	0,061
P4		26,02	5,9	92	0,053	32,5	7,57	0,033
P5		26,56	7,4	28	0,092	25,4	9,15	0,060
P6		26,81	7,3	30	0,103	53	8,84	0,067
P7		27,66	6,1	10	0,001	252	9,89	0,001
P8		28,87	6,0	108	0,001	816	9,24	0,001
coleta em 16/04/19		P1	22,91	6,7	-15	0,06	16,7	4,71
	P3	23,8	7,1	-24	0,087	9,6	8,57	0,057
	P4	23,9	7,2	-46	0,086	21,3	8,03	0,056
	P5	24,51	7,4	-25	0,081	28,1	9,88	0,053
	P6	24,81	7,4	-6	0,094	35,3	9,03	0,061
	P7	26,12	7,4	-5	0,179	63,5	8,49	0,116
	P8	27,63	7,2	14	0,102	18,4	6,81	0,075

Os maiores valores de condutividade, turbidez e oxigênio dissolvido foram medidos no Ribeirão Anhumas, o que indicam que este seja o ponto mais impactado dentre os analisados.

Assim como o observado durante o monitoramento das ETE, os edulcorantes SAC, ACE, CYC e SUC foram detectados nas águas superficiais. Novamente, ASP, NEO e STV não foram detectados em nenhum local de amostragem ou campanha. A

Tabela 12 compila todos os dados de ocorrência nas águas superficiais coletadas.

Tabela 12 - Dados de concentração dos analitos encontrados nas amostras do Rio Atibaia.

		Concentrações (µg L <sup>-1</sup> )*						
Data de coleta	Ponto de coleta	SAC	ACE	CYC	SUC	ASP	NEO	STV
coleta em fevereiro/2019	P1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

	P4	<LOQ	ND	3,7	ND	ND	ND	ND
	P5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	P6	ND	ND	ND	<LOQ	ND	ND	ND
	P7	<LOQ	ND	3,9	5,0	ND	ND	ND
	P8	5,5	ND	3,8	11,0	ND	ND	ND
coleta em março/2019	P1	ND	ND	ND	11,7	ND	ND	ND
	P3	ND	ND	ND	11,9	ND	ND	ND
	P4	ND	ND	ND	11,1	ND	ND	ND
	P5	ND	ND	ND	12,7	ND	ND	ND
	P6	<LOQ	3,5	ND	11,1	ND	ND	ND
	P7	<LOQ	4,0	ND	9,6	ND	ND	ND
	P8	7,0	16,3	6,4	19,5	ND	ND	ND
	coleta em abril/2019	P1	ND	<LOQ	ND	6,2	ND	ND
P3		2,5	ND	ND	6,3	ND	ND	ND
P4		ND	<LOQ	ND	7,0	ND	ND	ND
P5		<LOQ	ND	ND	7,7	ND	ND	ND
P6		<LOQ	ND	ND	8,0	ND	ND	ND
P7		4,6	0,6	ND	6,8	ND	ND	ND
P8		4,6	7,5	7,4	9,5	ND	ND	ND
<b>Mediana</b>		5,1	4,0	3,9	9,6	-	-	-
<b>Mínimo</b>	4,6	0,6	3,7	5,0	-	-	-	
<b>Máximo</b>	7,0	16,3	7,4	19,5	-	-	-	
<b>Frequência (%)</b>	19	24	24	76	0	0	0	

\*SAC, ACE, CYC, STV: Modo negativo de ionização; SUC, ASP, NEO: Modo positivo de ionização.

Para os valores determinados < LOQ foram atribuídos valores de LOQ/2 (0,25 µg L<sup>-1</sup> para ACE, CYC e SUC e 2,5 µg L<sup>-1</sup> para a SAC).

A concentração dos edulcorantes variou desde o LOQ até 19,5 µg L<sup>-1</sup>. As concentrações máximas de SUC, ACE, CYC e SAC foram respectivamente 19,5, 16,3, 7,4 e 7,0 µg L<sup>-1</sup>, todas detectadas no local de amostragem do Ponto 8, no tributário Anhumas. Conforme mencionado anteriormente, esse afluente do rio Atibaia recebe o efluente tratado de duas ETE (ETE-A e ETE-B), que tratam os esgotos das regiões mais urbanizadas de Campinas. Ao contrário do observado nas ETE, a SUC foi o analito que apresentou as maiores concentrações nas águas superficiais. Conforme já explicitado, a SUC é dificilmente removida durante o tratamento de esgoto empregado nos processos atuais. Portanto, uma quantidade significativa deste edulcorante é descarregada intermitentemente nas águas receptoras como a molécula parental. Analisando o trajeto do rio monitorado, observa-se uma variação sutil da concentração de SUC. Isso pode ser explicado pelo lançamento de esgoto não tratado ao longo do rio, bem como pela impossibilidade de atenuação natural dessa estrutura uma vez no meio aquático.

Quatro (SAC, SUC, ACE e CYC) dos sete edulcorantes foram constantemente encontrados em todas as amostras de água coletadas. A concentração de alguns edulcorantes degradáveis, como a SAC e o CYC, foi maior que as encontradas no esgoto tratado das ETE avaliadas. Isso indica que pode haver pontos de contaminação além do descarte de efluentes proveniente das estações.

Não houve uma distribuição espacial dos edulcorantes ao longo do Rio Atibaia, com exceção para alguns analitos que apresentaram maiores concentrações no último ponto da coleta (Ponto 8), próximo a região urbana.

A concentração máxima de ACE observada foi de  $16,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , no ponto mais impactado dentre os estudados.

As concentrações mais elevadas de CYC e SAC, compostos conhecidos por serem biodegradáveis, indicam descarga direta de águas residuais não tratadas de fontes pontuais ou não pontuais. Esses analitos apresentaram resultados semelhantes em sua ocorrência, sendo detectados, em maior parte, nos pontos onde há a maior proximidade com a área urbana. A SAC é utilizada em rações animais e, passa pelo organismo animal sem sofrer completa metabolização, sendo excretada quase que completamente em sua forma original. Assim, como resultado da aplicação de esterco animal na agricultura, há a alta probabilidade desse edulcorante residir no solo e ser levado pela chuva até águas superficiais próximas.

Os dados referentes à campanha de amostragem realizada em fevereiro mostram concentrações gerais de edulcorantes inferiores às das coletas posteriores. Este fato pode ser explicado pelas chuvas recentes (menos de 24 horas) observadas durante as atividades de coleta em campo. Nesta época do ano, a típica estação subtropical de chuvas promove precipitações e o conseqüentemente aumento da vazão dos rios e, conseqüentemente, diluição dos contaminantes aquáticos.

## Insumos farmacêuticos ativos (exceto antipsicóticos e edulcorantes)

### Benzimidazóis

Os benzimidazóis são antiparasitários de uso humano e veterinário empregados no mundo todo. Assim como outros contaminantes de preocupação emergente, sua presença no ambiente não é monitorada e detalhes sobre a origem e o destino dessas moléculas são pouco conhecidos no Brasil. Para avaliar a remoção de benzimidazóis durante o tratamento de esgoto foi selecionada a de ETE de Barão Geraldo que recebe o também o efluente do Hospital das Clínicas da Unicamp. Os benzimidazóis monitorados foram albendazol, ricobendazol, albendazol sulfona, albendazol amino sulfona, fenbendazol, oxfendazol e tiabendazol.

Os resultados deste estudo e apresentados de foram sumária a seguir foram publicados na dissertação de Rafael Porto<sup>26</sup> e no artigo publicado em 2019<sup>16</sup>.

O albendazol e seu metabólito ricobendazol foram os maiores contaminantes de preocupação emergente no afluente da ETE, com concentrações variando de  $69$  a  $1166 \text{ ng L}^{-1}$  e de  $26$  a  $412 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente. No efluente, as concentrações de albendazol encontradas ( $16 - 441 \text{ ng L}^{-1}$ ) foram quase sempre menores do que as respectivas concentrações de entrada para o mesmo dia, enquanto as concentrações de ricobendazol apresentaram um aumento na maioria das amostras de efluente de saída ( $24 - 382 \text{ ng L}^{-1}$ ). Tais informações são um forte indicativo de que o processo aplicado para o tratamento de esgoto (reator UASB seguidos de filtros biológicos e decantadores secundários), apesar de conseguir remover parcialmente o albendazol, tem o feito pela simples oxidação dessa molécula em seu metabólito, o ricobendazol, que também é bioativo (Figura 11)<sup>16</sup>.

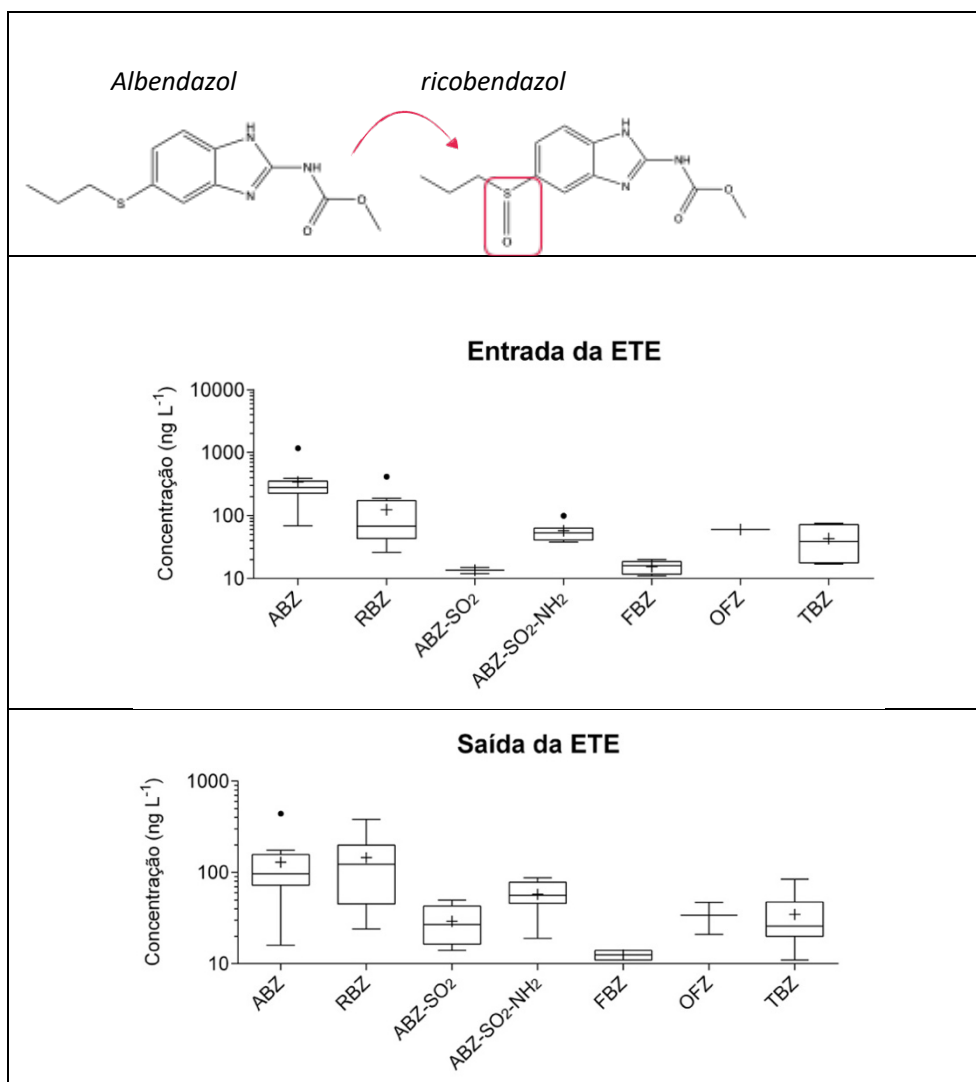


Figura 11 - Ocorrência de benzimidazóis em efluentes de entrada e saída da ETE de Barão Geraldo. Dados obtidos por meio de análise de amostras coletadas em 12 campanhas de coleta, ocorridas entre os dias 20/09/2017 e 18/04/2018. ABZ: albendazol; RBZ: ricobendazol; ABZ-SO<sub>2</sub>: albendazol sulfona; ABZ-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>: albendazol amino sulfona; FBZ: fenbendazol; OFZ: oxfendazol e TBZ: tiabendazol<sup>26</sup>.

Em todos os efluentes analisados, as concentrações dos demais benzimidazóis permaneceram abaixo de 250 ng L<sup>-1</sup>, com exceção do tiabendazol, que foi determinado em uma das amostras na concentração de 334 ng L<sup>-1</sup> (Coleta 2, ocorrida em 25/10/2017), embora tenha ficado abaixo de 100 ng L<sup>-1</sup> nos outros dias.

O monitoramento da ocorrência de benzimidazóis mostrou que o tratamento aplicado na ETE de Barão Geraldo foi capaz de remover, em média, 75% da concentração inicial de albendazol no efluente. Além da remoção não ter sido completa, foi mostrado que parte do albendazol removido é convertido em ricobendazol, o que indica a necessidade de processos adicionais para o polimento dos efluentes, tais como fotólise e ozonização, para que a degradação dos analitos e de seus metabólitos seja eficaz. As ETE que utilizam reatores UASB para o tratamento de efluentes, como a de Barão Geraldo, podem se beneficiar de métodos de polimento não só pela degradação adicional de contaminantes de preocupação emergente, mas também pela desinfecção dos efluentes, com remoção de bactérias e vírus patogênicos.

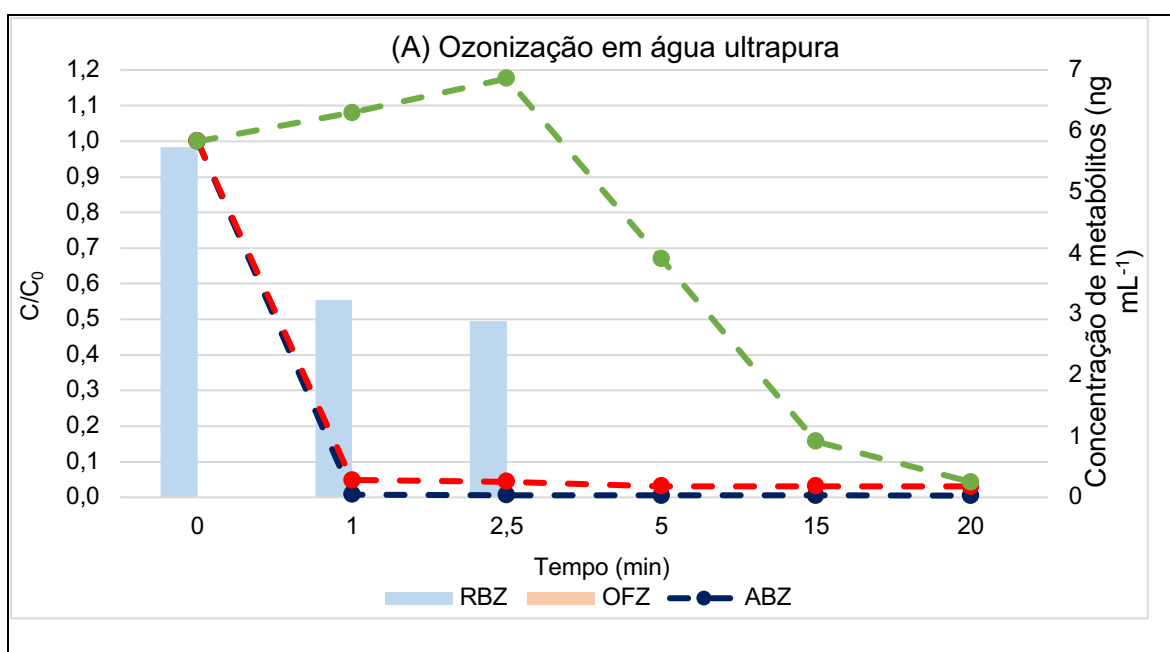


Em um estudo adicional, amostras de água ultrapura e de efluentes da ETE de Barão Geraldo foram fortificadas com albendazol, febendazol e tiabendazol e submetidas a ensaios de fotólise e ozonização.

O processo de fotólise foi avaliado para entender a estabilidade dos benzimidazóis quando expostos à radiação UVA. Para tanto, amostras de água pura e de efluente de saída da ETE contendo analitos albendazol, febendazol e tiabendazol ( $50 \text{ ng mL}^{-1}$ ) foram submetidos à radiação de uma lâmpada UVA (315 – 400 nm) com pico de emissão em 360 nm. Essa lâmpada foi selecionada por emitir radiação correspondente à maior fração de radiação UV emitida pelo sol. Os analitos albendazol, febendazol e tiabendazol se mostraram estáveis após uma dose de 30 minutos, sem que houvesse qualquer indicativo de degradação ou de conversão em algum metabólito.

Em seguida, foram realizados ensaios de ozonização. Os ensaios de ozonização realizados em água ultrapura mostraram que 1 minuto (dose de  $\text{O}_3$ :  $10,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi suficiente para remover dois dos fármacos principais (albendazol e febendazol) e que 5 minutos de tratamento (dose de  $\text{O}_3$ :  $53,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram suficientes para degradar todos os traços de seus metabólitos (Figura 11A). No entanto, tiabendazol pareceu ser mais recalcitrante, requerendo 20 minutos e quatro vezes mais ozônio (dose de  $\text{O}_3$ :  $213,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) para a sua completa degradação. Em água ultrapura, espera-se uma direta interação entre o ozônio e o contaminante-alvo, uma vez que não existem inibidores do processo.

Nos efluentes de ETE, esperava-se que o consumo de ozônio fosse maior devido à presença de matéria orgânica e outros compostos que podem consumir o gás e dificultar a sua interação com os analitos<sup>42</sup>. De fato, ao final dos 20 minutos de ensaio, o tratamento do efluente consumiu quase o dobro de ozônio do experimento realizado em água ultrapura ( $72,0 \text{ mg}$  e  $37,2 \text{ mg}$  de  $\text{O}_3$ , respectivamente). O perfil de degradação no efluente (Figura 12B) apresentou uma diferença: albendazol e febendazol foram prontamente degradados após 2,5 minutos (dose de  $\text{O}_3$ :  $26,7 \text{ mg L}^{-1}$ ), um tempo superior ao ensaio em água ultrapura, que foi de 1 minuto. Para os metabólitos, no entanto, o ozônio precisou dos mesmos 5 minutos para atingir a completa remoção. Foi verificado que o tratamento por ozonização não alterou significativamente o pH do efluente e nem sua qualidade, permitindo que ele seja descartado no corpo aquático receptor sem a necessidade de nenhum outro tratamento.



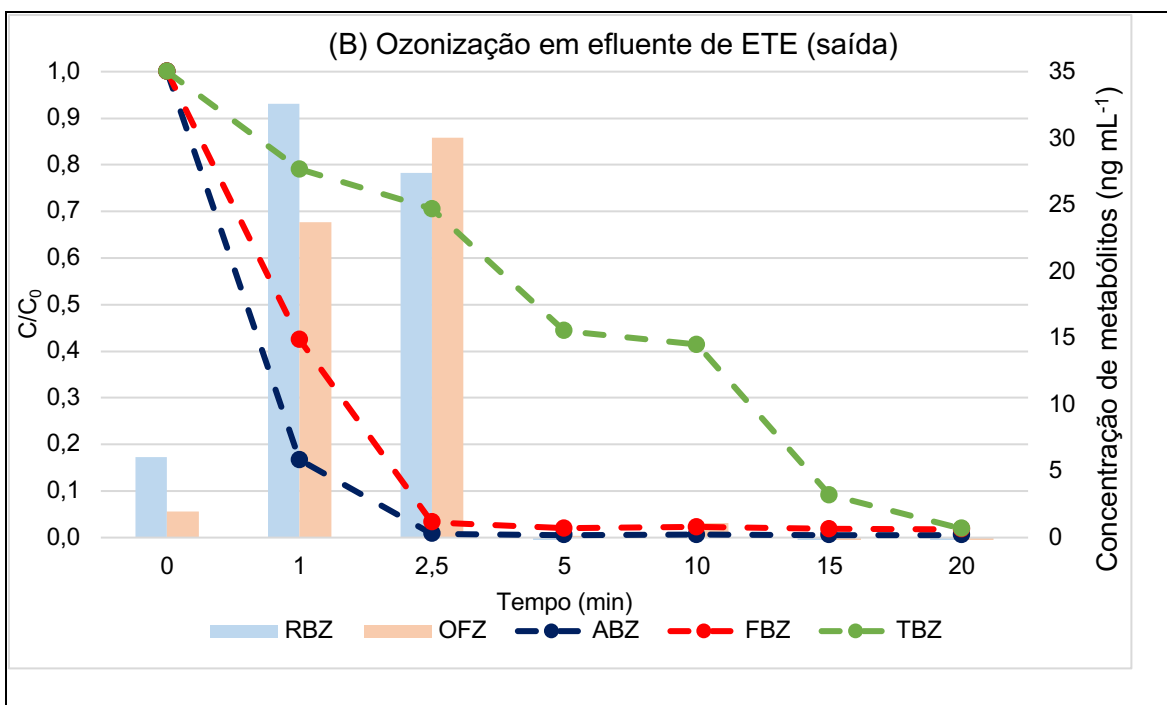


Figura 12 - Perfil de degradação ( $C/C_0$ ) de albendazol (ABZ,) febendazol (FBZ) e tiabendazol (TBZ) e concentração dos metabólitos ( $\text{ng mL}^{-1}$ ) durante o ensaio de ozonização em água ultrapura (A) e efluente de ETE (B).

A partir deste estudo, é possível concluir que a combinação da ozonização com o atual processo de tratamento de efluentes na ETE de Barão Geraldo (reatores UASB, filtros biológicos e decantadores secundários) tem a capacidade de remover de maneira eficaz os resíduos de benzimidazóis (e, possivelmente, de outros fármacos), evitando a contaminação do ambiente.

#### Outros insumos farmacêuticos ativos

Neste estudo realizado no LBP em 2019 foram monitorados os IFA da lista de substâncias inicialmente priorizadas. Destes, foram quantificados acima do limite de quantificação do método (LOQ), 16 compostos. Destes, hidroclorotiazida, rantidina, fexofenadina, metformina, sulfametoxazol, trimetoprima, albendazol, ricobendazol, diclofenaco, carbamazepina, ibuprofeno, acetaminofeno e cafeína foram determinados em todos os afluentes e efluentes das cinco ETE. As concentrações determinadas nos afluentes (entrada das ETE) estão apresentadas na Figura 13. Atenolol e propranolol também foram identificados, mas não quantificados porque o método não tinha sido validado para esses dois analitos na ocasião desta triagem.

Uma vez que o principal foco é a avaliação da estação piloto que recebe o efluente da EPAR Capivari II, novos estudos foram realizados para avaliar a presença de ACE: acessulfame, ACF: acetaminofeno, ABZ: albendazol, CAF: cafeína, DCF: diclofenaco, HTZ: hidroclortiazida, PRP: propranolol, SAC: sacarina, SMX: suflametoxazol e SUC: sucralose, uma vez que esses compostos foram identificados no estudo anterior em concentrações acima dos LOQ do método. Esse estudo foi realizado no período

de setembro a novembro de 2021. Os compostos foram monitorados no efluente bruto e tratado da EPAR Capivari II.

Os resultados estão apresentados na Figura 14. Como pode ser observado, com exceção da cafeína que tem apresentado remoções próximas a 90%, as demais moléculas apresentaram, nas amostras analisadas, remoções inferiores a 50% durante o tratamento do esgoto. Sendo assim, foi concluído que estas moléculas têm potencial para serem empregadas como marcadoras para avaliar os processos instalados na unidade piloto.

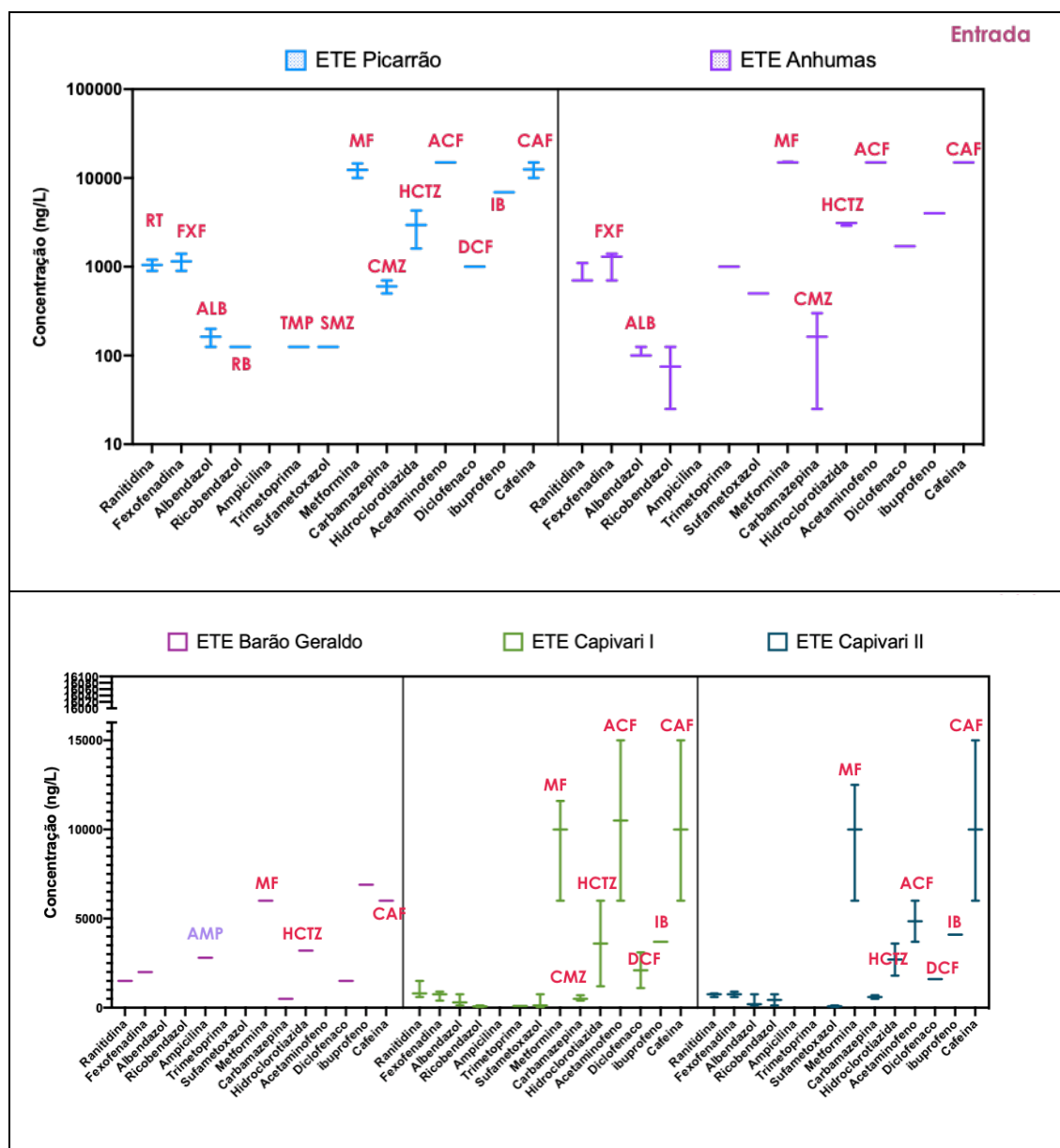


Figura 13 - Concentração mínima, máxima e mediana (box-plot) dos IFA determinados nas cinco ETE nos influentes. HCTZ: hidroclorotiazida, RT: rantidina, FXF: fexofenadina, MF: metformina, SMZ: sulfametoxazol, TMP: trimetoprima, ALB: albendazol, RB: ricobendazol, DCF: diclofenaco, CMZ: carbamazepina, IB: ibuprofeno, ACF: acetaminofeno e CAF:cafeína.

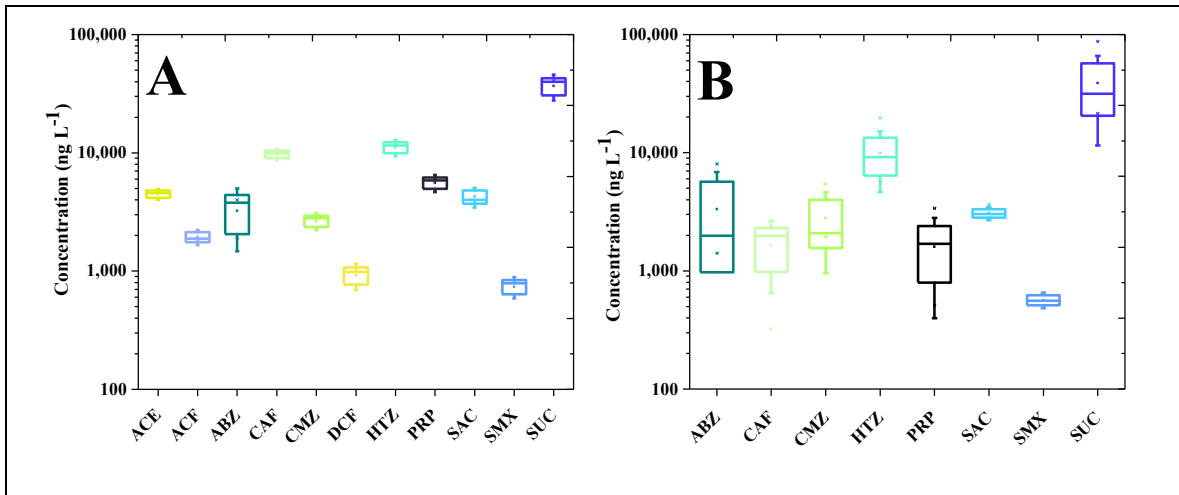


Figura 14 - Monitoramento das moléculas marcadoras no esgoto bruto (A) e no efluente do biorreator de membranas (MBR) da Estação Produtora de Água de Reúso Capivari II. ACE, acetaminofeno, ACF, acessulfame, ABZ, albendazol, CAF, cafeína, CMZ, carbamazepina, DCF, diclofenaco, HTZ, hidroclorotiazida, PRP, propranolol, SAC, sacarina, SMX, sulfametoxazol, e SUC, sucralose.

Em um outro estudo foram monitorados no esgoto bruto e tratado da EPAR Capivari II os seguintes compostos: paracetamol, naproxeno, atenolol ibuprofeno e seus metabólitos 1-hidróxi-ibuprofeno e 2-hidróxi-ibuprofeno, diclofenaco e carbamazepina. Este estudo foi realizado no LBGqA sob coordenação do Prof. Pedro Fadini.

A ocorrência dos CE no esgoto bruto está expressa na forma de gráfico *boxplot* apresentado na Figura 15.

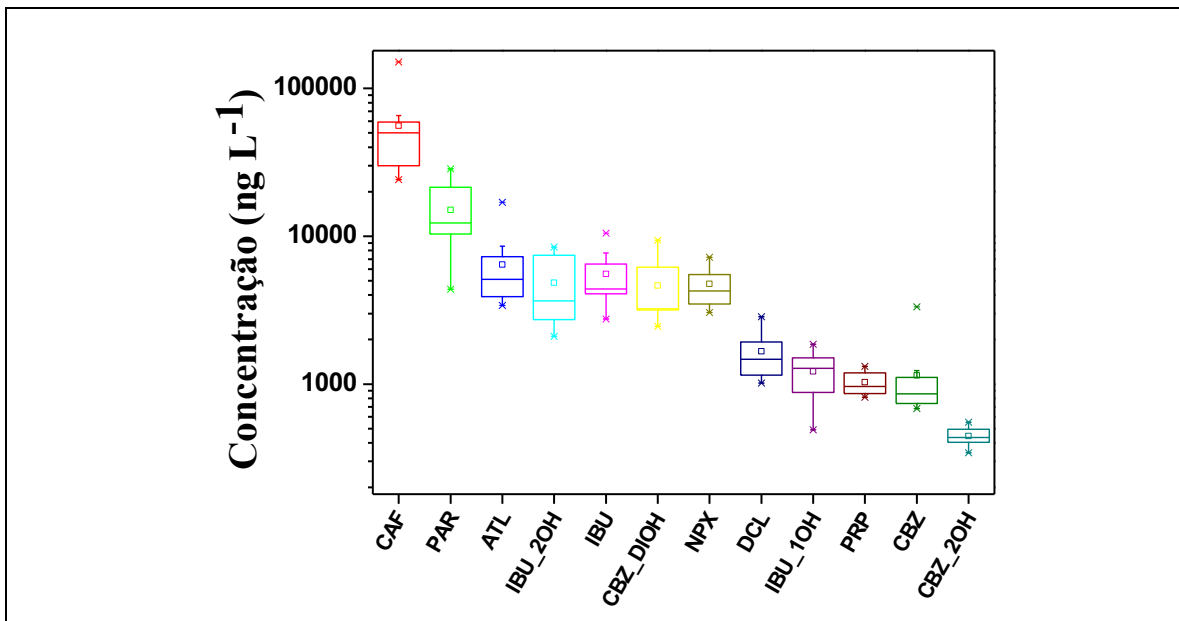


Figura 15- Gráfico boxplot da concentração (ng L<sup>-1</sup>) dos CE no esgoto bruto. (Autor: Pedro Fadini).

A cafeína (CAF) foi o composto encontrado em maior concentração, cujo intervalo variou de 24186 a 150686 ng L<sup>-1</sup> (Md: 55996 ng L<sup>-1</sup>). Na classe dos anti-inflamatórios e analgésicos, o paracetamol

(PAR) foi encontrado em maiores concentrações, na faixa de 4382 a 28593 ng L<sup>-1</sup> (Md: 15033 ng L<sup>-1</sup>), seguido do ibuprofeno (IBU) com variação de 2753 a 10489 ng L<sup>-1</sup> (Md: 5548 ng L<sup>-1</sup>) e naproxeno (NPX) na faixa de 3053 a 7196 ng L<sup>-1</sup> (Md: 4757 ng L<sup>-1</sup>); o diclofenaco (DCL) foi encontrado em menores concentrações (1016 – 2858 ng L<sup>-1</sup> e Md: 1663 ng L<sup>-1</sup>). Além do IBU, também foi verificada a presença dos seus metabólitos no esgoto bruto. A maior concentração verificada para o 2-hidróxi-ibuprofeno (IBU\_2OH) está relacionada a sua maior taxa de excreção (28%) quando comparada a taxa do 1-hidróxi-ibuprofeno (IBU\_1OH), 6%. Os β-bloqueadores atenolol (ATL) e propranolol (PRP) apresentaram concentrações variando de 3408 a 16991 ng L<sup>-1</sup> (Md: 6433 ng L<sup>-1</sup>) e de 813 a 1319 (Md: 1028 ng L<sup>-1</sup>), respectivamente. As maiores concentrações observadas para o ATL referem-se a sua baixa metabolização pelo organismo, sendo 90% excretado por meio das fezes e urina. A concentração de carbamazepina (CBZ) no esgoto bruto variou de 683 a 3335 ng L<sup>-1</sup> (Md: 145 ng L<sup>-1</sup>). No entanto, há também a eliminação dessa molécula na forma de conjugados glucuronídeos ou como metabólitos, sendo o 10,11-dihidróxi-carbamazepina (CBZ\_DIOH) seu metabólito majoritário (2456 – 9408 ng L<sup>-1</sup> e Md: 4627 ng L<sup>-1</sup>) em relação ao 2-hidróxi-carbamazepina (CBZ\_2OH) (343 – 553 ng L<sup>-1</sup> e Md: 445 ng L<sup>-1</sup>). O perfil de remoção obtidos para alguns CE investigados é mostrado na Figura 16.

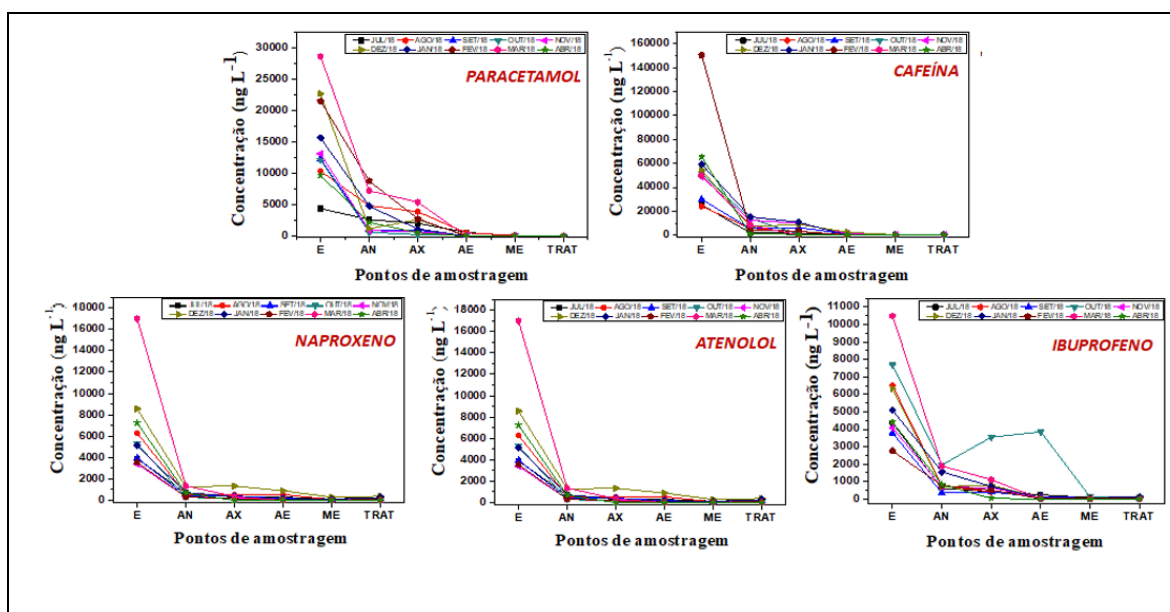


Figura 16 - Perfil de remoção para o PAR, CAF, NPX, ATL e IBU durante o tratamento de esgoto. E: Esgoto Bruto; AN: Tanque Anaeróbio, AX: Tanque Anóxico; AE: Tanque de Aeração; ME: Tanque de Membrana e TRAT: Efluente Tratado. (Autor: Pedro Fadini).

Os maiores valores de remoção global (cálculo baseado no efluente tratado e esgoto bruto) foram obtidos para os fármacos PAR (100,0%), CAF (99,8%), NPX (97,6%), ATL (97,2%), IBU (99,8%) e seus metabólitos IBU\_1OH (100,0%) e IBU\_2OH (97,3%). É possível observar que os fármacos citados possuem um perfil de degradação similar ao longo do processo de tratamento, além disso, apresentam uma remoção acima de 50% já no tanque anaeróbio. Esses compostos apresentam-se em fase aquosa, em função de suas características moleculares, propriedades físico-químicas e pH operacional da estação, sendo a degradação biológica a principal via de remoção desses compostos durante o tratamento de esgoto<sup>43</sup>.

A Figura 17 apresenta o perfil de remoção para os compostos DCL, PRP e CBZ. O DCL possivelmente encontra-se ionizado na fase aquosa devido a característica ácida de sua molécula ( $pK_a$ : 4,15) e ao pH operacional ( $pH \approx 7,5$ ), possuindo então, uma baixa tendência para adsorção no lodo e uma baixa possibilidade de ser biodegradado em função do seu baixo  $K_{bio}$  ( $0,1 \text{ kg}^{-1}_{ss} \text{ d}^{-1}$ ). No entanto, o DCL apresentou uma remoção global de 70,6%, sendo 60,0% obtido no tanque anaeróbio, mostrando assim, que a configuração adotada nas ETE pode estar relacionada com mecanismo de degradação do DCL. O PRP, molécula com característica básica ( $pK_a$ : 9,42) e protonado em solução (devido ao pH operacional) possui tendência a aderir-se ao lodo ( $\log Kow$  3,48), aliado a isso, autores também sugerem a biodegradação como mecanismo de remoção desse composto, que finalizou o tratamento com remoção global de 61,5%<sup>44</sup>.

A carbamazepina e seus metabólitos mostraram um comportamento persistente durante o tratamento de esgoto. Ao final do processo, apresentou uma taxa de remoção negativa, -7,36%, indicando que a concentração de CBZ no efluente tratando foi maior em relação a sua concentração no esgoto bruto, tal fato é devido à quebra de conjugados glucuronídeos, que liberam a CBZ na sua forma inalterada para o meio. A persistência da CBZ durante o tratamento está relacionada com sua hidrofiliidade ( $\log Kow$ : 2,46) e, portanto, possui baixa tendência em adsorver ao lodo, além do seu baixo valor de  $K_{bio}$  ( $0,1 \text{ kg}^{-1}_{ss} \text{ d}^{-1}$ ). Aliado a esses fatores, a sua estrutura molecular contendo amidas (grupos retiradores de elétrons) dificulta o processo de degradação<sup>45</sup>.

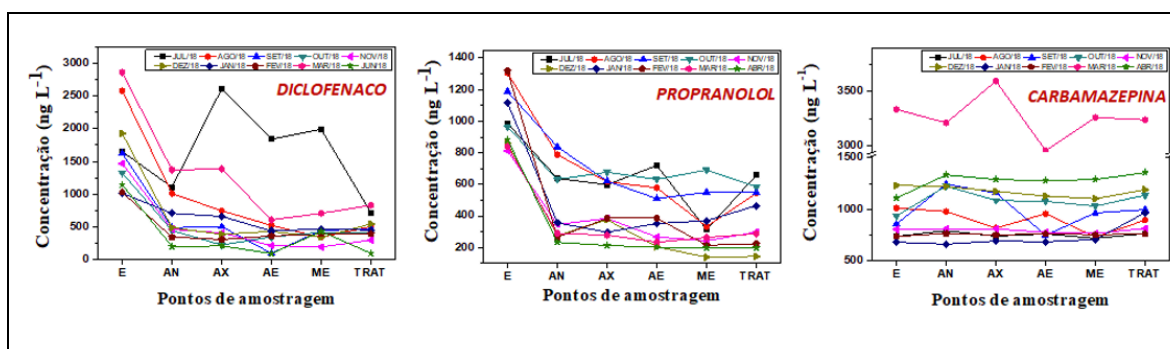


Figura 17 - Perfil de remoção para o DCL, PRP e CBZ durante o tratamento de esgoto. E: Esgoto Bruto; AN: Tanque Anaeróbio, AX: Tanque Anóxico; AE: Tanque de Aeração; ME: Tanque de Membrana e TRAT: Efluente Tratado. (Autor: Pedro Fadini).

## Estudos na Estação Piloto - EPAR Capivari II

Os estudos na Estação Piloto tiveram como objetivo avaliar se os processos multibarreiras instalados seriam eficientes para gerar água de reúso potável direto a partir do efluente tratado da EPAR Capivari II.

Baseado em estudos prévios e discussões realizados pelos integrantes do grupo de pesquisa foi estabelecido que o arranjo osmose reversa, UV/peróxido e carvão ativado (OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + carvão ativado) seria a melhor combinação de processos para o polimento do efluente pós-MBR desta ETE. O arranjo osmose reversa e UV/peróxido também já tinha sido apontado como promissor no estudo realizado em 2016.

Para avaliar a qualidade do efluente polido seriam considerados: parâmetros físico-químicas-químicos, remoção de contaminantes de preocupação emergentes, ensaios biológicos (microorganismos) e ensaios de atividade biológica. Por fim, a qualidade do efluente polido foi avaliada levando em consideração a legislação brasileira vigente de potabilidade (Portaria 888).

Um esquema dos processos da estação piloto está apresentado na Figura 18. O Ponto P2 representa o efluente tratado da EPAR Capivari II e o Ponto P3 efluente pós polimento. Nos pontos 3A, 3B e 3C foram coletadas amostras para avaliação dos processos individuais por alguns grupos participantes.

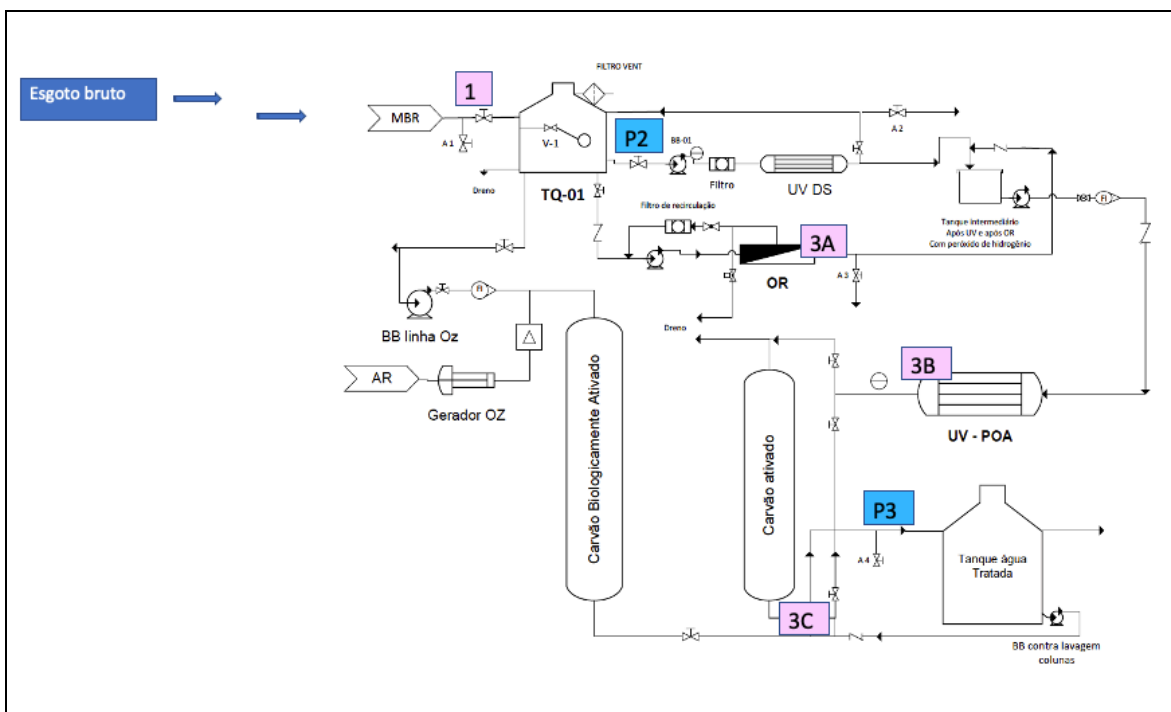


Figura 18 - Esquema da estação piloto (OR: osmose reversa; UV-POA: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; OZ: ozônio).

O reator UV (17,5 L) contém 12 lâmpadas UV-C (HNS 55W G13 HO), potência de 1590 mJ/cm<sup>2</sup> e um tempo de contato de 180 s. O peróxido de hidrogênio é bombeado para um tanque equalizador de 80 L situado antes do reator de UV. A dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> usada nos estudos foi de 6 mg/L. A coluna de carvão

ativado granular tem 2,2 m e opera com uma carga hidráulica de 10 m h<sup>-1</sup>. A membrana de OR (LE-40400) é da Dow Filmtec.

Em um primeiro estudo, ainda preliminar, no período de setembro de 2021 a maio de 2022, foram realizadas sete campanhas de coletas na estação piloto. Durante esse período, os processos da estação piloto foram colocados em operação apenas no dia da coleta das amostras ou que foi verificado posteriormente como sendo não apropriado.

Foram monitorados 19 compostos nos pontos P2 e P3 (sucralose (SUC), cafeína (CAF), carbamazepina (CMZ), diclofenaco (DIC), ibuprofeno (IBU), hidroclorotiazida (HTZ), atenolol (ATL), propranolol (PPL), sulfametazina, (SMZ) albendazol (ALB), ricobendazol (RBZ), acetaminofeno (ACE), sacarina (SAC), naproxeno (NPX), etinilestradiol (EE), triclosan (TCS), N-nitrosodimetilamina (NDMA) e atrazina (ATZ). As determinações foram realizadas por extração em fase sólida off-line e quantificação por LC-MS/MS ou SPE-UHPLC-MS/MS.

Os compostos monitorados no ponto P2, antes do polimento, e suas faixas de concentração abrangendo as 7 campanhas estão apresentados na Figura 19.

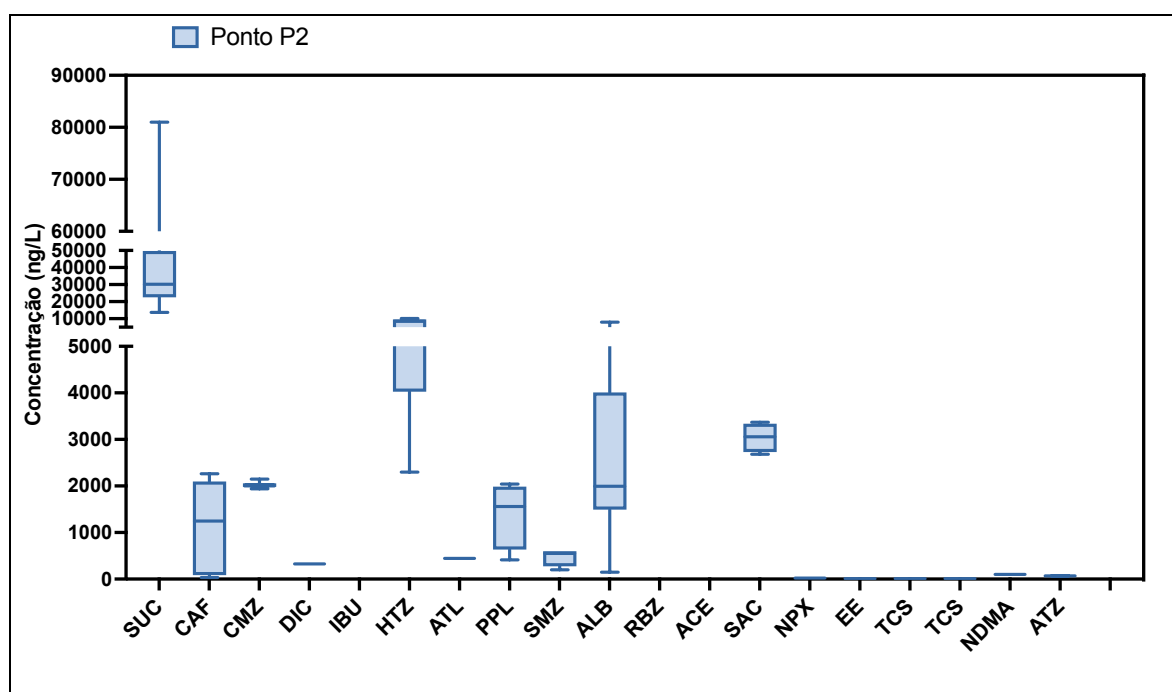


Figura 19 - Concentrações dos CE monitorados no ponto P2 (LBP, LBGqA e LQA).

No ponto P3, a maioria dos compostos não foi quantificada, uma vez que as concentrações estavam abaixo do limite de quantificação dos métodos empregados, ou seja, o polimento do efluente pelo processo multibarreira OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + carvão ativado foi eficiente na remoção destes compostos. Compostos que ainda foram detectados na campanha realizada no dia 16/05/2022 foram: carbamazepina: 100 ng L<sup>-1</sup>, estrona: 8 ng L<sup>-1</sup>, 17- alfa etinilestradiol (EE): 6 ng L<sup>-1</sup> e triclosan (TCS): 10 ng L<sup>-1</sup>. A N-nitrosodimetilamina (NDMA) foi detectada, mas com uma concentração menor do que 100 ng L<sup>-1</sup>. De modo geral, foi possível verificar que a remoção dos compostos no polimento foi, no mínimo, de



uma ordem de magnitude. A sucralose e a carbamazepina foram identificados como compostos modelo em potencial para monitorar a remoção dos CE durante o polimento do efluente. Os métodos permitem a determinação na ordem de menos do que 10 ng L<sup>-1</sup> e a sucralose está presente em concentrações na ordem de µg/L. Nesta campanha também foram avaliados os parâmetros físico-químicos nos pontos P2 e P3 e os resultados permitiram evidenciar que houve redução dos valores em praticamente todos os parâmetros de qualidade. Em especial, cabe destacar a condutividade, que já tem sido relacionada como possível indicador da presença de CE.

Também foi realizado um estudo pelos pesquisadores do LQA visando avaliar a remoção de agrotóxicos no efluente. No entanto, esses estudos foram realizados fortificando o tanque TQ 01 da Estação Piloto (Figura 18) com as moléculas alvo (atrazina, simazina, ametrina, 2,4 D e fipronil) a uma concentração de 57 µg L<sup>-1</sup>. A remoção dos agrotóxicos foi avaliada, em triplicata, com os processos isolados ou combinados, sendo: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CA, OR, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA, OR+ UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OR+CA, OR+ UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA. Nos processos de oxidação fotoquímica, na ausência da osmose reversa a dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada foi de 64 mg L<sup>-1</sup> e na presença da osmose reversa a dose foi de 8 mg L<sup>-1</sup>. Alguns resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13 (concentrações sem fortificação do tanque) e Tabela 14 (concentrações com fortificação do tanque).

Tabela 13 - Concentrações médias (ng/L) dos pesticidas após cada processo, sem fortificação.

Analito	OR	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CA	OR+ UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	OR+ UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +CA
Atrazina	198	10	2	<LOQ	6	<LOQ
Simazina	135	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13	<LOD
Ametrina	25	<LOQ	<LOQ	64	4	<LOQ
2,4 D	<LOD	<LOD	<LOD	3	3	<LOQ
Fipronil	160	4	4	474	5	1

Tabela 14 - Concentrações médias (ng/L) dos pesticidas após cada processo, com fortificação.

Analito	OR	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CA	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CA	OR+ UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	OR+ UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +CA
Atrazina	48	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Simazina	87	30	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Ametrina	38	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
2,4 D	200	34	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Fipronil	55	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Cabe destacar que após o processo multibarreiras de OR +UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA nenhum dos analitos foi detectado no efluente tratado (amostra coletada no ponto P3). Em adição foram realizadas análises de água potável distribuída na região de Campinas em nove pontos de coleta, nas quais foram encontradas atrazina em concentrações na faixa de 3 a 51 ng L<sup>-1</sup>. Os demais agrotóxicos estavam todos abaixo do LOD do método. A presença de atrazina corrobora com estudos que indicam que o composto tenha sido veiculado pelo Rio Atibaia no qual ocorre a captação de água pela ETA.

Os pesquisadores do LBGqA realizaram estudos na Estação Piloto fortificando o Tanque 01 com carbamazepina (500 µg L<sup>-1</sup>), diclofenaco (300 µg L<sup>-1</sup>), propranolol e atenolol (250 µg/L) e cafeína e

ibuprofeno (100 µg L<sup>-1</sup>) e avaliaram a remoção dos compostos usando diferentes combinações dos processos. Os resultados de remoção percentual dos analitos avaliados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15- Remoções médias (%) dos analitos após cada processo, com fortificação.

Analito	UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CA	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +CA
Carbamzepina	0	60	99	60	99
Propranolol	4	71	99	77	99
Atenolol	0	71	99	71	99
Cafeína	4,7	70	97	63	98
Diclofenaco	99	84	99	100	100
Ibuprofeno	9,6	68	99	73	100

Os resultados indicam que a combinação do processo de fotólise/peroxidação seguida da passagem em leito de carvão ativado é eficiente na remoção dos analitos alvos e corrobora os estudos anteriores.

Foi verificado durante esses estudos que o desligamento dos processos da Estação Piloto nos dias que não eram realizadas coletas levava a um prejuízo na qualidade do efluente e houve a formação de um biofilme no carvão da coluna. Um dos indicadores foi a elevada condutividade medida e o alto valor de DBO determinado (discutido a seguir). Também foi verificado que a contaminação proposital do tanque levava a uma contaminação do sistema todo e, portanto, esse procedimento foi abortado e não é recomendado em estudos futuros.

Sendo assim, houve necessidade da limpeza de todo o sistema e troca do carvão ativado na coluna. Esse procedimento foi realizado na primeira semana de fevereiro de 2022.

No período de janeiro de 2022 a outubro de 2022, foram realizadas sete coletas dos efluentes nos pontos P2 e P3 na estação piloto: 19 de janeiro, 7 de março, 14 de março, 16 de maio de 2022, 16 de agosto de 2022 e 18 de outubro de 2022. Cabe ressaltar, que a estação ficou operando de forma contínua a partir de março de 2022, sendo, portanto, os resultados das três últimas coletas os mais representativos.

O carvão ativado na coluna instalada na Estação Piloto foi caracterizado e avaliado seu potencial adsorptivo, usando para tanto, algumas moléculas marcadoras priorizadas neste trabalho. Esse trabalho foi realizado no LBP.

Para avaliar a qualidade do efluente polido na Estação Piloto foram monitorados os parâmetros físico-químicos, contaminantes de preocupação emergentes priorizados, microorganismos (bactérias e protozoários), atividade estrogênica e todos os compostos que são exigência da Portaria 888 (potabilidade).

## Caracterização e avaliação do carvão ativado: estudos de sorção

Dentre os processos instalados na Estação Piloto tem-se os processos oxidativos avançados (POA), que apresentam o risco de formação de subprodutos tóxicos, e o carvão ativado que opera por processos de adsorção. O carvão ativado é último processo do tratamento, ou seja, após o efluente passar pelos processos de OR e UV/peróxido e tem a finalidade de reter subprodutos formados durante o processo ou outros compostos que ainda não foram removidos nos processos anteriores.

O adsorvente pode ser adicionado na forma de pó diretamente aos tanques de mistura rápida para a remoção de contaminantes de característica sazonal, ou seja, aqueles que não ocorrem frequentemente nas estações de tratamento. No entanto, caso a ocorrência do contaminante seja perene, ou seja, apresenta ocorrência constante nas estações de tratamento, é aconselhável o uso de adsorvente em estado estacionário. Estes usualmente apresentam granulometrias maiores e são instalados na forma de leito fixos (colunas) e sua vida útil é dependente das características do adsorvato e das condições de uso <sup>46</sup>. Na Estação Piloto tem-se uma coluna de carvão e para avaliar a eficiência deste carvão na remoção de compostos é importante a sua caracterização e avaliação do potencial adsorativo.

De maneira geral, estudos de adsorção podem ser conduzidos em batelada ou em colunas de leito fixo <sup>46, 47</sup>. Ambos os processos requerem o entendimento dos mecanismos de adsorção envolvidos para que um dimensionamento otimizado, assim como a escolha de material adsorvente seja realizada de forma a atender os objetivos propostos <sup>48, 49</sup>. Os mecanismos envolvidos, em conjunto com a capacidade adsorativa de adsorventes, são elucidados por meio de ensaios em laboratório em pequena escala, emprego de modelos matemáticos e técnicas analíticas <sup>50, 51</sup>.

A partir do entendimento dos mecanismos de adsorção, da escolha do material adsorvente e da estimativa da capacidade adsorativa do adsorvente escolhido, é possível realizar ensaios que permitam o aumento de escala (*scale-up*), ou seja, levar os resultados da bancada para serem aplicados em escala real <sup>47</sup>. No processo de *scale-up* diversos métodos empíricos vêm sendo propostos e adotados ao longo dos anos, no entanto, diversas premissas devem ser consideradas para a realização dos cálculos <sup>47, 52-55</sup>. Dentre esses métodos, o desenvolvido por Crittenden e colaboradores <sup>54</sup> para o *scale-up* de ensaios em coluna de leito fixo tem apresentado resultados bastante satisfatórios <sup>56, 57</sup>. O ensaio rápido em escala reduzida tem representado não só uma economia de tempo ao realizar ensaios de adsorção em colunas de carvão ativado, mas também uma economia de recursos, visto que os estudos são conduzidos em escala reduzida requerendo desta forma menores quantidades de materiais e reagentes <sup>46</sup>.

A caracterização do carvão ativado foi realizado por Vinicius Diniz e os resultados foram publicados em 2023 <sup>25</sup>.

O carvão ativo granular da estação piloto foi caracterizado utilizando isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio à 77 K em um porosímetro de mercúrio PoreMaster (Quantachrome) e analisador de área de superfície NOVA 4200e (Quantachrome). A área de superfície específica ( $ASE_{BET}$ ) e a distribuição do tamanho dos poros foram calculadas usando a teoria BET e o método BJH, respectivamente. A composição estrutural, morfológica e química dos CA foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) utilizando microscópio de varredura por emissão de campo (Jeol J6360 LV). As análises termogravimétricas foram realizadas em TGA-2950 (instrumentos TA) com uma rampa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . O  $pH_{PCZ}$  foi determinado de acordo com o procedimento descrito por Larous and Meniai <sup>58</sup>. Os espectros de

difração de raios X (XRD) do CA foi obtido com o difratômetro XRD-7000 (SHIMADZU) usando um ânodo de Cu (radiação  $K\alpha$ ). Os estudos de espectroscopia Raman confocal foram realizados com espectrômetro T64000 (Horiba) equipado com laser 532 nm com grade de 1800 ranhuras por  $\text{mm}^2$  e abertura de 100 mm, resultando em resolução espectral de  $2,9 \text{ cm}^{-1}$ . A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida em um espectrofotômetro CARY 630 (Agilent). Além do método FTIR, os grupos químicos na superfície das amostras de CA foram determinadas pelo método de titulação de Boehm.

A análise elementar do CA determinou 48,9% de carbono, 19,8% de oxigênio, 12,7% de silício, 7,5% de nitrogênio, 5,8% de alumínio e 5,2% de ferro no adsorvente. Os espectros Raman revelam estruturas de grafite desordenadas, como esperado para materiais a base de carbono e uma estrutura amorfa. A estrutura amorfa pode ser confirmada pela presença de picos largos e de baixa intensidade no espectro DRX. Os espectros de infravermelho indicam a presença de grupos carboxílicos e fenólicos e lactonas. Essa últimas foram confirmadas nas titulações de Boehm.

Alguns parâmetros estão compilados na Tabela 16.

Tabela 16- Parâmetros da caracterização do carvão ativado da estação piloto.

Parâmetros	Carvão ativado granular
Área Superficial Específica BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	536,5
Volume total de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,349
Volume total de microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,265
Volume total de mesoporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,084
Tamanho médio dos poros (nm)	2,6
Tamanho modal dos poros (nm)	1,67
Isoterma	Tipo IV
Histerese	Tipo H4
Grupos carboxílicos ( $\text{mEq g}^{-1}$ )	0,52
Grupos lactônicos ( $\text{mEq g}^{-1}$ )	0,52
Grupos fenólicos ( $\text{mEq g}^{-1}$ )	0,25
Grupos básicos ( $\text{mEq g}^{-1}$ )	1,49
$\text{pH}_{\text{-PCZ}}$	9,0

As fotomicrografias (A e B) do CA e os resultados de EDX estão apresentados na Figura 20.

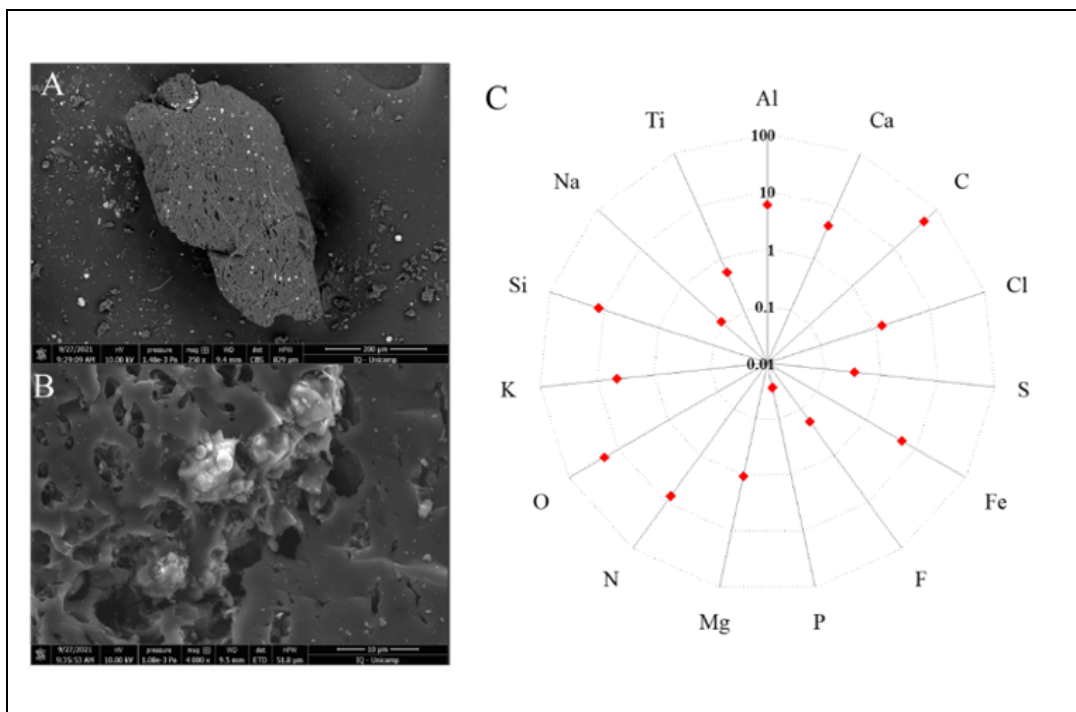


Figura 20 - Micrografias do CA com 250 (A) e 4000 (B) vezes de magnificação. C: resultados de EDX.

Após a caracterização do CA foram realizados estudos de sorção em batelada. Inicialmente verificou-se que as moléculas marcadoras (cafeína, hidroclorotiazida, sacarina, sulfametoxazol e sucralose) são estáveis nas condições de ensaios em bateladas (25 °C, 150 rpm, concentração inicial: 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 24 h). Posteriormente, foi avaliada a cinética de adsorção no carvão utilizando 75  $\text{mg L}^{-1}$  do carvão ativado (massa de adsorvente definidas em ensaios preliminares). O tempo de equilíbrio aparente foi definido como 270 min. A cinética do processo de adsorção foi avaliada pelo ajuste dos modelos de pseudo- primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Weber e Morris. A maior remoção foi observada para o sulfametoxazol, enquanto a menor foi observada para a sucralose. A remoção dos compostos por processo de adsorção no CA em função do tempo de contato pode ser visualizado na Figura 5. Esses ensaios foram conduzidos em batelada (pH 8,4). A capacidade de adsorção está inserida na Figura 21.

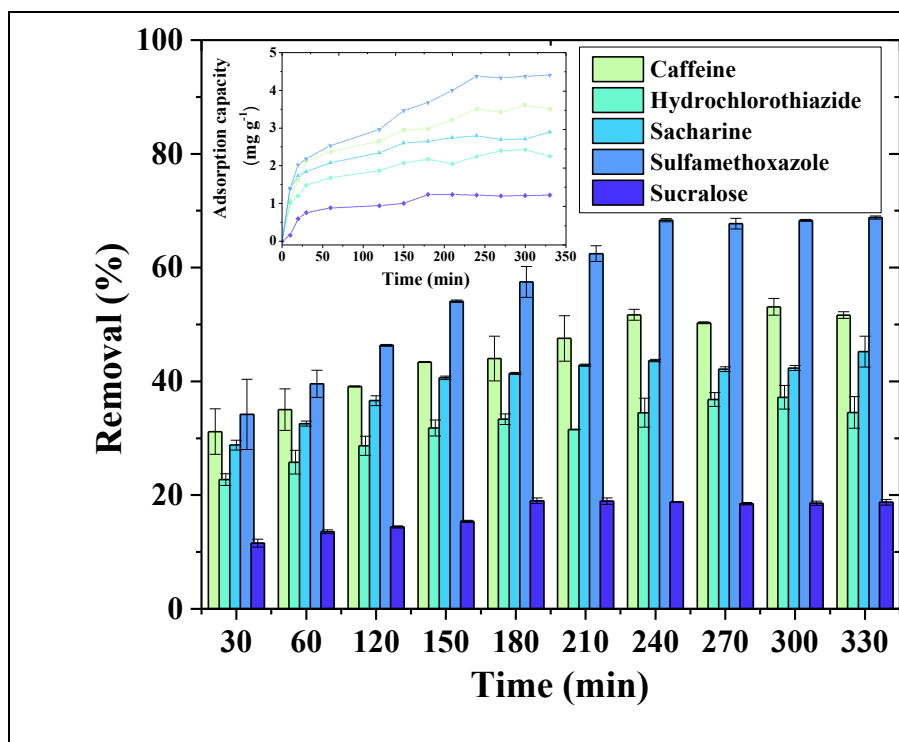


Figura 21 - Remoção dos CE em função do tempo e capacidade adsortiva. (T = 25 °C; C<sub>0</sub> = 500 µg L<sup>-1</sup>; 150 rpm; Quantidade de CA 30 mg; Volume da solução aquosa 400 mL; pH = 8,4.

Em sequência foi avaliado o processo de adsorção dos analitos no CA em meio de água pura e efluente coletado no ponto P2. As massas de CA adicionadas foram de 20, 40, 60, 90, 120, 150, 200, e 250 mg em um volume de 400 mL. A concentração dos analitos foi de 500 µg/L. Os estudos foram realizados em batelada, a 25 °C e sob proteção de luz e no tempo de equilíbrio aparente de 270 min. A quantificação dos analitos foi realizada por UHPLC-MS/MS. Os dados experimentais foram ajustados a diferentes modelos de isotermas, incluindo as de Langmuir, Freundlich, Sips, Dubinin-Radushkevich e Redlich-Peterson. Em relação aos ajustes aos modelos de isotermas, os melhores ajustes foram observados para o modelo de Sips (Figura 22). Cabe destacar que o modelo Sips combina os modelos de Langmuir e Freundlich.

As isotermas também foram construídas usando o efluente da EPAR coletado no ponto P2 (Figura 23). Os resultados indicam uma menor adsorção dos analitos quando é usado o efluente da EPAR em comparação com água pura, o que deve ser da competição de outros compostos presentes no efluente pelos sítios disponíveis do CA. No efluente, a capacidade de adsorção diminuiu 28,7% (SMX), 31,3% (SUC), 45,2% (HTZ), 47,3% (SAC), e 49,1% (CAF) em comparação à água pura.

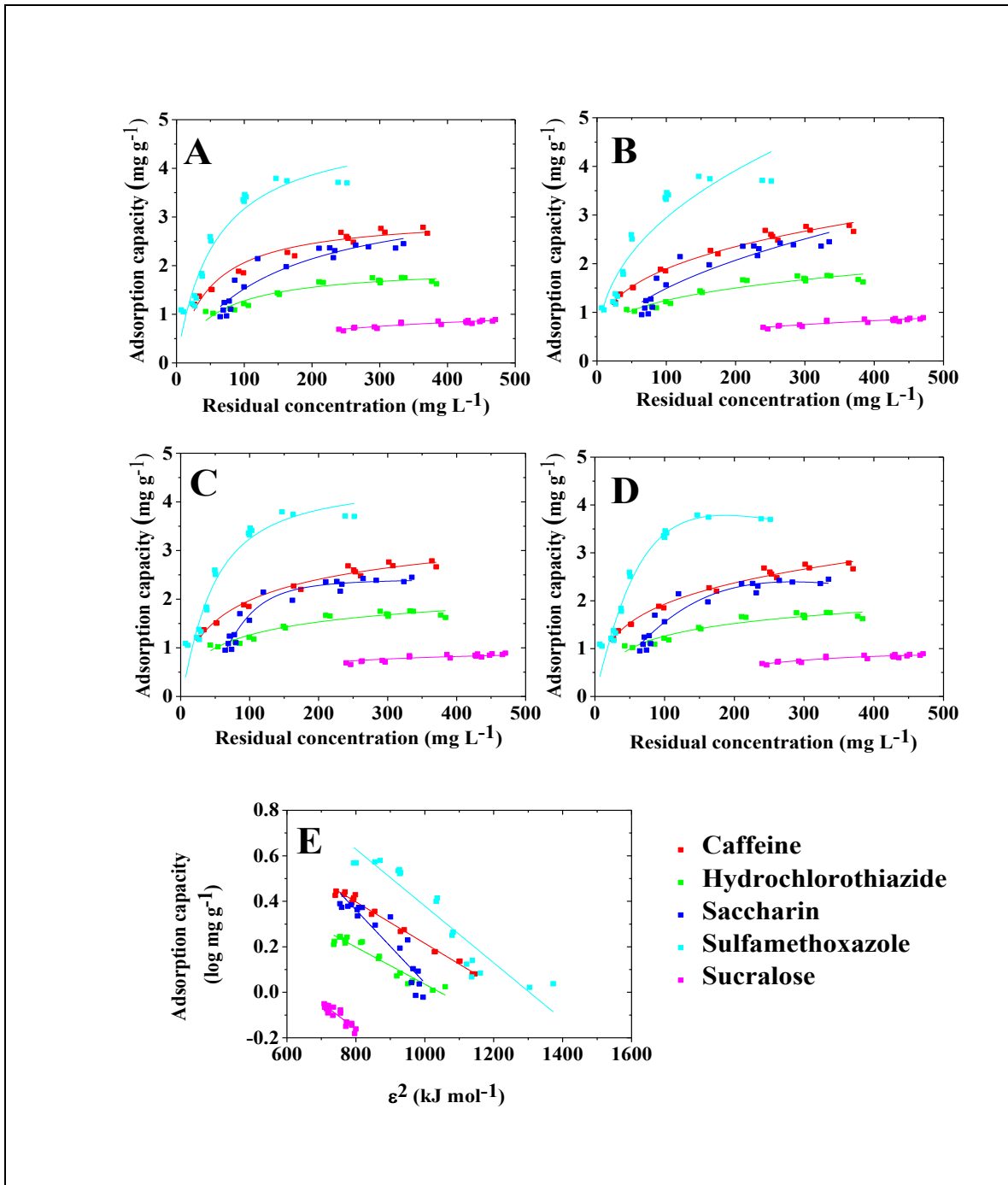


Figura 22 - Isothermas de adsorção dos analitos presetes em água pura no CA ajustando os dados aos modelos de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Redlich-Peterson, (D) Sips e (E) Dubinin-Radushkevich.

Os resultados sugerem que a difusão interpartícula é determinante no processo global de adsorção. Ainda, o formato L das isothermas indica que uma vez o sítio esteja ocupado na superfície do carvão, a probabilidade do analito encontrar um sítio desocupado é menor.

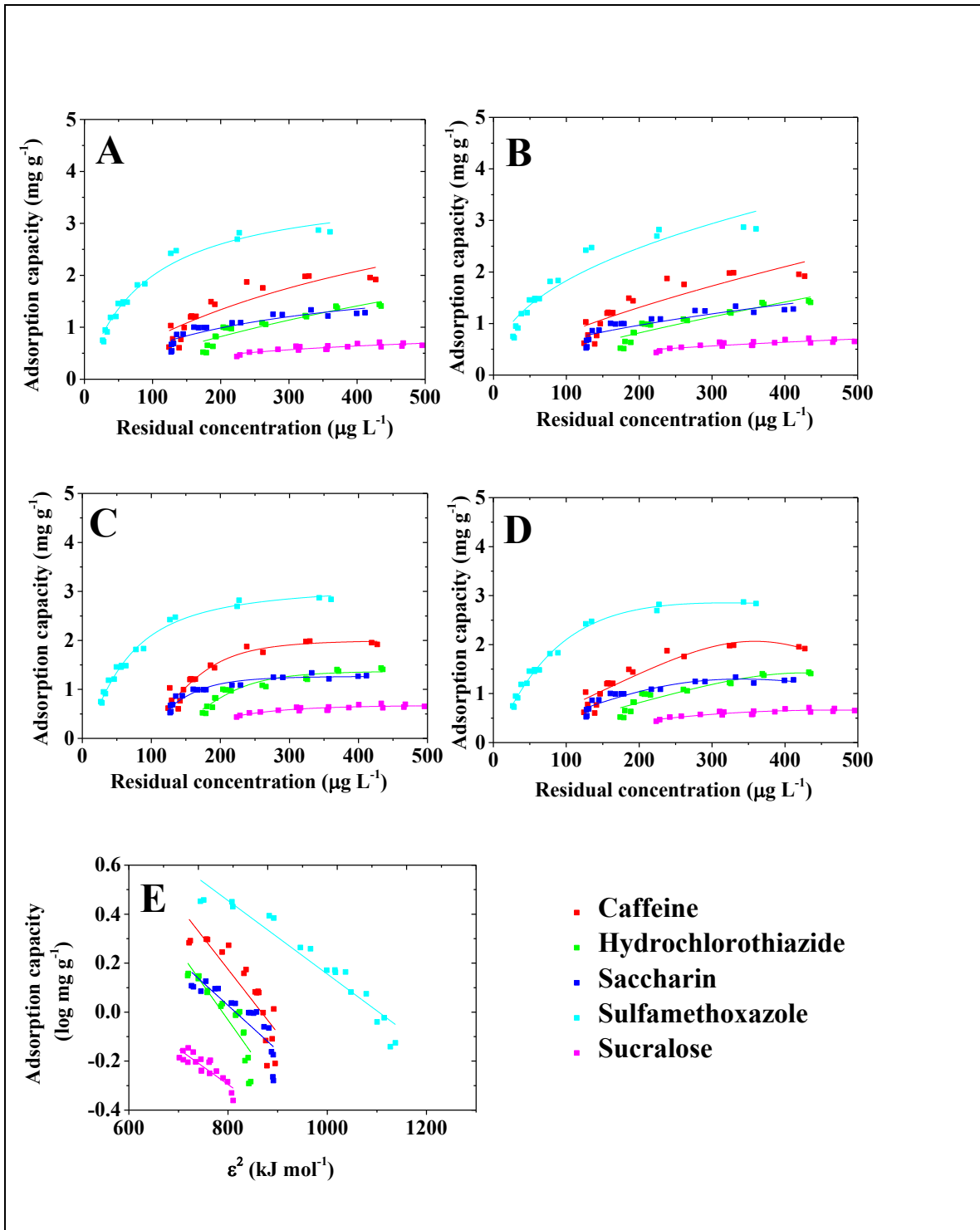


Figura 23 - isothermas de adsorção dos analitos presentes no efluente da EPAR (Ponto P2) no CA ajustando os dados aos modelos de (A) Langmuir, (B) Freundlich, (C) Redlich-Peterson, (D) Sips e (E) Dubinin-Radushkevich.

Ainda foi realizado um estudo do efeito do pH na adsorção dos compostos no CA (Figura 24) uma vez que este parâmetro influencia a adsorção no carvão. O processo de adsorção depende da carga da espécie do analito em solução e da carga na superfície do CA. A remoção é favorecida para o SMX, SAC e HTZ no  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (linha tracejada vermelha). Para a cafeína e sucralose a remoção é favorecida em pH ácido. A distribuição das espécies aniônica, catiônica e zwitteriônica estão inseridas em cada gráfico.



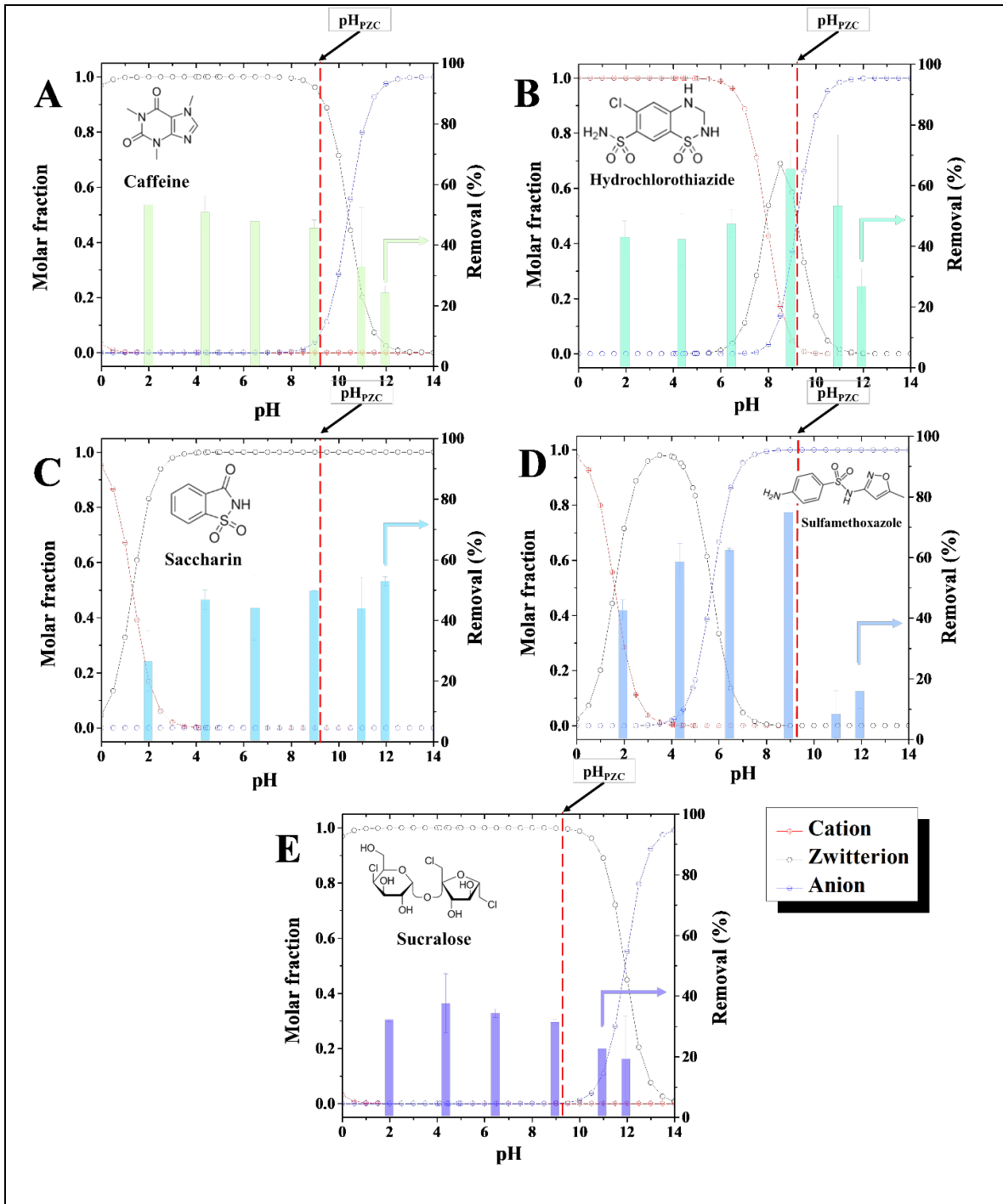


Figura 24 - Efeito do pH na remoção dos CE, em tampão Britton-Robinson. ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $C_0 = 500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ; 150 rpm; Quantidade de AC = 30 mg; volume da solução: 400 mL; força iônica =  $0,5\text{ mol L}^{-1}$ ; tempo de contato: 270 min.

Por fim foi avaliada a remoção das moléculas marcadoras usando os processos UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , em coluna de leito fixo de CA, OR, OR + UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , RO + CA e OR + UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  + CA (Figura 25).

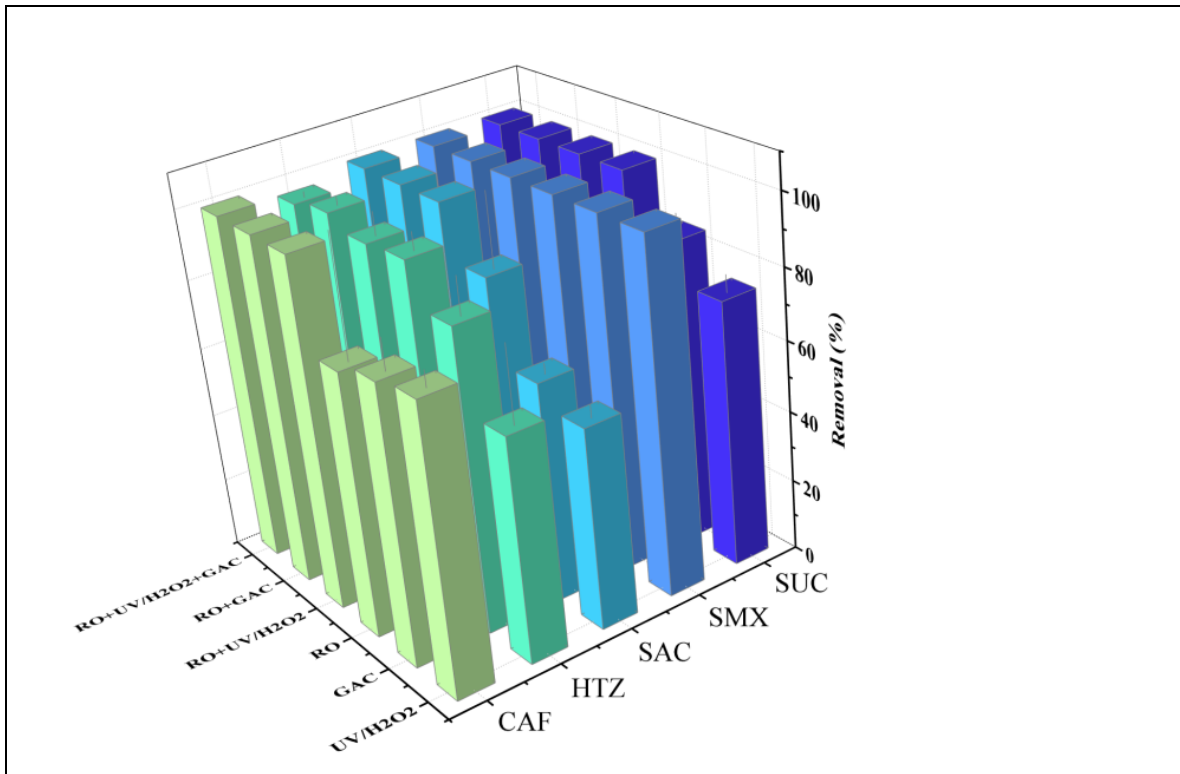


Figura 25 - Remoção dos compostos marcadores usando a combinação dos diferentes processos.

Os resultados permitem evidenciar que o processo multibarreiras OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA é eficiente para remover todas as moléculas marcadoras no efluente da EPAR (remoção próximo de 100%).

No entanto, cabe ressaltar, o fato da remoção das moléculas marcadoras ser um parâmetro importante não é conclusivo sobre a qualidade final do efluente. É fundamental que ensaios microbiológicos e toxicológicos sejam realizados.

### Caracterização e avaliação do carvão ativado: estudos de sorção em leito fixo

Foram realizados estudos em colunas de leito fixo, em escala reduzida, para avaliar a remoção dos compostos cafeína, hidroclorotiazida, sacarina, sucralose e sulfametoxazol. Para tal, o mesmo carvão ativado instalado na estação piloto da EPAR Capivari II (denominada AC1) foi utilizado e comparado com um carvão ativado disponível comercialmente (denominado AC2). Os ensaios ocorrem em colunas com 14,5 mm de diâmetro interno e altura útil de 1,5, 2,5 e 3,5 cm. Também foram estudadas variações na vazão do afluente das colunas. A concentração inicial (nominal) dos compostos foi estabelecida como 2 mg L<sup>-1</sup>, sendo esta confirmada por UHPLC-MS/MS.

Inicialmente, um estudo com traçador salino (NaCl) demonstrou que o tempo de retenção hidráulica das colunas aumentava com o aumento da altura útil e diminua com o aumento da vazão do afluente. Ao comparar-se o uso de fluxo descendente com fluxo ascendente, observou maiores tempos de retenção hidráulica neste último, o que ocorreu devido a formação de caminhos preferenciais quando o modo ascendente foi utilizado. Este resultado ficou mais evidente para o AC2.

De maneira geral, observou-se que com o aumento da altura útil das colunas, a vida útil também aumentou para ambos os carvões ativados, independentemente do modo de fluxo adotado. No entanto, não foi observado um aumento na capacidade de adsorção desses materiais, pois apesar de ocorrer um aumento da disponibilidade de sítios ativos, nem todos estão acessíveis para o adsorbato. É importante ressaltar que no modo descendente, o AC1 apresentou maior capacidade adsorptiva e vida útil comparado com o AC2, o que não ocorreu quando o fluxo ascendente foi utilizado. O AC2 tem maior tamanho de partícula quando comparado ao AC1, o que resultou no modo descendente, um menor tempo de contato entre adsorvente-adsorbato. No entanto, como o AC2 tem área superficial 1,3 vezes maior que o AC1 e, no modo ascendente, não foram observados caminhos preferenciais, este carvão levou a maiores remoções. Os estudos com diferentes vazões demonstraram que a vida útil das colunas é menor em fluxo maiores.

Utilizando colunas de 3,5 cm e vazão de 5 mL min<sup>-1</sup>, comparou-se a vida útil das colunas utilizando com matriz água ultrapura, efluente da EPAR Capivari II (pós-MBR) e efluente da planta piloto após osmose reversa e UV/peróxido. Como pode ser observado na Figura 26, o pré-tratamento do efluente aumentou a vida útil das colunas de carvão ativado.

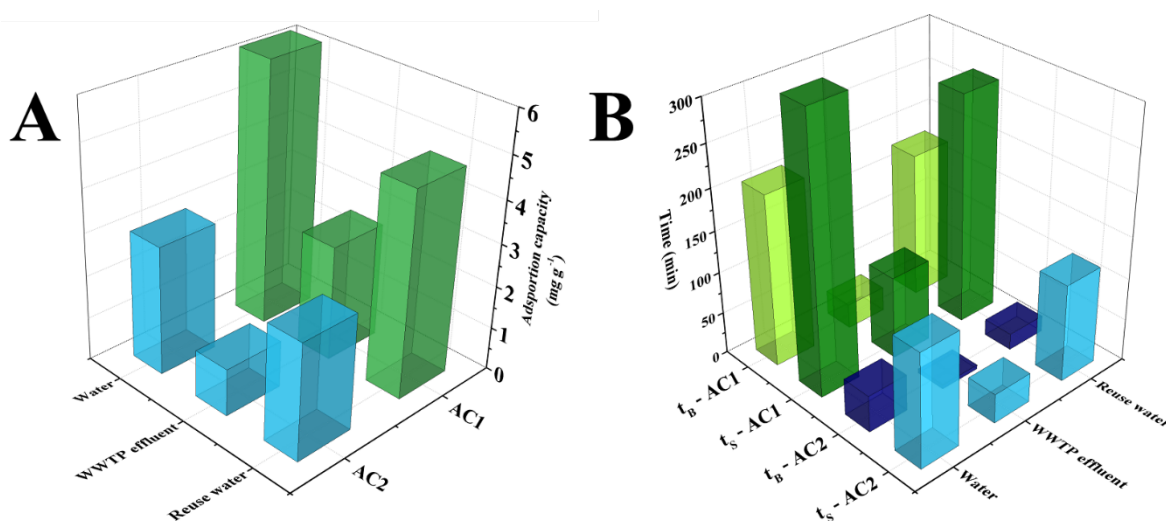


Figura 26 - Capacidade de adsorção (soma da adsorção dos cinco compostos) com variação na matriz de água (A). Tempo de ruptura (T<sub>b</sub>) e tempo de saturação (T<sub>s</sub>) para o composto com menor adsorção (sucursalose).

Por fim foi avaliado a regeneração dessas colunas empregando diferentes soluções. Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou etanol (100%), levando a uma eficiência global de regeneração de 97,2%.

### Caracterização e avaliação do carvão ativado: uso do carvão ativado como material suporte

Uma das formas de aumentar a eficiência do carvão ativado na remoção de contaminantes orgânicos é combiná-lo com processos oxidativos avançados, como fotocatalise heterogênea. O dióxido de titânia (TiO<sub>2</sub>) é um fotocatalisador muito utilizado para degradação de contaminantes orgânicos, mas

que requer um tempo de contato entre o catalisador e o contaminante para que ocorra a degradação. Dessa forma, utilizar carvão ativado como suporte para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pode reduzir o gasto energético nas estações de tratamento.

Em um estudo conduzido por Vinicius Diniz foram preparadas 8 heteroestruturas de  $\text{TiO}_2$ -Carvão ativado utilizando diferentes processos de síntese: sol-gel, solvo-térmica e síntese assistida por microondas [2x]). Como precursores de titânio foram empregados isopropóxido de titânio e tetrabutóxido de titânio. Os compostos de preocupação emergente modelados empregados nestes estudos foram: cafeína, hidroclorotiazida, sacarina, sucralose e sulfametoxazol. O trabalho comparou os novos materiais sintetizados com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  disponíveis comercialmente (P25 e PC500) e o uso de radiação UV-A e UV-C.

Inicialmente observou-se uma maior fotodegradação dos compostos com o emprego de radiação UV-C. No entanto, não foram observadas diferenças entre o uso de uma lâmpada de 8 W e 16 W, indicando que a potência da lâmpada não era o fator limitante do processo. Em relação às nanopartículas comerciais, os melhores resultados foram obtidos com PC500 (100% de anatase como fase cristalina).

Na

Tabela 17, estão apresentadas algumas características das heteroestruturas sintetizadas. Observou-se que os materiais sintetizados a partir do tetrabutóxido de titânio apresentaram maior tamanho médio de cristal e menor área superficial, o que se deve à rápida hidrólise desse alcóxido comparado com o isopropóxido de titânio.

Tabela 17- Quantidade de  $\text{TiO}_2$ , Tamanho médio do cristal (D) e área superficial (SBET) das heteroestruturas de  $\text{TiO}_2$ -carvão ativado.

Síntese	Precursor	Código	% TiO <sub>2</sub>	D (nm) <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Sol-gel	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	SGIP	13,4	11,8	830,2
	Ti(OBu) <sub>4</sub>	SGIB	13,2	12,3	743,4
Solvotermico	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	STIP	13,6	13,3	569,0
	Ti(OBu) <sub>4</sub>	STIB	13,3	15,4	481,1
Reação assistida por Microondas I	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	MWIP-I	14,8	14,0	498,8
	Ti(OBu) <sub>4</sub>	MWIB-I	13,2	17,1	435,8
Reação assistida por Microondas II	Ti(OiPr) <sub>4</sub>	MWIP-II	11,9	18,9	364,7
	Ti(OBu) <sub>4</sub>	MWIB-II	9,0	21,1	269,8

<sup>a</sup> a partir do pico de difração da anatase (101) Ti(OiPr)<sub>4</sub>: Isopropóxido de titânio; Ti(OBu)<sub>4</sub>: Tetrabutóxido de titânio

Os estudos de fotodegradação demonstram que o material sintetizados a partir do processo solvotérmico e utilizado isopropóxido de titânio apresentou os melhores resultados para degradação dos contaminantes-alvo) (Figura 26). É importante ressaltar que quando comparadas as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> referenciadas na literatura, as heteroestruturas de TiO<sub>2</sub>-carvão ativado aumentaram a eficiência de fotocatalise do TiO<sub>2</sub> em até 6,8 vezes, provavelmente devido ao aumento do tempo de contato entre o contaminante e a nanopartícula fotocatalisadora.

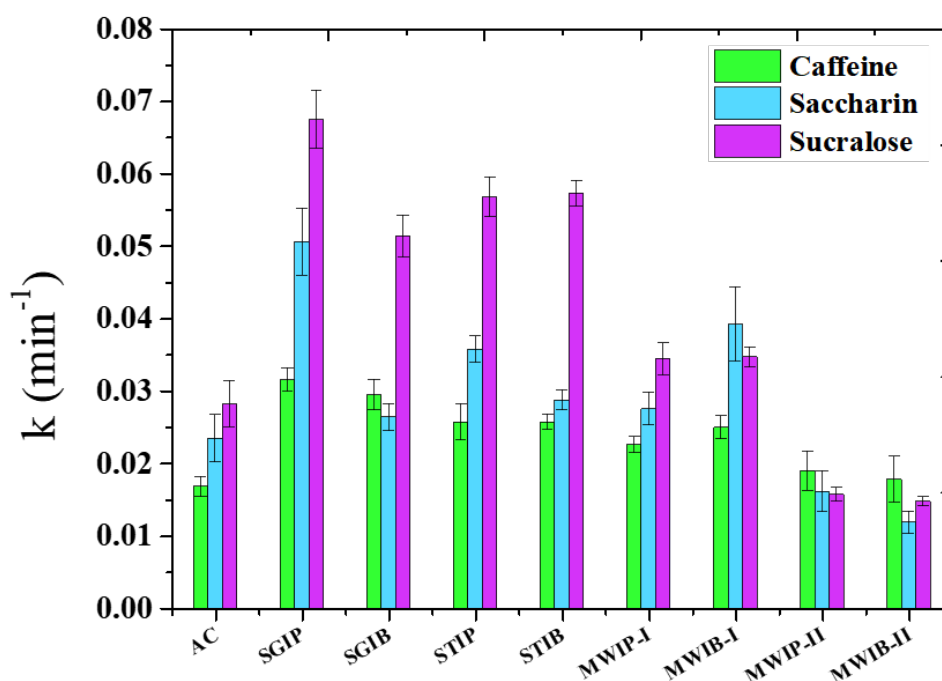


Figura 27 - Valores da constante cinética de primeira-ordem para a remoção de cafeína, sacarina e sucralose sob irradiação UV-C. Os materiais usados e suas abreviaturas estão descritas na Tabela 17.

### Parâmetros físico-químicos do efluente pós MBR e efluente polido [OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA]

A caracterização físico-química do efluente pós MBR (coleta no ponto P2) e efluente polido [OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA] (coleta no ponto P3) incluiu as determinação da cor aparente, turbidez, condutividade, DBO, DQO, fósforo total, nitrogênio amoniacal, nitrogênio K total, nitrato, nitrito, sólidos totais, sólidos

dissolvidos totais, sólidos suspensos totais e sólidos totais. Os resultados de seis coletas realizadas no período de janeiro a outubro de 2022 estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras coletadas no ponto P2 (entrada da piloto) e P3 (saída da piloto) no período de janeiro de 2022 a outubro de 2022.

Parâmetro	Unidade	19/01/2022		07/03/2022		14/03/2022		16/mai/22		16/ago/22		18/out/22	
		P2	P3	P2	P3	P2	P3	P2	P3	P2	P3	P2	P3
<b>Cor</b>	mg Pt-Co/L	NA	31.00	46.00	<15	70.00	<15	32.00	<15	65.00	<15	47.00	<15
<b>Turbidez</b>	NTU	NA	0.97	0.20	0.10	0.80	0.23	0.18	0.05	0.14	0.07	0.33	0.14
<b>Condutividade</b>	mS/cm	NA	0.14	0.63	0.02	0.59	0.06	0.59	0.01	0.73	0.02	0.66	0.02
<b>DBO</b>	mg/L	NA	749.00	1.00	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<b>DQO</b>	mg/L-O <sub>2</sub>	NA	1360.00	32.00	15.00	24.00	12.00	30.00	12.00	11.00	11.00	15.00	12.00
<b>Fósforo total</b>	mg/L	NA	0.57	3.90	<0.05	7.60	<0.05	1.36	<0.05	0.70	<0.05	3.20	0.10
<b>Nitrogenio amoniacal</b>	mg/L	NA	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
<b>Nitrogenio K total</b>	mg/L	NA	2.43	2.16	0.90	1.76	0.87	0.95	0.75	1.50	1.01	0.90	0.80
<b>Nitrogenio nitrato</b>	mg/L	NA	1.78	4.29	0.27	1.90	0.62	6.81	0.32	6.60	0.88	5.10	0.80
<b>Nitrogenio nitrito</b>	mg/L	NA	0.09	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015	<0.015
<b>SST</b>	mg/L	NA	<2.5	<2.5	5.00	<2.5	<2.5	7.00	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5
<b>pH</b>		NA	5.60	7.59	6.66	0.00	7.00	NA	NA	NA	NA	0.00	6.80
<b>SDT</b>	mg/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA	359.00	<2.5	410.00	34.00	420.00	16.00
<b>ST</b>	mg/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA	366.00	<2.5	410.00	34.00	420.00	16.00
<b>COT</b>	mg/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	2.38	<1	<1	<1
<b>Sulfato</b>	mg/L	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	52.00	<2	56.00	<2

NA: não avaliado.

Os resultados obtidos nas amostragens no período de janeiro a outubro de 2022 indicam a redução da cor, condutividade, fósforo total, SDT, ST e sulfato durante o polimento do efluente pela combinação dos processos OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + carvão ativado (Figura 28).

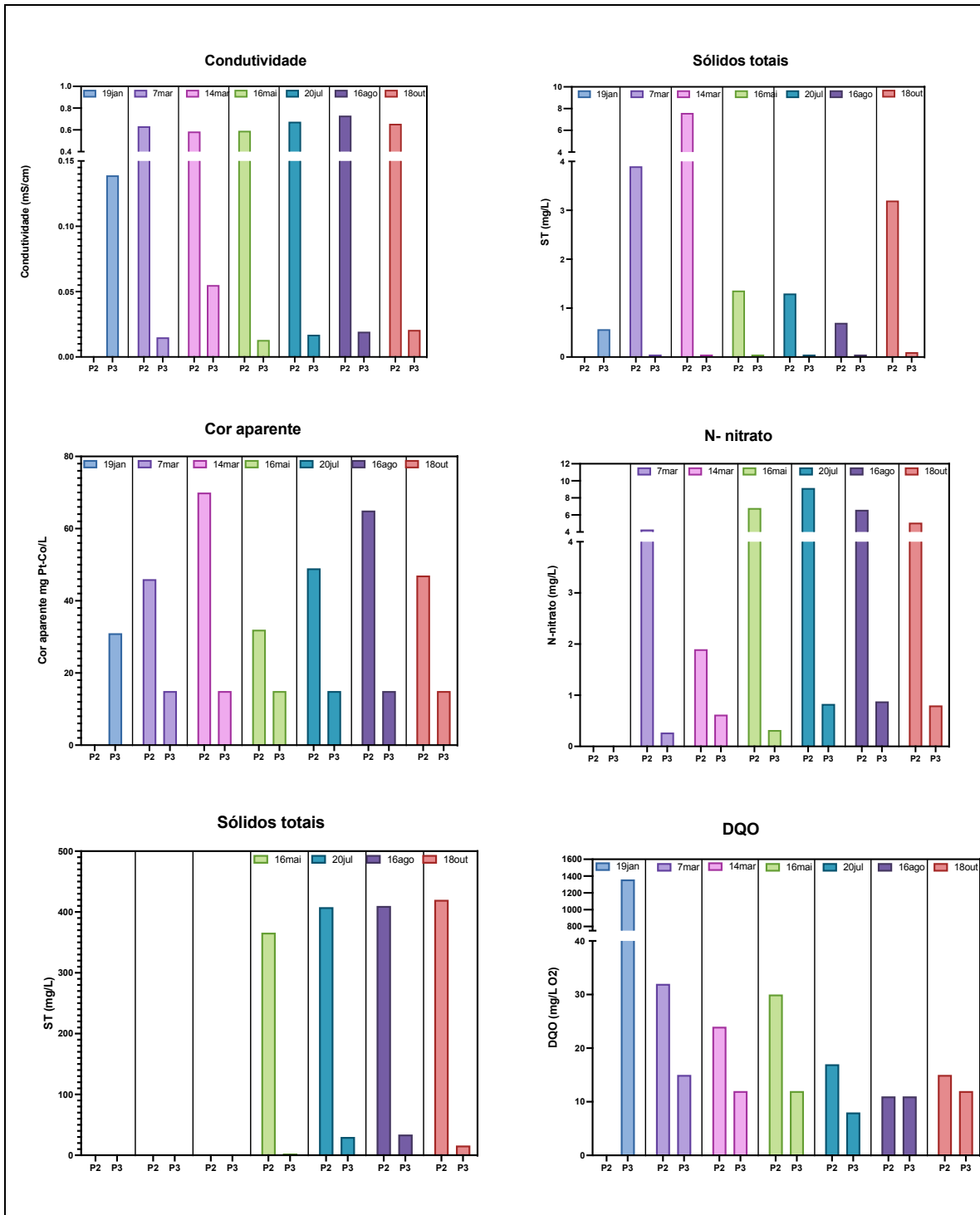


Figura 28 – Parâmetros físico-químicos nos pontos P2 e P3 em diferentes amostragens.



A condutividade é um parâmetro fácil de ser monitorado e infere a qualidade do efluente polido. Existe uma redução considerável da condutividade (mais do que 10 x) no efluente pós MBR no ponto de coleta P2 em relação ao efluente polido por OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA (P3). No efluente polido, a condutividade registrada nas coletas foi sempre menor do que 0,1 mS/cm.

Em janeiro de 2022, foi registrado um alto valor de condutividade no ponto P3 o que foi decorrente do mal funcionamento das membranas de osmose reversa da Estação Piloto. Esse resultado é importante, uma vez que sinaliza a importância do monitoramento da condutividade no efluente polido uma vez que esse parâmetro permite inferir sobre o bom funcionamento do sistema de osmose reversa. Após a troca das membranas do sistema de OR, a condutividade atingiu novamente valores menores do que 0,02 mS/cm no ponto P3.

Outro parâmetro que foi importante na detecção de problemas no funcionamento dos processos da Estação Piloto foi a medida de DBO. No dia 19 de janeiro o valor de DBO determinado após OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA foi superior a DBO do esgoto bruto da EPAR Capivari II (Figura 29). Esse resultado foi atribuído ao biofilme formado no carvão ativo da coluna da Estação Piloto. No dia 19 de janeiro também foi observado um valor de DQO no ponto P3 acima de todos os outros valores determinados, o que corrobora com o observado para a DBO e condutividade. Estes resultados indicaram a necessidade da troca do carvão ativado da coluna da Estação Piloto. Após realizado este procedimento foi verificado que o valor de DBO retornou a valores padrões observados (< 1 mg/L) nas coletas de março e maio de 2022.

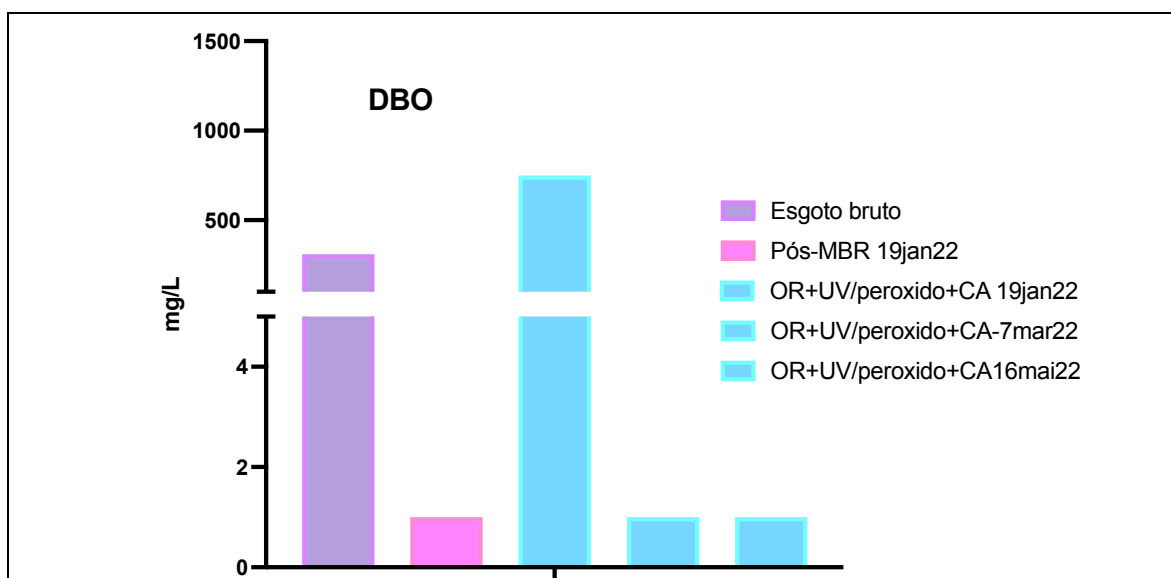


Figura 29 – Valores de DBO no esgoto bruto e pós MBR (P2) no dia 19 de janeiro de 2022 e após processos multibarreiras.

## Monitoramento dos contaminantes de preocupação emergente na Estação Piloto

Três grupos de pesquisa atuaram no monitoramento dos contaminantes emergentes na estação piloto:

- (i) Grupo da Profa. Cassiana Montagner (LQA): 2,4 D, fipronil e atrazina, acetaminofeno, cafeína, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, prednisolona e sulfatiazol.
- (ii) Grupo do Prof. Pedro Fadini (LBGqA): carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, propranolol, atenolol, acetaminofeno, naproxeno, 17-alfa-etinilestradiol, triclosan.
- (iii) Grupo da Profa. Susanne Rath (LBP): sucralose, cafeína, carbamazepina, hidroclorotiazida, sulfametoxazol, albendazol, ricobendazol, propranolol, N-nitrosodimetilamina (NDMA), N-nitrosodietilamina (NDELA), N-nitrosomorfolina (NMOR), N-nitrosodietilamina (NDEA).

As determinações dos contaminantes emergentes foram realizadas por extração em fase sólida off-line e quantificação por LC-MS/MS (LQA e LBGqA) ou por extração em fase sólida online a cromatografia líquida de ultra-alta eficiência associada a espectrometria de massas sequencial (SPE-UHPLC-MS/MS) (LBP). Como foram usados métodos distintos, os limites de quantificação para os analitos também foram diferentes.

A vantagem de usar a técnica de SPE-UHPLC-MS/MS (também denominada de LC-UHPLC-MS/MS) é a análise direta da amostra, sem etapa prévia de concentração por SPE (coluna na primeira dimensão cromatográfica). As amostras são apenas filtradas e adicionadas dos padrões internos deuterados. Um esquema do sistema LC-UHPLC-MS/MS está apresentado na Figura 30. Os métodos analíticos completos estão publicados<sup>16, 24, 27, 59</sup>. O método para a determinação de N-nitrosaminas em água está descrito em dissertação de Maria Fernanda Araújo Vieira Matos<sup>60</sup>.

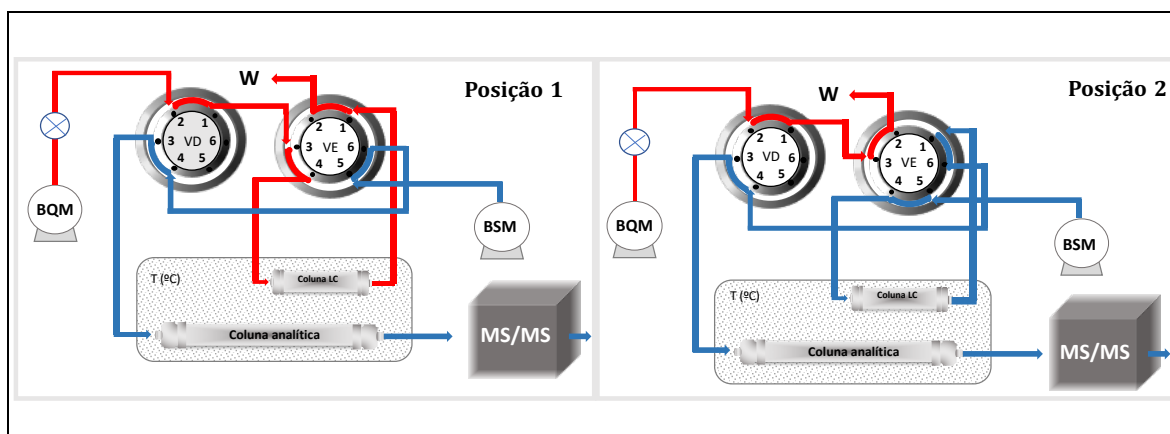


Figura 30 - Esquema da LC-UHPLC-MS/MS com transferência com troca de eluente da primeira coluna (LC) para a segunda coluna (coluna analítica). Posição 1: carregamento da amostra na coluna LC e Posição 2 eluição dos analitos da coluna de LC para a coluna analítica. BQM: bomba quaternária; BSM: bomba binária; W: descarte; VD: válvula da direita; VE: válvula da esquerda.

Os resultados dos contaminantes de preocupação emergentes priorizados nas três coletas no ano de 2022 estão apresentados na

Tabela 19 - Resultados dos contaminantes de preocupação emergente determinados nos pontos P2 e P3. NA: não analisado.

Analito	Unidade	18/01/2022		14/mar/22		16/mai/22		16/ago/22		18/out/22	
		P2	P3	P2	P3	P2	P3	P2	P3	P2	P3
Sucralose	ng/L	29250	<1000	81000	<1000	13700	<1000	69063	<1000	22982	<1000
Cafeína	ng/L	1502	<100	100	<100	33	51	282	135	<20	<5
Carbamazepina	ng/L	1940	46	2150	<100	2000	98	945	<10	851	<10
Diclofenaco	ng/L	<500	<500	<100	<500	363	32	214	<100	112	<100
Ibuprofeno	ng/L	<5000	<5000	<1000	<1000	288	13	<20	<5	<20	<5
Hidroclorotiazida	ng/L	8880	<1000	4600	<1000	2300	<1000	3836	202	5176	<100
Atenolol	ng/L	NA	NA	NA	NA	444	154	<500	<500	<500	<500
Propranolol	ng/L			Detectado		414	1073	<10	<10	<10	<10
Sulfametoxazol	ng/L	600	<100	<100	<100	200	<100	52	10	26	27
2,4D	ng/L	<1		<1	<2.5	<1	<1	<1	<1	NA	NA
Atrazina	ng/L	248	3.2	74	<1	65	<0.5	<0.5	<0.5	NA	NA
Fipronil	ng/L	41	0.82	13	<0.1	22	<0.1	<0.1	<0.1	NA	NA
Estrona	ng/L			<5000		8	8	<100	<100	<100	<100
NDMA	ng/L	NA	NA	NA	NA	<100	<100	NA	NA	NA	NA
Albendazol	ng/L	1942	<100	150	<100	2700	<100	130	<10	72	21
Ricobendazol	ng/L	<500	<500	<500	<500	<500	NA	<100	<100	104	<100
Acessulfame	ng/L	<1000	<1000	NA	NA	NA	NA	<500	<500	<500	
Sacarina	ng/L	2680	<1000	<1000	<1000	<1000	NA	<100	<100	<100	<100
Acetaminofeno	ng/L	<500	<500	<500	<500	<500	3	<100	3	<100	<100
Naproxeno	ng/L	NA	NA	NA	NA	20	1	<80	<20	<80	<20
17-alfa etinilestradiol	ng/L	NA	NA	NA	NA	10	6	NA	NA	NA	NA
Triclosan	ng/L	NA	NA	NA	NA	9	10	NA	NA	NA	NA
Prednisolona	ng/L					NA	NA	<40	<10	<40	<10

. Quando os valores são representados como “< ” que significa que esse foi o LOQ do método para aquele analito. Os resultados em azul na Tabela indicam que houve uma redução significativa do composto durante o tratamento do efluente na Estação Piloto pelos processos OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA.

Tabela 19 - Resultados dos contaminantes de preocupação emergente determinados nos pontos P2 e P3. NA: não analisado.

Analito	Unidade	18/01/2022		14/mar/22		16/mai/22		16/ago/22		18/out/22	
		P2	P3	P2	P3	P2	P3	P2	P3	P2	P3
Sucralose	ng/L	29250	<1000	81000	<1000	13700	<1000	69063	<1000	22982	<1000
Cafeína	ng/L	1502	<100	100	<100	33	51	282	135	<20	<5
Carbamazepina	ng/L	1940	46	2150	<100	2000	98	945	<10	851	<10
Diclofenaco	ng/L	<500	<500	<100	<500	363	32	214	<100	112	<100
Ibuprofeno	ng/L	<5000	<5000	<1000	<1000	288	13	<20	<5	<20	<5
Hidroclorotiazida	ng/L	8880	<1000	4600	<1000	2300	<1000	3836	202	5176	<100
Atenolol	ng/L	NA	NA	NA	NA	444	154	<500	<500	<500	<500
Propranolol	ng/L			Detectado		414	1073	<10	<10	<10	<10
Sulfametoxazol	ng/L	600	<100	<100	<100	200	<100	52	10	26	27
2,4D	ng/L	<1		<1	<2.5	<1	<1	<1	<1	NA	NA
Atrazina	ng/L	248	3.2	74	<1	65	<0.5	<0.5	<0.5	NA	NA
Fipronil	ng/L	41	0.82	13	<0.1	22	<0.1	<0.1	<0.1	NA	NA
Estrona	ng/L			<5000		8	8	<100	<100	<100	<100
NDMA	ng/L	NA	NA	NA	NA	<100	<100	NA	NA	NA	NA
Albendazol	ng/L	1942	<100	150	<100	2700	<100	130	<10	72	21
Ricobendazol	ng/L	<500	<500	<500	<500	<500	NA	<100	<100	104	<100
Acessulfame	ng/L	<1000	<1000	NA	NA	NA	NA	<500	<500	<500	
Sacarina	ng/L	2680	<1000	<1000	<1000	<1000	NA	<100	<100	<100	<100
Acetaminofeno	ng/L	<500	<500	<500	<500	<500	3	<100	3	<100	<100
Naproxeno	ng/L	NA	NA	NA	NA	20	1	<80	<20	<80	<20
17-alfa etinilestradiol	ng/L	NA	NA	NA	NA	10	6	NA	NA	NA	NA
Triclosan	ng/L	NA	NA	NA	NA	9	10	NA	NA	NA	NA
Prednisolona	ng/L					NA	NA	<40	<10	<40	<10

O perfil da variação das concentrações dos CE (amostras coletadas de maio a outubro de 2022) pode ser visualizado na Figura 31 (gráfico superior excluindo a sucralose que apresenta a maior concentração).

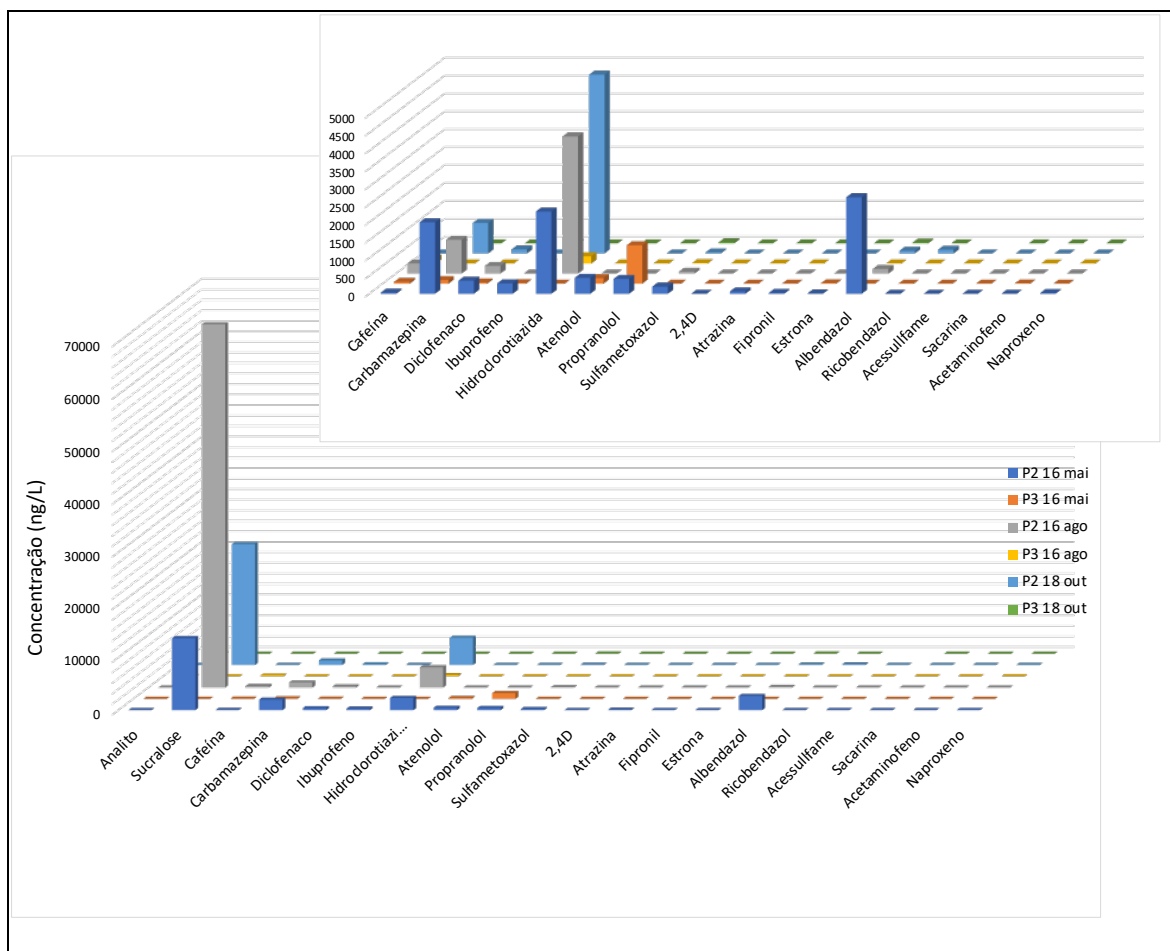


Figura 31 - Concentrações dos CE nas amostras coletadas nos pontos P2 e P3 em diferentes dias.

As maiores variações nas concentrações entre os pontos de coleta P2 (efluente polido) e P3 (saída do MBR) foram verificados para os compostos sucralose, carbamazepina, hidroclorotiazida e albendazol (Figura 32) que foram monitorados em cinco coletas. Portanto, esses compostos têm potencial de serem usados para avaliar o processo de polimento do efluente por OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA.

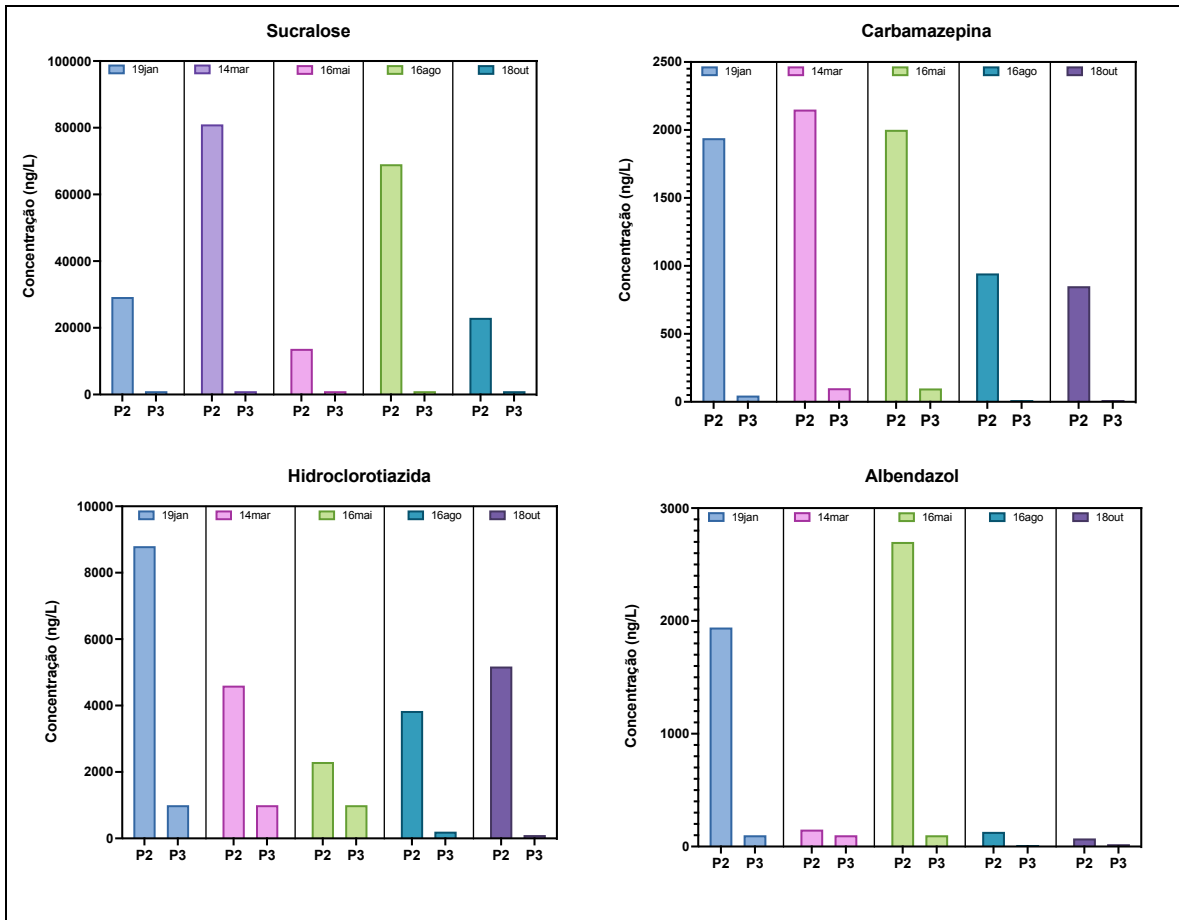


Figura 32– Concentrações dos compostos nos pontos P2 e P3 em diferentes dias.

A possibilidade de quantificar esses compostos (sucralose, carbamazepina, hidroclorotiazida e albendazol) com os métodos desenvolvidos e validados e a remoção eficiente pelo processo OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA faz destes compostos marcadores em potencial para monitorar a eficiência de remoção e qualidade do efluente tratado na EPAR II Capivari.

Os limites de quantificação destes compostos pela técnica de SPE-UHPLC-MS/MS é de 1000 ng/L para a sucralose, 10 ng/L para a carbamazepina e albendazol e 100 ng/L para a hidroclorotiazida. A vantagem do uso deste método é que as amostras são apenas filtradas e adicionadas dos surrogate (padrões internos deuterados) antes da injeção no sistema.

Concentrações menores (em torno de 100 vezes) podem ser quantificadas se uma etapa prévia de concentração em cartucho de extração em fase sólida for empregada. No entanto, cabe destacar que esse procedimento é moroso e de maior custo e não necessário para o monitoramento nesta Estação Piloto.

## Monitoramento de bactérias e protozoários

Os ensaios microbiológicos foram conduzidos na USP-São Paulo sob responsabilidade das Profas. Dras. Maria Tereza Pepe Razzolini, Siliva Figueiredo Costa e Dr. Nazareno Scaccia.

O objetivo foi avaliar a qualidade do efluente tratado pelo processo MBR e após polimento pela combinação dos processos OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA mediante análise microbiológica da água pela contagem de bactérias heterotróficas e indicadores de contaminação fecal (coliformes fecais e/ou *Escherichia coli*), análises de bactérias resistentes aos antibióticos e genes de resistência aos antibióticos. A presença de vírus não foi monitorada, embora tenha sido um dos objetivos propostos.

Após coleta de amostras nos pontos P2 e P3, as amostras (2 L de cada amostra) foram transportadas para o laboratório sob refrigeração ( $\pm 4$  °C) e analisadas em um período menor do que 12 horas.

A metodologia usada baseia-se em uma abordagem dependente de cultivo e métodos independentes de cultivo. O método dependente de cultivo é usado para contagem de bactérias heterotróficas total, coliformes fecais, *Escherichia coli* e bactérias resistentes aos antibióticos e, realiza-se através da semeadura de amostra diretamente em meio de cultura. O método independente de cultivo é usado para determinar a presença de genes de resistência aos antibióticos e de vírus e, realiza-se por meio da filtração de amostra de água através de uma membrana filtrante com tamanho de poro de 0,20  $\mu$ m. Posteriormente, a membrana será utilizada para extração de ácidos nucleicos. Nesta coleta foram avaliadas a presença de organismos por meio de método de cultivo, usando meio de cultivo específico para cada organismo.

Doenças de veiculação hídrica causadas por parasitas mostrou que dos 199 surtos ocorridos no período de 2004 a 2010 publicados na literatura ou relatados pelas vigilâncias epidemiológicas ao redor do mundo eram decorrentes da presença do *Cryptosporidium* (60,3%) seguido por *Giardia lamblia* (35,1%).

A quantificação de cistos *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* nas amostras da Estação Piloto da EPAR foi realizada de acordo com método 1623/2012 da US Environmental Protection Agency (USEPA – Método 1623, 2012). O limite de detecção teórico é de 0,1 (oo) cistos/L.

Os resultados da avaliação microbiológica estão compilados na



Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados da avaliação microbiológica nos pontos de coleta P2 e P3 da estação piloto.

Microorganismo	Unidade	16/mai/22		19/julho/22		16/ago/22	
		P2	P3	P2	P3	P2	P3
Bactérias heterotróficas	UFC/mL	152±11,31	40,5±0,71	161±12,22	110±8,89	108±7,50	18±8,70
Escherichia coli	UFC/mL	0±0	0±0	0±0	0±0	1,00±0	1,0±0
Coliformes totais	UFC/mL	1,5±0,71	0,5±0,71	0±0	0±0	3±2,65	0,00±0,01
Enterobacteriaceae produtoras de β-lactamase de espectro estendido (CHROMagar ESBL)	UFC/mL	60±7,07	17±4,24	30±2,65	25±5,00	52,33±9,02	0,33±0,58
Bactérias produtoras de carbapenemase ( <i>Enterobacteriaceae e Pseudomonas aeruginosa</i> )(CHROMagar mSuperCARBA)	UFC/mL	63±1,4	0±0	8,33±1,53	29±3,00	32,33±9,54	0±0
Enterococci resistentes a vancomicina (CHROMagar VRE)	UFC/mL	0,5±0,71	0±0	14±1,00	2,67±2,31	0±0	0±0
<i>Staphylococcus aureus</i> resistentes à meticilina (CHROMagar MRSA)	UFC/mL	47	A			A	A

## Ensaio de atividade biológica

Os ensaios de atividade biológica foram realizados por Ligia Maria Salvo na Universidade de São Paulo, nas dependências do CIRRA (Centro Internacional de Referência no Reúso da Água), POLI/USP, com a colaboração do Prof. Dr. José Carlos Mierzwa e no Instituto de Ciências Biomédicas no Laboratório de Estudos da Biologia do Trofoblasto sob responsabilidade da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Estela Maris Bevilacqua e contou, ainda, com a colaboração da Dr<sup>a</sup> Elaine Maria Frade Costa do Departamento de Clínica Médica, Divisão de Endocrinologia e Metabologia do HCFM/USP.

Esses ensaios tiveram como objetivo avaliar por meio biomarcadores de contaminação ambiental morfológicos e de atividade estrogênica<sup>61-65</sup>, a eficácia da remoção da atividade biológica dos CE<sup>66, 67</sup> com potencial de desregulação endócrina e toxicidade<sup>68</sup> presentes no sistema de águas de reúso potável direto da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Capivari II (Campinas-SP)<sup>69</sup>.

Foram realizados estudos *in vivo* com embriões de zebrafish e *in vitro* com células de linhagem BeWo, utilizando o efluente tratado da EPAR (Ponto P2) e após a utilização de tecnologias avançadas de tratamentos no Ponto P3 (OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA). Para os estudos *in vivo* com embriões de zebrafish, foi realizado o FET TEST (OECD, 2013), e para os estudos *in vitro*<sup>70</sup> foram realizados ensaios de proliferação celular e curva de crescimento; lactato desidrogenase (LDH); teste do MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-di-fenil brometo de tetrazólio) e a marcação das células utilizando anticorpos (primário e secundário) com bromodeoxiuridina (BrdU) e (BrdU) pelo método quantitativo de Elisa<sup>71</sup>. As avaliações do efluente da ETE Capivari II apresentaram resultados preliminares promissores, assim como, a padronização dos métodos no estudo da remoção das atividades biológicas dos CE, tanto *in vitro* como *in vivo*. Entretanto, estudos mais aprofundados são necessários, uma vez que, foram realizadas somente quatro coletas durante o período, e algumas intercorrências impediram o desenvolvimento de alguns experimentos. O desenvolvimento e a padronização de métodos<sup>72, 73</sup> e tecnologias mais eficazes a fim de se detectar e avaliar os possíveis efeitos adversos dos CE<sup>74</sup>, presentes nos corpos d'água, incluindo as águas interiores e de consumo humano, são instrumentos de extrema importância na gestão segura dos recursos hídricos, principalmente no que concerne à preservação dos ecossistemas aquáticos e saúde pública, incluindo as atividades de regulação.

## Experimentos *in vitro* com células de linhagem BeWo

### *Cultura de Células BeWo*

Para as avaliações *in vitro* utilizando a célula de linhagem BeWo, o meio de cultura DEMEM/F12 (Sigma<sup>®</sup>-Aldrich, St. Louis, MO, EUA), foi preparado, diluindo-se seu conteúdo diretamente nas águas coletadas na EPAR (P2 e P3), as quais foram submetidas aos diferentes tratamentos, T1 (P-MBR) e T2 (OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA). O grupo controle teve o meio de cultura preparado com água purificada em sistema Milli-Q. Após a diluição, os meios de cultura celular passaram pelo sistema de filtração à vácuo PES 0,22m (500 mL) e tiveram seus pH ajustados para 7,4. Na sequência, os meios de cultura foram suplementados com 5% de soro fetal bovino (SBF, CULTILAB, AS, Campinas, Brasil) e antibióticos (100 µg/mL de

estreptomicina [Thermo, USA], 5 µL/mL de gentamicina [Cultilab, Brasil] e 2,5 mg/mL de anfotericina B [Cultilab, Brasil]).

#### *Plaqueamento das Células*

Para dar início ao cultivo, microplacas de cultura contendo células BeWo em 100% de confluência passaram por dissociação enzimática com tripsina (tripsina 0,25%, Instituto Adolfo Lutz, SP) e foram posteriormente contadas em contador celular automático (Countess™ Automated cell conter; Invitrogen, Korea) com uso da solução de azul de tripan 0,4% (Trypan Blue solution 0.4%, Sigma®-Aldrich, St. Louis, MO, EUA). As células (BeWo) foram plaqueadas de acordo com os grupos a serem avaliados, em placas de 24 poços na proporção de  $1 \times 10^5$  de células/mL (200 µL de meio de cultura por poço) e mantidas em estufa de CO<sub>2</sub> com atmosfera modificada de 5% e temperatura de 37 °C. Ao finalizar o experimento foi estabelecida a curva de crescimento das células BeWo cultivadas

O crescimento e proliferação celular foram avaliados a cada 24 horas durante um período total de 48 horas, por meio dos seguintes ensaios: proliferação celular e curva de crescimento; lactato desidrogenase (LDH); teste do MTT (3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-di-fenil brometo de tetrazólio) e a marcação das células utilizando anticorpos (primário e secundário) com bromodeoxiuridina (BrdU) e (BrdU) pelo método quantitativo de Elisa. As observações diretas das células em cultura foram realizadas em Microscópio Invertido com sistema de análise de imagem ZEISS e o microscópio de fluorescência NIKON- Image Pro Plus foi utilizado para observação e obtenção de imagens das células marcadas com BrdU.

#### *ENSAIO LDH (Lactato Desidrogenase)*

Para avaliar a viabilidade das células de linhagem BeWo sob diferentes tratamentos (controle, T1 e T2), foi realizado o ensaio de LDH (Lactate Dehydrogenase Activity Assay Kit; Cat #MAK066), o qual avalia a presença da enzima desidrogenase liberada pelas células lisadas, permitindo assim a análise da citotoxicidade. O ensaio foi realizado conforme orientações do fabricante. Foi retirado 50 µL do sobrenadante das células cultivadas em diferentes tratamentos, por 24 e 48 horas, essa alíquota do sobrenadante foi transferida para microplacas de 96 poços, onde, posteriormente, foram acrescentados 50 µL de master reaction mix (LDH buffer + LDH substrate mix). O controle negativo consistiu apenas de meio DMEM suplementado, conforme descrito anteriormente. As células foram incubadas nestas condições por 10 minutos a temperatura de 37°C. A quantidade de NADH gerada, que é proporcional à atividade de LDH, foi mensurada em espectrofotômetro (Spectramax Plus 308) na absorvância de 450 nm e 340 nm. Os dados foram expressos como valores médios de absorvância.

#### *ENSAIO DE MTT PARA VIABILIDADE E PROLIFERAÇÃO CELULAR*

O ensaio MTT, é usado para medir a atividade metabólica celular como um indicador de viabilidade e proliferação celular, bem como de citotoxicidade. Esse ensaio colorimétrico é baseado na redução de um sal de tetrazólio amarelo (brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazólio ou MTT) para cristais de formazan de coloração roxa por células metabolicamente ativas. Para a realização desse ensaio foram utilizadas culturas de células BeWo em períodos de 24 e 48 horas.

As células BeWo foram cultivadas em placas de 48 poços durante 48 horas. A cada 24 horas foi realizado o ensaio de MTT. Para isso, foi adicionado 200µL de DMEM/F12 (Sigma®-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) sem fenol contendo 10% de solução de MTT (Invitrogen™), seguido de incubação durante 1 hora e 30 minutos em estufa úmida a 37°C. Após esse período, todo o meio foi retirado e substituído por DMSO (Dimethyl sulfoxide anhydrous ≥99.9%, Sigma®-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e posteriormente incubado por 10 minutos a temperatura de 37°. Após essa etapa, todo o DMSO foi retirado e transferido para as placas de 96 poços para realização da leitura em espectrofotômetro (Spectramax Plus 308) na absorvância de 570 nm.

#### *AValiação da Proliferação por Bromodeoxiuridina (BrdU) Utilizando Imunofluorescência*

Após 48 horas de cultivo em lamínulas, sob as diferentes condições experimentais, as células tiveram o meio de cultura substituído por outro contendo BrdU na concentração final de 40 µL/mL (BrdU kit, Roche Diagnostics, Cat#11.296.736-001), por 3 horas, a temperatura de 37°C. Em seguida, foi realizada a fixação das células com metanol 80% (Sigma®-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) por 20 minutos, seguida por sucessivas lavagens com washing buffer. As células foram, então, incubadas com o anticorpo anti-BrdU (mouse monoclonal antibody anti-BrdU) diluído 1:10 em tampão de incubação (Incubation buffer), por 30 minutos, a temperatura de 37°C e, na sequência, incubados com anticorpo secundário conjugado a fluoresceína (Sheep anti-mouse IgG–fluorescein) diluído 1:10 em PBS, por 30 minutos à 37°C. Por fim, os núcleos das células foram corados por DAPI (coloração nuclear, Vector Laboratories) e os preparados observados em microscopia de fluorescência (Zeiss, Germany). Para o controle negativo, as células foram incubadas com meio de cultivo sem BrdU e seguiram procedimentos semelhantes às células que receberam o BrdU. A atividade proliferativa das células BeWo cultivadas, deveria ser quantificada por meio da medida da área ocupada por núcleos reativos ao BrdU e os núcleos totais, utilizando-se a plataforma ImageJ (<http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>). A área ocupada pela totalidade de núcleos (DAPI, azul) e pelos núcleos BrdU positivos (verde, FITC) deveriam ser medidos após segmentação e deconvolução das imagens transformadas em spots negros, e expressa como valores médios em µm<sup>75</sup>.

#### *AValiação da Proliferação por Bromodeoxiuridina (BrdU) Utilizando ELISA*

Com o intuito de avaliar e comparar quantitativamente a atividade proliferativa das células BeWo nas diferentes condições experimentais (Controle, T1 e T2), cultivadas por 48 horas em placas de 96 poços (n=10/poço) tiveram o meio de cultura substituído por outro contendo BrdU na concentração final de 10 µM (Cell Proliferation ELISA, BrdU (colorimetric), cat #11 647 229 001, Roche), por 3 horas, a temperatura de 37°C. O ensaio foi realizado conforme as orientações do fabricante.

#### *AValiação in vivo Zebrafish (Fish Embryo Acute Toxicity (FET Test))*

Os estudos *in vivo* foram realizados de acordo com Fish Embryo Acute Toxicity (FET) Test Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), utilizando-se embriões de zebrafish

(Danio rerio) (OECD, 2013; von Hellfeld et al., 2020), os quais foram obtidos do Laboratório Central da Faculdade de Medicina da USP.

Foram avaliadas as ocorrências das seguintes alterações: a) alterações letais: coagulação do embrião, cauda não isolada, não formação dos somitos; b) alterações não letais: taxa de eclosão, movimento espontâneo, batimento cardíaco, pigmentação do embrião; c) efeitos teratogênicos: presença de escoliose, raquitismo, deformação do vitelo, retardo do crescimento.

Ovos de zebrafish recém fertilizados foram selecionados, onde os embriões coagulados foram descartados, e colocados em microplaca de 24 poços de acordo com cada grupo de estudo a ser avaliado (controle (-) meio embriônico, T1 (MBR), T2 (POA) e etanol controle (+)). O grupo controle foi exposto a 100% de meio embriônico (750 mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 250 mM  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; 1,5 mM NaCl; 50 mM KCl; 500 mM  $\text{CaCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ ; 350 mM  $\text{NaHCO}_3$ ); o grupo T1, foi exposto a 50% de meio embriônico acrescido de 50% da água de tratamento T1; o grupo T2 foi exposto a 50% de meio embriônico acrescido de 50% da água de tratamento T2 e o controle positivo foi exposto a 50% de meio embriônico acrescido de 50% de etanol PA. Os embriões foram distribuídos nas microplacas, sendo utilizado aproximadamente 60 embriões por grupo. As microplacas foram mantidas em estufa BOD modificada, com fotoperíodo controlado por um timer (14hs dia/10 horas noite-300 LUX) e temperatura constante de 28°C, por um período de 96 horas. O sistema do experimento foi semi-estático, onde as soluções-teste, eram trocadas a cada 48hs. Os embriões foram avaliados quanto as seguintes características: coagulação de ovos fertilizados, ausência de formação de somitos, ausência de deslocamento do broto da cauda do saco vitelino, ausência de batimentos cardíacos de acordo com o OECD/OCDE (Organização para a Economia Cooperação e Desenvolvimento) 2013.

Para as observações e avaliações dos embriões de zebrafish foi utilizado o Estereomicroscópio Stereo Star Reichert 580 e para a obtenção das imagens o Stereo Discovery V.8 Zeiss.

#### ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados estatísticos foram analisados utilizando o programa Graphpad Prism versão 5. Análise de variância (ANOVA) seguida de teste TUKEY. Diferenças com  $P \leq 0,05$  foram consideradas estatisticamente significativas.

#### RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

A curva de crescimento de células BeWO está apresentado na Figura 33 e a comparação dos resultados do crescimento celular entre os diferentes grupos na

Tabela 21.

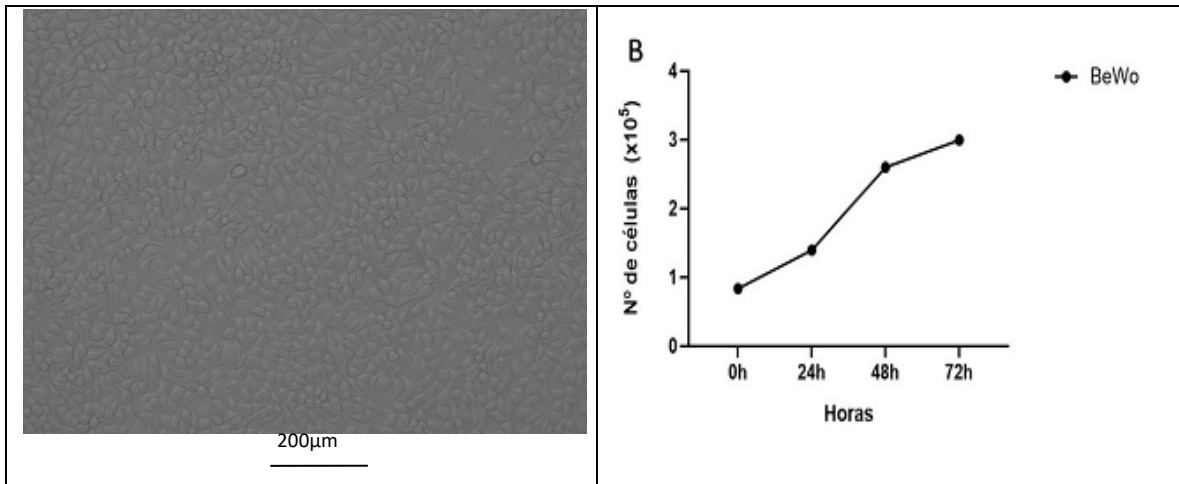


Figura 33 - Cultura de células da linhagem *BeWo* após 72 horas em cultivo ( $1,0 \times 10^5$ ), observadas em microscópio de luz invertido (A). Curva de crescimento de células *BeWo* (B).

Tabela 21 - Comparação dos resultados do crescimento celular entre os diferentes grupos.

Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff,	95,00% CI of diff,	Significant?	Summary	Adjus
Control vs. MBR	-0,4833	-1,348 to 0,3810	No	ns	
Control vs. POA	-0,7000	-1,564 to 0,1644	No	ns	
MBR vs. POA	-0,2167	-1,081 to 0,6477	No	ns	

De acordo com os resultados obtidos e avaliados na Tabela 21, não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os grupos (Controle (ME), T1(MBR) e T2 (P3) (POA)), no que se refere ao crescimento celular das células de linhagem *BeWo*. São apresentadas as médias, os respectivos erros padrões e a percentagem de diferença do controle. ANOVA seguido de Tukey ( $p > 0,05$ ).

*ENSAIO MTT (brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazólio)*

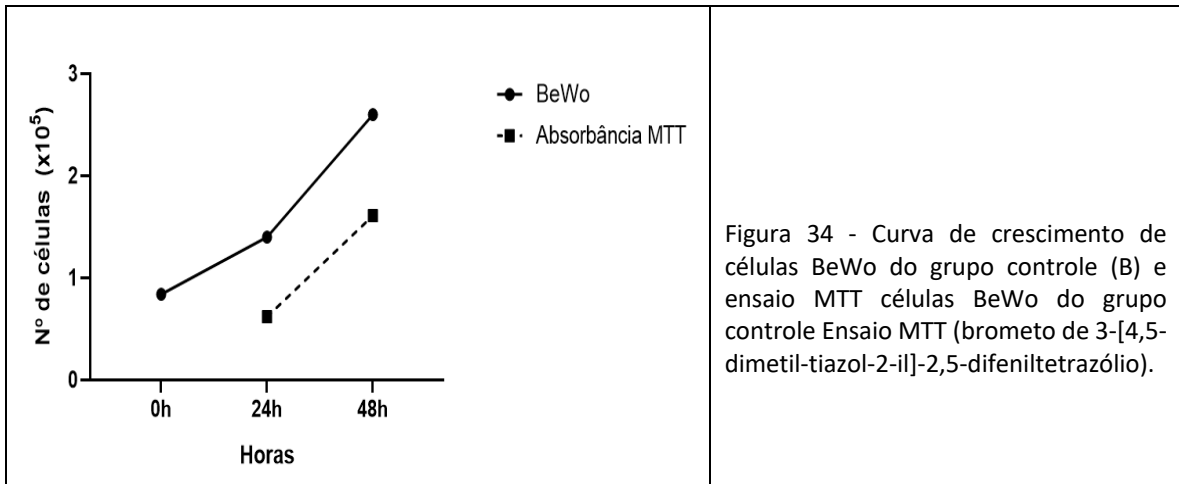


Figura 34 - Curva de crescimento de células BeWo do grupo controle (B) e ensaio MTT células BeWo do grupo controle Ensaio MTT (brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazólio).

ENSAIO LDH (Lactato Desidrogenase)

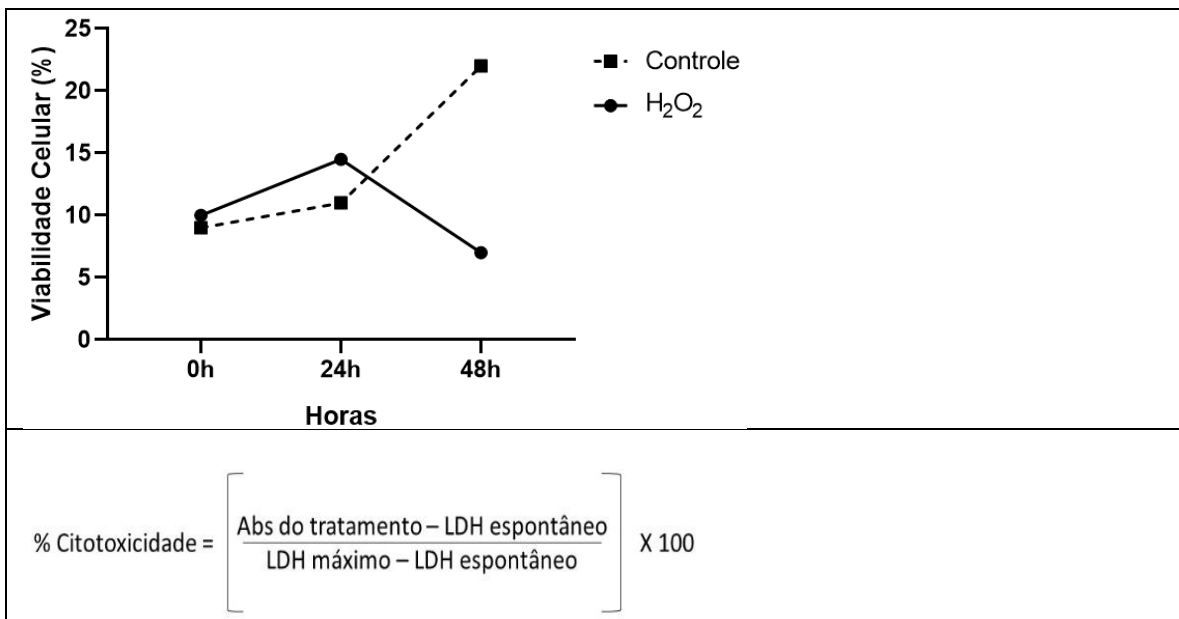


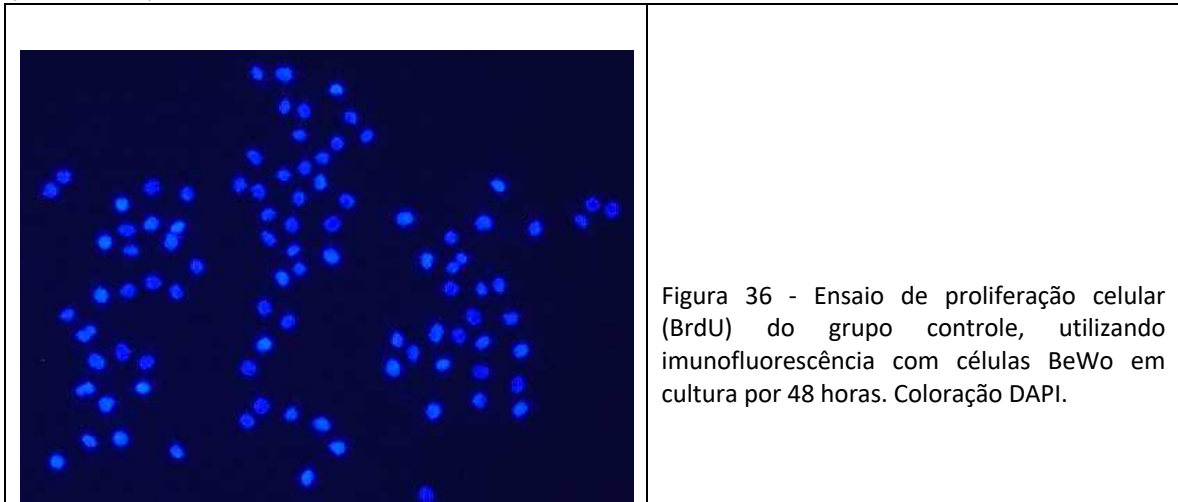
Figura 35 - Cultura de células BeWo do grupo controle expostas ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A) Equação para avaliação de citotoxicidade. B) Comparativo entre curva de crescimento e ensaio de LDH com células BeWo do grupo controle no período de 48 horas.

ENSAIO DE PROLIFERAÇÃO CELULAR (BrdU)

De acordo com a



Figura 36, foi observado que a bromodeoxiuridina/BrdU (5-bromo-2'-deoxiuridina) não foi incorporada no DNA das células BeWo em crescimento do grupo controle, permanecendo somente o DAPI corando o núcleo. Esse resultado nos levou a testar outro método quantitativo para avaliar o índice de proliferação celular (Cell Proliferation ELISA, BrdU (colorimetric), cat #11 647 229 001, Roche). Esse método colorimétrico de ELISA demonstrou ser mais eficaz, no que se refere, ao tempo gasto para a realização dos experimentos; a praticidade, pois trata-se de um método de simples execução; e a diminuição de custos, pois o número de amostras a serem avaliadas num mesmo ensaio é muito maior quando comparado ao método de imunofluorescência.



#### ENSAIOS IN VIVO FET TEST (Embriões de Zebrafish)

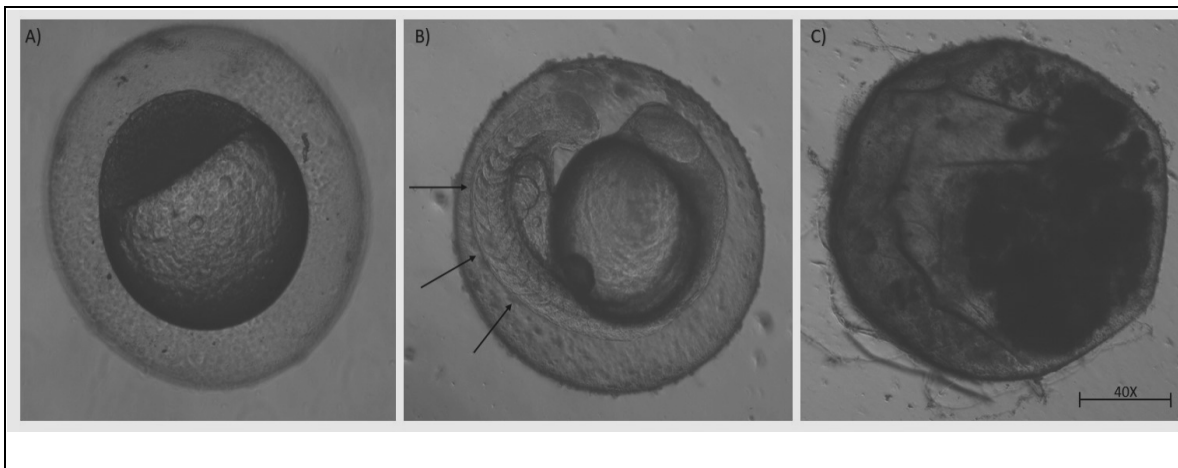


Figura 37 - Embriões de Zebrafish observados durante os experimentos (FET TEST). A) Embrião com desenvolvimento normal após 24 horas de experimento. B) Embrião após 48h de experimento apresentando formação de somitos. C) Embrião coagulado. Observação realizada em microscópio estereoscópico (ZEISS STEREO Discovery.V8).

A porcentagem de mortalidade dos embriões foi similar entre os diferentes grupos avaliados, mantendo-se baixa, em torno de 3%, e está representada pela Fig. 37C (embrião coagulado). Outras anomalias como as alterações no desenvolvimento de somitos, batimentos cardíacos, movimentos, desenvolvimento do embrião e edema, também foram observados.

Os resultados das principais características avaliadas no FET TEST estão representados nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22 - Comparação dos dados referentes ao número de embriões coagulados entre os diferentes grupos (ME= Controle (-); MBR=T1; POA=T2; Etanol=Controle (+)).

Tukey's Multiple Comparison Test	Mean Diff.	q	P value	95% CI of diff
ME vs MBR	-0,7500	1,897	P > 0.05	-2.527 to 1.027
ME vs MBR1	-0,7500	1,897	P > 0.05	-2.527 to 1.027
ME vs POA	-0,5000	1,265	P > 0.05	-2.277 to 1.277
ME vs POA1	-0,2500	0,6325	P > 0.05	-2.027 to 1.527
* ME vs ETANOL	-2,500	6,325	P < 0.01	-4.277 to -0.7232
MBR vs MBR1	0,0000	0,0000	P > 0.05	-1.777 to 1.777
MBR vs POA	0,2500	0,6325	P > 0.05	-1.527 to 2.027
MBR vs POA1	0,5000	1,265	P > 0.05	-1.277 to 2.277
MBR vs ETANOL	-1,750	4,427	P > 0.05	-3.527 to 0.02680
MBR1 vs POA	0,2500	0,6325	P > 0.05	-1.527 to 2.027
MBR1 vs POA1	0,5000	1,265	P > 0.05	-1.277 to 2.277
MBR1 vs ETANOL	-1,750	4,427	P > 0.05	-3.527 to 0.02680
POA vs POA1	0,2500	0,6325	P > 0.05	-1.527 to 2.027
* POA vs ETANOL	-2,000	5,060	P < 0.05	-3.777 to -0.2232
* POA1 vs ETANOL	-2,250	5,692	P < 0.01	-4.027 to -0.4732

De acordo com os resultados obtidos e avaliados na

Tabela 22, não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre os diferentes grupos (ME= Controle (-); MBR=T1; POA=T2), no que se refere aos números de embriões coagulados, com exceção do controle positivo etanol. São apresentadas as médias, os respectivos erros padrões e a percentagem de diferença do controle. ANOVA seguido de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Tabela 23 - Comparação dos dados referentes a formação de somitos entre os diferentes grupos (ME= Controle (-); MBR=T1; POA=T2; Etanol=Controle (+)).

Tukey's Multiple Comparison Test	Mean Diff.	q	P value	95% CI of diff
ME vs MBR	1,250	2,660	P > 0.05	-0.8022 to 3.302
ME vs MBR1	0,7500	1,596	P > 0.05	-1.302 to 2.802
* ME vs POA	2,250	4,788	P < 0.05	0.1978 to 4.302
ME vs POA1	1,500	3,192	P > 0.05	-0.5522 to 3.552
MBR vs MBR1	-0,5000	1,064	P > 0.05	-2.552 to 1.552
MBR vs POA	1,000	2,128	P > 0.05	-1.052 to 3.052
MBR vs POA1	0,2500	0,5320	P > 0.05	-1.802 to 2.302
MBR1 vs POA	1,500	3,192	P > 0.05	-0.5522 to 3.552
MBR1 vs POA1	0,7500	1,596	P > 0.05	-1.302 to 2.802
POA vs POA1	-0,7500	1,596	P > 0.05	-2.802 to 1.302

De acordo com os resultados obtidos e avaliados na Tabela 23, foi encontrada uma diferença estatisticamente significativa entre os grupos Controle (ME) e o grupo POA (Processos Oxidativos

Avançados) no que se refere à formação de somitos. São apresentadas as médias, os respectivos erros padrões e a porcentagem de diferença do controle. ANOVA seguido de Tukey ( $p > 0,05$ ).

Esse resultado pode ter ocorrido em função de uma carga residual de peróxido, ao final do processo oxidativo. De acordo com outros estudos, Espíndola et al., (2019), esse residual pode ser neutralizado utilizando-se a catalase. Esse resultado precisa ser averiguado com uma atenção especial nos próximos estudos, já que, as alterações na formação de somitos, está relacionada a um dos efeitos considerados letais pelo FET TEST.

## CONCLUSÃO

As avaliações das águas da ETE Capivari II apresentaram resultados preliminares promissores, assim como, a padronização dos métodos no estudo da remoção das atividades biológicas dos CE, tanto *in vitro* como *in vivo*. Entretanto, estudos mais aprofundados são necessários, uma vez que, foram realizadas somente quatro coletas durante o período, e algumas intercorrências impediram o desenvolvimento de alguns experimentos. O desenvolvimento e a padronização de métodos e tecnologias mais eficazes a fim de se detectar e avaliar os possíveis efeitos adversos dos CE presentes nos corpos d'água, incluindo as águas interiores e de consumo humano, são instrumentos de extrema importância na gestão segura dos recursos hídricos, principalmente no que concerne à preservação dos ecossistemas aquáticos e saúde pública, incluindo às atividades de regulação.

## Avaliação da qualidade do efluente tratado segundo a portaria de potabilidade

A qualidade do efluente pós MBR (Ponto 2) e após os processos selecionados da estação piloto (OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA) no Ponto 3 foi avaliada mediante determinação dos compostos que compõe a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021. Esta Portaria dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Foram levados em consideração os valores máximos permitidos (VMP) do padrão:

- ⇒ Organoléptico de potabilidade;
- ⇒ Substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde;
- ⇒ Substâncias químicas orgânicas que representam risco à saúde;
- ⇒ Agrotóxicos e metabólitos que apresentam risco à saúde;
- ⇒ Subprodutos da desinfecção que representam risco à saúde, embora não tenha sido realizada uma cloração no Tanque O2 (efluente final);
- ⇒ Protozoários e
- ⇒ Bactérias.

Os resultados das análises de amostras coletadas nos Pontos 2 e 3 estão apresentados nas Tabelas 24 a 31.

Tabela 24 – Resultados da análise das amostras. Determinação de substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021.

Analito	Unidade	VMP Portaria 888	16/mai/22		16/ago/22		18/out/22	
			P2	P3	P2	P3	P2	P3
Antimônio	mg/L	0,006	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Arsênio	mg/L	0,01	0,005	< 0,003	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Bário	mg/L	0,7	< 0,030	< 0,030	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cálcio	mg/L	-	22,42	< 1,5	21,16	<1,5	22,89	<1,5
Cádmio	mg/L	0,003	< 0,001	< 0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Chumbo	mg/L	0,01	0,01	< 0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Cobre	mg/L	2	< 0,030	< 0,030	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Cromo	mg/L	0,05	< 0,020	< 0,020	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fluoreto	mg/L	1,5	0,65	< 0,05	0,71	0,07	0,71	0,08
Mercúrio	mg/L	0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Níquel	mg/L	0,07	< 0,020	< 0,020	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Nitrato (como N)	mg/L	10	3,22	0,11	3,6	0,31	1,87	0,27
Nitrito (como N)	mg/L	1	< 0,005	< 0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Selênio	mg/L	0,04	< 0,012	< 0,012	<0,012	<0,012	<0,012	<0,012
Urânio	mg/L	0,03	< 0,010	< 0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

VMP: valor máximo permitido,

Tabela 25 – Resultados da análise das amostras, Determinação de substâncias químicas orgânicas que representam risco à saúde e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021,

Analito	Unidade	VMP Portaria 888	16/mai/22		16/ago/22		18/out/22	
			P2	P3	P2	P3	P2	P3
1,2 Dicloroetano	µg/L	5	NA	< 1	<1	<1	<1	<1
Acrilamida	µg/L	0,5			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Benzeno	µg/L	5	< 2	< 2	<2	<2	<2	<2
Benzo[a]pireno	µg/L	0,4			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cloreto de vinila	µg/L	0,5			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Bis(2-etilexil)ftalato	µg/L	8			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Diclorometano	µg/L	20	NA	< 2	<2	<2	<2	<2
Dioxano	µg/L	48			<1	<1	<1	<1
Epicloridrina	µg/L	0,4			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Etilbenzeno	µg/L	300	< 0,003	< 0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Pentaclorofenol	µg/L	9			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Tetracloroeto de Carbono	µg/L	4	NA	< 1	<1	<1	<1	<1
Tetracloroetano	µg/L	40	NA	< 1	<1	<1	<1	<1
Tolueno	µg/L	30	< 0,002	< 0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Tricloroetano	µg/L	4	NA	< 1	<1	<1	<1	<1
Xilenos	µg/L	500	< 0,003	< 0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003

VMP: valor máximo permitido,

Tabela 26 – Resultados da análise das amostras, Determinação de agrotóxicos e metabólitos que representam risco à saúde e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021.

Analito	Unidade	VMP Portaria 888	16/mai/22		16/ago/22		18/out/22	
			P2	P3	P2	P3	P2	P3
2,4D	µg/L	30			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Alacloro	µg/L	20	< 3,0	< 3	<3	<3	<3	<3
Alicarbe+Alicarbesulfona+alicarbesulfóxido	µg/L	10			<5	<5	<5	<5
Aldrin	µg/L	0,03	< 0,03	< 0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Ametrina	µg/L	60			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Atrazina+DEA+DIA+DACT	µg/L	2			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Carbendazim+benomil	µg/L	120			<20	<20	<20	<20
Carbofurano	µg/L	7			<0,01	<0,01	<5	<5
Ciproconazol	µg/L	30			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Clorpirifos+Clorpirifos oxon	µg/L	30			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
DDT	µg/L	1	< 0,05	< 0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Difenoconazol	µg/L	30			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dimetoato	µg/L	1,2			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Diuron	µg/L	20			<10	<10	<10	<10
Epoxiconazol	µg/L	60			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fipronil	µg/L	1,2			<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Flutriafol	µg/L	30			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Glifosato + AMPA	µg/L	500			<100	<100	<100	<100
Hidroxi-atrazina	µg/L	120			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Lindano (g-HCH)	µg/L	2	< 0,03	< 0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Malation	µg/L	60			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

mancozebe +ETU	µg/L	8			<5	<5	<5	<5
Metamidafeos+acefato	µg/L	7			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Metolacoloro	µg/L	10	< 4,0	< 4,0	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0
Metribuzim	µg/L	25			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Molinato	µg/L	6			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Paraquate	µg/L	13			<10	<10	<10	<10
Picloram	µg/L	60			<10	<10	<10	<10
Profenofos	µg/L	0,3			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Propargito	µg/L	30			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Proticonazol+Proticonazol destio	µg/L	3			<1	<1	<1	<1
Simazina	µg/L	2			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Tebuconazol	µg/L	180			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Terbufos	µg/L	1,2			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Tiametoxam	µg/L	36			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Tiodicarbe	µg/L	90			<10	<10	<10	<10
Tiram	µg/L	6			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Trifluralina	µg/L	20	< 4,0	< 4,0	<4,0	<4,0	<4,0	<4,0

VMP: valor máximo permitido.

Tabela 27 – Resultados da análise das amostras. Determinação de produtos de desinfecção que representam risco à saúde e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021.

Analito	Unidade	VMP Portaria 888	16/mai/22		16/ago/22		18/out/22	
			P2	P3	P2	P3	P2	P3
2,4,6-Triclorofenol	µg/L	200			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,4,6- Diclorofenol	µg/L	200			<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ácidos Haloacéticos Total	µg/L	0,08	NA	< 0,001	NA	NA	<1	<1
Cloraminas Total <sup>(2)</sup>	µg/L	2,0 - 4,0	< 0,05	< 0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
NDMA	µg/L	0,1			<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Trihalometanos Total	µg/L	100	NA	< 1	<1	<1	<1	<1

VMP: valor máximo permitido.

Tabela 28 – Resultados da análise das amostras. Padrão organoléptico e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021. Valores em vermelho acima do VPM e em azul demonstram a redução.

Analito	Unidade	VMP Portaria 888	16/mai/22		16/ago/22		18/out/22	
			P2	P3	P2	P3	P2	P3
Alumínio	mg/L	0,2	< 0,030	< 0,030	0,05	<0,03	<0,03	<0,03
Amônia (como NH <sub>3</sub> )	mg/L	1,2	0,22	0,09	0,1	0,07	0,12	0,02
Cloreto	mg/L	11	11	11	132	8	104	15
Cor Aparente	mg Pt-Co/L	< 1	< 1	< 1	62	<1	21	<1
1,2 diclorobenzeno	µg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
1,4 diclorobenzeno	µg/L	< 0,3	< 0,3	< 0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Dureza	mg/LCaCO <sub>3</sub>	< 5	65,59	< 5	61,78	<5	69,85	<5
Ferro	mg/L	0,3	0,03	< 0,030	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Manganês	mg/L	0,1	< 0,020	< 0,020	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02



Monoclorobenzeno	mg/L	0,02	< 0,003	< 0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Sódio	mg/L	200	83,95	< 3	98,75	<3	4,87	4,32
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	500	390	21	462	16	781	2
Sulfato	mg/L	250	22,38	< 0,4	22,59	<1	22,2	<1
Sulfeto de Hidrogênio	mg/L	0,05	NA	NA	0,012	<0,01	NA	NA
Turbidez	NTU	0,5	0,2	0,2	0,26	0,21	0,46	0,35
Zinco	mg/L	5	< 0,300	< 0,300	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30

VMP: valor máximo permitido.

Tabela 29– Resultados da análise das amostras. Padrão bacteriológico e os respectivos valores máximos permitidos segundo a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021.

	Unidade	16/mai/22		16/ago/22		18/out/22	
		P2	P3	P2	P3	P2	P3
Contagem Bactérias Heterotróficas	UFC/mL	943	190	87	250	1820	36
Coliformes Totais	SD - P/A	P	A	P	A	P	A
<i>Escherichia coli</i>	SD - P/A	P	A	P	A	P	A
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	NMP / 100 mL	P	A	P	A	P	A

Tabela 30 – Resultado da análise das amostras. Presença de protozoários.

Protozoário	Unidade	16/mai/22		19/jul/22		16/ago/22		18/out/22	
<i>Cryptosporidium sp.</i>	oocisto/L	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<i>Giardia</i>	oocisto/L	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	2,2	<0,1	0,5

Tabela 31 - Resultado da análise das amostras. Presença de bactérias (A:ausente).

Microorganismo	Unidade	16/mai/22		19/julho/22		16/ago/22	
		P2	P3	P2	P3	P2	P3
Bactérias heterotróficas	UFC/mL	152±11,31	40,5±0,71	161±12,22	110±8,89	108±7,50	18±8,70
<i>Escherichia coli</i>	UFC/mL	0±0	0±0	0±0	0±0	1,00±0	1,0±0
Coliformes totais	UFC/mL	1,5±0,71	0,5±0,71	0±0	0±0	3±2,65	0,00±0,01
Entereobacteriaceae produtoras de β-lactamase de espectro estendido (CHROMagar ESBL)	UFC/mL	60±7,07	17±4,24	30±2,65	25±5,00	52,33±9,02	0,33±0,58
Bactérias produtoras de carbapenemase ( <i>Enterobacteriaceae e Pseudomonas aeruginosa</i> )(CHROMagar mSuperCARBA)	UFC/mL	63±1,4	0±0	8,33±1,53	29±3,00	32,33±9,54	0±0
Enterococci resistentes a vancomicina (CHROMagar VRE)	UFC/mL	0,5±0,71	0±0	14±1,00	2,67±2,31	0±0	0±0
<i>Staphylococcus aureus</i> resistentes à metilina (CHROMagar MRSA)	UFC/mL	47	A			A	A

Os resultados apontam o que segue.

#### *Organoléptico de potabilidade*

Nos elementos que compõe o padrão organoléptico de potabilidade foi verificado que o cloreto, cor aparente e dureza das amostras coletadas no ponto P2 não atenderam os VMP da Portaria GM/MS Nº 888. No entanto, após o processo OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA essas concentrações diminuíram, o que significa a remoção destes elementos no polimento do efluente. Apenas uma amostra coletada no ponto P3 apresentou uma concentração de cloreto (15 mg/L) acima do VPM de 11 mg/L. Reduções significativas nas concentrações de cloreto, cor aparente, dureza, sódio e sulfato foram observadas após o processo OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA, o que indica que esses elementos podem ser importantes no monitoramento do processo de polimento do efluentes.

#### *Substâncias químicas inorgânicas que representam risco à saúde*

O efluente pós-MBR (amostras coletadas no Ponto 2) já atendem todos os VMP da Portaria GM/MS Nº 888 o que é atribuído a eficiência do MBR no final do tratamento do esgoto da EPAR. No Ponto 3, após o processo OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA todos os resultados também atendem os VMP. Comparando os resultados das coletas no ponto P2 e P3 verifica-se uma redução na concentração de íons cálcio, fluoreto e nitrato.

#### *Substâncias químicas orgânicas que representam risco à saúde*

O mesmo comportamento observado para as substâncias inorgânicas também foi observado para as substâncias químicas orgânicas, sendo que todas as amostras coletadas, tanto no ponto P2 como P3, apresentaram valores abaixo dos VMP da Portaria GM/MS Nº 888.

#### *Agrotóxicos e metabólitos que apresentam risco à saúde*

As concentrações determinadas dos agrotóxicos elencados na Portaria GM/MS Nº 888 nos pontos P2 e P3 foram todas menores do que os VMP, indicando um baixo aporte destes contaminantes pelo esgoto doméstico ou uma provável remoção eficiente pelo MBR, que requer estudos adicionais.

#### *Subprodutos da desinfecção que representam risco à saúde*

Uma vez que não se fez a cloração no efluente pós OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA seria esperado que não houvesse a formação de subprodutos de desinfecção. No entanto, nesta lista de substância consta a N-nitrosodimetilamina (NDMA) que poderia estar presente no efluente decorrente da nitrosação de aminas. A NDMA, assim como outras N-nitrosaminas tem reconhecido potencial carcinogênico e, portanto, a sua determinação é importante. Cabe ressaltar que em todas as amostras analisadas as concentrações de NDMA estavam abaixo de 0,1 µg/L. Por outro lado, cabe mencionar que a NDMA pode

ser formada na cloração do efluente o que é recomendável que seja avaliado em estudos futuros principalmente na pós-cloração.

#### Protozoários

Os protozoários monitorados foram o *Cryptosporidium sp* e a *Giardia*. Em três dias de amostragens foram observados um aumento de oocistos/L de *Giardia* no Ponto P3 em relação ao Ponto P2. Esse comportamento sugere que estudos adicionais sejam novamente realizados para o melhor entendimento deste resultados.

#### Bactérias

Apesar do MBR contribuir para a melhora da qualidade do efluente em diversos aspectos já discutidos anteriormente, ainda se observa a presença de bactérias no efluente pós-MBR evidenciando a necessidade de um tratamento adicional para gerar uma água de reúso potável.

No polimento do efluente pós-MBR pelo processo OR+UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+CA foi observada uma redução da contagem de bactérias heterotróficas, a remoção de coliformes totais, *E. coli* e *pseudomonas aeruginosa*, o que indica a eficiência do processo empregado na Estação Piloto e comprova a necessidade do uso do mesmo.

## Considerações Finais

---

O projeto INCTAA-SANASA para avaliar a potencialidade de gerar água de reúso potável a partir do efluente de esgoto doméstico reuniu um grupo de pesquisadores da SANASA e de diversas instituições de ensino superior.

A expertise deste grupo permitiu uma abordagem ampla em um assunto complexo e muito desafiador. Foi desenvolvido um número significativo de métodos analíticos para a determinação de contaminantes de preocupação emergente usando tecnologias no estado da arte que foram essenciais para sua aplicação na definição de possíveis marcadores da qualidade do efluente tratado e monitoramento nos estudos de ocorrência e remoção de compostos de contaminação emergentes em ETE que empregam diferentes processos de tratamento.

Todo esse conhecimento foi essencial para os estudos conduzidos na EPAR Capivari visando avaliar a possibilidade de gerar água de reúso potável. Inúmeros estudos foram realizados para entender a qualidade do efluente pós-MBR que é um diferencial importante quando comparado as outras estações avaliadas neste trabalho. Ficou evidente que o efluente tratado por bioreatores de membranas é de alta qualidade e é fundamental para viabilizar a produção de água de reúso potável. Todos os resultados obtidos ao longo dos estudos realizados corroboram essa afirmação.

Em 2016 foi realizado um estudo na Estação Piloto da EPAR por pesquisadores do CIRRA no qual se concluiu que o melhor arranjo de tratamento, considerando-se os parâmetros de qualidade avaliados, era aquele que combinava os processos de osmose reversa e oxidação fotoquímica e desinfecção. Mesmo com esses resultados, enfatizou-se a necessidade da realização de um estudo de maior duração, considerando-se o arranjo definido, além de avaliar a eficiência do mesmo em relação à remoção de contaminantes específicos, principalmente fármacos e outros produtos químicos orgânicos, com potencial de estarem presentes nos esgotos.

Em base a essas informações foi realizado um trabalho de priorização de contaminantes emergentes (fármacos, edulcorantes e agrotóxicos) para selecionar possíveis marcadores que pudessem atestar a qualidade do efluente tratado pelo processos da Estação Piloto. Como moléculas marcadoras representantes de insumo farmacêuticos ativos indica-se a sucralose, hidroclorotiazida, carbamazepina e albendazol e do grupo de agrotóxicos a atrazina. Com essas moléculas foi possível observar a necessidade de acrescentar o uso do carvão ativo no arranjo OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para uma remoção eficiente de contaminantes orgânicos. Sendo assim, os estudos conduzidos na Estação Piloto da EPAR foram conduzidos majoritariamente com o arranjo OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA. A caracterização e estudos de sorção no carvão instalado na Estação Piloto comprovaram a sua alta eficiência na remoção de compostos orgânicos, assim como a possibilidade da regeneração do carvão da coluna.

Para verificar a potabilidade da água de reuso foram monitorados os compostos que compõe a Portaria GM/MS Nº 888 de 4 de maio de 2021 e os valores máximos permitidos nesta. Foram verificados que os padrões organoléptico de potabilidade, substâncias químicas inorgânicas e orgânicas, agrotóxicos e metabólitos e subprodutos da desinfecção que apresentam riscos à saúde foram todos atendidos no efluente tratado pelos processos OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA. Em adição, o processo foi capaz de remover bactérias heterotróficas, coliformes totais, E. coli e pseudomonas aeruginosa que ainda estavam presentes no efluente pós-MBR. Para os protozoários monitorados (*Cryptosporidium sp* e a *Giardia*) os resultados não foram conclusivos e carecem de estudos adicionais. No que concerne a

remoção de atividade biológica, estudos in vitro e in vivo, os resultados preliminares foram promissores, no entanto, também requerem estudos adicionais.

De maneira geral, os resultados obtidos neste projeto indicam a concreta possibilidade da geração de água potável do esgoto tratado na EPAR e usando o processo combinado OR + UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + CA. Como marcadores para avaliar o bom funcionamento dos processos da Estação Piloto indica-se o monitoramento da condutividade, cor aparente, dureza, DQO, concentração de cloreto, cálcio, sulfato, sódio, sucralose, hidroclorotiazida, carbamazepina, albendazol e atrazina. Para confirmar essa proposta, sugere-se que estes marcadores sejam monitorados por um maior período abrangendo as diferentes estações do ano. Cabe ressaltar, que os marcadores da classe dos contaminantes emergentes podem variar, pois estes dependem do perfil de consumo da população.

Como etapas futuras seria interessante considerar a continuidade dos estudos envolvendo a avaliação de bactérias, protozoários, vírus, ensaios de toxicidade, e produtos de desinfecção, após processo de cloração do efluente tratado.

## Referências

---

- (1) Hespanhol, I. A Inexorabilidade do reúso potável direto. *Revista DAE* **2014**, 63-82. DOI: 10.4322/dae.2014.141.
- (2) SABESP. 2023. - [http://memoriasabesp.sabesp.com.br/acervos/dossies/pdf/4\\_dossie\\_sistema\\_cantareira.pdf](http://memoriasabesp.sabesp.com.br/acervos/dossies/pdf/4_dossie_sistema_cantareira.pdf), (accessed 20 June 2023).
- (3) WHO. Guidance for Producing Safe Drinking-Water. 2017; p 152.
- (4) NRC. Water reuse: Potential for expanding the nation's water supply through reuse of municipal wastewater. National Research Council. National Academies Press.: Washington (DC), 2012.
- (5) Grull, D.; Mancuso, P. C. S.; Eiger, S. Descarga zero e reúso para irrigação em parque temático. In *Reúso de água*, Mancuso, P. C. S., Santos, H. F. Eds.; Manole, 2003; pp 491-499.
- (6) Santos, G. J. Água de reúso para lavagem de ruas e rega de parques. In *Reúso de água*, Mancuso, P. C. S., Sarmento, H. F. Eds.; 2003; pp 501-511.
- (7) Vittoranto, E. Projeto de Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário com Reúso de Água: Relatório de Licenciamento Ambiental: Documento para aprovação CETESB. São Paulo, 2005; p 25.
- (8) Hespanhol, I. Água reciclada. *Pesquisa FAPESP* **2015**, 235.
- (9) Generino, R. C. Contribuição da abordagem multicritério na seleção de alternativas de reúso de água: aplicação em um caso de irrigação agrícola e paisagística no Distrito Federal. Universidade de São Paulo, 2006.
- (10) Máximo, C. C. S.; Souza, M. A. Reuso de água no Distrito Federal. In III Simpósio de Recursos Hídricos do Centro-Oeste, Goiânia (GO); 2004.
- (11) Campinas. RESOLUÇÃO CONJUNTA SVDS/SMS No 09/2014. 2014.
- (12) Saúde, M. d. Portaria GMS/MS Nº 888. Brasília, DF, 2021.
- (13) Dieter, H. H. Health related guide values for drinking-water since 1993 as guidance to assess presence of new analytes in drinkingwater. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2014**, 217 (2-3), 117-132.
- (14) Jones, O. A. H.; Voulvoulis, N.; Lester, J. N. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res* **2002**, 36 (20), 5013-5022. DOI: Pii S0043-1354(02)00227-0 Doi 10.1016/S0043-1354(02)00227-0.
- (15) Tamtam, F.; Mercier, F.; Le Bot, B.; Eurin, J.; Dinh, Q. T.; Clément, M.; Chevreuil, M. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *The Science of the total environment* **2008**, 393 (1), 84-95. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.12.009.

- (16) Porto, R. S.; Rodrigues-Silva, C.; Schneider, J.; Rath, S. Benzimidazoles in wastewater: Analytical method development, monitoring and degradation by photolysis and ozonation. *J Environ Manage* **2019**, *232*, 729-737. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.11.121.
- (17) Lim, F. Y.; Ong, S. L.; Hu, J. Recent Advances in the Use of Chemical Markers for Tracing Wastewater Contamination in Aquatic Environment: A Review. *Water* **2017**, *9* (2). DOI: <https://doi.org/10.3390/w9020143>.
- (18) Tourad, E. *KNAPPE Report 036864*; 2008.
- (19) EAHC. *Study on the environmental risks of medicinal products.*; 2013.
- (20) Thernes, T. A.; Joss, A. *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management.* ; 2006.
- (21) PWC. *O setor farmacêutico no Brasil. Panorama do Mercado Brasileiro.* 2013. [www.pwc.com.br](http://www.pwc.com.br). (accessed).
- (22) Pivetta, R. C. Contaminantes de preocupação emergente: determinação de fármacos psicoativos em efluente e águas superficiais. Master, University of Campinas, Campinas, SP, 2019.
- (23) Pivetta, R. C.; Rodrigues-Silva, C.; Ribeiro, A. R.; Rath, S. Tracking the occurrence of psychotropic pharmaceuticals in Brazilian wastewater treatment plants and surface water, with assessment of environmental risks. *Sci Total Environ* **2020**, *727*, 138661. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138661 From NLM Medline.
- (24) Alves, P. D. C.; Rodrigues-Silva, C.; Ribeiro, A. R.; Rath, S. Removal of low-calorie sweeteners at five Brazilian wastewater treatment plants and their occurrence in surface water. *J Environ Manage* **2021**, *289*. DOI: ARTN 11256110.1016/j.jenvman.2021.112561.
- (25) Diniz, V.; Cunha, D. G. F.; Rath, S. Adsorption of recalcitrant contaminants of emerging concern onto activated carbon: A laboratory and pilot-scale study. *J Environ Manage* **2023**, *325*. DOI: ARTN 11648910.1016/j.jenvman.2022.116489.
- (26) Porto, R. S. Benzimidazóis no ambiente: monitoramento de efluentes, degradação e mobilidade em solos brasileiros. Doctor thesis, University of Campinas, Campinas, SP, 2019.
- (27) Pivetta, R. C. Contaminantes de preocupação emergente: determinação de fármacos psicoativos em efluentes e águas superficiais. Universidade Estadual de Campinas, 2019.
- (28) Jelic, A.; Gros, M.; Ginebreda, A.; Cespedes-Sanchez, R.; Ventura, F.; Petrovic, M.; Barcelo, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res* **2011**, *45* (3), 1165-1176. DOI: 10.1016/j.watres.2010.11.010.
- (29) Leclercq, M.; Mathieu, O.; Gomez, E.; Casellas, C.; Fenet, H.; Hillaire-Buys, D. Presence and Fate of Carbamazepine, Oxcarbazepine, and Seven of Their Metabolites at Wastewater Treatment Plants. *Arch Environ Con Tox* **2009**, *56* (3), 408-415. DOI: 10.1007/s00244-008-9202-x.
- (30) Stamatelatos, K.; Frouda, C.; Fountoulakis, M. S.; Drillia, P.; Kornaros, M.; Lyberatos, G. Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: the example of carbamazepine. *Wa Sci Technol* **2003**, *3* (4), 131-137. DOI: DOI 10.2166/ws.2003.0054.



- (31) Busetti, F.; Linge, K. L.; Heitz, A. Analysis of pharmaceuticals in indirect potable reuse systems using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216* (31), 5807-5818. DOI: 10.1016/j.chroma.2009.06.001.
- (32) Sheng, L. H.; Chen, H. R.; Huo, Y. B.; Wang, J.; Zhang, Y.; Yang, M.; Zhang, H. X. Simultaneous Determination of 24 Antidepressant Drugs and Their Metabolites in Wastewater by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Molecules* **2014**, *19* (1), 1212-1222. DOI: 10.3390/molecules19011212.
- (33) David, A.; Lange, A.; Tyler, C. R.; Hill, E. M. Concentrating mixtures of neuroactive pharmaceuticals and altered neurotransmitter levels in the brain of fish exposed to a wastewater effluent. *Science of the Total Environment* **2018**, *621*, 782-790. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.265.
- (34) Horsing, M.; Ledin, A.; Grabic, R.; Fick, J.; Tysklind, M.; Jansen, J. L.; Andersen, H. R. Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Res* **2011**, *45* (15), 4470-4482. DOI: 10.1016/j.watres.2011.05.033.
- (35) Froehner, S.; Piccioni, W.; Machado, K. S.; Aisse, M. M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. *Water Air Soil Poll* **2011**, *216* (1-4), 463-471. DOI: 10.1007/s11270-010-0545-3.
- (36) Choi, J. W.; Zhao, Y.; Bediako, J. K.; Cho, C. W.; Yun, Y. S. Estimating environmental fate of tricyclic antidepressants in wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment* **2018**, *634*, 52-58. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.278.
- (37) Coetsier, C. M.; Spinelli, S.; Lin, L.; Roig, B.; Touraud, E. Discharge of pharmaceutical products (PPs) through a conventional biological sewage treatment plant: MECs vs PECs? *Environ Int* **2009**, *35* (5), 787-792. DOI: 10.1016/j.envint.2009.01.008.
- (38) Ma, L.; Liu, Y. R.; Xu, J. Y.; Sun, H. W.; Chen, H.; Yao, Y. M.; Zhang, P.; Shen, F. J.; Alder, A. C. Mass loading of typical artificial sweeteners in a pig farm and their dissipation and uptake by plants in neighboring farmland. *Science of the Total Environment* **2017**, *605*, 735-744. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.027.
- (39) Scheurer, M.; Storck, F. R.; Graf, C.; Brauch, H. J.; Ruck, W.; Lev, O.; Lange, F. T. Correlation of six anthropogenic markers in wastewater, surface water, bank filtrate, and soil aquifer treatment. *J Environ Monitor* **2011**, *13* (4), 966-973. DOI: 10.1039/c0em00701c.
- (40) Soh, L.; Connors, K. A.; Brooks, B. W.; Zimmerman, J. Fate of Sucralose through Environmental and Water Treatment Processes and Impact on Plant Indicator Species. *Environ Sci Technol* **2011**, *45* (4), 1363-1369. DOI: 10.1021/es102719d.
- (41) Torres, C. I.; Ramakrishna, S.; Chiu, C. A.; Nelson, K. G.; Westerhoff, P.; Krajmalnik-Brown, R. Fate of Sucralose During Wastewater Treatment. *Environ. Eng. Sci.* **2011**, *28* (5), 325-331. DOI: 10.1089/ees.2010.0227.
- (42) Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* **2009**, *147* (1), 1-59. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.

- (43) Trinh, T.; van den Akker, B.; Stuetz, R. M.; Coleman, H. M.; Le-Clech, P.; Khan, S. J. Removal of trace organic chemical contaminants by a membrane bioreactor. *Water Sci Technol* **2012**, *66* (9), 1856-1863. DOI: 10.2166/wst.2012.374.
- (44) Joss, A.; Zabczynski, S.; Gobel, A.; Hoffmann, B.; Löffler, D.; McArdell, C. S.; Ternes, T. A.; Thomsen, A.; Siegrist, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res* **2006**, *40* (8), 1686-1696. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.014.
- (45) Tadkaew, N.; Hai, F. I.; McDonald, J. A.; Khan, S. J.; Nghiem, L. D. Removal of trace organics by MBR treatment: The role of molecular properties. *Water Res* **2011**, *45* (8), 2439-2451. DOI: 10.1016/j.watres.2011.01.023.
- (46) Di Bernardo, L.; Dantas, A.; Voltan, P. *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*; LDiBe, 2017.
- (47) Howe, K.; Crittenden, J. C.; Hand, D. W.; Tchobanoglous, G. *Mwh's Water Treatment: Principles and Design*; Wiley, 2012.
- (48) Ahmed, M. J.; Hameed, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotox Environ Safe* **2018**, *149*, 257-266. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.012.
- (49) Cheng, N.; Wang, B.; Wu, P.; Lee, X.; Xing, Y.; Chen, M.; Gao, B. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. *Environ Pollut* **2021**, *273*, 116448. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116448.
- (50) Tran, H. N.; You, S. J.; Hosseini-Bandegharaei, A.; Chao, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res* **2017**, *120*, 88-116. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
- (51) Al-Ghouthi, M. A.; Da'ana, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J Hazard Mater* **2020**, *393*. DOI: ARTN 122383 10.1016/j.jhazmat.2020.122383.
- (52) Crittenden, J. C.; Berrigan, J. K.; Hand, D. W.; Lykins, B. Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Nonconstant Diffusivities. *J Environ Eng-Asce* **1987**, *113* (2), 243-259. DOI: Doi 10.1061/(Asce)0733-9372(1987)113:2(243).
- (53) Crittenden, J. C.; Berrigan, J. K.; Hand, D. W. Design of Rapid Small-Scale Adsorption Tests for a Constant Diffusivity. *J Water Pollut Con F* **1986**, *58* (4), 312-319.
- (54) Crittenden, J. C.; Reddy, P. S.; Arora, H.; Trynoski, J.; Hand, D. W.; Perram, D. L.; Summers, R. S. Predicting Gac Performance with Rapid Small-Scale Column Tests. *J Am Water Works Ass* **1991**, *83* (1), 77-87.
- (55) Hand, D. W.; Crittenden, J. C.; Thacker, W. E. Simplified Models for Design of Fixed-Bed Adsorption Systems. *J Environ Eng-Asce* **1984**, *110* (2), 440-456. DOI: Doi 10.1061/(Asce)0733-9372(1984)110:2(440).
- (56) Voltan, P.; Dantas, A.; Paschoalato, C.; Di Bernardo, L. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2016**, *21* (2), 241-250. DOI: 10.1590/S1413-41522016138649.
- (57) Zietzschmann, F.; Muller, J.; Sperlich, A.; Ruhl, A. S.; Meinel, F.; Altmann, J.; Jekel, M. Rapid small-scale column testing of granular activated carbon for organic micro-pollutant removal in treated domestic wastewater. *Water Sci Technol* **2014**, *70* (7), 1271-1278. DOI: 10.2166/wst.2014.357.

- (58) Larous, S.; Meniai, A. H. Adsorption of Diclofenac from aqueous solution using activated carbon prepared from olive stones. *Int J Hydrogen Energ* **2016**, *41* (24), 10380-10390. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.096.
- (59) Diniz, V.; Reyes, G. M.; Rath, S.; Cunha, D. G. F. Caffeine reduces the toxicity of albendazole and carbamazepine to the microalgae *Raphidocelis subcapitata* (Sphaeropleales, Chlorophyta). *International Review of Hydrobiology* **2020**. DOI: <https://doi.org/10.1002/iroh.201902024>.
- (60) Matos, M. F. A. V. Métodos para a determinação de N-nitrosaminas em água e esmaltes de unhas. Master, University of Campinas, 2023.
- (61) Andersen, H. R.; Hansen, M.; Kjolholt, J.; Stuer-Lauridsen, F.; Ternes, T.; Halling-Sorensen, B. Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment. *Chemosphere* **2005**, *61* (1), 139-146. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.088.
- (62) Aris, A. Z.; Shamsuddin, A. S.; Praveena, S. M. Occurrence of 17 alpha-ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. *Environ Int* **2014**, *69*, 104-119. DOI: 10.1016/j.envint.2014.04.011.
- (63) Cosnefroy, A.; Brion, F.; Maillot-Marechal, E.; Porcher, J. M.; Pakdel, F.; Balaguer, P.; Ait-Aissa, S. Selective Activation of Zebrafish Estrogen Receptor Subtypes by Chemicals by Using Stable Reporter Gene Assay Developed in a Zebrafish Liver Cell Line. *Toxicol Sci* **2012**, *125* (2), 439-449. DOI: 10.1093/toxsci/kfr297.
- (64) Craig, Z. R.; Wang, W.; Flaws, J. A. Endocrine-disrupting chemicals in ovarian function: effects on steroidogenesis, metabolism and nuclear receptor signaling. *Reproduction* **2011**, *142* (5), 633-646. DOI: 10.1530/Rep-11-0136.
- (65) Odum, J.; Lefevre, P. A.; Tittensor, S.; Paton, D.; Routledge, E. J.; Beresford, N. A.; Sumpter, J. P.; Ashby, J. The rodent uterotrophic assay: critical protocol features, studies with nonyl phenols, and comparison with a yeast estrogenicity assay. *Regul Toxicol Pharmacol* **1997**, *25* (2), 176-188. DOI: 10.1006/rtph.1997.1100 From NLM Medline.
- (66) de Rudder, J.; Van de Wiele, T.; Dhooge, W.; Comhaire, F.; Verstraete, W. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 alpha-ethynylestradiol (EE2). *Water Res* **2004**, *38* (1), 184-192. DOI: 10.1016/j.watres.2003.09.018.
- (67) Sabirova, J. S.; Cloetens, L. F. F.; Vanhaecke, L.; Forrez, I.; Verstraete, W.; Boon, N. Manganese-oxidizing bacteria mediate the degradation of 17 alpha-ethynylestradiol. *Microb Biotechnol* **2008**, *1* (6), 507-512. DOI: 10.1111/j.1751-7915.2008.00051.x.
- (68) Murray, T. J.; Maffini, M. V.; Ucci, A. A.; Sonnenschein, C.; Soto, A. M. Induction of mammary gland ductal hyperplasias and carcinoma in situ following fetal bisphenol A exposure. *Reprod Toxicol* **2007**, *23* (3), 383-390. DOI: 10.1016/j.reprotox.2006.10.002.
- (69) Sodre, F. F.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. *Water Air Soil Poll* **2010**, *206* (1-4), 57-67. DOI: 10.1007/s11270-009-0086-9.
- (70) Niss, F.; Rosenmai, A. K.; Mandava, G.; Orn, S.; Oskarsson, A.; Lundqvist, J. Toxicity bioassays with concentrated cell culture media-a methodology to overcome the chemical loss by conventional

preparation of water samples. *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25* (12), 12183-12188. DOI: 10.1007/s11356-018-1656-4.

- (71) Crane, A. M.; Bhattacharya, S. K. The use of bromodeoxyuridine incorporation assays to assess corneal stem cell proliferation. *Methods Mol Biol* **2013**, *1014*, 65-70. DOI: 10.1007/978-1-62703-432-6\_4 From NLM Medline.
- (72) Salvo, L. M.; Severino, D.; de Assis, H. C. S.; da Silva, J. R. M. C. Photochemical degradation increases polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) toxicity to the grouper *Epinephelus marginatus* as assessed by multiple biomarkers. *Chemosphere* **2016**, *144*, 540-547. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.013.
- (73) Soto, A. M.; Sonnenschein, C.; Chung, K. L.; Fernandez, M. F.; Olea, N.; Serrano, F. O. The E-Screen Assay as a Tool to Identify Estrogens - an Update on Estrogenic Environmental-Pollutants. *Environ Health Persp* **1995**, *103*, 113-122. DOI: Doi 10.2307/3432519.
- (74) Colborn, T.; Saal, F. S. V.; Soto, A. M. Developmental Effects of Endocrine-Disrupting Chemicals in Wildlife and Humans. *Environ Health Persp* **1993**, *101* (5), 378-384. DOI: Doi 10.2307/3431890.
- (75) Aoki, J.; Hatsuyama, A.; Hiramatsu, N.; Soyano, K. Effects of ethynylestradiol on vitellogenin synthesis and sex differentiation in juvenile grey mullet (*Mugil cephalus*) persist after long-term exposure to a clean environment. *Comp Biochem Phys C* **2011**, *154* (4), 346-352. DOI: 10.1016/j.cbpc.2011.07.001.