

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

ISABELA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO OZÔNIO NA REMOÇÃO DE BISFENOL-A:
UM ESTUDO DE CASO NA ETE UNISINOS – CAMPUS SÃO LEOPOLDO/RS**

SÃO LEOPOLDO

2024

ISABELA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO OZÔNIO NA REMOÇÃO DE BISFENOL-A:
UM ESTUDO DE CASO NA ETE UNISINOS – CAMPUS SÃO LEOPOLDO/RS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Orientador: Dr. Marcelo Oliveira Caetano

São Leopoldo

2024

S586a Silva, Isabela da.

Avaliação do desempenho do ozônio na remoção de bisfenol-A : um estudo de caso na ETE UNISINOS– CAMPUS SÃO LEOPOLDO/RS / Isabela da Silva. – 2024.

83 f. : il. ; 30 cm.

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

“Orientador: Dr. Marcelo Oliveira Caetano”.

1. Micropoluentes. 2. Bisfenol-A. 3. Esgoto sanitário. 4. Ozônio. I. Título.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

ISABELA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO OZÔNIO NA REMOÇÃO DE BISFENOL-A:
UM ESTUDO DE CASO NA ETE UNISINOS – CAMPUS SÃO LEOPOLDO/RS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Aprovado em 27 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Dra. Suzana Frighetto Ferrarini – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

Dra. Luciana Paulo Gomes – Universidade do Vale do Rio dos Sinos

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Esta pesquisa também está inserida no projeto aprovado pelo PROGRAMA CAPES/DAAD – PROBRAL - EDITAL Nº 6/2021.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, expresso minha profunda gratidão aos meus pais, cujo incentivo aos estudos, exemplo e constante crença em mim foram fundamentais.

Ao meu noivo, que esteve do meu lado nos momentos mais desafiadores deste processo. Ele não apenas acreditou em mim, mas também ofereceu apoio crucial nos momentos em que mais precisei.

Ao professor Marcelo, sou imensamente grata pela oportunidade, pelos valiosos ensinamentos e pelo suporte contínuo ao longo de toda minha jornada acadêmica, que iniciou lá na graduação, depois na especialização e agora no mestrado.

A Jalir, laboratorista, desempenhou um papel essencial no desenvolvimento deste trabalho. Sem sua dedicação e contribuição, nada disso teria sido possível.

As bolsistas Bruna e Vitória e à Laboratorista Luísa, expresso minha sincera gratidão por toda ajuda prestada.

A todos os professores que me acompanharam nesse processo, compreendendo minhas dificuldades e proporcionado o suporte necessário para poder chegar até aqui.

Aos meus colegas de trabalho, que me deram muita força e apoio incondicional para concluir essa dissertação, meu sincero agradecimento.

Gostaria de expressar um agradecimento especial a duas profissionais que foram fundamentais. À minha psicóloga, Daniela, que me acolheu, orientou, ouviu e guiou durante todo o processo. E à minha psiquiatra, Amanda, que, ao perceber a gravidade dos meus desafios, nunca desistiu do meu tratamento, sendo uma peça fundamental para a minha jornada.

RESUMO

Além dos contaminantes tradicionalmente avaliados nos esgotos sanitários, tais como, DBO, DQO, nitrogênio, fósforo, pH e cor etc., há uma grande preocupação com poluentes encontrados em baixas concentrações, em $\mu\text{g/L}$ ou ng/L , e que ainda não estão contemplados na legislação brasileira. Trata-se, neste caso, dos denominados micropoluentes ou contaminantes emergentes (CE). São exemplos de micropoluentes os fármacos, pesticidas, desreguladores endócrinos (DE), hormônios, produtos de higiene pessoal, e produtos de limpeza, entre outros. Os estudos contemplando estes poluentes, mostram que há uma acumulação e elevação das concentrações nos recursos hídricos, já que as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) convencionais não possuem capacidade de remoção destes. O ozônio é um desinfetante eficaz para a aplicação em águas residuais e para desinfecção de água potável. É eficiente para remoção de uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos. Além disso, atende os requisitos para diminuição do uso de energia e redução do uso de produtos químicos em sistemas de tratamento, portanto este estudo procurou avaliar o desempenho do ozônio na remoção de Bisfenol-A, na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos) – Campus São Leopoldo/RS. Esta pesquisa identificou variações notáveis na presença de Bisfenol-A, que abrange uma faixa de amplitude que se estendeu de $576,93 \text{ ng L}^{-1}$ até $9176,48 \text{ ng L}^{-1}$. A avaliação da eficiência de remoção de Bisfenol-A tanto no tratamento biológico, quanto através da ozonização, mostrou ineficiente. Por fim, realizaram-se testes estatísticos, para avaliar as correlações entre Bisfenol-A, DQO e o pH. Os testes sugerem que não há uma relação linear mensurável entre essas variáveis. Ficou evidente a limitação de eficácia de uma Estação de Tratamento de Esgoto convencional na remoção do micropoluente investigado. É crucial ressaltar que os resultados apresentados nesta dissertação servem como um alerta relevante para a presença de Bisfenol-A no esgoto doméstico, destacando a complexidade associada à sua remoção.

Palavras-chave: micropoluentes, bisfenol-A, esgoto sanitário, ozônio.

ABSTRACT

In addition to the contaminants traditionally evaluated in sanitary sewers, such as BOD, COD, nitrogen, phosphorus, pH, color, etc., there is great concern about pollutants found in low concentrations, in $\mu\text{g/L}$ or ng/L , that are not yet covered by Brazilian legislation. In this case, these are known as micropollutants or emerging contaminants (EC). Examples of micropollutants include pharmaceuticals, pesticides, endocrine disruptors (ED), hormones, personal care products, cleaning products, among others. Studies addressing these pollutants show that there is an accumulation and increase in concentrations in water resources, since conventional Effluent Treatment Plants (ETPs) do not have the capacity to remove them. Ozone is an effective disinfectant for application in wastewater and for disinfection of drinking water. It is efficient for the removal of a wide range of organic and inorganic compounds. In addition, it meets the requirements for reducing energy usage and reducing the use of chemicals in treatment systems, therefore, this study sought to evaluate the performance of ozone in the removal of Bisphenol-A at the Sewage Treatment Plant (STP) of the University of Vale do Rio dos Sinos (Unisinos) - Campus São Leopoldo/RS. This research identified notable variations in the presence of Bisphenol-A, ranging from 576.93 ng L^{-1} to $9176.48 \text{ ng L}^{-1}$. The evaluation of Bisphenol-A removal efficiency in biological treatment proved to be inefficient, as did the result of ozone-based removal analysis, which was also ineffective. Finally, statistical tests were conducted to assess the correlation between Bisphenol-A, COD, and pH; the tests suggest that there is no measurable linear relationship between these variables. The limitation of effectiveness of a conventional Sewage Treatment Plant in the removal of the investigated micropollutant was evident. It is crucial to emphasize that the results presented in this dissertation serve as a relevant warning regarding the presence of Bisphenol-A in domestic sewage, highlighting the complexity associated with its removal.

Keywords: micropollutants, Bisphenol-A, sanitary sewage, ozone

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Método de produção de ozônio pelo efeito Corona	25
Figura 2 - Sistema endócrino humano	35
Figura 4 - Fluxograma de tratamento da ETE Unisinos	42
Figura 5 - Sistema de geração de O ₃	44
Figura 6 - Imagem do Google Maps da ETE Unisinos, São Leopoldo - RS	49
Figura 7 – Fluxograma do procedimento de bisfenol-A para quantificado deste micropolvente.....	55

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - ETE Unisinos, São Leopoldo - RS	40
Fotografia 2 – Coleta no P1, entrada da ETE (depois do gradeamento).....	51
Fotografia 3- Coleta no P2, saída do decantador.....	51
Fotografia 4 – Coleta no P3, saída da ETE.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores típicos de parâmetros de carga orgânica (mg/L) no esgoto	20
Tabela 2 - Potencial de redução de algumas espécies	22
Tabela 3 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	23
Tabela 4 – Estudos realizados no grupo de pesquisa de Saneamento Ambiental....	28
Tabela 5 - Pesquisas relacionadas com a detecção de micropoluentes	31
Tabela 6 - Concentração de BPA em fase aquosa em diversas matrizes ambientais	37
Tabela 7 - Caracterização do esgoto da ETE Unisinos.....	46
Tabela 8 - Composição típica de efluentes domésticos não tratado em mg/L	48
Tabela 9 – Coletas realizadas neste estudo ao longo do segundo semestre de 2023 na ETE Unisinos, Campus São Leopoldo.	50
Tabela 10 – Geração de ozônio do equipamento.....	53
Tabela 11 - Parâmetros e método de ensaio das amostras	53
Tabela 12- Testes de normalidade.....	57
Tabela 13 – Concentrações de BPA obtidas no esgoto nos diferentes pontos amostrais avaliados neste estudo.	59
Tabela 14 – Remoções de BPA	61
Tabela 15 – Remoções de Coliformes Termotolerantes do esgoto sanitário da ETE Unisinos (em NMP/100mL)	63
Tabela 16 – Concentrações de DQO	65
Tabela 17 – Remoção de DQO	66
Tabela 18 - Monitoramento do pH.....	67
Tabela 19 – Resultado do Ozônio Residual	68
Tabela 20 – Correlação dos parâmetros bisfenol-A, DQO e pH.....	69

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANA	Agência Nacional de Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CBR	Contator biológico rotatório
CE	Contaminantes emergentes
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DE	Desreguladores endócrinos
DEET	N,N-dietil-meta-toluamida
DQO	Demanda química de oxigênio
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
LME	Limite de migração específica
LO	Licença de Operação
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
ODS	Objetivos do Desenvolvimento Sustentável
PC	Policarbonato
PFHP	Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal
pH	Potencial hidrogeniônico
Planasab	Plano Nacional de Saneamento Básico
SEMMAN	Secretaria Municipal do Meio Ambiente
SGA	Sistema de Gestão Ambiental
SM	Standard Methods
SMX	Sulfametaxozol
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
1.2 JUSTIFICATIVA	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 ESGOTO SANITÁRIO.....	18
2.1.1 Composição e características do esgoto sanitário.....	19
2.1.2 Sistemas de tratamento de esgoto sanitário	20
2.1.2.1 Processos oxidativos avançados	21
2.1.2.2 Ozonização	24
2.2 MICROPOLUENTES	29
2.2.1 Métodos de detecção de micropoluentes	32
2.2.2 Desreguladores endócrinos (DE).....	33
2.2.2.1 Sistema endócrino.....	34
2.2.2.2 Bisfenol.....	36
2.2.3 Legislação e padrões de lançamento	38
3 ESTUDO DE CASO – ETE UNISINOS	40
3.1 ESTUDO DE CASO	40
3.1.1 Composição atual do sistema da ETE.....	41
3.1.2 Caracterização do esgoto da ETE Unisinos.....	44
4. METODOLOGIA	49
4.1 AMOSTRAGEM	49
4.2 GERAÇÃO DE OZÔNIO	52
4.3 PARÂMETROS E METODOLOGIAS ANALÍTICAS	53
4.4 REMOÇÃO DE BISFENOL-A.....	54
4.5 REMOÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	56
4.6 OZÔNIO RESIDUAL	56
4.7 ANÁLISE PH	57
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	57
5. RESULTADOS	59
5.1 PRESENÇA DE BISFENOL-A NO ESGOTO SANITÁRIO.....	59

5.2 REMOÇÃO DE BISFENOL-A.....	61
5.3 PRESENÇA DE DQO NO ESGOTO SANITÁRIO.....	64
5.4 REMOÇÃO DE DQO.....	65
5.5 ANÁLISE E INFLUÊNCIA DO PH	67
5.6 DETECÇÃO DO OZÔNIO RESIDUAL.....	68
5.7 CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS.....	69
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	71
REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

A Lei nº 14.025 de 15 de julho de 2020, conhecida como “novo marco legal do saneamento”, atualiza e altera a Lei nº 11.445 de 5 de janeiro de 2007. O texto prevê que até o dia 31 de dezembro de 2033, 99% da população brasileira tenha acesso a água potável e 90% da população tenha coleta e tratamento de esgotos. (BRASIL, 2020).

No âmbito internacional, a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável sugere um plano de ações para as pessoas, para o planeta e para a prosperidade, que são os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS). A ODS número 6 menciona “assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos.” O ODS 6 possui 8 objetivos e entre eles o item 6.3 “...e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas...” (UNITED NATIONS, 2015).

Com o crescimento populacional, indústrias e agricultura, há uma liberação diária significativa de efluentes no meio ambiente. Todas as práticas levam a alteração do ciclo da água, causando uma preocupação global relacionada ao impacto na vida humana e animal. (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

Os micropoluentes, também chamados de contaminantes emergentes (CE) são elementos químicos antropogênicos, que não são regulamentados e ocorrem no ar, água, solo, alimentos e tecidos animais e humanos em concentrações residuais. Os efeitos que eles podem causar na saúde humana e animal, são desconhecidos (Rout *et al.*, 2020; DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

É difícil, senão, impossível monitorar a presença de todos os micropoluentes potencialmente nocivos ao meio ambiente, e é difícil controlar sua liberação no meio aquático. Micropoluentes abrangem fármacos, produtos de cuidados pessoais, cafeína, compostos desreguladores endócrinos e outras substâncias que aparecem no meio ambiente devido as atividades humanas e possuem potencial de prejudicar a biota e a vida humana (ČESEN *et al.*, 2019; GOGOI *et al.*, 2018).

Uma alternativa, que vem se mostrando viável ao tratamento de esgotos, voltados a eliminação dos contaminantes emergentes, é o ozônio. O ozônio é um oxidante, eficaz numa ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos e utilizado

para desinfecção de águas residuais e em aplicações de água potável. (ONEBY, *et al.*, 2010).

Na pesquisa de Schmitt (2021), foi detectado no esgoto bruto e no esgoto tratado na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da Unisinos, a presença de Bisfenol-A, em concentrações que variam de <LD (limite de detecção) de 36,99 ngL⁻¹ a 991,23 mg L⁻¹. Na revisão de Aquino; Brandt; Chernicharo, 2013, os pesquisadores concluíram que os percentuais de remoção de micropoluentes atingem cerca de 90% de remoção em tratamentos terciários de esgoto, como a ozonização.

Diante do que foi apresentado, este estudo tem como objetivo avaliar a remoção de Bisfenol-A através da ozonização, na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), localizada no município de São Leopoldo/RS.

1.1 OBJETIVOS

Neste item, são expostos os objetivos deste trabalho, divididos entre objetivo geral e objetivos específicos.

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o desempenho do ozônio na remoção de Bisfenol-A, na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos) – Campus São Leopoldo/RS.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Quantificar a concentração de Bisfenol-A no esgoto bruto na ETE Unisinos;
- b) Analisar a eficiência da remoção de Bisfenol-A, após tratamento biológico, composto por reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) e contator biológico rotatório (CBR);
- c) Verificar a eficiência da remoção de Bisfenol-A, após a aplicação do ozônio;
- d) Correlacionar dos parâmetros convencionais monitorados na ETE (DQO e pH) e o micropoluente estudado (BPA).

1.2 JUSTIFICATIVA

Com o aumento do consumo e diversidade de produtos usados e descartados no meio aquático desses poluentes, que possuem substâncias mais resistentes ao tratamento, faz-se necessário pesquisas de novas técnicas de tratamento dos efluentes municipais gerados antes de serem enviados aos corpos hídricos (SCHOENELL, 2020).

Devida a detecção recente dos micropoluentes, existe uma lacuna a ser preenchida sobre seu destino, comportamento e efeitos, assim como, sobre as tecnologias de remoção eficientes. Além disso, apesar de todos os avanços nas tecnologias de tratamento, os projetos existentes das estações de tratamento não são adequados para a remoção dos micropoluentes. (GOGOI *et al.*, 2018)

Para solucionar esse problema, considera-se primordial a identificação dos micropoluentes, medição precisa de sua presença em ambientes aquáticos e desenvolvimento de métodos para a eliminação do meio ambiente (LIU; KANJO; MIZUTANI; 2008).

No Brasil, não existe legislação que mencione parâmetros de lançamento de micropoluentes para efluentes domésticos tratados em ETE. Para subsidiar uma legislação sobre essa temática, há necessidade de pesquisas sobre identificação, quantificação e tratamento desses micropoluentes no meio aquático. Além disso, as ETEs não possuem monitoramento de micropoluentes, ou seja, não se tem a informação sobre a eficiência de remoção de micropoluentes no tratamento de esgoto doméstico, nem da quantidade que é devolvida ao meio aquático, nem quais são esses micropoluentes.

O ozônio, por possuir um potencial redox elevado $E_0=2,08$ V, possui a capacidade de reagir com uma vasta variedade de substâncias (KUNZ, *et al.*, 2002). Pesquisas mostram remoções de micropoluentes em matrizes de efluentes de ETE municipal, em lixiviados de aterro sanitário e esgoto sanitário combinado com lixiviado de aterro sanitário. (MIZUNO, 2018; SCHONS, 2017; SCHOENELL, 2013).

Na área de utilização de ozônio como tratamento de efluentes, o Grupo de Pesquisas em Saneamento Ambiental da Unisinos, desenvolveu diversos estudos acerca desta área. Cita-se os trabalhos de Seewald (2013), Schons (2017), Schoenell (2013) na área do ozônio. Na área de micropoluentes citam-se os trabalhos de Schmitt (2021), Wittmann (2019) e Töller (2018).

A contribuição desta dissertação para essa temática se justifica pois: a) foi a primeira análise de eficiência de remoção de BPA na ETE Unisinos após o sistema de ozonização; b) foi realizada em escala real, podendo trazer resultados mais precisos; c) avaliou se o tratamento da ETE Unisinos é eficiente para remoção de bisfenol-A, com o objetivo de trazer informações sobre quanto de bisfenol-A está sendo devolvido ao meio aquático.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, será abordada uma revisão de literatura sobre temas relevantes a esta dissertação com o propósito de buscar contribuições para a construção de conhecimento em relação ao tema em foco. Os conceitos apresentados se iniciam com o esgoto sanitário, posterior sistemas de tratamento de esgoto, com ênfase em tratamento com a utilização de ozônio, seguido pelos micropoluentes, desreguladores endócrinos e por fim, legislação e padrões de lançamento.

2.1 ESGOTO SANITÁRIO

A rede pública de abastecimento de água atende mais de 84,9% da população brasileira em todo território nacional. Água é indispensável a vida humana e é um bem finito no meio ambiente. Aproximadamente 80% da água de consumo humano se transforma em esgoto após o uso doméstico (lavagem de roupas, louça, limpeza e higiene pessoal), e deve ser tratada antes de ser disposta aos corpos hídricos, para evitar a poluição e contaminação dos mesmos (BRASIL, 2023).

Esgotos sanitários são definidos como “denominação genérica para despejos líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos (CONAMA, 2011).

O atendimento à população brasileira em relação ao esgotamento sanitário é caracterizado da seguinte forma: 56,3% contam com sistemas públicos de esgotamento sanitário (rede coletora e estação de tratamento de esgoto); 43,7% é atendida por soluções alternativas individuais, como fossa séptica, fossa rudimentar, vala a céu aberto e lançamento em cursos d'água. Dentre as opções mencionadas, somente a fossa séptica seguida por um pós-tratamento ou uma unidade de disposição final, devidamente projetados e construídos, é considerada adequada conforme Plano Nacional de Saneamento Básico (Plansab) (ANA, 2017; SNIS 2023).

O levantamento do SNIS do ano de 2022, aponta que apenas 52,2% do total de esgoto gerado é tratado, e do esgoto coletado apenas 81,6% são tratados. Na região Sul do país, que corresponde aos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio

Grande do Sul, são tratados 48% do esgoto, em relação a água consumida, ou seja, menos da metade do que é gerado é tratado antes de ser disposto nos corpos hídricos. Além disso, na mesma região, 49,7% da população é atendida com rede de esgoto. Essa situação é preocupante, pois a ineficiência do sistema de saneamento, compromete a saúde da população e compromete os sistemas ambientais.

A contaminação de águas pela existência de vários organismos, bactérias, protozoários, vermes e vírus, chamados de patógenos, são os responsáveis pela maior incidência de doenças, aumento da mortalidade infantil, aumentos de custos hospitalares, entre outros. (JORDÃO; PESSOA, 2017). Segundo dados do Instituto Trata Brasil, em 2020 foram registradas mais de 167 mil internações por doenças de veiculação hídrica (doenças causadas pela presença de microrganismos patogênicos) e no mesmo ano, foram registrados 1.898 óbitos em razão dessas mesmas doenças.

Um estudo realizado no Rio dos Sinos, mostrou que o maior problema de contaminação do Rio dos Sinos é causado pelo esgoto doméstico. O monitoramento foi realizado ao longo de dois anos e avaliou água coletada em nove municípios da Bacia do Rio dos Sinos, concluindo que, a população possui a maior responsabilidade sobre a poluição do Rio dos Sinos. Foram encontrados adenovírus humano, que causa gastroenterite e diarreia, adenovírus aviário, bovino e canino, podendo causar diferentes manifestações nos animais (SPILKI, 2015).

2.1.1 Composição e características do esgoto sanitário

Os esgotos são divididos em dois grupos principais, os esgotos domésticos e os esgotos industriais. Os esgotos domésticos são provenientes dos despejos domésticos, uma parcela de águas pluviais, águas de infiltração. Esses esgotos provêm das instalações de banheiros, lavanderias, cozinhas e/ou quaisquer outros dispositivos de utilização de água doméstica. O esgoto compõe-se basicamente de água do banho, fezes, urina, restos de comida, sabão, detergentes e águas de lavagem. Os efluentes domésticos são formados por 99,99% de água e 0,1% de sólidos (JORDÃO; PESSOA, 2017; SNIS, 2023).

Aproximadamente 80% da água potável de consumo humano se transforma em esgoto após usos domésticos. Durante o processo, a água incorpora resíduos, material orgânico e nutrientes, após isso, torna-se um efluente. Para poder devolver

o efluente ao meio ambiente, é necessário fazer a remoção dos resíduos, material orgânico e nutrientes e, através de um processo de tratamento de efluente, de modo que ele seja devolvido com a menor carga possível (SNIS, 2023).

Na Tabela 1, Jordão e Pessôa (2017) classificam os esgotos brutos conforme a carga orgânica presente neles. Na Tabela 1 apresentam-se valores de parâmetros para cada tipo de esgoto, classificado como forte, médio e fraco.

Tabela 1 - Valores típicos de parâmetros de carga orgânica (mg/L) no esgoto

Parâmetro	Esgoto Forte	Esgoto médio	Esgoto fraco
DQO	800	400	200
DBO	400	200	100
O.D.	0	0	0
Nitrogênio total	85	40	20
Nitrogênio orgânico	35	20	10
Amônia livre	50	20	10
Nitrito	0,1	0,05	0
Nitratos	0,4	0,2	0,1
Fósforo total	20	10	5
Fósforo orgânico	7	4	2
Fósforo inorgânico	13	6	3

Fonte: Adaptado de Jordão e Pessôa (2017).

2.1.2 Sistemas de tratamento de esgoto sanitário

Os tratamentos de esgotos acontecem, de maneira geral, em quatro fases diferentes. O tratamento preliminar que consiste na remoção de sólidos grosseiros em suspensão, através do gradeamento e desarenação. No tratamento primário faz-se a remoção de sólidos sedimentáveis e uma parcela da matéria orgânica em decantadores primários. O tratamento secundário, também chamado de biológico, a degradação da matéria orgânica por processos aeróbios e/ou anaeróbios em tanques sépticos, lagoas de estabilização, sistemas de lodos ativados, entre outras opções de tratamento. O último processo, chamado de tratamento terciário, é eventual e não ocorre em todos os processos de tratamento. Consiste na remoção de poluentes específicos, como nutrientes, microrganismos patogênicos, tóxicos ou não biodegradáveis (SNIS, 2023).

As Estação de Tratamento de Esgoto (ETEs), principalmente as municipais, são projetadas e executadas para controlar um conjunto de substâncias, como particulados, carbonáceas, nutrientes e patógenos. Essas substâncias são

eliminadas de forma eficiente e consistente, porém a remoção de micropoluentes geralmente é insuficiente (LUO, *et al.* 2014). Apesar de não serem eficientes na remoção de micropoluentes, os processos biológicos se mostram mais econômicos, como por exemplo, lodos ativados, utilizado em larga escala no mundo todo. A apresentação de dados de remoção de micropoluentes por tratamento biológico é bastante variável, em algumas pesquisas os processos convencionais se mostram eficazes, em outras não (LIU; KANJO; MIZUTANI, 2008).

Em ETE, a eficiência de remoção dos CE varia conforme a etapa do tratamento. Para tratamento primário, varia entre 20-50%, no secundário entre 30-70% e no terciário >90%. Mesmo com o tratamento terciário, considerado o mais adequado para a remoção dos CE, esta etapa do tratamento ainda não remove completamente os CE (ROUT *et al.* 2020).

De maneira geral, as diferenças de remoções de diferentes contaminantes em ETEs, é possível ser atribuída à muitos aspectos, como a propriedade de cada contaminante emergente e as condições gerais operacionais de cada ETE (LUO, *et al.* 2014). Em ETE, a eficiência de remoção de CE quando se possui sistema terciário chega a remoções acima de 90%. Já em ETE que possui apenas tratamento primário, o valor varia de 20% a 50%, e para as ETE que possuem sistema secundário, esse valor chega de 30% a 70%. (ROUT *et al.* 2020).

As estações de tratamento de esgoto, raramente são destinadas a um único efluente, como, por exemplo, o hospitalar. Dessa forma, é importante conhecer a caracterização de cada efluente doméstico, hospitalar e industrial que possa estar sendo destinado a ETE. Além disso, a composição do efluente depende muito do uso da água a montante. (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

2.1.2.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA's), são métodos que tem como base a geração de radicais livre, principalmente o radical hidroxil ($\text{OH}\cdot$), que apresenta um elevado poder oxidativo e pode proporcionar a degradação de substâncias de qualquer natureza química, de forma eficaz (FIOREZE; SANTO; SCHMACHTENBERG, 2014).

Oxidação química é um processo químico, onde os elétrons de uma substância são retirados, aumentando sua condição de oxidação. Na grande maioria

das situações, a oxidação convencional de substâncias orgânicas é cineticamente lenta, embora ela é termodinamicamente favorável. A grande eficiência do processo se deve a fatores termodinâmicos, caracterizados pelo grande potencial de redução do radical hidroxila e cinéticos, que são favorecidos pela alta velocidade de reações radicalares (SILVA, 2009).

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de algumas espécies, onde pode-se observar o potencial oxidante do radical hidroxila, que são considerados valores elevados. O único valor acima do radical hidroxila é o valor do flúor (SILVA, 2009).

Tabela 2 - Potencial de redução de algumas espécies

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Teixeira; Jardim, 2004.

Os radicais hidroxila (OH•) são muito reativos e não seletivos, em quantia suficiente para oxidar a grande maioria de substâncias orgânicas presentes, tanto na água, quanto em efluentes, ou por soma à dupla ligação ou por diferença do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. Como resultado, forma-se os radicais orgânicos que entram em reação com o oxigênio, iniciando assim, a sequência de várias reações de degradação que podem resultar em espécies inócuas, geralmente CO₂ e H₂O (Equação 1) (AMIRI *et al.*, 1997).



Os processos oxidativos avançados, tem sido estudado com as seguintes produções de radical hidroxila: ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), irradiação na região UV, fotocatalise e reagente de Fenton (ROSAL, R. *et al.* 2009; ZALAZAR; SATUF; ALFANO, 2008).

A geração dos radicais hidroxila, acontecem por meio de reações com oxidantes fortes, como o ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como, exemplo, o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV). Processos que possuem catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, já os demais são chamados de homogêneos. Na Tabela 3 estão representados os típicos sistemas de processos oxidativos avançados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Tabela 3 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV	Fotocatálise heterogênea ($TiO_2/O_2/UV$)
	H_2O_2/UV	
	$H_2O_2/UV/O_3$ Foto-Fenton	
	$O_3/ H_2O_2/UV$ Feixe de elétrons	
Sem irradiação	$O_3/HO-$ O_3/ H_2O_2 Reagente Fenton	Eletro-fenton

Fonte: Souza (2010); adaptado de Teixeira; Jardim (2004).

Os sistemas homogêneos, não possuem a presença de catalisadores sólidos, dessa forma, a degradação ocorre através de dois mecanismos distintos: a) Fotólise direta com ultravioleta (UV) onde a luz é a fonte destruidora dos poluentes, geralmente possui uma eficiência mais baixa, quando comparado a geração de radicais hidroxila; b) Geração de radical hidroxila: Ocorre na presença de oxidantes fortes, ou seja, possui alto poder de oxidação, vida curta e é o responsável pela destruição dos compostos orgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os sistemas heterogêneos são diferentes dos sistemas homogêneos pois possuem a presença de semicondutores que atuam como fotocatalisadores. Essas substâncias atuam para aumentar a velocidade da reação com o objetivo de atingir a degradação da matéria orgânica que está presente na matriz. (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

As pesquisas apontam para uma grande variedade de combinações de POA's. Na pesquisa de Schoenell *et al.* (2021), as combinações de tratamento foram O_3 , O_3/UV , $O_3/UV/H_2O_2$ para verificar a remoção de micropoluentes orgânicos da ETE municipal do município de Stuttgart, Alemanha. As maiores frações de remoção foram obtidas com $O_3/UV/H_2O_2$ e O_3 , porém os melhores resultados de remoção foram alcançados com a combinação de $O_3/UV/H_2O_2$, por causa das ações sinérgicas do ozônio combinados com os radicais hidroxila que são altamente oxidativos.

Na pesquisa de Martins *et al.* (2015), foi analisado a combinação de O_3/H_2O_2 para verificar a eficiência do processo na remoção de sulfametaxozol (SMX), um micropolvente. Apenas utilizando o O_3 , já foi suficiente para remover o SMX. Com o aumento da concentração do O_3 de $10g/m^3$ para $20g/m^3$, houve uma melhora na remoção de DQO de 11% para 33%. Quando incluído o H_2O_2 a degradação de COD e TOC foi potencializada atingindo valores máximos de 76% e 32%, respectivamente. Se comparado apenas com o ozônio, as remoções foram 35% e 15%. Dessa forma a melhor combinação para a remoção de SMX foi de O_3/H_2O_2 .

Os processos de oxidação avançada são tecnologias promissoras, principalmente para micropoluentes orgânicos, contaminantes persistentes e tóxicos. A aplicação de POA's abrange uma grande variedade de matrizes, desde água potável, águas residuárias e lixiviados de aterro sanitário. A adoção ao sistema de oxidação avançada requer uma análise de custo-benefício, o que depende de avaliações da matriz e riscos causados ao meio ambiente (FIOREZE; SANTO; SCHMACHTENBERG, 2014; SCHONS, 2017; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

2.1.2.2 Ozonização

O ozônio (O_3) é um gás incolor de odor pungente e com alto poder oxidante, conforme apresentado na Tabela 2, o potencial redox E^0 do ozônio é 2,08 V. Se comparado a um oxidante conhecido como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) o qual possui potencial redox (E^0) de 1,78 V, pode-se inferir que o O_3 reaja com uma grande variedade de substâncias. O ozônio possui três moléculas de oxigênio, e na fase aquosa ele se decompõe rapidamente a oxigênio (KUNZ, *et al.*, 2002).

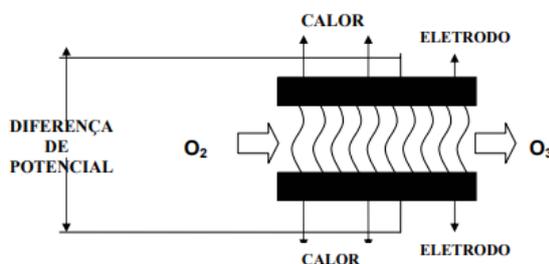
O ozônio possui uma natureza seletiva, ataca com preferência micropoluentes ricos em elétrons, como os sulfametaxazóis e micropoluentes do grupo de amina desprotonados, atuando preferencialmente em pH baixo. Já os $\bullet\text{OH}$, possuem ação rápida e não são seletivos, portando, conseguem afetar uma ampla gama de micropoluentes, incluindo aqueles que são resistentes ao ozônio e com pH mais elevado (RIZZO, *et al.* 2018; GOGOI *et al.* 2017).

A primeira estação de tratamento de água (ETA) a utilizar ozônio como desinfetante foi em Oudshoom, na Holanda em 1893. Mais tarde, em 1906 em Nice, na França, foi adotado o sistema de ozonização para redução de contaminantes de preocupação emergente. Dessa forma, iniciou a utilização do ozônio, que vem se desenvolvendo com o passar dos anos (RIZZO, *et al.* 2018).

A utilização do ozônio em ETE possui o objetivo principal de oxidar e dissociar compostos orgânicos biodegradáveis, além da desinfecção do esgoto. Entretanto, ele é um gás altamente instável e reativo, isso significa que ele não pode ser armazenado nem transportado, por isso deve ser produzido no local. A instabilidade do gás é vista como fator positivo, pois não haverá residual de oxidante quando o efluente for lançado ao meio ambiente. (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; SCHONS, 2017).

O gás ozônio (O_3) pode ser produzido a partir do oxigênio puro com uma descarga elétrica, esse processo é denominado efeito Corona. O efeito Corona é a passagem do oxigênio entre dois eletrodos separados, onde é aplicado uma tensão que varia de 8 a 20 kV. Na Figura 1, é possível ver a produção do ozônio pelo método corona. (SCHONS, 2017).

Figura 1 - Método de produção de ozônio pelo efeito Corona



Fonte: Moraes, 2005.

As fases que compõem um sistema de ozonização no tratamento de efluentes incluem: armazenamento de oxigênio, geração de ozônio, dosagem, tanque de contato, eliminação do ozônio excedente (quando necessário) e disposição final ou

descarte. A aplicação do ozônio no tratamento de efluentes ocorre mediante a dispersão do gás no líquido. O ozônio desempenha um papel na diminuição da cor, no aumento dos níveis de oxigênio dissolvido (OD) e pode ser utilizado para reduzir o odor. (ONEBY et al., 2010; VON SPERLING, 2014).

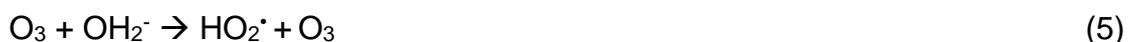
Ambientes alcalinos propiciam a decomposição do ozônio em radicais hidroxila, os quais são mais reativos e menos seletivos em comparação ao ozônio molecular. Em contrapartida, em condições ácidas, a decomposição do ozônio é restrita. Além disso, a presença significativa de íons hidróxido exerce uma influência direta na formação de radicais hidroxila, impactando, assim, o processo de ozonização indireta. Em casos em que o efluente a ser tratado possui um pH superior a 8, a aplicação da ozonização pode ser mais eficiente.

As principais reações do ozônio na água estão demonstradas nas Equações 2 e 3 (IKEHATA e LI, 2018):



Os mecanismos de atuação do ozônio em compostos orgânicos podem ser categorizados em dois tipos distintos: reações diretas, que envolvem o ozônio em sua forma molecular; e reações indiretas, onde ocorre a decomposição do ozônio, resultando na formação de radicais livres altamente oxidantes que reagem com os contaminantes. A principal espécie reativa formada nesse processo é o radical hidroxila (OH^\bullet). Em ambientes com pH ácido, as reações diretas com o ozônio molecular são favorecidas. Por outro lado, soluções alcalinas, iluminação ultravioleta (254 nm) e presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) promovem a decomposição do ozônio, favorecendo as reações indiretas (MARCE et al., 2016; ALMOMANI et al., 2018; MIKLOS et al., 2018b; IKEHATA e LI, 2018).

As equações que envolvem a geração de radical hidroxila em pH alcalino com O_3 estão descritas nas Equações 4 e 5.



Normalmente, as reações de iniciação tornam-se o passo limitante devido à relativa lentidão das reações envolvendo a molécula de ozônio e o íon hidroxila (OH^-) (Equação 5). Contudo, em condições alcalinas, o íon hidroperóxido (HO_2^-) reage

com outra molécula de ozônio de maneira significativamente mais rápida que as reações anteriores, gerando um radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$). Este radical se decompõe em outro radical livre, iniciando assim um ciclo de reações em cadeia que se propagam (IKEHATA e LI, 2018).

Garoma e Matsumoto (2009) estudaram a remoção de Bisfenol-A (BPA) em solução aquosa, utilizando o ozônio como reagente. A ozonização foi muito bem-sucedida e levou a remoção completa de BPA da água contaminada. A taxa de remoção de BPA foi linear entre a quantidade de ozônio aplicado. O sistema operou melhor em pH 7 do que em pH 2.

Snyder *et al.* (2007) realizaram um estudo com águas residuais e águas superficiais, utilizando o ozônio (O_3) e o ozônio combinado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a eliminação de micropoluentes. Nos experimentos de água potável e água residual, a maioria dos micropoluentes alvo foram removidos acima de 90% em exposição exclusiva de O_3 . A combinação de H_2O_2 mostrou um pequeno benefício comparado com o O_3 sozinho. Esses dados fornecem evidências de que o ozônio sozinho é capaz de oxidar a grande maioria dos contaminantes orgânicos na água.

Mizuno *et al.* (2018) analisaram o desempenho de ozônio e peróxido de hidrogênio em processos de tratamento de esgoto, com foco na remoção de contaminantes emergentes. Compostos orgânicos da matriz, de esgoto primário filtrados, foram removidos para 3,2 mg/L no processo de ozônio/peróxido de hidrogênio, com um consumo de ozônio de 400 mg/L. Para remover 1mg de carbono orgânico foram utilizados 9,5 mg de ozônio e 8,3 mg de ozônio/peróxido de hidrogênio.

Singh *et al.* (2015) pesquisaram a transformação de 41 micropoluentes em efluentes municipais, de tratamento de esgoto secundário através da ozonização. Dos 41 CE, foram detectados 31 e 21 sofreram oxidação. As eficiências de remoção de CE tiveram melhores resultados nas doses mais altas quantidades de ozônio 0,72 mg de O_3 , foi o necessário para remover 80% dos 21 micropoluentes removidos.

Na Tabela 4 é possível verificar os estudos realizados pelo Grupo de Pesquisa em Saneamento Ambiental da Unisinos.

Tabela 4 – Estudos realizados no grupo de pesquisa de Saneamento Ambiental

Título	Metodologia	Resultados	Referência
Tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto domésticos utilizando ozônio	Ensaio em escala piloto com reservatório com capacidade de até 500L e reator cilíndrico de PVC com 250 mm de diâmetro e 2,20 m de altura, operando com fluxo ascensional, totalizando um volume de trabalho de 108 L e preenchido em 2/3 do seu volume total com Anel Pall de 1,5". Ensaios com duração de 5h e 2h, com diferentes produções de O ₃ de 8,9; 9,6 e 10,5 g de O ₃ .h ⁻¹ , aplicados à mistura de 2% de lixiviado de aterro sanitário (LAS) ao esgoto doméstico (2 L de LAS e 158 L de esgoto).	Remoções médias de DQO, DBO, CA, CV e Turbidez de até 46%, 51%, 86%, 86% e 81%, respectivamente, em 5h de ensaio. Remoções médias de até 23%, 48%, 78%, 76% e 58%, respectivamente, em 2h de ensaio.	Schons (2017)
Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários	Utilização de equipamento de ozônio, gerado a partir do processo corona, com O ₃ em concentração de 29 mg/L, conforme dados do fabricante. Adicionalmente, utilizou adição de 1000 mg/L de H ₂ O ₂ . Os ensaios ocorreram em escala piloto, sendo tratados 460 L de lixiviado em cada ensaio, os quais tiveram duração de 96 horas.	Altas remoções de cor aparente, DQO e COT foram observadas, chegando a 99%, 88% e 66%, respectivamente. A maior remoção de carbono inorgânico foi 23%.	Schoenell (2013)
Avaliação da remoção de cor e desinfecção de lixiviados de aterro sanitário utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio	Testes em escala piloto, sendo 6 ensaios utilizando tratamento com ozônio e os outros 6 com ozônio combinado com peróxido de hidrogênio. O sistema POA possuía volume útil de 460L e os ensaios tiveram a duração de 96h. A concentração de ozônio (gás) foi de 29 mg/L e a de peróxido de hidrogênio (adicionado em solução líquida) foi de 1000 mg/L no lixiviado.	Todos os ensaios realizados alcançaram mais de 90% de eficiência na remoção de cor verdadeira em 96h de ensaio e mais de 92% de eficiência na eliminação de coliformes termotolerantes em 24h.	Seewald (2013)

Título	Metodologia	Resultados	Referência
Tratamento de efluentes de laboratórios contendo formaldeído utilizando peróxido de hidrogênio, ozônio e peróxido de hidrogênio + ozônio	Foram avaliados os oxidantes H ₂ O ₂ , O ₃ e H ₂ O ₂ combinado com O ₃ , no tratamento de efluentes contaminados com formaldeído com concentração inicial na faixa de 2.000 a 2.500 mg/L. Utilizou-se uma relação de formaldeído/H ₂ O ₂ de 1:0,8 (m/m) e um gerador de ozônio com capacidade entre 9,2 a 10,3 g/h. O tempo de ensaio foi de 72 horas.	O processo foi capaz de remover entre 70 e 95% de formaldeído.	Silva (2015)

Fonte: A autora (2023). Legenda: PVC: policloreto de vinil; LAS: lixiviado de aterro sanitário; DQO-demanda química de oxigênio; DBO-demanda biológica de oxigênio; CA-cor aparente; CV-cor verdadeira; COT-carbono orgânico total;
 Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Conforme observa-se na Tabela 4, foi pesquisado remoções de contaminantes utilizando ozônio e ozônio/peróxido de hidrogênio em matrizes ambientais diferentes. Schons (2017), combinou lixiviado de aterro sanitário com esgoto doméstico para o tratamento utilizando ozônio. Schoenell (2013) empregou ozônio e ozônio/peróxido de hidrogênio para verificar a remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterro sanitário. Seewald (2013) aplicou ozônio e peróxido de hidrogênio para avaliar a remoção de cor e desinfecção de lixiviados. Silva (2015) utilizou ozônio e ozônio/peróxido de hidrogênio para analisar a remoção de formaldeído. Todos os estudos apresentaram resultados positivos de remoção, o que pode ser considerado satisfatório ao investigar a aplicação do ozônio no tratamento de efluentes de esgoto.

2.2 MICROPOLUENTES

Os micropoluentes são elementos que estão presentes nos fármacos de diversas classes (analgésicos, antibióticos, regulares lipídicos, anti-inflamatórios, hormônios sintéticos), produtos de limpeza e de higiene pessoal, substâncias aplicadas na produção de plásticas e resinas, pesticidas, hormônios naturais e seus respectivos subprodutos, drogas ilícitas, compostos perfluorados, nanomateriais, retardadores de chama, adoçantes artificiais, benzotriazóis. Há novos produtos químicos que entram no comércio para consumo com grande frequência, por isso, é provável que inúmeros micropoluentes ainda não foram identificados (AQUINO;

BRANDT; CHERNICHARO, 2013; RICHARDSON; KIMURA, 2017; CANTWELL, 2017). De maneira geral os micropoluentes possuem dois grandes grupos: os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP) e os desreguladores endócrinos (GOGOI *et al.*, 2018).

Os micropoluentes, também chamados de contaminantes emergentes (CE), são os produtos químicos, que não possui legislação específica de regulamentação e os efeitos na saúde humana e no ambiente são desconhecidos. (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). A principal fonte de contaminação de micropoluentes ao meio ambiente é através do lançamento de esgoto *in natura* e os esgotos tratados de maneira convencional. (AQUINO, BRANDT, CHERNICHARO; 2013).

Os PFHP são compostos muito presentes no dia a dia da população, são compostos bioativos e geralmente polares e estão presentes no meio ambiente em baixíssimas concentrações. Fazem parte deste grupo sabonetes, detergentes, xampus, cosméticos, repelentes, protetores solares etc. Também estão presentes na formulação de medicamentos humanos e veterinários, como os antibióticos, anti-inflamatórios, antialérgicos, antidepressivos etc. Na grande maioria dos casos, eles são metabolizados pelo organismo e uma porção deles é excretada na urina ou fezes (GHISELLI; JARDIM, 2007; RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Um dos problemas que envolvem os micropoluentes, é a falta de conhecimento a médio e longo prazo para a saúde humana, meio ambiente e ambientes aquáticos. Além disso, a diversidade de micropoluentes e a baixa concentração deles, dificulta os processos de detecção e de tratamento de esgoto. (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; LUO *et al.* 2014). Outro problema envolvendo os micropoluentes, é que eles são bioacumulativos e possuem propriedades e efeitos diferentes. A grande maioria está no ambiente há muitos anos, mas por falta de equipamento analítico de alta sensibilidade que possa detectar esses contaminantes, não foram detectados por muitos anos (RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Diversas são as pesquisas realizadas no mundo todo para a detecção e quantificação dos micropoluentes em diversas matrizes ambientais. Na Tabela 5 são apresentados os trabalhos realizados pelo Grupo de Pesquisa em Saneamento Ambiental, do PPGEC (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos acerca do tema de micropoluentes.

Tabela 5 - Pesquisas relacionadas com a detecção de micropoluentes

Título	Metodologia	Resultados	Referência
Tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto domésticos utilizando ozônio	Ensaio em escala piloto com reservatório com capacidade de até 500L e reator cilíndrico de PVC com 250 mm de diâmetro e 2,20 m de altura, operando com fluxo ascensional, totalizando um volume de trabalho de 108 L e preenchido em 2/3 do seu volume total com Anel Pall de 1,5". Ensaios com duração de 5h e 2h, com diferentes produções de O ₃ de 8,9; 9,6 e 10,5 g de O ₃ .h ⁻¹ , aplicados à mistura de 2% de lixiviado de aterro sanitário (LAS) ao esgoto doméstico (2 L de LAS e 158 L de esgoto).	Remoções médias de DQO, DBO, CA, CV e Turbidez de até 46%, 51%, 86%, 86% e 81%, respectivamente, em 5h de ensaio. Remoções médias de até 23%, 48%, 78%, 76% e 58%, respectivamente, em 2h de ensaio.	Schons (2017)
Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários	Utilização de equipamento de ozônio, gerado a partir do processo corona, com O ₃ em concentração de 29 mg/L, conforme dados do fabricante. Adicionalmente, utilizou adição de 1000 mg/L de H ₂ O ₂ . Os ensaios ocorreram em escala piloto, sendo tratados 460 L de lixiviado em cada ensaio, os quais tiveram duração de 96 horas.	Altas remoções de cor aparente, DQO e COT foram observadas, chegando a 99%, 88% e 66%, respectivamente. A maior remoção de carbono inorgânico foi 23%.	Schoenell (2013)
Avaliação da remoção de cor e desinfecção de lixiviados de aterro sanitário utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio	Testes em escala piloto, sendo 6 ensaios utilizando tratamento com ozônio e os outros 6 com ozônio combinado com peróxido de hidrogênio. O sistema POA possuía volume útil de 460L e os ensaios tiveram a duração de 96h. A concentração de ozônio (gás) foi de 29 mg/L e a de peróxido de hidrogênio (adicionado em solução líquida) foi de 1000 mg/L no lixiviado.	Todos os ensaios realizados alcançaram mais de 90% de eficiência na remoção de cor verdadeira em 96h de ensaio e mais de 92% de eficiência na eliminação de coliformes termotolerantes em 24h.	Seewald (2013)

Título	Metodologia	Resultados	Referência
Tratamento de efluentes de laboratórios contendo formaldeído utilizando peróxido de hidrogênio, ozônio e peróxido de hidrogênio + ozônio	Foram avaliados os oxidantes H ₂ O ₂ , O ₃ e H ₂ O ₂ combinado com O ₃ , no tratamento de efluentes contaminados com formaldeído com concentração inicial na faixa de 2.000 a 2.500 mg/L. Utilizou-se uma relação de formaldeído/H ₂ O ₂ de 1:0,8 (m/m) e um gerador de ozônio com capacidade entre 9,2 a 10,3 g/h. O tempo de ensaio foi de 72 horas.	O processo foi capaz de remover entre 70 e 95% de formaldeído.	Silva (2015)

Legenda: E2-17β-estradiol; BPA-bisfenol-A; CAF-cafeína; ETE-Estação de tratamento de esgotos; DEET- N,N-dietil-meta-toluamida; LD-limite de detecção.

Fonte: A autora (2023)

Observa-se na pesquisa de Schmitt (2021) a presença de 17β-estradiol, cafeína e bisfenol-A nas matrizes de água superficial (Rio dos Sinos), esgoto bruto (ETE Unisinos), esgoto tratado (ETE Unisinos) e água potável (São Leopoldo).

Na pesquisa de Wittmann (2019), a presença de 17β-estradiol, bisfenol-A e cafeína, foram notados em todo processo de tratamento de esgoto em uma ETE de Novo Hamburgo-RS. Na mesma cidade, na água tratada também foi detectado 17β-estradiol, bisfenol-A e cafeína.

Töller (2018) identificou a presença de micropoluentes nas águas do Rio dos Sinos, em São Leopoldo/RS. Foram detectados bisfenol-A, 17β-estradiol e glifosato em todos os pontos de coleta. A cafeína foi detectada em 4 dos 6 pontos analisados e o DEET (N,N-dietil-meta-toluamida) e atrazina não foram detectados.

2.2.1 Métodos de detecção de micropoluentes

O avanço dos estudos sobre micropoluentes, foi resultado do surgimento de instrumentação analítica, elevadamente sensível que permitiu a identificação, e a quantificação de micropoluentes desconhecidos até então, em matrizes ambientais. Apenas nos últimos 28 anos foi possível identificar os micropoluentes (OVIEDO; AGA, 2016).

A Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa (GC/MS) –*Gas Chromatography/mass Spectrometry* é o método convencional para análises de micropoluentes, no entanto, a maioria deles não responde bem a essa técnica. Dessa forma, a natureza onipresente dos micropoluentes no ambiente, foi detectada

após a introdução da Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massa (LC/MS) –*Liquid Chromatography/mass Spectrometry* (KOLPIN *et al.*, 2002). O intervalo foi de 27 anos, entre os produtos farmacêuticos serem detectados no ambiente pela primeira vez em água superficiais utilizando GC/MS e o tempo de ocorrência generalizada de micropoluentes por meio de pesquisas de qualidade da água em larga escala utilizando LC/MS. (ROUT *et al.*, 2020). Esses métodos estão disponíveis para a detecção dos micropoluentes, em amostras ambientais, como água e efluentes. Eles estão presentes no meio ambiente em baixas concentrações, na ordem de μgL^{-1} e ngL^{-1} , por isso a necessidade de métodos específicos capazes de atingir esse nível de concentração. (BILA; DEZOTTI, 2009; ARSAND *et al.*, 2018)

A maioria dos micropoluentes, são compostos polares, não voláteis e instáveis ao calor. Portanto, o uso de GC/MS para a análise em derivatização prévia. (OHORO, *et al.*, 2019). Por isso, neste trabalho o Bisfenol-A, será analisado através do LC/MS.

2.2.2 Desreguladores endócrinos (DE)

Os desreguladores endócrinos são uma categoria de micropoluentes que prejudicam o sistema endócrino animal e humano. Esses elementos estão presentes no dia a dia em diversos produtos consumidos pela população. Eles também englobam uma significativa parcela de substâncias com estruturas diferenciadas, que inclui hormônios sintéticos e naturais, substâncias naturais e uma vasta quantidade de compostos sintéticos. No meio ambiente ele é encontrado em baixas concentrações, na ordem de μgL^{-1} e ngL^{-1} (BILA; DEZOTTI, 2009).

A CEC (1999) define os DE como “um desregulador endócrino é uma substância ou mistura exógena que altera a(s) função(ões) do sistema endócrino e, conseqüentemente causa efeitos adversos a saúde em um organismo intacto, ou a sua progênie ou (sub)populações”.

Compostos desreguladores endócrinos (DE) são os contaminantes que possuem atividade estrogênica ou androgênica em concentrações muito baixas e vem trazendo nos últimos anos, uma grande preocupação para a qualidade das águas. São produtos químicos com potencial de prejudicar os sistemas endócrinos de humanos e animais. Uma das preocupações envolvendo os DE é que eles

podem gerar diversos efeitos aos organismos expostos, mesmo em concentrações baixas (LIU; KANJO; MIZUTANI, 2008; BILA; DEZOTTI, 2009).

Os DE podem ser classificados em dois grandes grupos que podem causar desregulação endócrina: a) Hormônios naturais que incluem: estrogênio, progesterona e testosterona, encontrando-se naturalmente em humanos, animais e os fitoestrógenos, que são elementos contidos em algumas plantas; b) Substâncias artificiais, que incluem os hormônios sintéticos e os produtos químicos. Os hormônios sintéticos são aqueles usados nos anticoncepcionais e em tratamentos de reposição hormonal. Os produtos químicos são elementos criados pela indústria, como agentes de limpeza, pesticidas, como por exemplo, o Bisfenol-A (BPA). Inclui também subprodutos de processos industriais como dioxinas (CEC, 1997).

Um dos DE que causou problemas ao ser humano foi o dietilestilbestrol (DES). Um estrogênio sintético, que era utilizado como um agente terapêutico, durante a gravidez, para reduzir o número de abortos e ajudar no crescimento fetal, utilizado entre os anos 1940 e 1970. A consequência da utilização do DES, apareceu mais tarde, nas filhas de mulheres que fizeram uso de DES na gravidez, a incidência de câncer no sistema reprodutivo delas, foi observado. (BIRKETT & LESTER, 2003). Este foi o primeiro caso documentado de uma substância química, que quando dada a mãe, pode afetar a feto a longo prazo (CEC, 1997).

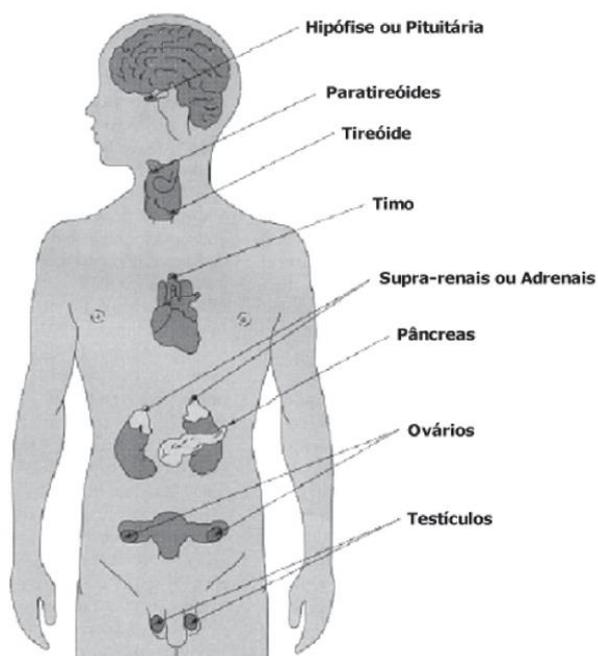
Na ampla revisão de literatura realizada por Brandt (2012), conclui-se que não existem evidências científicas de grande impacto de que as concentrações de DE que estão presentes no meio aquático, possam causar efeitos agudos em organismos aquáticos. Porém, há estudos que apontam um efeito crônico em organismos mais sensíveis que estão expostos as concentrações relevantes em compostos de ambientes aquáticos.

2.2.2.1 Sistema endócrino

O sistema endócrino humano é formado por um conjunto de glândulas localizadas em diferentes partes do corpo, como a tireoide, pâncreas e glândulas adrenais. Os hormônios são sintetizados por elas, como a tiroxina, estrogênios e profestagênios, testosterona e adrenalina. Na Figura 2 é possível identificar todas as glândulas do sistema endócrino. Os hormônios são como mensageiros, que são produzidos e secretados pelas glândulas endócrinas, que após, serem espalhadas

na corrente sanguínea, coordenam o organismo como um todo (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Figura 2 - Sistema endócrino humano



Fonte: Ghiselli e Jardim, 2007.

A necessidade de ter um sistema endócrino funcional é importante para garantir as ações dos hormônios, que atuam como mensageiros químicos, para comunicar órgãos e tecidos, na regulação das atividades fisiológicas e comportamentais. O funcionamento esperado do sistema endócrino depende de ações coordenadas de uma seleção complexa de hormônios, atuando de forma síncrona, nas concentrações corretas e momentos apropriados. Porém, alguns produtos químicos, como os DE, podem causar uma falha nesse sistema (DARBRE, 2019).

Os DE podem agir de formas diferentes nos sistemas afetados. Eles podem agir: a) danificando diretamente uma glândula do sistema endócrino; b) interagir com um receptor de hormônios; c) alterar o metabolismo de um hormônio em uma glândula do sistema endócrino (CEC, 1997).

2.2.2.2 Bisfenol

Bisfenol A (BPA) é um produto composto orgânico sintético, pertencente ao grupo de difenilalcanos. Sua utilização se dá como monômetro na produção de plástico policarbonato, resinas epóxi e resinas de poliéster-estireno. Também é utilizado como antioxidante em alguns tipos de plastificantes e como inibidor de polimerização do PVC. Aproximadamente, 65% são polimerizados no plástico de policarbonato (PC), aproximadamente 30% polimerizado em resinas epóxi e os 5% resultantes são de outras aplicações. A exposição humana ao BPA acontece pela ingestão de alimentos e bebidas contaminadas. Devido aos efeitos associados ao sistema endócrino, a indústria está tentando substituir o BPA em várias aplicações (PIVNENKO *et al.* 2015; GEENS; GOEYENS; COVACI, 2011; STAPLES *et al.*, 1998; VANDERBERG *et al.*, 2007).

O BPA é considerado um desregulador endócrino, dessa forma, ele atua diretamente no sistema endócrino. Esses compostos podem interromper a função de hormônios e agir como um concorrente de hormônios que são realmente produzidos pelo metabolismo. Em outras palavras, ele copia os hormônios do corpo, podendo afetar negativamente a saúde humana (LIANG, *et al.*, 2014).

No Brasil existe duas Resoluções que estão em vigência que abrangem o uso de BPA. A primeira delas é a Resolução, nº 17 de 14 de março de 2008, da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a qual estabelece o limite de vários produtos e substâncias químicas, inclusive o BPA (ANVISA, 2008). Segundo a Resolução o limite de migração específica (LME) do bisfenol-A é 0,6 mg/kg de alimentos. A segunda é a Resolução nº 41 de 16 de setembro de 2011, da Diretoria Colegiada da ANVISA, que proíbe a fabricação e a importação de mamadeiras que contenham BPA, destinadas a alimentação de lactentes (ANVISA, 2011).

Na revisão de literatura da pesquisa de Deblonde, Cossu-Leguille e Hartmann (2011), entre os 45 artigos estudados, a concentração de bisfenol A varia entre 0,088 a 11,8µg/L no afluente das estações de tratamento e 0,006 e 4,09µg/L no efluente. A remoção de bisfenol A é cerca de 71%. As concentrações de BPA são muito mais altas nas estações de tratamento que recebem efluentes da indústria (papel, resinas epóxi, plásticos) do que as estações de tratamento que recebem apenas esgoto doméstico.

Na pesquisa de Garoma *et al.* (2010) foi estudado a oxidação através de ozonização, de Bisfenol A e seus intermediários (catecol, resorcinol, acetona, formaldeído, ácidos orgânicos, ácido acético, fórmico, maleico e acálico). Os resultados indicaram que as remoções foram eficazes durante o tratamento. Apesar de demonstrar que os intermediários de reação do BPA eram mais resistentes a ozonização do que os compostos originais, indicando que a mineralização completa do BPA pode necessitar de ozonização por período prolongado.

Um estudo realizado em diversas cidades no Estado de São Paulo analisou a água potável e 5 dos 7 micropoluentes estudados foram encontrados, sendo que o bisfenol-A foi o que obteve a maior concentração ficando em $11,4 \text{ ngL}^{-1}$ (máxima), o que correspondeu a aproximadamente 60% de todos os contaminantes (JARDIM *et al.*, 2012).

Na Tabela 6 foi realizado um levantamento de concentrações de BPA em diversas matrizes ambientais. Observa-se a grande variação de concentrações, já que as matrizes são diferentes, espera-se essa variação.

Tabela 6 - Concentração de BPA em fase aquosa em diversas matrizes ambientais

Local	Concentração no ambiente	Matriz	Referência
	0,005-0,05 µg/L	Efluente	
Alemanha	0,0005-0,014 µg/L	Água superficial	KUCH; BALLSCHMITER, 2001
	0,0005-0,002 µg/L	água potável	
	7-58 µg/L	Alimentos armazenados em potes de plástico policarbonato	
EUA	0,0001-0,0047 µg/L	Água armazenada em recipientes de plástico policarbonato	BILES <i>et al.</i> , 1997
Alemanha	0,0005-0,41 µg/L	Água superficial	
	0,018-0,702 µg/L	Efluente ETE	FROMME <i>et al.</i> , 2002
	0,01-0,19 µg/L	Sedimento marinho	
EUA	0,004-1,363 µg/L	Lodo biológico	
	0,14 µg/L	Água potável	KOLPIN <i>et al.</i> , 2002
Itália	0,33-0,34 µg/L	Efluente ETE	
	0,013-0,036 µg/L	Efluente ETE	LAGANÀ <i>et al.</i> , 2004
	0,015-0,029 µg/L	Água superficial	
Rio dos Sinos/RS	<LD - 3.294,63 ng/L	Água superficial	
São Leopoldo/RS	<LD a 832,30 ng/L	Água potável	SCHMITT, 2021
ETE Unisinos/RS	<LD a 991,23 ng/L	Efluente	
Curitiba/PR	1,29-84,11 µg/L	Esgoto bruto	Froehner <i>et al.</i> , 2011
	LD-0,02 µg/L	Esgoto tratado	
Belo Horizonte/MG	3-2847 µg/L	Esgoto bruto	Brandt, 2012
Campinas/SP	0,16-0,03 µg/L	Água Potável	SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2009
Rio das Velhas/MG	8,6-168,3ng/L	Água superficial	MOREIRA <i>et al.</i> , 2010
Rio Ribeirão Anhumas/SP	808-13.016 ng/L	Água superficial	
Rio Capivari/SP	257-139 ng/L	Água superficial	RAIMUNDO, 2007

Fonte: A autora (2023)

Legenda: LD – limite de detecção

2.2.3 Legislação e padrões de lançamento

Vários bancos de dados e regulamentos foram desenvolvidos em todo o mundo para documentar os efeitos adversos dos produtos químicos e avaliar o risco desses produtos. Os EUA possuem uma base de informações chamada de ECOTOX, que é a listagem de 12.732 produtos químicos (EPA, 2023; LONG *et al.*, 2023). Já a União Europeia produziu vários bancos de dados para rastrear os produtos químicos recém desenvolvidos, incluindo o rastreamento dos cosméticos. Em termos de regulamentação, a União Europeia criou a REACH, que tem a finalidade de registro, avaliação e autorização de produtos químico, que são utilizados na EU (UNIÃO EUROPEIA, 2023). A China atualizou em 2019, o regulamento e o registro de substâncias químicas (LONG *et al.*, 2023).

As atualizações dos bancos de dados de produtos químicos se tornam necessária, especialmente para os CE, que foram detectados no ambiente, mas ainda não foram regulamentados. Embora os dados dos bancos de ecotoxicologia sejam atualizados regularmente para incluir os CE, há uma falta da visão geral sobre a distribuição ambiental dos CE. Ou seja, sem conhecer a concentração dos CE no meio ambiente, é impossível realizar uma avaliação de riscos dos CE, o que por sua vez, dificulta a regulamentação. (LONG *et al.*, 2023).

O Brasil, conforme mencionado no item 2.2.2.2 possui uma Resolução da ANVISA, nº 17 de 17 de março de 2008, que lista diversos aditivos para materiais plásticos destinados a elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos (ANVISA, 2008). Porém, para padrão de lançamento de efluentes no meio ambiente, não há resoluções para micropoluentes.

O padrão de lançamento de efluentes líquidos no meio ambiente no Brasil, é regulamentada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 430/2011, que prevê condições e padrão de lançamento de parâmetros orgânicos e inorgânicos, mas não cita nenhum micropolvente.

No Rio Grande do Sul, os padrões de emissão de efluentes líquidos, são definidos pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) através da Resolução nº 355/2017. Da mesma forma que a CONAMA nº430/2011, está previsto na Resolução apenas parâmetros orgânicos e inorgânicos, mas não micropoluentes.

A redução dos desreguladores endócrinos na matriz ambiental requer ações regulatórias de nível municipal, estadual e federal (DARBRE, 2019).

3 ESTUDO DE CASO – ETE UNISINOS

Este capítulo se inicia com a apresentação da área de estudo na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos, introduzindo dados sobre o sistema de tratamento e a caracterização do esgoto sanitário gerado na Universidade.

3.1 ESTUDO DE CASO

A estação de tratamento de esgoto (ETE), objeto de estudo desta dissertação, está localizada na Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, Campus localizado na cidade de São Leopoldo – RS (Figura 3). A ETE recebe todo o esgoto sanitário gerado no Campus, através de uma rede coletora, separada da rede de coleta de águas pluviais. Atualmente, na Universidade, a Unidade de Apoio Operações e Serviços é responsável pelo gerenciamento dos efluentes, contudo, a ETE é operada por uma empresa terceirizada contratada.

Fotografia 1 - ETE Unisinos, São Leopoldo - RS



Fonte: A autora (2023).

Atualmente a ETE Unisinos possui capacidade de recebimento de esgoto de 600m³/dia, conforme Licença de Operação (LO nº 140/2022-DLA). A licença é municipal, emitida pela SEMMAM (Secretaria Municipal do Meio Ambiente) da Prefeitura Municipal de São Leopoldo/RS.

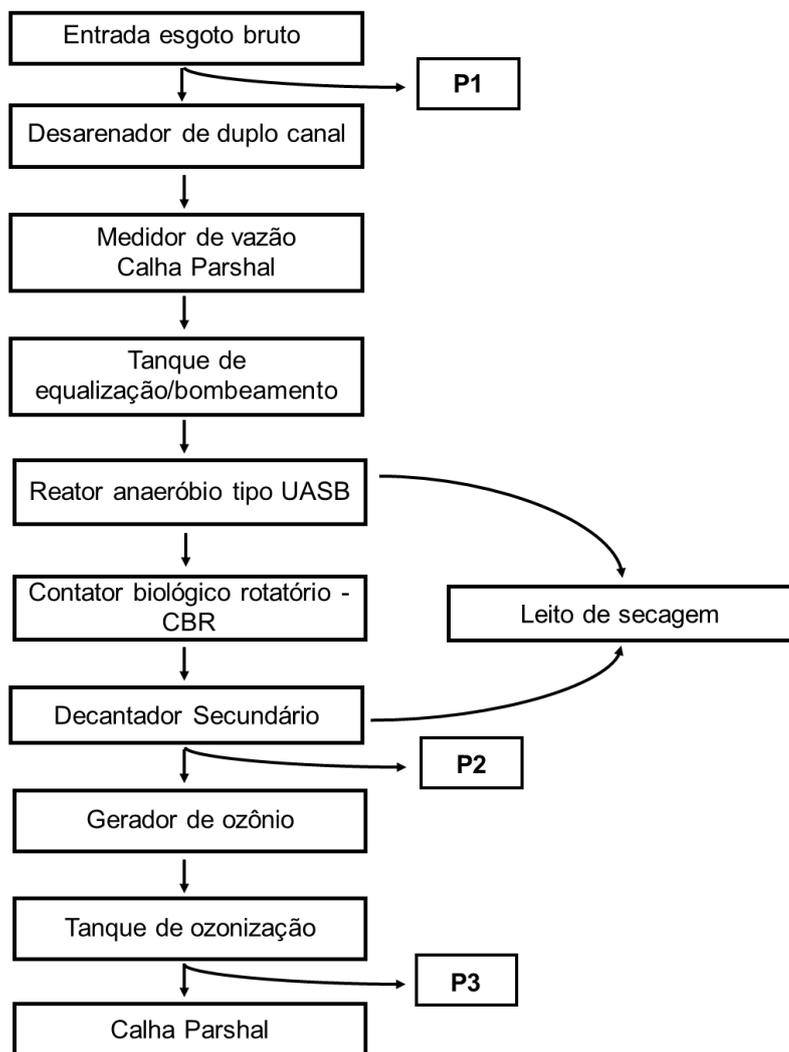
A primeira versão da estação e tratamento foi instalada em 1986, para atender uma população de 18.000 pessoas. O sistema instalado era composto de rede coletora, sistema de entrada (by-pass, gradeamento, desarenador e medidor Parshal), e reator anaeróbio tipo UASB.

Em 2009, foi realizada uma ampliação da ETE, para abranger uma população de 27.000 pessoas. A seguir está descrito o sistema atual da ETE, com os processos que envolvem o sistema de tratamento de esgoto.

3.1.1 Composição atual do sistema da ETE

A Figura 4 apresenta o fluxograma do sistema de tratamento da ETE Unisinos, objeto de estudo.

Figura 3 - Fluxograma de tratamento da ETE Unisinos



Fonte: A autora (2023).

Legenda: Os pontos P1, P2 e P3 são os pontos selecionados para coleta de amostras para este estudo de caso.

O sistema de tratamento da ETE Unisinos, inicia-se pelo gradeamento primário, que tem como objetivo a remoção de materiais grosseiros. A limpeza é feita de maneira manual com o auxílio de um rastel, onde retira-se os materiais que ali ficaram retidos e através de um carrinho de mão, leva-se até a leira de compostagem, esse processo é realizado diariamente.

O próximo passo é o sistema de desarenação, que é composto por 2 desarenadores em paralelo, sendo utilizado um de cada vez (a cada dia é feita a troca, utilizando-se do sistema de comportas), estando o outro em processo de limpeza. Nos desarenadores há remoção das partículas de tamanho superior a 0,2mm.

Após, o efluente passa pelos tanques de equalizações de vazões, para uniformizar a vazão nos horários que ela se está acima de 5 L/s. Depois o efluente é encaminhado ao reator anaeróbico de fluxo ascendente em manta de lodo (UASB), que tem o objetivo principal a remoção de carga orgânica. A unidade instalada na ETE Unisinos possui volume útil de 150 m³ e é operada para um tempo de residência mínima de 6 horas. O lodo em excesso no reator UASB é removido através de bomba que está localizada no poço seco. É descartado aproximadamente 25 cm de lodo em cada leito de secagem.

Cada leito de secagem possui capacidade de receber 7,5 m³ de lodo do reator UASB, sendo que a cada 15 dias é descartado aproximadamente 1m³ de lodo estabilizado, nas leiras de compostagem. O líquido que é filtrado nos leitos de secagem, retorna a entrada da ETE, através do poço úmido.

A carga orgânica remanescente e de nutrientes, é removida no contator biológico rotatório (CBR) – sólidos solúveis e nutrientes presentes no efluente que sai do reator UASB. O CBR trabalha com um sistema de tambores rotatórios que facilitam o contato do efluente com as bactérias aeróbias aderidas no material de preenchimentos dos tambores. O equipamento possui funcionamento contínuo, 24 horas por dia, 7 dias da semana. A alimentação do CBR é feita através do bombeamento do efluente do UASB, executado por um conjunto de bombas submersas, que são monitoradas pelo operador, controlando as boias de nível para garantir o fluxo da vazão até o CBR.

Do processo do CBR, o efluente é enviado para dois decantadores, cuja função principal é a retirada de sólidos que saem junto com o efluente tratado no CBR. O descarte do lodo dos decantadores é realizado duas vezes na semana. O operador realiza o descarte de 1/3 do volume de cada decantador, sendo o lodo depositado nos leitos de secagem. A cada 15 dias os decantadores são esvaziados completamente, e o lodo do fundo será depositado nos leitos de secagem e o sobrenadante enviado para o sistema de entrada para alimentação do reator UASB.

Posteriormente, é encaminhado a uma vazão constante para o tanque destinado à interação com o ozônio, desenhado com o propósito de desinfetar o efluente. O processo de ozonização ocorre por meio do Método Corona, no qual o oxigênio do ar é concentrado e, em seguida, uma descarga elétrica é aplicada, resultando na formação de ozônio. Para essa finalidade, a ETE Unisinos está equipada com o Sistema de Geração e Transferência de Ozônio BRO3-Plus1,

fornecido pela empresa Brasil Ozônio. Esse conjunto de equipamentos é composto por um concentrador de oxigênio (8 litros AirSep), um gerador de ozônio e um quadro de comando, conforme ilustrado na Figura 5 (SCHOENELL, 2013).

A infraestrutura da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) Unisinos foi projetada para operar simultaneamente com três conjuntos, mantendo uma vazão constante de 8 a 10 L/min de O_3 . Cada conjunto inclui um bay-pass, um venturi, uma bomba e reatores de mistura, garantindo assim a vazão necessária de ozônio para o tratamento.

Após a formação do ozônio, o gás é encaminhado por duas bombas até o tanque de ozonização, onde fica em contato com o efluente. Após o processo de desinfecção, o efluente tratador, é encaminhado até a saída da ETE e é despejado no Arroio São João.

Figura 4 - Sistema de geração de O_3



Fonte: A autora (2023).

3.1.2 Caracterização do esgoto da ETE Unisinos

As propriedades do esgoto estão ligadas com as atividades antrópicas, condições climáticas, avanços tecnológicos, que também estão relacionadas com a

introdução de compostos de difícil degradação, dificilmente removidos pelos tratamentos convencionais (LOPES, 2015).

A seguir, na Tabela 8, estão consolidados os dados que caracterizam o esgoto bruto e tratado na Estação de Tratamento de Esgotos da Unisinos, Campus São Leopoldo, abrangendo os resultados dos anos de 2019 a 2023.

Tabela 7 - Caracterização do esgoto da ETE Unisinos

Parâmetros	Unid.	2019		2020		2021		2022		2023***	
		Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado	Bruto	Tratado
Alumínio Total	mg/L	0,203 - 0,630	0,050 - 0,438	0,241 - 3,150	0,108 - 2,310	0,100 - 0,210	0,114 - 0,539	0,146 - 0,266	0,050 - 0,218	0,102 - 0,311	0,050 - 0,213
Arsênio Total	mg/L	ND - 0,01	ND - 0,010	ND	ND	<0,005	<0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Bário Total	mg/L	0,023 - 0,056	0,024 - 0,054	ND - 0,950	0,010 - 0,070	0,050 - 0,086	0,048 - 0,068	0,042 - 0,052	0,025 - 0,054	0,040 - 0,048	0,026 - 0,037
Boro Total	mg/L	ND - 0,472	ND - 0,317	ND - 0,208	ND - 0,208	<0,050 - 0,153	<0,05 - 0,139	0,050 - 0,050	0,050 - 0,050	0,050 - 0,065	0,050 - 0,065
Cádmio Total	mg/L	ND - 0,004	ND - 0,004	ND	ND	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Chumbo Total	mg/L	ND - 0,013	ND - 0,006	ND	ND	<0,010	<0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Cianeto	mg/L	ND - 0,020	ND - 0,020	ND - 0,020	ND - 0,020	<0,001	<0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cobalto Total	mg/L	ND - 0,010	ND - 0,010	ND	ND	<0,005	<0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Cobre Total	mg/L	0,010 - 0,030	ND - 0,010	BD	ND	<0,009	<0,009	0,012	0,009	0,009	0,009
Cromo Total	mg/L	ND - 0,009	ND - 0,009	ND - 0,020	ND	<0,010	<0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Cromo Hexavalente	mg/L	ND - 0,020	ND - 0,02	ND	ND	<0,020	0,003	0,020	ND - 0,020	0,020	0,020
DBO	mg/L	8,700 - 133,0	8,700 - 29,000	3,000 - 79,000	3,000 - 20,000	11,000 - 3,000	3,000 - 8,000	8,000 - 17,000	4,500 - 9,00	5,000 - 22,000	3,000 - 12,000
Estanho Total	mg/L	ND - 0,050	ND - 0,050	ND	ND	<0,050	<0,050	0,050	0,100	0,050	0,100
Fenol	mg/L	ND - 0,020	ND - 0,11	ND - 0,040	ND - 0	0,003 - 0,020	<0,003 - 0,01	0,003 - 0,020	0,003 - 0,060	0,003 - 0,120	0,003 - 0,070
Ferro Total	mg/L	2,308 - 5,970	1,211 - 1,987	1,989 - 5,990	ND - <0,016	5,110 - 4,460	3,445 - 5,586	4,873 - 6,308	1,151 - 6,100	5,187 - 7,457	1,537 - 2,524
Fluoreto	mg/L	0,020 - 0,100	ND - 0,100	ND - <0,2	ND - <0,200	0,158 - 0,987	0,574 - 0,500	<0,100 - 0,100	0,100 - 0,100	0,100 - 0,244	0,100 - 0,578

Fósforo Total	mg/L	3,520 - 6,415	6,213 - 3,408	ND - 3,930	ND - 0,5000	0,940 - 0,224	0,906 - 0,559	0,890 - 2,182	1,352 - 2,288	0,920 - 2,469	1,708 - 5,253
Lítio Total	mg/L	ND - 0,090	ND - 0,090	ND	ND	<0,010	<0,010	<0,100 - 0,100	0,010 - 0,010	0,010 - 0,010	0,010 - 0,010
Manganês Total	mg/L	0,135 - 0,324	0,170 - 0,342	0,246 - 0,583	0,210 - 0,246	0,306 - 0,669	0,160 - 0,331	0,217 - 0,340	0,101 - 0,560	0,222 - 0,445	0,148 - 0,300
Mercúrio Total	mg/L	ND - 0,100	ND - 0,100	ND	ND	<0,010	0,010	<0,010 - 0,010	0,100 - 0,584	0,100 - 0,100	0,010 - 0,010
Molibdênio Total	mg/L	ND - 0,010	ND - 0,101	ND	ND	<0,010	<0,010	<0,010 - 0,010	0,010 - 0,010	0,0100 - 0,100	0,010 - 0,010
Níquel Total	mg/L	ND - 0,010	ND - 0,102	ND	ND	<0,010	<0,010	<0,010 - 0,010	0,010 - 0,010	0,010 - 0,010	0,010 - 0,010
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	31,940 - 63,500	42,000 - 47,850	ND - 19,960	ND - 41,230	ND - 11,77	ND - 12,620	5,498 - 18,330	7,951 - 28,694	14,200 - 27,900	26,259 - 34,616
Nitrogênio Total Kjeldahl	mg/L	85,929 - 41,300	55,717	<5 - 40,600	<5 - 44,69	9,501 - 18,96	13,990 - 10,370	9,106 - 22,400	9,776 - 33,028	16,994 - 26,006	29,295 - 58,093
Prata Total	mg/L	ND - 0,0100	ND - 0,100	ND	ND	<0,010	<0,010	<0,010 - 0,010	0,010 - 0,010	0,010 - 0,010	0,010 - 0,010
Sólidos sedimentáveis	mg/L	-	-	<0,100 - 0,100	<0,100 - 0,100	0,100 - 0,400	<0,100 - 1,500	0,100 - 4,000	0,010 - 0,010	0,100 - 0,0100	0,100 - 0,100
Sólidos Suspensos	mg/L	12,600 - 146,500	6,800 - 65,800	*	*	0,100 - 1,500	<0,100 - 0,300	12,900 - 61,800	1,800 - 22,500	9,400 - 42,100	3,500 - 11,100
pH		6,400 - 7,200	13,600 - 6,300	*	*	*	*	6,410 - 7,780	6,660 - 8,310	6,480 - 6,730	7,220 - 7,970
DQO	mg/L	642,400 - 37,000	32,600 - 192,700	*	*	*	*	51,000 - 452,50	34,900 - 67,200	34,000 - 237,200	18,400 - 52,200
Cor verdadeira	mg/L	20,000 -	10,000 -	20,000 -		5,000 -	5,000 -	160,000 -	20,000 -	20,000 -	20,000 -
	Pt/Co	70,000	50,000	40,000	5,000 - 30,000	100,000	80,000	20,000	70,000	140,000	80,000
Coliformes termotolerantes	NMP/1 00mL	13000 - 3500000	3500 - 540000	1700 - 920000	92033,333 - 350000,000	2000 - 2300000	130 - 79000	230000 - 9200000	45,000 - 350000	33000 - 3500000	240 - 920000
Óleos e graxas	mg/L	<10 - 34,300	<10 - 17	*	*	*	*	<10,000 - 17,200	<10,000 - 14,200	<10 - 14,800	<10 - 12,200
Surfactantes	mg/L MBAS	1,460 - 0,290	0,660 - 2,170	*	*	*	*	0,600 - 0,670	1,151 - 1,650	0,640 - 0,640	0,280 - 0,280

Fonte: Sistema de Gestão Ambiental da Unisinos (SGA Unisinos, 2022).

*Sem coleta devido a paralisação das atividades presenciais da Universidade por causa da pandemia COVID-19.

*** Só foram considerados os meses de janeiro, abril e julho. Demais meses ainda não foram catalogados.

ND Não detectável

A caracterização do esgoto bruto doméstico da ETE Unisinos é considerada fraca por Jordão e Pessoa (2017), conforme Tabela 1 apresentada no item 2.1.1. Na Tabela 8, observamos a classificação de Mackenzi e Masten (2016), que também mostra três diferentes graus de classificação, fraco, médio e forte. O esgoto bruto da ETE Unisinos, foi considerado fraco por essa classificação.

Tabela 8 - Composição típica de efluentes domésticos não tratado em mg/L

Parâmetro	Fraco	Médio	Forte
Alcalinidade	50	100	200
DBO	100	200	300
Cloreto	30	50	100
DQO	250	500	1000
Sólidos suspensos	100	200	350
Sólidos sedimentáveis	5	10	20
Sólidos dissolvidos totais	200	500	1000
Nitrogênio Kjeldhal total	20	40	80
Carbono orgânico total	75	50	300
Fósforo total	5	10	20

Fonte: Adaptado de Mackenzie e Masten (2016).

Na pesquisa de Alves *et al.* (2007), os valores de DBO coletadas em uma ETE desativada no município de Passo Fundo/RS, variaram entre 3,93 mg/L e 314 mg/L. Já na pesquisa de Monaco *et al.* (2014), a amostra foi coletada em um reservatório, receptor de esgoto sanitário proveniente da cidade de Viçosa/MG, o valor de DBO encontrado foi de 526 mg/L. Com essas duas pesquisas, podemos perceber que, os valores de DBO são superiores aos valores da ETE Unisinos. Segundo Aquino, Brandt e Chernicharo (2013) a variação de concentração dos parâmetros monitorados deve-se aos padrões de consumo, hábitos culturais além de diferentes tratamentos de esgoto empregados.

4. METODOLOGIA

O capítulo da metodologia se inicia com a apresentação da metodologia de amostragem, bem como as análises e os parâmetros de monitoramento que foram realizados para atendimento aos objetivos desta dissertação. Por último é abordada a análise de dados, incluindo a metodologia estatística dos resultados.

4.1 AMOSTRAGEM

Na Figura 4, foi apresentado o fluxograma que ilustra os pontos de coleta de amostras. Já na Figura 6, é possível visualizar a disposição geográfica desses pontos de coleta. O ponto P1 refere-se à coleta na entrada do esgoto da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), logo após o gradeamento, caracterizando o esgoto bruto. O ponto P2 é coletado após passar pelos dois decantadores, marcando o final do tratamento biológico. Já o ponto P3 é localizado na saída do tanque de ozonização, representando a saída do esgoto tratado pela ETE.

Figura 5 - Imagem do Google Maps da ETE Unisinos, São Leopoldo - RS



Fonte: Fonte: Unisinos (2023).

Para a execução deste trabalho, foram monitorados e coletadas amostras no período de agosto de 2023 a novembro de 2023, totalizando então, 4 meses de

monitoramento e 36 amostras coletadas. Foram realizadas coletas, conforme datas descritas na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9 – Coletas realizadas neste estudo ao longo do segundo semestre de 2023 na ETE Unisinos, Campus São Leopoldo.

Coleta	Data	Mês	Ensaio
Coleta 1	07/08/2023	ago/23	pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 2	29/08/2023		pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 3	04/09/2023	set/23	pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 4	09/09/2023		pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 5	14/09/2023		pH, DQO, ozônio residual
Coleta 6	28/09/2023		pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 7	03/10/2023	out/23	pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 8	17/10/2023		pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 9	19/10/2023		pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 10	1 ^o /11/2023	nov/23	pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 11	06/11/2023		pH, DQO, ozônio residual, BPA
Coleta 12	10/11/2023		pH, DQO, ozônio residual, BPA

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Para o tratamento estatístico, se fez necessário a exclusão de 25% dos resultados das amostras de bisfenol-A e 16,67% dos resultados das amostras de DQO. O pH foi realizado em todas as amostras.

As amostras foram coletadas no intervalo de tempo compreendido entre 16h30 e 17h30 horas. As amostras foram coletadas diretamente nos frascos de cor âmbar. Esses frascos geralmente são usados para proteger as amostras sensíveis à luz, pois a cor âmbar reduz a exposição à luz, minimizando possíveis alterações nas propriedades da amostra.

Antes da coleta da amostra, houve um processo de ambientação, que pode envolver a introdução da amostra no frasco e a retirada repetida da amostra do frasco. Esse procedimento pode ser realizado para garantir que o frasco esteja adequadamente "preparado" para receber a amostra, ou para estabilizar as condições dentro do frasco. A amostra foi adicionada ao frasco até atingir o volume máximo possível, referido como "até o talo". Isso é feito para garantir que a quantidade máxima da amostra seja coletada e armazenada no frasco. Durante todo o processo de coleta, foi feito um esforço para minimizar o contato da amostra com o oxigênio.

Nas Fotografias a seguir, é possível observar o processo de coleta em andamento para cada ponto específico.

Fotografia 2 – Coleta no P1, entrada da ETE (depois do gradeamento).



Fonte: A autora (2023).

Fotografia 3- Coleta no P2, saída do decantador.



Fonte: A autora (2023).

Fotografia 4 – Coleta no P3, saída da ETE.



Fonte: A autora (2023).

4.2 GERAÇÃO DE OZÔNIO

O ozônio (O_3) foi gerado por meio do método corona, na qual o oxigênio do ar foi concentrado e submetido a uma descarga elétrica, resultando na formação do ozônio, conforme apresentado no item 3.1.1 desta dissertação.

A determinação da concentração de ozônio na solução líquida foi realizada por meio de análises iodométricas, seguindo o método SM 2350E. Para isso, 200 mL de uma solução de iodeto de potássio a 2% (m/v) foram expostos ao ozônio por 5 minutos. Em seguida, a amostra foi acidificada com 5 mL de ácido sulfúrico 4 N e titulada até atingir um tom amarelo claro com tiosulfato de sódio 0,0991 N. Introduziu-se 1 mL de uma solução de amido a 1% (m/v), tornando a titulação azul, e posteriormente titulou-se novamente com tiosulfato de sódio 0,0937 N até a completa descoloração. A geração de ozônio, expressa em $mg \cdot min^{-1}$, foi calculada conforme a Equação 2 do método SM 2350E.

$$\text{Geração de } O_3 \text{ (mg} \cdot \text{min}^{-1}) = (V * N * 24)/t \quad (2)$$

Onde:

V = volume de tiosulfato de sódio utilizado na titulação (mL);

N = normalidade do tiosulfato de sódio;

24 = fator de conversão (equivalente grama O_3 : $16 \cdot 3 = 48/n^\circ$ de oxidação do

$O_3 = 2$

T = tempo de borbulhamento do ozônio (min).

O valor aferido através da Equação 2 e transformando para horas foi de 0,27 g O₃.h⁻¹. Valor muito abaixo se comparado ao valor do fabricante: que é de 27g O₃.h⁻¹, conforme Tabela do próprio fabricante.

Tabela 10 – Geração de ozônio do equipamento

BRO3-PLUS1 (bobina Bosch cinza)					
Concentrador 8 litros AirSep					
Vazão		BMT			
LPM	%	g/Nm ³	%wt/wt	ppm	g/h
5	95	17	1,17	8000	5.1
4	95	21	1,48	9900	5.0
3	95	26,5	1,85	12400	4.8
2	95	37	2,55	17200	4.4
1	95	45	3,12	20900	2.7

Autor: Brasil Ozônio (2023).

Dessa forma, considerou-se que o volume de ozônio enviado ao tanque para interação com o efluente foi de 0,27 g O₃.h⁻¹. É importante observar que esse valor pode ter sido subestimado, uma vez que, dos três concentradores/geradores projetados para atender à demanda da ETE Unisinos, apenas um estava plenamente operacional.

Por esse motivo, foi requisitado que a situação fosse mantida durante o período de coleta de amostras, visando manter uma concentração constante de ozônio no sistema.

4.3 PARÂMETROS E METODOLOGIAS ANALÍTICAS

Os parâmetros de monitoramento com os respectivos métodos de ensaio, estão descritos na Tabela 10.

Tabela 11 - Parâmetros e método de ensaio das amostras

Parâmetro	Método	Unidade
DQO	SM 5220	mgO ₂ .L ⁻¹
pH	SM 4500	-
Bisfenol	SCHMITT, 2021	ng.L ⁻¹
Ozônio residual	SM 4500 - 03B	mgO ₃ .L ⁻¹

Fonte: A autora (2023).

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

Para o ensaio de Demanda Química de Oxigênio (DQO) as amostras foram preservadas, imediatamente após a coleta, a uma temperatura $\leq 6^{\circ}\text{C}$ e adicionado ácido sulfúrico (H_2SO_4) até obter $\text{pH} < 2$. Todos os ensaios foram realizados no máximo 7 dias após a coleta e preservação, em duplicata, conforme o método indicado na Tabela 11.

Os ensaios para determinar o ozônio residual, pH e bisfenol, foram conduzidos imediatamente após a coleta, sem que as amostras fossem preservadas.

Para a análise do Bisfenol-A, foi utilizado a metodologia elaborada na pesquisa de Schmitt (2021). Primeiramente foi ajustado o pH da amostra para 3, após realizada a filtração em filtro de fibra vidro de 0,45 mm. A extração da fase sólida aconteceu com o uso de cartucho C18 de fase reserva, contendo 500 mg de fase sólida (sorvente) e um volume de 6 mL.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da Unisinos. Adicionalmente, o bisfenol-A foi analisado no Laboratório de Microbiologia da Unisinos.

4.4 REMOÇÃO DE BISFENOL-A

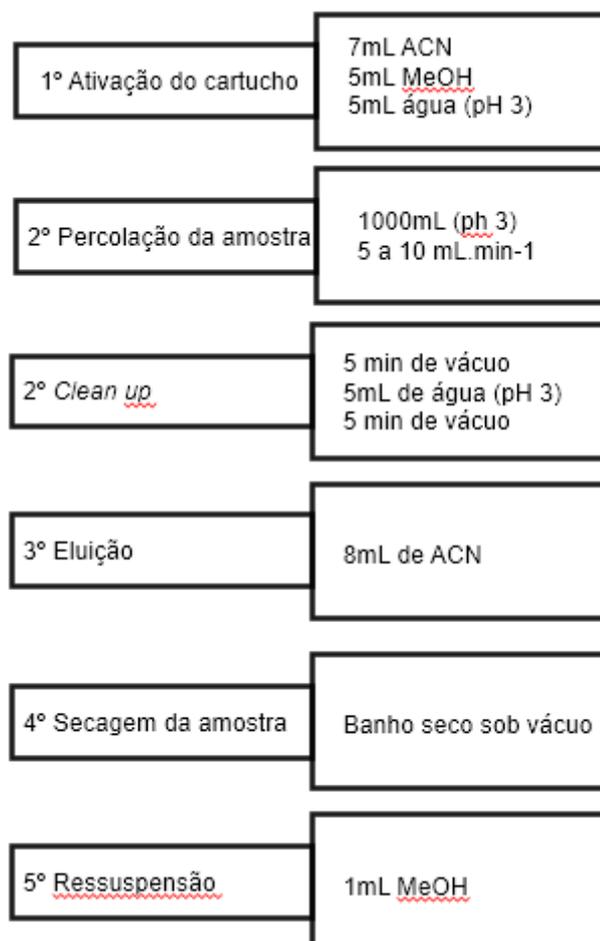
O percentual de remoção de BPA por ozonização se deu pelo método validado por Schmitt (2021), utilizando de técnicas de Cromatografia Líquida (UHPLC-MS).

Primeiramente, as amostras foram concentradas utilizando o método de Extração em Fase Sólida (SPE). A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido utilizada para isolar e concentrar analitos, eliminando interferentes ou impurezas da amostra. Em resumo, os analitos presentes em uma matriz aquosa são retidos ao passarem por um cartucho de extração contendo um material sorvente (Caldas et al., 2011).

As extrações em Fase Sólida (SPE) foram efetuadas utilizando uma bomba de vácuo Te-58 (Tecnal), por meio da fixação dos cartuchos em um sistema extrator manifold à vácuo com 12 portas (Macherey-Nagel). Para todas as extrações foi utilizado o cartucho C18 de fase reversa, contendo 500 mg de fase sólida (sorvente)

e um volume de 3 mL (SCHMITT, 2021). A Figura 7 apresenta um fluxograma do procedimento adotado).

Figura 6 – Fluxograma do procedimento de bisfenol-A para quantificação deste micropoluentes



Fonte: Adaptado de SCHMITT (2021).

Este método de extração e quantificação, considerando estes compostos, já foi validado em pesquisas recentes, realizadas por Schmitt (2021). Este seguiu os requisitos da ANVISA (2017) e INMETRO (2020), conforme os critérios de linearidade, efeito matriz, limites de detecção e limites de quantificação, precisão e exatidão. A partir dessas análises verificou-se que com a etapa de otimização do método analítico para a determinação dos micropoluentes por UHPLC-MS, foi possível promover uma separação cromatográfica satisfatória do BPA.

As análises do Bisfenol-A foram realizadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (Agilent 1260), acoplado a um espectômetro de massas (MS) single

quadrupolo (Agilent 6120), com ionização por electrospray (ESI – Agilent Technologies), operando nos modos positivo e negativo. A coluna, fase estacionária, utilizada, no modo fase reserva, foi Zorbax XDB-C18 (150 mm x 5 mm e tamanho de partícula de 0,45 µm).

4.5 REMOÇÃO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Segundo ROMERO (2009), a Demanda Química de Oxigênio é a quantidade de oxigênio que é essencial para oxidar o material orgânico de um dado efluente, ou água. As condições de temperatura, tempo de reação e acidez, devem ser definidas através da adição de um agente oxidante específico, o dicromato de potássio, por isso a matéria carbonácea é oxidada em dióxido de carbono (CO₂) e água. Por fim, o resultado é a quantidade de oxigênio utilizado, representado por mg de O₂ L⁻¹.

O método utilizado para o ensaio da DQO foi o de refluxo fechado através do método colorimétrico, que se baseia na análise colorimétrica da amostra. As faixas utilizadas de dicromato de potássio foram para todas as amostras 100-800 mg/L, não foram feitas diluições.

4.6 OZÔNIO RESIDUAL

A avaliação do ozônio residual nas amostras foi efetuada exclusivamente no ponto P3, que representa o efluente já tratado, após a aplicação do ozônio. Este procedimento utilizou o método SM 4500-O3 B, baseado em uma abordagem colorimétrica com índigo. O método indica que o Cloro e o Manganês podem interferir nos resultados.

Por isso, verificou-se a presença de manganês através da caracterização da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) Unisinos, conforme detalhado no item 3.1.2 desta dissertação.

O manganês foi identificado em todos os anos durante a análise de caracterização, com concentrações no efluente tratado variando de 0,101 mg/L a 0,560 mg/L. Assim, de acordo com o método prescrito, a presença de manganês não exerce interferência direta, contudo, ele é suscetível à oxidação pelo ozônio, resultando na descoloração do reagente. Portanto, torna-se imperativo incluir glicina

para retardar a oxidação do manganês e prevenir que este tenha sua coloração afetada antes da sua quantificação.

Para a verificação do cloro, utilizou-se o método SM 4500-Cl B. Não foi detectado cloro nas amostras de efluente tratado, desta forma não houve necessidade de adicionar ácido malônico no ensaio.

Em todas as amostras, a absorvância empregada segue as diretrizes do método, sendo o comprimento de onda 600nm no espectrofotômetro.

4.7 ANÁLISE PH

Para a determinação do pH utiliza-se um eletrodo de vidro acoplado à um potenciômetro (Ph-metro). (ROMERO, 2009).

O pH-metro utilizado foi da marca Tecnal, possui uma faixa de atuação de -2 a 20 unidades e uma resolução de 0,01%. Segundo instrução do fabricante, os pH-metros foram calibrados uma vez na semana.

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Na realização das análises estatísticas, empregou-se o software SPSS na versão 22. Foram conduzidos testes de normalidade, incluindo o de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk, para os parâmetros monitorados neste estudo. Os resultados destes testes revelaram significância estatística ($p < 0.05$) em todas as amostras e grupos distintos analisados, indicando a não normalidade dos dados. Na Tabela 12, estão apresentados os resultados específicos do teste de normalidade para os parâmetros Bisfenol-A e DQO.

Tabela 12- Testes de normalidade

	Kolmogorov-Smirnov ^a			Shapiro-Wilk		
	Estatística	df	Sig.	Estatística	df	Sig.
BPA	0,183	149	0,000	0,825	149	0,000
DQO	0,18	69	0,000	0,864	69	0,000

Fonte: A autora (2023).

Portanto, para a comparação entre os resultados do esgoto bruto e tratado (após UASB/CBR e Ozônio), foram conduzidos os testes não paramétricos de Kruskal-Wallis, especialmente indicado para a análise de mais de dois grupos, e

Kolmogorov-Smirnov, escolhido devido à sua aplicabilidade na comparação de dois grupos distintos e ao seu maior poder analítico, especialmente considerando tamanhos amostrais inferiores a 25 por grupo. O critério adotado para significância foi $p < 0,05$.

5. RESULTADOS

Neste capítulo, estão expostos os resultados alcançados em cada fase do desenvolvimento deste estudo. Aborda-se os dados relativos à detecção de bisfenol-A no esgoto sanitário, bem como à demanda química de oxigênio. Além disso, apresenta-se uma análise comparativa com os achados presentes na literatura pertinente.

5.1 PRESENÇA DE BISFENOL-A NO ESGOTO SANITÁRIO

A Tabela 13 apresenta as concentrações mínimas e máximas encontradas de Bisfenol-A no esgoto bruto (P1), esgoto após tratamento composto por UASB e CBR (P2) e esgoto após tratamento por ozonização (P3).

Tabela 13 – Concentrações de BPA obtidas no esgoto nos diferentes pontos amostrais avaliados neste estudo.

Data da amostragem	P1 - Esgoto bruto	P2 - Após UASB/CBR	P3 - Após O3
	Concentração de BPA	Concentração BPA	Concentração BPA
	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)
04/09/2023	6335,220	4594,660	828,130
09/09/2023	3383,154	1654,772	297,560
28/09/2023	2750,720	330,210	336,770
03/10/2023	2684,640	3815,800	799,180
17/10/2023	729,120	1337,660	2047,820
19/10/2023	3080,410	3861,600	7915,050
1º/11/2023	9176,480	5742,270	10484,060
06/11/2023	1142,500	6671,390	1095,700
10/11/2023	576,925	1373,370	3343,510
Concentração mínima	576,930	330,210	297,560
Concentração máxima	9176,480	6671,390	10484,060

Legenda: P1: esgoto bruto; P2: final do tratamento biológico; P3: efluente tratado – saída da ETE;
BPA: bisfenol-A.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O Bisfenol-A no esgoto bruto, foi identificado em todas as amostras coletadas, apresentando uma variação na faixa de 576,93 ng L⁻¹ a 9176,48 ng L⁻¹, já o efluente

que passou pelo tratamento biológico apresentou uma variação de 330,21 a 6671,39 ng L⁻¹. O efluente tratado, após o ozônio apresentou variação de 297,56 ng L⁻¹ a 10484,06 ng L⁻¹.

Em um estudo conduzido por Schmitt (2021), que também identificou a presença de BPA em esgoto bruto e esgoto tratado na ETE Unisinos no ano de 2021, a concentração mais elevada registrada foi de 1.412,46 ng L⁻¹. Já no esgoto tratado (apenas pós-tratamento biológico), a faixa de concentração ficou entre 31,26 ng L⁻¹ e 991,23 ng L⁻¹. A discrepância pode ser explicada pela influência da pandemia de COVID-19, que reduziu significativamente a população no Campus.

Na cidade de Belo Horizonte, no Brasil a concentração de BPA no esgoto bruto foi de 165,0 ng L⁻¹. Já na cidade de Curitiba, o BPA varou entre 1.290 e 84.110 ng L⁻¹. Na Índia, a concentração média BPA foi de 17.000 ng L⁻¹, já na Colômbia variou entre 110 e 22.730 ng L⁻¹. (QUEIROZ, FERNANDA B. *et al.*, 2014; BEDOYA-RÍOS *et al.*, 2018; SAXENA *et al.*, 2021; FROEHNER *et al.*).

No que diz respeito às estações de tratamento de esgoto municipais, a variação de BPA no esgoto bruto, ocorre em função das características específicas do efluente de cada país. Na China, a concentração média de BPA em esgoto bruto foi de 191 ng L⁻¹ e do esgoto tratado 13 ng L⁻¹. Já na Itália o BPA variou entre 400 e 470 ng L⁻¹ no esgoto bruto e 2,5 ng L⁻¹ no esgoto tratado. Na Croácia e Eslovênia a faixa de concentração de BPA em esgoto bruto foi de 133 a 49.600 ng L⁻¹. (ČESEN *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2015; CASTIGLIONI *et al.*, 2018). Sun *et al.*, (2016) analisaram ETE na China, encontrando valor de BPA para esgoto tratado de <LD a 123,00 ng L⁻¹.

Em outra pesquisa realizada na China, foi investigado 42 micropoluentes em 14 estações de tratamento municipais, a concentração de BPA variou de 234 ng L⁻¹ a 1.527 ng L⁻¹ para análises nas amostras de esgoto bruto e <LD a 123,0 ng L⁻¹. (BEN *et al.*, 2018).

A pesquisa de Pasini (2019), também identificou a presença de BPA em esgoto bruto, na ETE Unisinos no ano de 2019, as coletas foram realizadas nos meses de agosto, setembro e outubro. O valor máximo de BPA no esgoto bruto foi de 43,07 ng L⁻¹ e 6,96 ng L⁻¹ de BPA no esgoto tratado.

5.2 REMOÇÃO DE BISFENOL-A

A Tabela 14 a seguir apresenta as remoções mínimas e máximas encontradas de Bisfenol-A no esgoto bruto (P1), esgoto após tratamento composto por UASB e CBR (P2) e esgoto tratado após tratamento por ozônio (P3).

Tabela 14 – Remoções de BPA

Data da amostragem	P2 - Após UASB/CBR		P3 - Após O3	
	Remoção (P2/P1)	Remoção (P3/P1)	Remoção (P3/P2)	
04/09/2023	27%	87%	82%	
09/09/2023	51%	91%	82%	
28/09/2023	88%	88%	-2%	
03/10/2023	-42%	70%	79%	
17/10/2023	-83%	-181%	-53%	
19/10/2023	-25%	-157%	-105%	
1º/11/2023	37%	-14%	-83%	
06/11/2023	-484%	4%	84%	
10/11/2023	-138%	-480%	-143%	

Legenda: P1: esgoto bruto; P2: final do tratamento biológico; P3: efluente tratado – saída da ETE;
BPA: bisfenol-A.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Nas concentrações de micropoluentes das amostras de efluentes revelou-se inferior àquela observada no afluente correspondente, sugerindo que a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) UNISINOS, foi eficaz na redução desses contaminantes, principalmente no tratamento biológico, onde as remoções são mais significativas. No entanto, em determinadas campanhas, as concentrações de Bisfenol-A (BPA) no efluente superaram as do afluente (valores negativos da Tabela 14). Esse cenário pode ser atribuído a uma degradação limitada ou à desconjugação das formas livres desses compostos, destacando a complexidade do processo de tratamento em diferentes contextos (SCHMITT, 2021).

Outra explicação plausível para as concentrações mais elevadas de BPA em algumas amostras de efluente pode estar associada às flutuações diurnas desses compostos. Todas as coletas foram realizadas no período da tarde e pode não

necessariamente refletir o pico da carga, especialmente considerando que as amostras de afluente e efluente foram obtidas no mesmo dia (SCHMITT, 2021).

Adicionalmente, no item 3.1.1 desta dissertação, foi apresentado o valor da vazão esperada de O₃ injetado no sistema, estimada entre 8 e 10 L/min de O₃. No entanto, no item 4.2 deste estudo, foi apresentado o cálculo da vazão de entrada de ozônio na ETE, resultando em 0,27g O₃.h⁻¹. Este valor é substancialmente inferior ao indicado no documento de Operação da ETE e consideravelmente abaixo das especificações fornecidas pelo fabricante.

O ozônio, como já descrito anteriormente, é um gás que possui o objetivo principal de oxidar e dissociar compostos orgânicos biodegradáveis, além da desinfecção do esgoto. Portanto, uma forma de avaliar sua eficácia é analisando o parâmetro de Coliformes Termotolerantes. Apesar desta pesquisa não ter realizado monitoramento de coliformes, o SGA (Sistema de Gestão Ambiental) da Unisinos realiza o monitoramento mensalmente. Desta forma, na Tabela 15, estão dispostos as remoções e médias mensais dos anos de 2019, 2020, 2021, 2022 e 2023 (apenas de janeiro até setembro).

Para a faixa de vazão da ETE Unisinos, entre 200 e 500 m³/d, a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente nº 355 (CONSEMA, 2017), no artigo 17 exige um valor máximo de Coliforme Termotolerantes para esgoto sanitário igual a 10⁶ NMP/100mL ou eficiência de remoção de 90%. É possível perceber que esgoto tratado da ETE Unisinos atende ao estabelecido pela legislação, contudo sua eficiência de remoção em alguns meses, avaliando principalmente o ano de 2023, está inferior a 90%. Este é outro indicativo que a concentração de ozônio atualmente utilizada está abaixo do esperado.

É perceptível variações elevadas nos índices de remoção de bisfenol-A entre os diferentes processos de tratamento. Contudo, atualmente o país não estabelece legislação que oriente ou estabeleça padrões para os lançamentos. Portanto, do ponto de vista estritamente regulatório, não é possível como determinar se os valores emitidos no Arroio São João são ou não motivo de preocupação.

Embora, com os dados brutos seja possível verificar diferenças entre as concentrações de BPA, apenas uma análise estatística pode apresentar se há diferenças significativas entre os valores encontrados. O teste de Kruskal-Wallis, com um nível de significância de $p < 0.05$, foi conduzido para analisar possíveis diferenças significativas nas concentrações de BPA entre os pontos de coleta 1, 2 e 3. Os resultados indicaram a inexistência de diferenças significativas entre os grupos 1, 2 e 3 ($p = 0,331$). Em outras palavras, as concentrações de BPA no esgoto sanitário bruto, após o tratamento por UASB e após a aplicação de ozônio, são semelhantes. Portanto, conclui-se que o processo de ozonização não interfere na remoção de BPA do esgoto sanitário.

5.3 PRESENÇA DE DQO NO ESGOTO SANITÁRIO

A Tabela 15 a seguir apresenta as concentrações mínimas e máximas encontradas da demanda química de oxigênio (DQO) no esgoto bruto (P1), esgoto após tratamento composto por UASB e CBR (P2) e esgoto tratado após tratamento por ozônio (P3).

Tabela 16 – Concentrações de DQO

Data da Amostragem	P1 - Esgoto bruto	P2 - Após UASB/CBR	P3 - Após O3
	Concentração de DQO mg/L	Concentração de DQO mg/L	Concentração de DQO mg/L
07/08/2023	168,67	65,34	113,67
29/08/2023	242,00	110,33	47,00
04/09/2023	47,00	23,67	33,67
09/09/2023	67,00	17,00	53,67
14/09/2023	67,00	17,00	53,67
28/09/2023	113,67	52,00	20,34
03/10/2023	205,34	65,17	2,00
17/10/2023	58,67	12,00	28,67
19/10/2023	128,67	3,50	8,67
1º/11/2023	230,34	72,00	38,67
MÉDIA	138,94	36,50	34,19

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As concentrações de DQO deste estudo podem ser comparadas com os resultados obtidos na ETE nos de 2019, 2022 e 2023. No ano de 2019 o valor médio de DQO da ETE Unisinos foi de 205,60 mg/L no esgoto bruto e de 77,70 mg/L no esgoto tratado. No ano de 2020 e de 2021, o monitoramento da DQO não foi realizado, em função da pandemia do COVID-19. No ano de 2022 o valor médio da ETE Unisinos foi de 195,30 mg/L para esgoto bruto, já para o esgoto tratado foi de 49,00 mg/L.

No relatório de monitoramento da ETE Unisinos do ano de 2023, alguns meses não foram catalogados ainda. Portanto, a média dos meses de março, abril, maio, junho, agosto e setembro é de 115,90 mg/L para o esgoto bruto e de 33,10 mg/L do esgoto tratado. Considerando que o monitoramento desta pesquisa ocorreu nos meses entre agosto e novembro, pode-se considerar que os resultados estão na faixa de valor esperado.

5.4 REMOÇÃO DE DQO

A Tabela 16 a seguir apresenta as remoções mínimas e máximas de DQO, analisadas no esgoto bruto (P1), esgoto após tratamento composto por UASB e CBR (P2) e esgoto tratado após tratamento por ozônio (P3).

Tabela 17 – Remoção de DQO

Data da amostragem	P2 - Após UASB/CBR	P3 - Após O ₃	
	Remoção (P2/P1)	Remoção (P3/P2)	Remoção (P3/P1)
07/08/2023	39%	174%	67%
29/08/2023	46%	43%	19%
04/09/2023	50%	142%	72%
09/09/2023	25%	316%	80%
14/09/2023	25%	316%	80%
28/09/2023	46%	39%	18%
03/10/2023	32%	3%	1%
17/10/2023	20%	239%	49%
19/10/2023	3%	248%	7%
1º/11/2023	31%	54%	17%

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Conforme o Teste de Kruskal-Wallis (mais indicado para mais de dois grupos a serem analisados), considerado $p < 0,05$; há diferenças significativas entre os grupos P1, P2 e P3 ($p = 0,000$). Ou seja, a concentração de DQO no esgoto sanitário bruto, após o UASB e após o ozônio são diferentes. O UASB/CBR/Ozônio interferem na remoção de DQO do esgoto sanitário.

Para avaliar se as diferenças significativas estão relacionadas ao tratamento UASB/CBR ou Ozônio, fez-se o teste de Kolmogorov-Smirnov, considerado $p < 0,05$. Os resultados mostraram:

- Comparação P1 e P2: há diferenças significativas entre P1 e P2 ($p = 0,000$). Ou seja, a concentração de DQO no esgoto sanitário bruto e após o UASB/CBR são diferentes. Ou seja, o UASB/CBR interferem na remoção de DQO do esgoto sanitário.
- Comparação P1 e P3: há diferenças significativas entre P1 e P3 ($p = 0,000$). Ou seja, a concentração de DQO no esgoto sanitário bruto e após o O₃ são diferentes. O O₃ interfere na remoção de DQO do esgoto sanitário;
- Comparação P2 e P3: não há diferenças significativas entre P2 e P3 ($p = 0,901$). Ou seja, a concentração de DQO no após UASB/CBR e após o O₃ são similares. Ou seja, apenas o sistema de tratamento biológico é suficiente para remoção de DQO, não sendo necessário o uso de O₃ para este parâmetro.

De forma similar ao avaliado anteriormente, a concentração de ozônio aplicada atualmente na ETE Unisinos, parece ser baixa e não apresenta eficiência significativa na remoção da DQO.

5.5 ANÁLISE E INFLUÊNCIA DO PH

O pH foi analisado em todas as coletas e em todos os pontos, conforme descrito na Tabela 17.

Tabela 18 - Monitoramento do pH

DATA DA AMOSTRAGEM	P1	P2	P3
07/08/2023	7,57	7,32	7,43
29/08/2023	7,45	7,65	7,85
04/09/2023	7,62	8,12	8,22
09/09/2023	6,75	6,68	6,82
14/09/2023	6,94	7,49	7,60
28/09/2023	6,77	7,16	7,15
03/10/2023	6,93	7,13	7,41
17/10/2023	6,59	6,75	6,94
19/10/2023	6,62	6,98	6,94
1 ^o /11/2023	6,82	7,20	7,31
06/11/2023	6,64	6,74	6,81
10/11/2023	6,87	7,19	7,28

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Efluentes em condições alcalinas promovem a decomposição do ozônio em radicais hidroxila, que são mais reativos e menos seletivos do que o ozônio molecular. Já em condições ácidas a decomposição do ozônio é limitada. Se o efluente a ser tratado tiver em um $\text{pH} > 8$, ozonização aplicada, pode ser um processo bem mais eficaz. (ALMOMANI *et al.*, 2018; MIKLOS *et al.*, 2018b).

Na pesquisa de Schoenell (2018), o efluente a ser tratado teve o pH ajustado para 10, utilizando hidróxido de sódio antes de iniciar o tratamento, a fim de efetivar a geração de radicais hidroxila.

Garoma e Matsumoto (2009) estudaram a remoção de Bisfenol-A (BPA) em solução aquosa, utilizando o ozônio como reagente. A ozonização foi muito bem-sucedida e levou a remoção completa de BPA da água contaminada. A taxa de remoção de BPA foi linear entre a quantidade de ozônio aplicado. O sistema operou melhor no pH 7 do que no pH 2.

No monitoramento, nota-se que o pH inicial das amostras variou de 6 a 7. Conforme indicado pela literatura, o ideal seria manter um efluente com pH alcalino,

superior a 8. Essa disparidade pode ter sido um fator significativo na eficácia do processo de ozonização.

Conforme padrões de emissão CONSEMA 355/17 o valor de pH deverá estar entre 6,0 e 9,0. Todos os valores de pH se encontram nesta faixa, atendendo perfeitamente a legislação vigente.

5.6 DETECCÇÃO DO OZÔNIO RESIDUAL

O ozônio residual foi analisado apenas no P3, ponto de coleta após a aplicação do ozônio. Conforme a metodologia descrita no item 4.6 desta dissertação, encontra-se na Tabela 18, os valores encontrados para cada uma das coletas.

Tabela 19 – Resultado do Ozônio Residual

Data da coleta	Ozônio Residual (mg O ₃ /L)
07/08/2023	0,000004409
29/08/2023	0,000171958
04/09/2023	0,000061728
09/09/2023	0,000030864
14/09/2023	0,000211640
28/09/2023	0,000083774
03/10/2023	0,000101411
17/10/2023	0,000008818
19/10/2023	0,000008818
1 ^o /11/2023	0,000017637
06/11/2023	0,000004409
10/11/2023	0,000004409

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os valores identificados de ozônio residual foram praticamente nulos, indicando que não foi detectada a presença de ozônio residual nas amostras analisadas. O mesmo fato foi observado por Ibáñez et al. (2013) que aplicaram ozônio (4-12 mg O₃.L-1) em esgoto previamente tratado por sistemas convencionais e não detectaram ozônio residual na saída do tratamento de ozonização. Os autores indicaram que em virtude disso, todo o ozônio introduzido no sistema reagiu com o esgoto.

5.7 CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS

Diante dos desafios relacionados à determinação da concentração de micropoluentes no meio ambiente, diversas pesquisas buscam estabelecer correlações entre as concentrações de micropoluentes e outras variáveis. Estudos como Ide et al. (2013), Ide et al. (2017) e Mizukawa et al. (2019) exploraram a correlação entre alguns micropoluentes e parâmetros físico-químicos em águas superficiais. Por outro lado, Bai et al. (2018), Benotti e Brownawell (2007), De Sousa et al. (2018), Peteffi et al. (2019) e You et al. (2015) investigaram o impacto da precipitação e/ou temperatura, considerando as estações do ano, sobre a concentração de Compostos Emergentes.

Esta pesquisa buscou correlacionar os parâmetros de bisfenol-A, DQO e pH, através de correlações não paramétricas. Dessa forma, quanto mais próximo a 1, mais forte a correlação. Neste caso, as correlações entre BPA x DQO e BPA x pH foram menores que 0,2. Ou seja, não há correlações estatísticas entre bisfenol-A, DQO e pH. Os resultados completos estão apresentados na Tabela 20 a seguir.

Tabela 20 – Correlação dos parâmetros bisfenol-A, DQO e pH

		Correlações não paramétricas				
		BPA	DQO	pH		
tau_b de Kendall	BPA	Coeficiente de Correlação	1,000	,121	,107	
		Sig. (2 extremidades)		,252	,475	
		N	149	44	23	
	DQO	Coeficiente de Correlação	,121	1,000	-,005	
		Sig. (2 extremidades)	,252		,967	
		N	44	69	36	
	pH	Coeficiente de Correlação	,107	-,005	1,000	
		Sig. (2 extremidades)	,475	,967		
		N	23	36	36	
rô de Spearman	BPA	Coeficiente de Correlação	1,000	,184	,157	
		Sig. (2 extremidades)		,232	,475	
		N	149	44	23	

DQO	Coeficiente de Correlação	,184	1,000	-,016
	Sig. (2 extremidades)	,232		,927
	N	44	69	36
pH	Coeficiente de Correlação	,157	-,016	1,000
	Sig. (2 extremidades)	,475	,927	
	N	23	36	36

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Na pesquisa de Schmitt (2021), a autora realizou uma correlação entre o Bisfenol-A e todos os parâmetros monitorados pelo SGA da Unisinos. O BPA mostrou uma correlação ($p > 0,5$) com a temperatura mínima, alumínio, bário, cianeto, fenol, ferro fósforo, nitrogênio amoniacal e kjeldahl. Porém, não apresentou correlação entre o pH e a DQO, o que sugere que esta correlação realmente, não existe.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante o processo de monitoramento das concentrações de bisfenol-A no esgoto bruto da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) Unisinos, foram identificadas variações notáveis nos valores observados. Essas concentrações, expressas em nanogramas por litro (ng L^{-1}), abrangeram uma faixa considerável, apresentando uma amplitude que se estendeu desde $576,93 \text{ ng L}^{-1}$ até $9176,48 \text{ ng L}^{-1}$. A diversidade desses dados ressalta a importância de um acompanhamento contínuo e detalhado para compreender a dinâmica e a flutuação das concentrações de bisfenol-A no esgoto bruto, contribuindo assim para a elaboração de estratégias eficazes de gestão ambiental e controle de poluentes.

A avaliação da eficiência de remoção do Bisfenol-A em diferentes etapas de tratamento na ETE Unisinos revelou resultados desafiadores. Tanto no tratamento biológico quanto após a aplicação do tratamento de ozônio, observou-se uma ineficiência significativa na remoção do Bisfenol-A. Estes resultados indicam que, até o momento da análise, nenhum dos processos adotados pela ETE Unisinos demonstrou ser eficaz na redução das concentrações deste poluente específico.

A presente pesquisa empreendida para avaliar a presença e comportamento do Bisfenol-A, DQO (Demanda Química de Oxigênio) e o pH no contexto investigado não revelou quaisquer correlações estatísticas significativas entre esses parâmetros. A ausência de correlação estatística entre o Bisfenol-A, DQO e o pH sugere que, pelo menos nas condições e no escopo abordado neste estudo específico, não há uma relação linear mensurável entre essas variáveis.

Essa falta de associação estatística entre os parâmetros analisados pode resultar de uma variedade de fatores, incluindo complexidades na interação dessas variáveis, influências de fatores externos não considerados, ou mesmo características específicas do sistema em estudo. Essa constatação, no entanto, ressalta a complexidade do comportamento do Bisfenol-A no ambiente investigado, indicando a necessidade de abordagens mais aprofundadas e específicas para compreender melhor as relações entre esses parâmetros e, por conseguinte, desenvolver estratégias de gestão ambiental mais eficazes.

Ao analisar os dados deste estudo, torna-se evidente a limitação de eficácia de uma Estação de Tratamento de Esgoto convencional na remoção do micropolvente investigado. Este achado sublinha a necessidade premente de pesquisas adicionais, especialmente no que se refere às taxas de injeção de ozônio (O_3) na rede de tratamento. É crucial ressaltar que os resultados apresentados nesta dissertação servem como um alerta relevante para a presença de Bisfenol-A no esgoto doméstico, destacando a complexidade associada à sua remoção.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional das Águas (ANA). **Atlas esgotos**. Brasília, DF. 2017. Disponível em: <https://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/ATLASESGOTOS>

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução RDC nº 41, de 16 de setembro de 2011**. Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providências. Brasília, DF: ANVISA, 2011. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html. Acesso em 25 de maio de 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução RDC nº 14, de 17 de março de 2008**. Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. Brasília, DF: ANVISA, 2011. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2008/res0017_17_03_2008.html

ALMOMANI, F., BHOSALE, R., KUMAR, A., KHRAISHEH, M. Potential use of solar photocatalytic oxidation in removing emerging pharmaceuticals from wastewater: A pilot plant study. **Sol. Energy**, v. 172, p. 128-140. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.041>>.

AMIRI, ALI SAFARZADEH; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research** [s.l.], v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00373-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00373-9)

AQUINO, S. F; BRANDT E. M. F; CHERNICHARO C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão de literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 18, n.3, p. 187-204, 2013. Disponível em: <https://10.1590/s1413-41522013000300002>.

ARSAND, J. B. *et al.* Wide-scope determination of pharmaceuticals and pesticides in water samples: qualitative and confirmatory screening method using LC-Qtof-ms. **Water, Air, & Soil Pollution**. [s.l.], v. 299, n. 12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4036-2>

BAI, X. *et al.* Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. **Chemosphere**, [s. l.], v. 200, p. 133–142, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.106>.

BEDOYA-RÍOS, D. F. *et al.* Study of the occurrence and ecosystem danger of selected endocrine disruptors in the urban water cycle of the city of Bogotá, Colombia. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 53, n. 4, p. 317–325, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1401372>.

BENOTTI, M. J.; BROWNAWELL, B. J. Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 41, n. 16, p. 5795–5802, 2007. Disponível em: DOI:10.1021/es0629965.

BILA, D. M., DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química nova**. [s.l.], v.30, n.3, p. 651-666, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000400015>.

BILES, J. E. *et al.* Determination of bisphenol-A in reusable polycarbonate food-contact plastics and migration to food-simulating liquids. **J. Agric. Food Chem.** [s.l.], v. 45, n. 9, p. 3541-3544. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf970072i>

BIRKETT, Jason W; LESTER, John N. **Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes**. 1 ed. Lewis Publishers: Boca Raton, 2003.

Bisfenol A cafeína e 17 β -estradiol em esgoto da ETE Unisinos campus São Leopoldo. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2019.

BRANDT, Emanuel Manfred Freire. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores uasb seguidos de pós-tratamento)**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Programa de pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BRASIL. **Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020**. Atualiza o marco legal do saneamento básico e altera a Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre o serviço de saneamento, a Lei nº 10.768, de 19 de novembro de 2003, para alterar o nome e as atribuições do cargo de Especialista em Recursos Hídricos, a Lei nº 11.107, de 6 de abril de 2005, para vedar a prestação por contrato de programa dos serviços públicos de que trata o art. 175 da Constituição Federal, a Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007, para aprimorar as condições estruturais do saneamento básico no País, a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, para tratar dos prazos para a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, a Lei nº 13.089, de 12 de janeiro de 2015 (Estatuto da Metrópole), para estender seu âmbito de aplicação às microrregiões, e a Lei nº 13.529, de 4 de dezembro de 2017, para autorizar a União a participar de fundo com a finalidade exclusiva de financiar serviços técnicos especializados. Brasília, DF: Presidência da República, 2020. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/l14026.htm. Acesso em 10 de mai. De 2023.

CALDAS, Sergiane; ARIAS, Jean; ROMBALDI, Caroline; MELLO, Lucas; CERQUEIRA, Maristela; MARTINS, Ayrton; PRIMEL, Ednei. Occurrence of Pesticides and PPCPs in Surface and Drinking Water in Southern Brazil: data on 4-year monitoring. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], p. 71-80, 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180154>.

ČESEN, M. *et al.* The occurrence of contaminants of emerging concern in Slovenian and Croatian wastewaters and receiving Sava river. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 650, p. 2446-2453, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.238>.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – CONSEMA. **Resolução nº 355 de 2017**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS: CONSEMA, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, DF: CONAMA, 2011. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 19 de maio de 2023.

DARBRE, Philippa D. The history of endocrine-disrupting Chemicals. **Current Opinion in Endocrine and Metabolic Research**. [s.l.], v. 7, p. 26-33. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coemr.2019.06.007>

DE SOUSA, D. N. R. *et al.* Spatio-temporal evaluation of emerging contaminants and their partitioning along a Brazilian watershed. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 5, p. 4607–4620 , 2018. Disponível em: <10.1007/s11356-017-0767-7>.

DEBLONE, T; COSSU-LEGUILLE, CHARTEMANN, P. Emerging pollutants in

ECOTOX, Knoeledgebase. Estados Unidos da America [s.l.]. Disponível em <https://cfpub.epa.gov/ecotox/> Acesso em 25 de abril de 2023.

esgoto doméstico utilizando ozônio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2017.

EUROPEN, Chemicals Agenci. European Uninos, 2023. Disponível em: <https://echa.europa.eu/pt/consultations/current>. Acesso em: 25 de abril de 2023.

FIGLIAREZZA, M. SANTOS, E. P; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundações e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**. Santa Maria-RS. V. 18, N1, P. 79-91. Disponível em: <https://doi.org/10.5902./2236117010662>

FROEHNER, S; PICCIONE, W; MACHADO, K. S; AISSÉ, M. M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water Air Soil Pollut.** [s.l.], v. 216, p. 463-471, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0545-3>

FROMME, H. *et al.* Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. **Water Research**. [s.l.], v. 36, p. 1429-1439, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00367-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00367-0)

GHISELLI, G.; JARDIM, W.F. Interferentes endócrinos no meio ambiente. **Química Nova**. [s.l.], v. 30, n.3, p. 695-706, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032>

GOGOI, A. *et al.* Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, [s.l.], v. 6, n. September 2017, p. 169-180, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gsd2017.12.009>.

IBÁÑEZ, M. *et al.* Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 389–398, 2013.

IDE, A. *et al.* Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 201–211, 2013. Disponível em: DOI: 10.21168/rbrh.v18n2.p201-211.

IDE, A. H. *et al.* Occurrence of Pharmaceutical Products, Female Sex Hormones and Caffeine in a Subtropical Region in Brazil. **Clean - Soil, Air, Water**, [s. l.], v. 45, n. 9, 2017. Disponível em: DOI: 10.1002/clen.201700334.

IKEHATA e Li. **Ozone-based Process**. In: AMETA, S. C.; AMETA, R. *Advanced Oxidations Processes for waste water Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Elsevier: 428p. 2018.

JARDIM F.W. *et al.* An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology**. [s.l.], v. 87, p. 3-8, 2012.

JORDÃO, E. P.; PÊSSOA, C. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 4ª edição. Rio de Janeiro: Ed. Segrac, 2005.

JORDÃO, Eduardo Pacheco; PESSÔA, Constantino Arruda. **Tratamento de esgotos domésticos**. 8. Ed. Rio de Janeiro: ABES, 2017.

KOLPIN, D. W. *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and Other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Journal of Environmental Science and Technology**. [s.l.], v. 36, p. 1202 – 1211. Disponível em: <https://10.1021/es011055j>

KOLPIN, D. W. *et al.* Pharmaceuticals, hormones, and Other organic wastewater contaminantes in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental Science Technology**. [s.l.], v.36, p. 1202-1211, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es011055j>

KUCH, M. BALLCHMITER, K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC – (NCI) – MS in the picogram per liter range. **Environ. Sci. Technol**, [s.l.], v.35, n.15, p. 3101-3206. Disponível em: <https://doi.org.10.1021/res010034m>.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. [s.l.], v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>

LAGANÀ, A. *et al.* Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural Waters. **Science Direct**. [s.l.], v. 501, p. 79-88, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.09.020>

LIANG, L. *et al.* Occurrence of bisphenol A in surface and drinking Waters and its physicochemical removal Technologies. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, [s.l.], v. 9, n. 1, p. 16-38, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11783-014-0697-2>

LIU, Z; KANJO, Y; MIZUTANI, S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and Chemical advanced oxidation: A review. **Science of the Total Environment**. [s.l.], p. 2008. Disponível em: <https://doi:1016/j.scitotenv.2008.08.039>.

LONG, Y. *et al.* Evaluating the spatial and temporal distribution of emerging contaminants in the Pearl River Basin for regulating purposes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. [s.l.], v. 257, 2023. Disponível em: <http://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114918>.

LOPES,

LUO, Y. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**. [s.l.], p. 619-641, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.

MACKENZIE, L.D. MASTEM, S.J. **Princípios da engenharia ambiental**. 3. Ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. E-book. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788580555912/pageid/1>. Acesso em 23 de maio de 2023.

MARCE, M. *et al.* Ozonation treatment of urban primary and biotreated wastewaters: Impacts and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 768-777, 2016.

MARTINS, R. C. *et al.* Ozone/H₂O₂ performance on the degradation of sulfamethoxazole. **Ozone: Science & Engineering**. [s.l.], v. 37, p. 509-517, 2015. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1080/01919512.2015.1053427>

MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

MIZUKAWA, Alinne *et al.* Caffeine as a chemical tracer for contamination of urban rivers. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s. l.], v. 24 , 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/2318-0331.241920180184>>.

MIZUNO, T. *et al.*; Performance evaluation of ozonation and na ozone/hydrogen peroxide process toward development of a new sewage treatment process – Focusing on organix compounds and emerging contaminants. [s.l.], v. 40, p. 339-355, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1435110>

MORAIS, Josmaria Lopes. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Tese (Doutorado em química). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Paraná, UFPA. Curitiba, 2005.

MOREIRA, M. *et al.* Determination of endocrine-disrupting compounds in Waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass soectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS). **Environmental Techonology**. [s.l.], v. 32, n. 12, p. 1409-1417. Disponível em: <http://dx.org/10.1080/09593330.2010.537829>

ONEBY, M. A. *et al.* Ozone treatment of secondary effluent at U.S. municipal wastewater treatment plants. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**. [s.l.], v. 32 p. 43-55, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10-1080/01919510903482780>.

OVIEDO, K. Nogueira; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**. [s.l.], v. 316, p. 242-251. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>

PETEFFI, G. P. *et al.* Ecotoxicological risk assessment due to the presence of bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos River Basin - Rio Grande do Sul - Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, [s. l.], v. 79, n. 4, p. 712–721, 2019.

PIVNENKO, K. *et al.* Bisphenol A and is structural analogues in houseold waste paper. **Waste Management**. [s.l.], 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.017>.

QUEIROZ, F. B. *et al.* Determination of endocrine disrupters and pharmaceuticals in sewage samples by tandem solid phase clean up/extraction and high performance liquid chromatography-negative and positive electrospray high-resolution mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 298–312, 2014. Disponível em: [10.5935/0103-5053.20130297](https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130297).

RAIMUNDO, Cassiana Carolina Montagner. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia.** Dissertação (Mestrado em química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facinf our next Generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology and Innovation**, [s.l.], v. 8, p. 40-56, 2017. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>

RIZZO, I. *et al.* Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Environment**. [s.l.], v. 655, p. 986-1008, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>

ROMERO, J. A. P. **Eletroflotação Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário**. 2009. F. 142. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2009.

ROSAL, R. *et al.* oxidation of dissolved organic matter in the effluente of a sewage treatment plant using ozone combined with hydrogen peroxide (O₃/H₂O₂). **Chemical Engineering Journal**. [s.l.], v. 149, p. 311-318, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.019>

ROUT, P. R. *et al.* Treatment Technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**. [s.l.] v. 753, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>

SAÚDE dados sobre saúde no Brasil. Instituto Trata Brasil [São Paulo]. Disponível em: <https://tratabrasil.org.br/principais-estatisticas/saude/>. Acesso em: 23 de maio de 2023.

SAXENA, P. *et al.* Profiling of emerging contaminants and antibiotic resistance in sewage treatment plants: An Indian perspective. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 408, n. November 2020, p. 124877, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124877>.

SCHOENELL, E. K. *et al.* Removal of organic micropollutants from treated municipal wastewater by O₃/UV/H₂O₂ in a UVA-LED reactor. **Ozone: Science & Engineering**. [s.l.], v. 44, p. 172-181, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919512.2021.1900716>

SCHOENELL, Elisa Kerber. **Aplicação de osmose reversa e processos oxidativos avançados para o tratamento terciário de esgoto**. 2020. Tese (Doutorado em Qualidade Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2020.

SCHOENELL, Elisa Kerber. **Aplicação de ozônio e ozônio + peróxido de hidrogênio para remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterro sanitários**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2013.

SCHONS, Alisson. **Tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e Avaliação da remoção de cor e desinfecção de lixiviados de aterro sanitário utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2013.

SEEWALD, Marina Medtler. **Avaliação da remoção de cor e desinfecção de lixiviados de aterro sanitário utilizando ozônio e peróxido de hidrogênio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2013.

SILVA, Bianca Miguel. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados ao carvão ativado granulado com biofilme para reúse de efluentes de refinaria de petróleo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, Fernanda Barbosa. Tratamento combinado de lixiviados de aterro sanitário. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, Michele Goulart. **Tratamento de efluentes de laboratórios contendo formaldeído utilizando peróxido de hidrogênio, ozônio e peróxido de hidrogênio + ozônio. 2015.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2015.

SINGH, S. et al. Oxidation of emerginf contaminants during pilot-scale ozonation of secondary treated municipal effluent. **Ozone: Science & Engineering.** [s.l.], v.37, p. 323-329, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919512.2014.998755>

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **27º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2022.** Brasília – DF. 2024. Disponível em: http://www.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2020/DIAGNOSTICO_TEMATICO_VISAO_GERAL_AE_SNIS_2022.pdf

SNYDER, S. A. *et al*; Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. **Ozone: Science and Engineering.** [s.l.], v. 28, p. 445-460, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919510601039726>

SODRÉ, F. F; LOCATELLI, M. A. F; JARDIM, F. J. Occurence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-tp-tap issue. **Water Air Soil Pollut.** [s.l.], v. 206, p. 57-67, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0086-9>

SPIILKI, Fernando Rosado. **Rastreamento da contaminação fecal no contexto da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos.** 2015. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. Universidade Feevale. Novo Hamburgo, 2015.

STAPLES, Charles A. *et al*. A rewiw of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere.** [s.l.], v. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998. Disponível em: [doi.org/10.1016/s0045-6535\(97\)10133-3](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(97)10133-3).

SUN, S.-X. *et al.* Concentration-dependent effects of 17 β -estradiol and bisphenol A on lipid deposition, inflammation and antioxidant response in male zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, [s. l.], v. 237, p. 124422, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124422>.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados**. Caderno Temático. Volume 3. 2004. 83f. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas-SP, 2004.

TÖLLER, Júlia Flores da Sila. **Identificação e quantificação de contaminantes emergentes no Rio dos Sinos no município de São Leopoldo**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2018.

Unisinos, São Leopoldo RS. In: GOOGLE maps. Mountain View: Google, 2023. Disponível em: <https://www.google.com.br/maps/place/Universidade+do+Vale+do+Rio+dos+Sinos+-+Campus+S%C3%A3o+Leopoldo/@-29.7977992,-51.1583923,135m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x951968eda5d3a201:0x5eaff8cfc4e39f47!8m2!3d-29.7955145!4d-51.1521175>. Acesso em 10 de jan. 2023.

UNITED NATIONS (UM). **The 2030 Agenda For Sustainable Development**. UM, out. 2015. Disponível em: <https://sdgs.un.org/2030agenda>. Acesso em: 25 de maio 2023.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2020. **Operação da ETE UNISINOS - IO19**.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2019**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2019. Planilha de uso interno da instituição.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2020**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2020. Planilha de uso interno da instituição.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2021**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2021. Planilha de uso interno da instituição.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2022**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2022. Planilha de uso interno da instituição.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2023**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2023. Planilha de uso interno da instituição.

VANDENBERG, Laura N. *et al.* Human Exposure to bisphenol A (BPA). **Reproductive toxicology**, [s.l.], v. 24, p. 139-177, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.07.010>

wastewater. A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, [s.l.], v. 2014, n.6, p. 442-448, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.02.002>.

WITTMANN, Juliana. **Análise da presença de contaminantes emergentes nas etapas do tratamento convencional de água para abastecimento público**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2019.

YOU, L. *et al.* Investigation of pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting chemicals in a tropical urban catchment and the influence of environmental factors. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 536, p. 955–963, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.041>>.

ZALAZAR, C.S.; SATUF, M. L.; ALFANO, O. M.; Comparison of H₂O₂/UV and Heterogeneous Photocatalytic Processes for the Degradation of Dichloroacetic Acid In Water. **Environmental Science & Technology**. [s.l.], v. 42, p. 6198 – 6204, 2008 Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es800028h>

ZHU, B. *et al.* Simultaneous detection of endocrine disrupting chemicals including conjugates in municipal wastewater and sludge with enhanced sample pretreatment and UPLC-MS/MS. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, [s. l.], v. 17, n. 8, p. 1377–1385, 2015. Disponível em: DOI: 10.1039/c5em00139k.