



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA**

**FRANCISCO FRANCIMAR DA FONSECA SILVA**

**OCORRÊNCIA DE COMPOSTOS DE INTERESSE EMERGENTE NO  
AQUÍFERO DUNAS-BARREIRAS E NOS ESGOTOS DE NATAL/RN**

**NATAL/RN**

**2015**

**Francisco Francimar da Fonseca Silva**

**OCORRÊNCIA DE COMPOSTOS DE INTERESSE EMERGENTE NO  
AQUÍFERO DUNAS-BARREIRAS E NOS ESGOTOS DE NATAL/RN**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Rodrigues dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Rênio Felix de Sena

**NATAL/RN**

2015

## Seção de Informação e Referência

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Francisco Francimar de Fonseca.

Ocorrência de compostos de interesse emergente no aquífero dunas-barreiras e nos esgotos de Natal/RN / Francisco Francimar de Fonseca Silva. – Natal, RN, 2015. 56f.

Orientador: Hélio Rodrigues dos Santos.  
Co-orientador: Rênio Felix de Sena.

Dissertação (Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

1. Grau de poluição - Dissertação. 2. Microcontaminante de interesse emergente - Dissertação. 3. Extração em fase sólida - Dissertação. 4. Cromatografia gasosa – Dissertação. 5. Espectrometria de massas.. I. Santos, Hélio Rodrigues dos. II.Sena, Rênio Felix de. III. Título.

Dedico este trabalho à minha esposa e  
meus familiares, pelos momentos de  
ausência.

## AGRADECIMENTOS

Começo estes agradecimentos primeiramente pedindo desculpas aqueles e aquelas que não estão presentes entre estas palavras, mas estejam certos de que fazem parte do meu pensamento e da minha gratidão. Sei que o espaço é pequeno para me dirigir a todas as pessoas que fizeram parte da minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr Hélio Rodrigues dos Santos pelo apoio, paciência e ensinamentos.

Ao meu Co-orientador, Prof. Dr Rennio Felix de Sena, pelo incentivo, ensinamentos e o apoio.

Ao Programa Água Azul, na pessoa do seu coordenador, o Professor Manoel Lucas Filhos e sua “secretária” Lucymara Alves, que nos ajudaram sempre que precisávamos.

Ao Professor Dr. Sérgio Francisco de Aquino, ao Professor Dr. Robson José de Cassia Franco Afonso e a Ananda de Vasconcelos Quaresma e a toda equipe do laboratório da UFOP, que nos deram a mão no momento em que estávamos sem perspectivas e mais que gentilmente fizeram as análises desta pesquisa.

Aos técnicos de Laboratório do LARHISSA, Aline, Sandro e Nilton, pela paciência e gentileza que tiveram conosco, nos ajudando na rotina do laboratório.

Ao Professor Dr. Djalma Ribeiro, Emilly Tossi e Tarcila Frota, do NUPPRAR, por se colocarem sempre à disposição para nos ajudar.

À Prefeitura de Parnamirim, na pessoa do Sr. Mauricio Marques dos Santos e da Sra. Kathia Palhano, e à secretaria de educação do município, que nos deram grande apoio.

À Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte (CAERN), pela autorização para realização das coletas na ETE do Baldo e em um dospoços, e pela ajuda em todos os momentos que solicitamos.

À secretaria do PPgES, nas pessoas de Leonor Barbosa (*in memoriam*) e Pedro Gustavo, pela cooperação.

Aos meus colegas de turma.

Agradeço também aos meus amigos, que entenderam meus momentos de ausência.

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha esposa e familiares, pois acredito que sem o apoio deles seria bem mais difícil vencer esse desafio.

Enfim, a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

Agradeço de coração a todos.

Se o homem fizer apenas o que se exige dele, é um escravo. No momento em que faz mais, é um homem livre.

(A.W. Robertson)

## RESUMO

SILVA, Francisco Francimar da Fonseca. Ocorrência de compostos de interesse emergente no aquífero Dunas-Barreiras e nos esgotos de Natal/RN. 2015. 41 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2015.

A detecção de microcontaminantes de interesse emergente em amostras ambientais de águas superficiais, águas subterrâneas, água potável, águas residuárias e efluentes de estações de tratamento de água e esgoto (ETAs e ETEs), em vários países, indica que esses poluentes encontram-se disseminados pelo meio ambiente, principalmente em regiões urbanizadas. Isto é motivo de grande preocupação, pois muitos desses compostos são potencialmente prejudiciais aos seres humanos e a outros seres vivos e não são removidos eficientemente na maioria das ETAs e ETEs, o que é agravado pela precariedade dos serviços de abastecimento de água e esgotamento sanitário. Em Natal/RN, a exemplo de outras cidades brasileiras, o sistema de esgotamento sanitário atende apenas uma parte da área urbana (cerca de 30%), de modo que o restante do esgoto é infiltrado no solo arenoso da região, em sistema de fossa séptica e sumidouro. Isto tem resultado na contaminação das águas subterrâneas da região (aquífero Dunas-Barreiras, que abastece mais de 50% da população da cidade), o que tem sido observado pela elevação da concentração de nitrato nos poços de abastecimento. A vulnerabilidade do aquífero Dunas-Barreiras, aliada aos relatos da presença de microcontaminantes de interesse emergente no Brasil e no mundo, motivaram a realização desta pesquisa, que investigou a ocorrência de quinze microcontaminantes nas águas subterrâneas e nos esgotos de Natal/RN. Foram coletadas amostras em cinco poços usados para abastecimento, no esgoto bruto e nos efluentes dos reatores biológicos de uma ETE (UASB seguido de sistema de lodo ativado). Foram realizadas duas coletas de cada amostra, com uma semana de intervalo entre as coletas. Para a determinação dos contaminantes, foi realizada a extração das amostras de água do aquífero, e do esgoto bruto e tratado através da técnica SPE utilizando cartuchos Strata X (Phenomenex®), para a água do aquífero, e Strata SAX e Strata X (Phenomenex®), para as amostras de esgotos bruto e tratado. Posteriormente os extratos foram analisados utilizando a técnica de CG-MS. Grande parte dos microcontaminantes analisados foram detectados nas águas subterrâneas e nos esgotos, sendo as concentrações nas águas subterrâneas geralmente inferiores às dos esgotos. Alguns dos microcontaminantes (estrona, estradiol, bisfenol A, cafeína, diclofenaco, naproxeno, paracetamol e ibuprofeno) são parcialmente removidos na ETE.

**Palavras-chave:** Grau de poluição. Microcontaminantes de interesse emergente. Extração em Fase Solida. Cromatografia Gasosa. Espectrometria de Massas.

## ABSTRACT

SILVA, Francimar Francisco da Fonseca. Occurrence of emerging interest compounds in the sand-dune barrier aquifer and in the wastewaters in Natal/RN. 2015. 41 sheets. Dissertation (Masters in Sanitary Engineering) - Federal University of Rio Grande do Norte. Natal, 2015.

The detection of emerging interest microcontaminants in environmental samples of surface water, groundwater, drinking water, wastewater and effluents from water and sewage treatment plants (WTP and STP), in many countries, suggests these pollutants are widespread in the environment, mainly in urban areas. This is a reason for great concern, since many of these compounds are potentially harmful for humans other living beings, and they are not efficiently removed in the majority of WTP and STP, which is exacerbated by precariousness of water supply and sanitation services. In Natal, like other Brazilian cities, the sewage system serves only part of the urban area (about 30%), so that the rest of the wastewater is infiltrated in the sandy soil of the region in cesspool-dry well systems. This has resulted in contamination of groundwater in the area (sand-dune barrier aquifer, which supplies more than 50% of the city population), which has been observed by the increase in nitrate concentration in supply wells. The vulnerability of the sand-dune barrier aquifer, combined with reports of the presence of emerging interest microcontaminants in Brazil and worldwide, led to this research, which investigated the occurrence of fifteen microcontaminants in Natal groundwater and sewage. Samples were collected at five wells used for water supply, the raw sewage and the effluents from biological reactors from STP (UASB and activated sludge reactors). Two samples of each sample were taken, with one week apart between the samples. To determine the contaminants, extraction of aquifer water, and raw and treated sewage samples were performed, through the technique of using SPE Strata X cartridge (Phenomenex®) to the aquifer water, and Strata SAX and Strata X (Phenomenex®) for samples of raw and treated sewage. Subsequently the extracts were analyzed using GC-MS technique. Much of the analyzed microcontaminants were detected in groundwater and sewage. The concentrations in groundwater are generally lower than those found in the sewers. Some of the compounds (estrone, estradiol, bisphenol A, caffeine, diclofenac, naproxen, paracetamol and ibuprofen) are partially removed at STP.

**Keywords:** Degree of pollution. Microcontaminants of emerging interest. Phase Extraction Solida. Gas Chromatography. Mass Spectrometer.

## LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 – Localização dos pontos de amostragem Natal/RN	21
Figura 02 – Concentrações médias ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) de microcontaminantes de interesse emergente encontradas no aquífero dunas-barreiras em $\text{ng.L}^{-1}$ . concentrações médias dos compostos.	25
Figura 3 – Figura 3 – Mapa potênciométrico do fluxo subterrâneo na região da Lagoa do Jiquí (Adaptado de LUCENA et al., 2004; MELO et al., 2014).	26
Figura 4 – Concentrações médias ( $\text{ng.L}^{-1}$ ) de microcontaminantes de interesse emergente nos esgotos de Natal/RN.	28
Figura 5 - Concentrações médias de estradiol (E2) em amostras de água e esgoto em alguns países	29
Figura 6 – Concentrações médias de etinilestradiol (EE2) em amostras de água e esgoto em alguns países	30
Figura 7 - Concentrações médias de estrona (E1) em amostras de água e esgoto em alguns países.	30
Figura 8 - Concentrações médias de bisfenol A (BPA) em amostras de água e esgoto em alguns países	33
Figura 9 – Concentrações médias de cafeína (CAF) em amostras de água e esgoto em alguns países.	35
Figura 10 – Concentrações médias de nonilfenol (NF) em amostras de água e esgoto em alguns países	37
Figura 11 – Concentrações médias de octilfenol (OF) em amostras de água e esgoto em alguns países	37
Figura 12 - Concentrações médias de ácido acetil salicílico (AAS) em amostras de água e esgoto em alguns países	39
Figura 13 – Concentrações médias de diclofenaco (DCF) em amostras de água e esgoto em alguns países.	40
Figura 14 – Concentrações médias de naproxeno (NPX) em amostras de água e esgoto em alguns países	40
Figura 15 – Concentrações médias de genfibrozila (GEN) em amostras de água e esgoto em alguns países.	41
Figura 16 – Concentrações médias de paracetamol (PCT) em amostras de água e esgoto em alguns países.	41
Figura 17 – Concentrações médias de ibuprofeno (IBP) em amostras de água e esgoto em alguns países.	42

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Delineamento experimental.	19
Tabela 2 - Volumes de amostras das amostras de água dos poços percolados durante a extração no cartucho Strata X®.	26
Tabela 3 - Volumes das amostras de esgoto bruto, efluente do UASB e efluente final da ETE do Baldo percolados nos cartuchos Strata X®.	24

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

### LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Acido Acetil Salicilico
AINE	anti-inflamatório não esteroideal
BPA	Bisfenol A
CAF	Cafeina
CG	Cromatografia Gasosa
DCE	Detectores de Captura de Eletrons
DCF	Diclofenaco
E1	Estrona
E2	Estradiol
EE2	Etinilestradiol
E3	Estriol
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
GEN	Genfibrozila
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IBP	Ibuprofeno
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry
NP	Nonilfenol
NPX	Naproxeno
OC	Octifenol
PCT	Paracetamol
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PTZ	Prometazina
RMN	Região Metropolitana de Natal
SPE	Solid Phase Extraction
UASB	Conhecimento Organizacional
UV	Ultra Violeta

## LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CAERN	Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte
DEQUI	Departamento de Química
LHARISSA	Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
NBR	Norma Brasileira
OMS	Organização Mundial de Saúde
SEMURB	Secretaria Municipal do Meio Ambiente e Urbanismo
UFOP	Universidade Federal de Ouro Preto
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>19</b>
2.1. Local de Estudo .....	19
2.2. Delineamento Experimental .....	19
2.2.1. Avaliação da ocorrência de microcontaminantes no aquífero Dunas-Barreiras .....	20
2.2.2. Avaliação da ocorrência de microcontaminantes na Estação de Tratamento de Esgotos	21
2.3. Coleta das amostras.....	21
2.4. Extração e preparo das amostras.....	21
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>24</b>
3.1. Ocorrência de compostos de interesse emergente nas águas subterrâneas de Natal. ....	24
3.2. Ocorrência de compostos de interesse emergente no esgoto de natal.....	26
3.3. Comparação dos resultados desta pesquisa com os da literatura.....	27
3.3.1. Estrógenos.....	28
3.3.2. Bisfenol A.....	32
3.3.3. Cafeína.....	34
3.3.4. Alquilfenóis.....	36
3.3.5. Fármacos .....	40
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>47</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>48</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico produziu diversas substâncias químicas aplicadas aos mais variados fins, como por exemplo: medicamentos, produtos de higiene pessoal, defensivos agrícolas, aditivos alimentares e outras substâncias. Estes produtos trouxeram uma grande contribuição para a qualidade de vida dos seres humanos, porém, os mesmos podem contaminar o solo, a água e o ar, ao ser descartados no ambiente. Estes compostos são classificados como microcontaminantes de interesse emergente, dentre os quais os fármacos e os desreguladores endócrinos merecem destaque, pois possuem a capacidade de perturbar a saúde dos organismos superiores, incluindo os seres humanos, principalmente no que diz respeito ao equilíbrio hormonal, contribuindo para infertilidade e para o aumento de câncer em órgãos reprodutores.

Os fármacos são compostos desenvolvidos para serem persistentes, e manterem-se ativos para atender a um propósito terapêutico. Assim, estas substâncias são excretadas no meio ambiente sem sofrer alterações, tornando-se compostos persistentes no ambiente. Os fármacos tais como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipênicos, anti-inflamatórios, entre outros, têm sido encontrados em todo o mundo em águas superficiais e subterrâneas (HEBERER et. al., 2001). As principais fontes desses contaminantes são as águas superficiais, os esgotos domésticos e industriais, os sedimentos marinhos, o solo e o lodo biológico de Estações de tratamento de Esgotos - ETEs (BILA et. al., 2007).

Apesar de existirem diversos tipos de desreguladores endócrinos, alguns deles se destacam, por serem encontrados com maior frequência no meio ambiente, apresentar-se em diversas fontes de contaminação e por aparecer em maiores concentrações como: nonilfenol (4-NP), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2) (PÁDUA, 2009).

Relatos iniciais sobre os efeitos causados pelos desreguladores endócrinos e fármacos em animais de laboratório datam dos anos de 1900. Porém recentemente este assunto ganhou força na comunidade científica internacional devido aos efeitos nocivos causados à saúde do homem, aumentando a incidência de disfunções no sistema endócrino de seres humanos, como por exemplo infertilidade masculina e de outros animais, o que podem estar relacionados com a presença destas substâncias no ambiente aquático (GHISELLI e JARDIM, 2007).

No Brasil, onde os sistemas de coleta e tratamento de esgoto atendem apenas uma fração da população, a chance da ocorrência de compostos de interesse emergente nos mananciais é significativa, e mesmo onde existe tratamento, não há garantias quanto à eficiência do mesmo, pois a maioria dos sistemas de tratamento não remove satisfatoriamente este tipo de substância. Aliado a isto, temos um sistema de monitoramento precário (quando existe), o que impede uma avaliação mais precisa da qualidade das águas de abastecimento e das possibilidades da ingestão destes contaminantes pela população.

Outro ponto relevante é que tais microcontaminantes não são removidos eficientemente em ETEs convencionais, sendo posteriormente lançados em corpos aquáticos e contaminando as águas superficiais. BILA et al., (2003) verificou a ocorrência de fármacos em rios como consequência da remoção incompleta durante a passagem pela ETE, estas águas superficiais por muitas vezes são responsáveis pelo suprimento de água potável de determinadas regiões (BILA et. al., 2007). A contaminação da água também ocorre no subsolo através da infiltração de microcontaminantes de interesse emergente proveniente de fossas sépticas e de recarga de aquíferos com efluentes de ETEs. De acordo com BILA & DEZOTTI (2003), a presença de microcontaminantes de interesse emergente no meio aquático pode causar efeitos adversos à saúde tanto do homem como de outras espécies, como por exemplo, peixes.

Um estudo realizado utilizando a tecnologia de lodos ativados como técnica utilizada para a remoção de estradiol, etinilestradiol e estrona mostrou que a tecnologia em questão possui elevada eficiência (TERNES, et. al., 1999), Em Belo Horizonte/Brasil foi realizado um estudo para verificar a eficiência de remoção de

microcontaminantes orgânicos em ETEs, sendo constatado que ETEs compostas por reatores UASB seguindo por tratamentos naturais como sistemas de lagoas e filtros biológicos podem remover produtos farmacêuticos hidrofílicos e hidrofóbicos e desreguladores endócrinos de forma tão eficiente quanto os sistemas de lodos ativados (BRANDT et. al., 2013).

A preocupação com os possíveis efeitos dos microcontaminantes de interesse emergente vem ganhando força em todo mundo ao longo dos anos, principalmente por tratar-se de um tema que requer a máxima atenção da comunidade científica bem como das autoridades públicas no que diz respeito à saúde da população mundial. No Brasil a ocorrência de microcontaminantes de interesse emergente tem sido relatada em diversas trabalhos (GHISELLI e JARDIM 2007; JARDIM et al., 2012; LEITE et al., 2010; BRANDT et al., 2013; MOREIRA et al., 2011; MOREIRA et al., 2012; SODRÉ et al., 2007; SODRÉ et al., 2010).

Na cidade de Natal/RN, a exemplo de outras cidades do litoral do NE do Brasil onde ocorre a formação dunas-barreiras, que é propícia à formação de aquíferos de grande capacidade, com água de boa qualidade, as águas subterrâneas são amplamente utilizadas para abastecimento da população, atendendo grande parte da cidade. Tais águas, contudo, têm sua qualidade prejudicada há décadas, pois grande parte dos esgotos da cidade é infiltrado no solo, principalmente por meio de sistemas individuais do tipo fossa seguida de sumidouro. Dentre os efeitos poluidores mais evidentes da infiltração dos esgotos no solo está a elevação das concentrações de nitrato observadas nos poços que abastecem a cidade, superando o padrão de potabilidade (PORTARIA 2914/2011), em muitos casos. Isto tem obrigado à companhia de saneamento local a desativar diversos desses poços ou diluir suas águas com águas provenientes de mananciais menos contaminados.

Tendo em vista a presença ubíqua de nitrato no aquífero Dunas-barreiras na região de Natal, decorrente da disposição dos esgotos no solo, há grande interesse em saber se os microcontaminantes de interesse emergente estão presentes nas águas desse aquífero, e em que concentrações, uma vez que a população de Natal e de outros municípios próximos vêm consumindo esta água por décadas, o que pode ter implicações em sua saúde, caso haja estas substâncias no aquífero.

Além da avaliação do aquífero, há também grande importância e interesse em comparar as concentrações de microcontaminantes encontradas no aquífero com as observadas nos esgotos da cidade, de maneira que se possa averiguar, ainda que preliminarmente, sobre a possibilidade de remoção desses compostos no solo e nos sistemas de tratamento individuais empregados na cidade (tanque séptico seguido de sumidouro). Além disso, interessa ainda avaliar se a concepção atualmente mais empregada em sistemas de tratamento de esgoto em grandes áreas urbanas, constituída geralmente de reatores anaeróbios (geralmente UASB) seguidos de sistemas de lodo ativado, é capaz de remover eficientemente os microcontaminantes de interesse emergente.

Assim, este trabalho tem como objetivo principal verificar a ocorrência de microcontaminantes de interesse emergente no aquífero Dunas-barreiras e nos esgotos (brutos e tratados) de Natal, de maneira que se possa averiguar tanto a possível contaminação do aquífero e dos esgotos por esses compostos, comparando as concentrações observadas com as registradas na literatura internacional, quanto obter informações iniciais sobre a remoção dos mesmos no solo e nos sistemas individuais de tratamento de esgoto e em uma ETE de grande porte, com concepção UASB seguido de lodos ativados.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Local de Estudo

O estudo foi realizado na cidade de Natal/RN, que situa-se predominantemente sobre a formação Dunas-Barreiras. A cidade tem como sua principal fonte de abastecimento de água o aquífero Dunas-barreiras, um manancial subterrâneo geralmente livre ou semiconfinado que abrange grande parte da faixa litorânea do RN, sendo que a grande maioria dos poços que abastecem a cidade situam-se na própria área urbana. A cidade possui pequena cobertura por rede coletora de esgotos (cerca de 30%), sendo o restante do esgoto direcionada para fossas sépticas e disposição no solo (sumidouros) (ver Figura 1).



Figura 1 – Mapa de Natal, com a localização dos poços de amostragem e da ETE do Baldo

### 2.2. Delineamento Experimental

No intuito de avaliar a ocorrência de microcontaminantes de interesse emergente nas águas subterrâneas e nos esgotos de Natal/RN foram realizadas duas etapas de

coletadas de amostras: (1) em poços que captam água no aquífero Dunas-Barreiras, situados em pontos dispersos na zona urbana de Natal; (2) no esgoto bruto e nos efluentes dos reatores biológicos de uma ETE constituída de reatores UASB seguidos de sistemas de lodo ativado. Para cada ponto, tanto nos poços quanto na ETE, foram realizadas duas coletas, com intervalo de uma semana entre elas. Para cada amostra coletada foram analisados os seguintes compostos: Fármacos: Ácido Acetilsalicílico (AAS), ibuprofeno (IBP), paracetamol (PCT), cafeína (CAF), genfibrozila (GEN), naproxeno (NPX), diclofenaco (DCF) e prometazina (PTZ); Estrógenos: Estradiol (E2), etinilestradiol (EE2), Estrona (E1) e Estriol (E3); e Xenoestrogênos: 4-Nonilfenol (4NF), 4-Octilfenol (4OF) e Bisfenol A (BPA).

#### 2.2.1. Avaliação da ocorrência de microcontaminantes no aquífero Dunas-Barreiras

Para avaliação do aquífero Dunas-Barreiras foram selecionados cinco poços usados para abastecimento (público ou privado), dispersos pela área urbana da cidade (ver Figura 1), no intuito de obter uma amostragem representativa das diversas condições de ocupação do solo urbano.

- **Poço ETA do Jiqui**: situado na Zona Sul da cidade, próximo à ETA do Jiqui, localizado numa região de baixa densidade demográfica, vizinho à Lagoa do Jiqui, que é um importante manancial da cidade;
- **Poço Dunas**: (poço P06 Dunas, da companhia de abastecimento) localizado na Zona Sul, entre os bairros do Tirol e Nova Descoberta, uma área de alta densidade demográfica, que recentemente foi interligado à rede de coleta de esgoto;
- **Poço lixão**: situado na Zona Leste, próximo ao antigo lixão, localizado no bairro de Felipe Camarão, numa área que recebeu durante muitos anos o lixo da cidade de Natal;
- **Poço posto**: situado na Zona Norte, no terreno de um Posto de combustível, localizado no bairro de Pajuçara área muito povoada e que praticamente não possui rede coletora de esgotos;
- **Poço hospital**: situado na Zona Norte, no Hospital Santa Catarina: localiza-se no bairro do Potengi dentro da área do Hospital, que juntamente com a população vizinha, também infiltra seus esgotos no solo (ANUARIO SEMURB, 2013).

### 2.2.2. Avaliação da ocorrência de microcontaminantes na Estação de Tratamento de Esgotos

As amostras de esgoto bruto e tratado foram coletadas na ETE do Baldo, principal unidade de tratamento de efluentes da Natal, a qual está localizada no bairro do Alecrim. A ETE possui a seguinte configuração: Tratamento preliminar (grades grossas, elevatória de esgotos, peneiras finas, caixa de areia), reatores UASB, Sistemas de Lodo Ativado (contendo câmara anóxica, tanque de aeração e decantadores secundários), Desinfecção por radiação UV. Foram coletadas três tipos de amostras nesta ETE: **esgoto bruto**; **efluente do UASB**; e **efluente do sistema de lodo ativado** (i.e., após o decantador secundário).

### 2.3. *Coleta das amostras*

Para a coleta das amostras, os frascos foram lavados previamente e enxaguados com bastante água ultra pura (água deionizada). A seguir, eram lavados com metanol e posteriormente com água ultra pura, para um enxague final. Durante o procedimento de coleta realizamos mais um enxague desta vez com a própria água dos poços. As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar (para evitar a fotodegradação de alguns microcontaminantes de interesse emergente, segundo JEANNOT et al, (2002); e WANG et al., (2005) e refrigeradas a 4°C.

Para amostras de água do aquífero Dunas-barreiras foram coletados 4,0L em cada um dos poços investigados, (JARDIM et. al., 2004; BARONTI et. al., 2000). Para as amostras coletadas na ETE do Baldo, por sua vez, foi coletado o volume de 1,0 L (JOSS et. al., 2004; GULKOWSKA et. al., 2008; TERNES et. al., 1999), tanto para amostra de esgoto bruto quanto para esgoto tratado, em cada ponto selecionada na ETE.

### 2.4. *Extração e preparo das amostras*

O procedimento de extração foi realizado no prazo de até 48 horas após a coleta, seguindo a recomendação da literatura (WANG et al, 2005; USEPA, 2007).

Os procedimentos de extração dos analitos foram realizados no Laboratório de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (LHARISA) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), utilizando os cartuchos Strata X 500 mg/3ml (Phenomenex®), para as amostras de água subterrâneas e Strata SAX 500 mg/3ml e o Strata X 500 mg/3ml (Phenomenex®), para as amostras de esgoto.

A eluição dos analitos, o processo de derivatização e a análise de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas CG-MS foi realizada no departamento de Química (DEQUI) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) em Minas Gerais, o procedimento de extração foi adaptado do método 1694 (USEPA, 2007) e as demais etapas eluição, derivatização e as análises em CG-MS fazem parte da metodologia desenvolvida no DEQUI-UFOP (SANSON, 2012; QUARESMA, 2014).

O procedimento de extração para as amostras de água do aquífero Dunas-barreiras foi realizado segundo o seguinte roteiro: 1) primeiramente era feito o preparo dos cartuchos Strata X (Phenomenex®). Antes de iniciar a percolação, os cartuchos foram posicionados no extrator e em cada um deles foi adicionada, com a bomba de vácuo ligada, uma alíquota de 5 ml de metanol, para ativar os sítios ligantes do cartucho, após todo o metanol ser percolado foram adicionados 5 ml de água ultra pura, após a percolação com água ultra-pura o cartucho encontrava-se condicionado e pronto para a extração dos analitos.

As amostras de esgoto bruto e tratado passaram por procedimento diferente do utilizado para as amostras do aquífero. As amostras de esgoto bruto e tratado apresentam concentrações de impurezas muito maiores do que as encontradas em amostras de água do aquífero, isto, faz com que seja necessário filtrar as amostras. Esta foi realizada em papel de filtro qualitativo e em seguida com papel de filtro quantitativo com 8,0 µm de diâmetro de poro.

Posteriormente as amostras dos esgotos foram percoladas no cartucho Strata Sax (Phenomenex) para a remoção dos Lauril Alquil Sulfonados (LAS). A seguir, o pH era ajustado para aproximadamente 2,0 ( $\pm 0,5$ ) usando HCl P.A. 30%(Vetec®) homogeneizando a amostra por aproximadamente 2 min e adicionando 50 mg de

EDTA P.A. (Isofar®) para quelar os metais. Após isso, as amostras permaneciam em repouso por duas horas. Após o repouso, havia nova extração, desta vez com cartucho Strata X, no qual ficavam retidos os analitos de interesse. O ajuste de pH é necessário para aumentar a afinidade entre os analitos de interesse e a fase orgânica (fase polimérica do cartucho) (QUEIROZ, 2011). WEIGEL et. al., (2004) observou que, para um composto de interesse, quanto mais baixo o pH maior a recuperação. No procedimento de extração, as amostras de água e de esgotos foram extraídas utilizando um manifold acoplado a uma bomba de vácuo prismatec. A vazão média das extrações foi de aproximadamente 5ml/min. Ao término de cada extração aplicávamos o vácuo para secagem dos cartuchos, por aproximadamente 15 minutos (HERNANDO et. al., 2004; USEPA, 2007). Nas Tabelas 2 e 3 constam os volumes percolados em cada cartucho utilizado.

**Tabela 2 - Volumes de amostras das amostras de água dos poços percolados durante a extração no cartucho Strata X®.**

Pontos de coleta	Amostra I	Amostra II
Poço – do lixão	2,8 L	2,9L
Poço - ETA do Jiqui	4,0L	4,0L
Poço - Posto de combustíveis	4,0L	4,0L
Poço - Hospital	4,0L	4,0L
Poço - P 06 Dunas	4,0L	4,0L

**Tabela 3 - Volumes das amostras de esgoto bruto, efluente do UASB e efluente final da ETE do Baldo percolados nos cartuchos Strata X®.**

Pontos de coleta	Amostra I	Amostra II
Esgoto Bruto	0,55L	0,65L
Efluente UASB	0,85L	0,45L
Efluente Final	1,0L	1,0L

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Ocorrência de compostos de interesse emergente nas águas subterrâneas de Natal.

Conforme se observa na Figura 2, as análises das amostras coletadas nos poços do aquífero Dunas-Barreiras indicaram a ocorrência de quatorze dos quinze compostos estudados, sendo que apenas o paracetamol (PCT) não foi detectado. Dentre os compostos detectados, apresentaram maior frequência: ácido acetil salicílico (AAS), cafeína (CAF), nonilfenol (NP), genfibrozila (GEN), bisfenol A (BPA) e estriol (E3), que foram detectados na maioria dos poços analisados. Os compostos que apresentaram maiores concentrações nas amostras de água do aquífero foram o ácido acetil salicílico (AAS) e o nonilfenol (NP), com concentrações máximas de 53,38 ng.L<sup>-1</sup> e 32,30 ng.L<sup>-1</sup>, respectivamente.

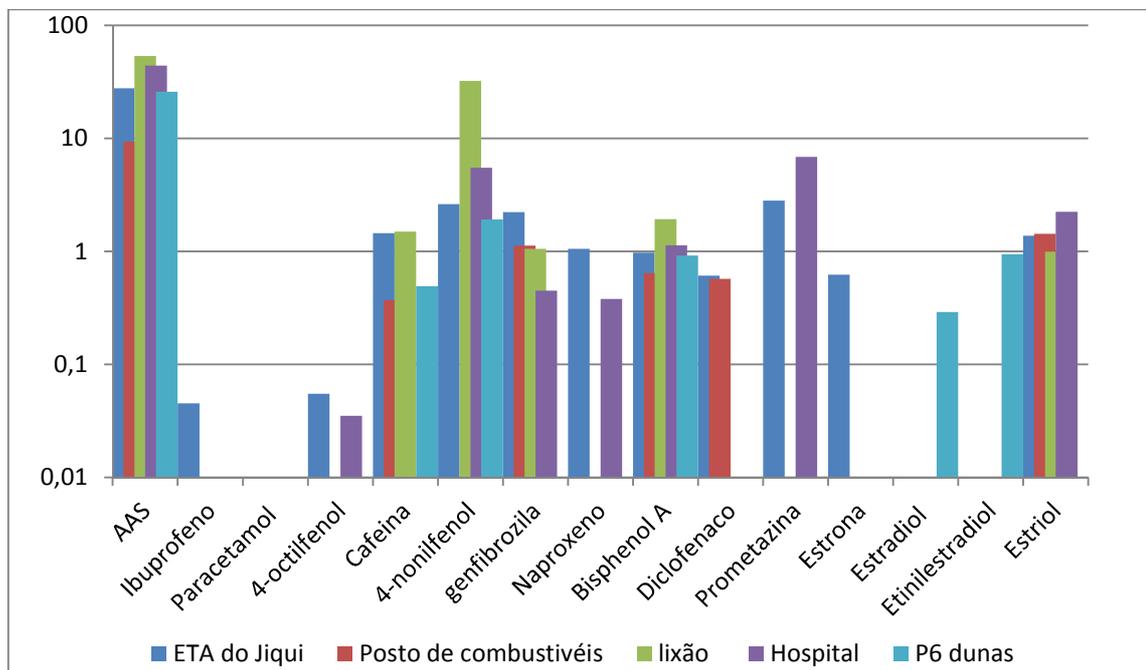


Figura 2 – Concentrações médias (ng.L<sup>-1</sup>) de microcontaminantes de interesse emergente encontradas no aquífero dunas-barreiras em ng.L<sup>-1</sup>. concentrações médias dos compostos.

Dentre os resultados encontrados, merecem destaque os dados referentes ao poço situado próximo à ETA do Jiqui, que apresentou a maior frequência de ocorrência,

com concentrações dentre as mais elevadas, de compostos de interesse emergente dentre os cinco pontos analisados. Estes resultados não eram esperados a priori, por este poço localizar-se em uma região de baixa densidade populacional, relativamente afastada da área urbana de Natal. Ao se observar o mapa potenciométrico da área, contudo, verifica-se que a direção do fluxo subterrâneo dominante direciona o efluente da ETE de Ponta Negra (sistema composto de por tratamento preliminar seguido de uma lagoa facultativa e duas lagoas de maturação), cujo efluente é inteiramente infiltrado no terreno da ETE, para a área do poço (e da Lagoa do Jiquí) (ver Figura 3).

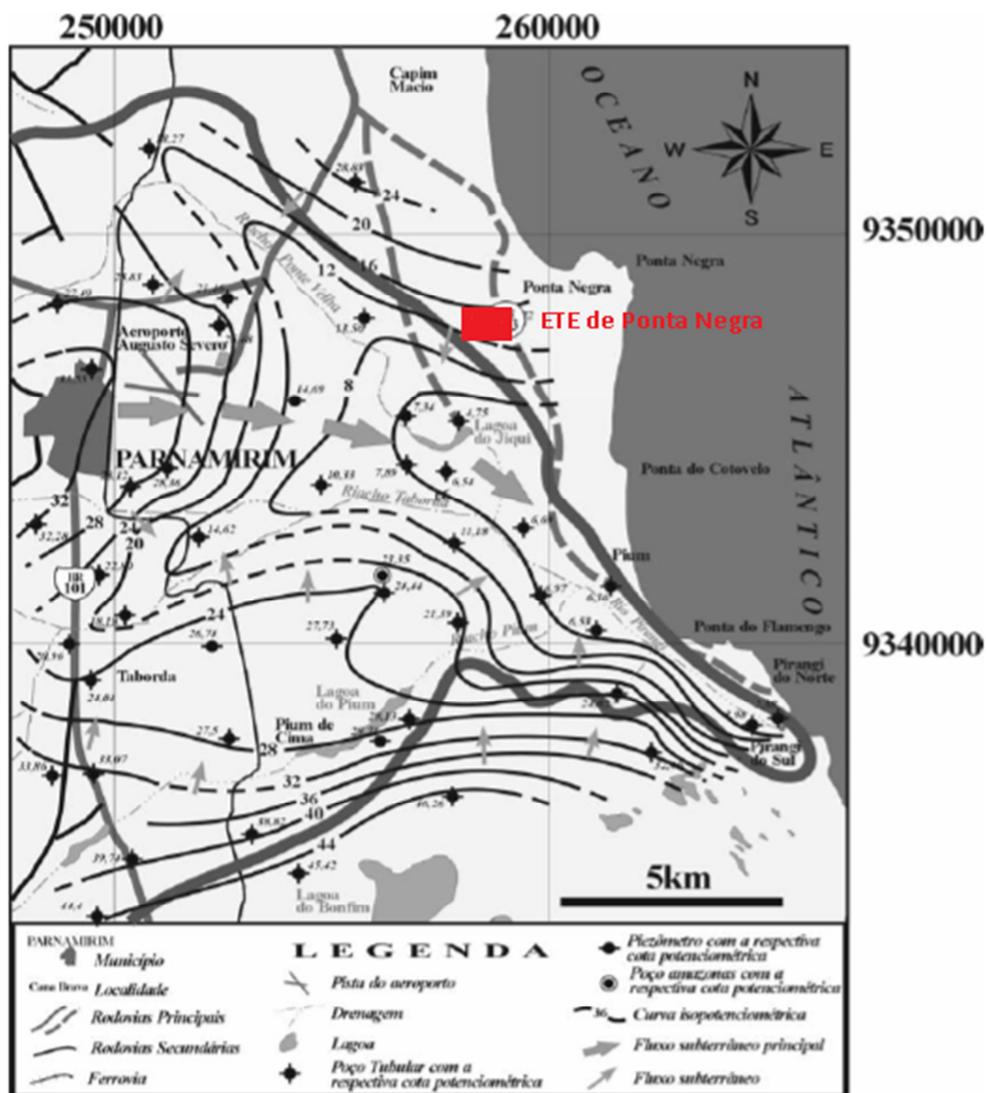


Figura 3 – Mapa potenciométrico do fluxo subterrâneo na região da Lagoa do Jiquí (Adaptado de LUCENA et al., 2004; MELO et al., 2014).

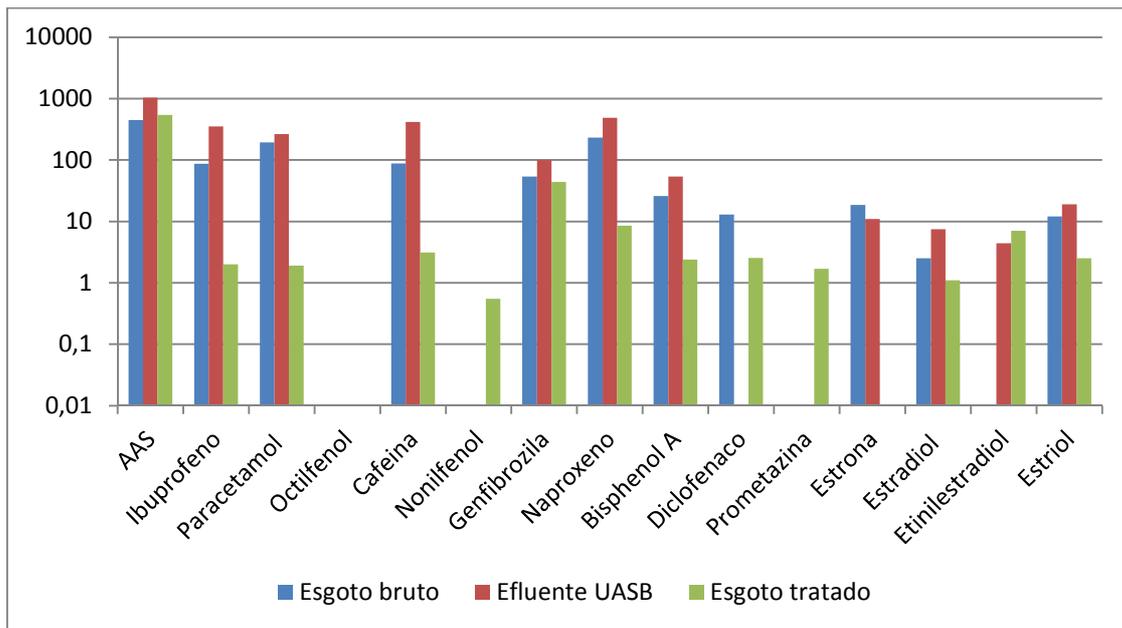
Merecem ainda destaque os resultados obtidos nas amostras referentes ao poço localizado no antigo lixão do bairro de Cidade Nova apresentaram a ocorrência de Ácido Acetil Salicílico (AAS), Nonilfenol (4-NF), Bisfenol A (BPA) e Cafeína (CAF) em concentrações mais elevadas que as observadas nos demais poços analisados. Este resultado é considerado coerente com o fato de que a área em questão recebeu, durante muitos anos, praticamente todo o lixo recolhido na cidade de Natal. Assim, microcontaminantes podem ter sofrido lixiviação e chegado ao aquífero. HOLM et al. (1995) monitorou poços situados a diferentes distâncias de um aterro sanitário e verificou que à medida que o ponto de amostragem se distanciava do aterro as concentrações de alguns fármacos iam reduzindo no aquífero, o que foi relacionado à lixiviação dos fármacos presentes no aterro.

Como apresentado na figura 2 o único composto, dentre os analisados, que não foi detectado nas amostras de água do aquífero Dunas barreiras foi o paracetamol (PCT), o que pode estar relacionado com as propriedades químicas do composto, que, assim como a cafeína (CAF), é frequentemente detectado em águas superficiais, mas algumas propriedades químicas os tornam menos persistentes em aquíferos (KOLPIN et al 2002). Estudos examinando as concentrações de cafeína (CAF) e paracetamol (PCT) em águas residuárias, próximo a região de aquífero observaram a redução significativa de ambos, adsorção, na passagem através do solo (DREWES et al., 2007; LOFFER et al., 2005). Assim, a não ocorrência do paracetamol no aquífero Dunas-Barreiras também pode estar relacionada com o contato com solos bioativos, nos quais foi relatada a rápida biotransformação do paracetamol (LOFFER et al., 2005; LAM et al., 2004).

### **3.2. Ocorrência de compostos de interesse emergente no esgoto de Natal.**

Em relação às amostras de esgoto, verificamos que quatro dos compostos analisados não foram detectados: octilfenol (OF), nonilfenol (NP), prometazina (PTZ) e etinilestradiol (EE2), sendo que a prometazina (PTZ) e o etinilestradiol (EE2) não foram detectados nas amostras de esgoto bruto, mas sim nas amostras do efluente final (ver Figura 4). Uma explicação para isto é que muitos compostos farmacêuticos são excretados como metabólitos conjugados, voltando a sua forma padrão após

processos enzimáticos (BREITHOLTZ et al., 2012). A não ocorrência dos alquilfenóis (nonilfenol e octilfenol) nas amostras de esgoto bruto da ETE do Baldo pode estar relacionada com diversos fatores, dentre os quais a adsorção na matéria orgânica devido a sua lipofilicidade. Além disso, os mesmos podem estar presentes nos esgotos em forma dos metabolitos nonilfenol etoxilados e octilfenol etoxilado, que não foram analisados nesta pesquisa (SILVA et al., 2007).



**Figura 4 – Concentrações médias (ng.L<sup>-1</sup>) de microcontaminantes de interesse emergente nos esgotos de Natal/RN**

### **3.3. Comparação dos resultados desta pesquisa com os da literatura**

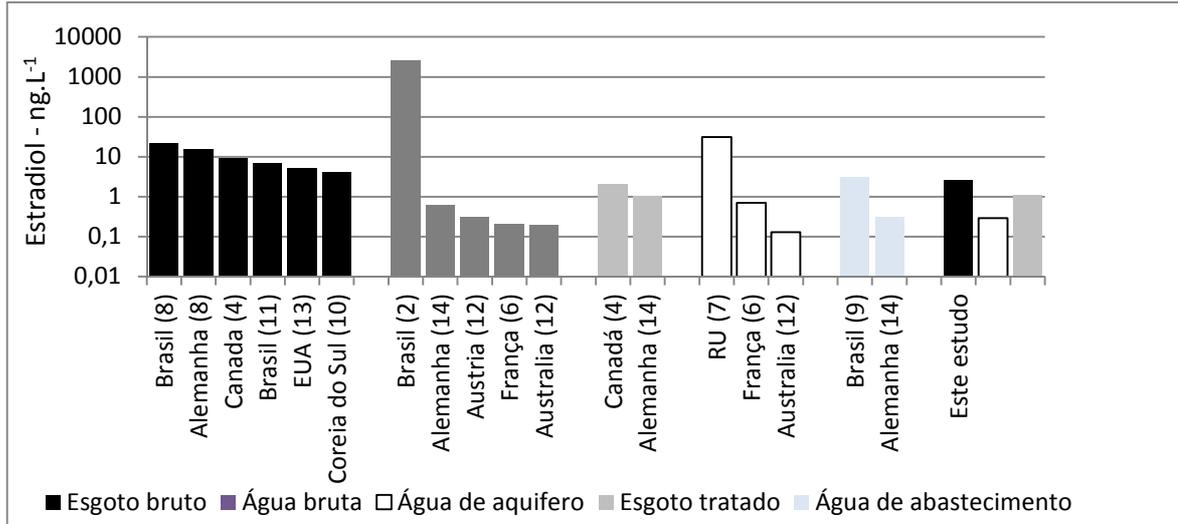
Diversas pesquisas publicadas nos últimos anos vêm apresentando dados sobre a ocorrência de microcontaminantes de interesse emergente em várias matrizes ambientais, como águas superficiais, água de abastecimento, esgoto bruto e efluentes de ETEs . Nas figuras a seguir (Figura 5 a 17), apresentamos um levantamento das concentrações dos compostos de interesse emergente detectados em algumas destas pesquisas, o que permite avaliar a ordem de grandeza em que esses compostos são encontrados e a comparação com os valores encontrados nesta pesquisa.

Os trabalhos encontrados na literatura sobre águas de aquífero, em geral, referem-se geralmente a aquíferos livres. Em relação a aquíferos confinados também existe a preocupação com ocorrência de compostos de interesse emergente, mas por tratar-se de sistemas protegidos da poluição superficial é de se esperar que estes compostos sejam encontrados em menor frequência de que em aquíferos livres (KURODA et al., 2011). No caso específico da cidade de Natal, o aquífero Dunas-barreiras é um sistema livre a semiconfinado e, devido as suas características geológicas é considerado vulnerável (NUNES, 2009).

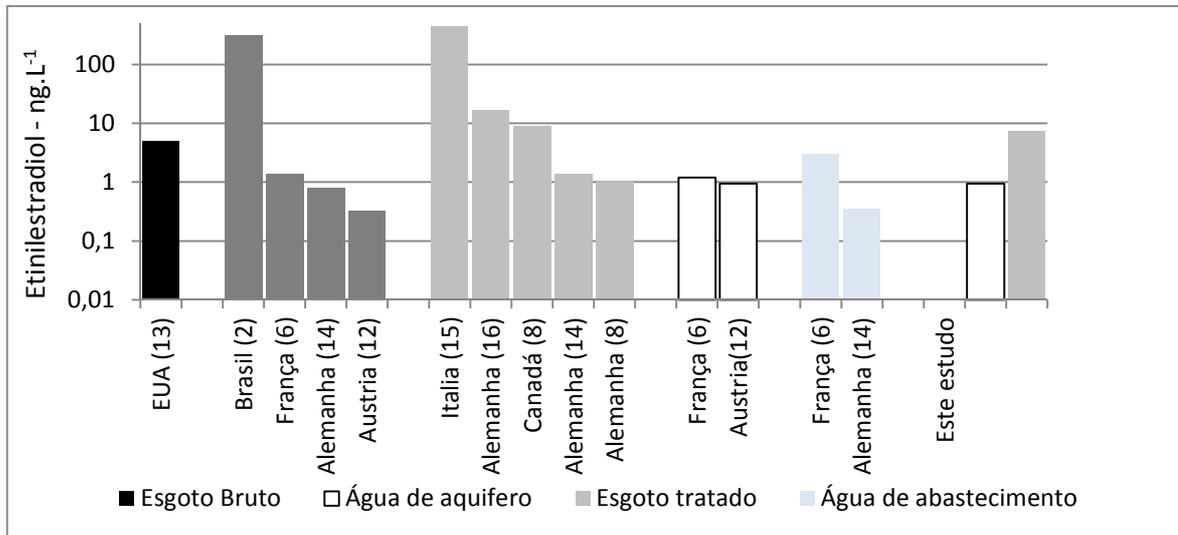
### 3.3.1. Estrógenos

A ocorrência de estrógenos naturais e sintéticos vem sendo discutida em diversos estudos (TERNES et al., 1999; HEBERER et al., 2002; KOLPIN et al., 2002; LEE et al., 2005; SODRÉ et al., 2007; VULLIET e CREN-OLIVÉ, 2011; BEHERA et al., 2011). Estes são detectados em diversas matrizes ambientais e podem chegar a elas de diversas maneiras, como água bruta contaminada, lançamento de efluentes de ETE sendo que a principal fonte de estrógenos são os esgotos brutos.

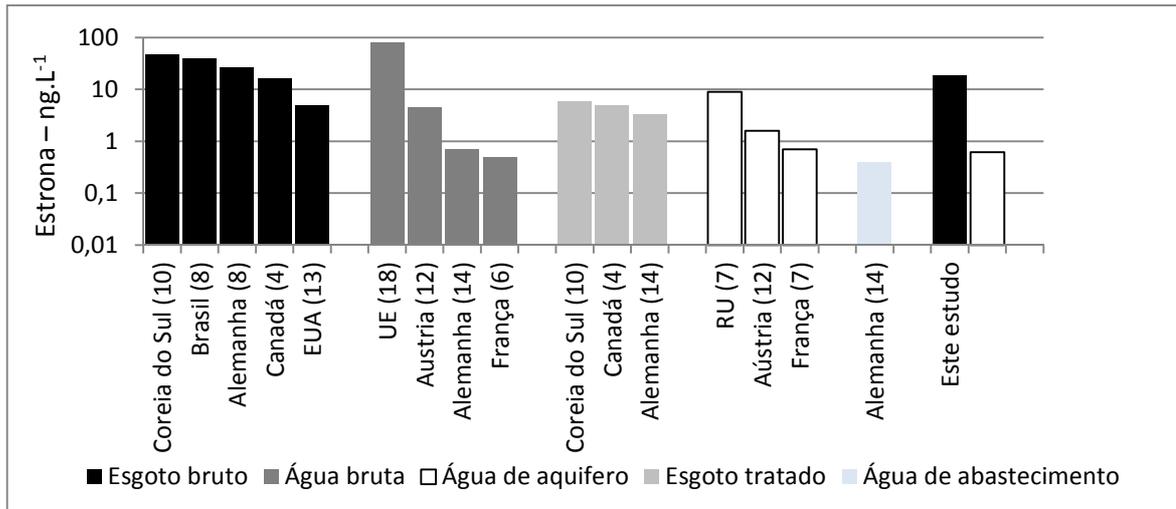
Estrógenos são compostos muito presentes em amostras ambientais, sendo que neste estudo estes compostos apresentaram ocorrência em amostras de esgoto bruto, esgoto tratado e água de aquífero (ver Figura 5). Em estudo realizado por LEE et al. (2005) as concentrações de estradiol (E2) e estrona (E1) em amostras de esgoto bruto apresentaram valores maiores em relação a este estudo, de ordem 3 vezes as concentrações para o composto estradiol (E2) e valor equivalente para concentrações de estrona (E1). As concentrações dos estrógenos naturais estriol (E3) e estrona (E1) em esgotos brutos são de longe as mais abundantes, o que ocorre porque a estrona (E1) é o estrogênio mais abundante excretado pelo organismo feminino e também por serem, tanto o estriol (E3) como a estrona (E1), os estrogênios excretados em maior quantidade na urina de mulheres grávidas, suas excreções chega a ser da ordem de 2 vezes a excreção do estradiol (E2) (BARONTI et al., 2000). Neste estudo as concentrações de estriol (E3) e estrona (E1) encontrados, no esgoto bruto, seguem a relação de proporção em relação ao estradiol (E2) citada no estudo de BARONTI et al., (2000), além de estar de acordo com concentrações encontradas em vários trabalhos citados (ver figuras 5 e 7).



**Figura 5 – Concentrações médias de estradiol (E2) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referencias: 02 Sodré et al., 2007; 04 Lee et al., 2005; 06 Vulliet e Cren-Olivé 2011; 07 Lapwoth et al., 2012; 08 Ternes et al., 1999; 09 Jardim et al., 2011; 10 Behera et al., 2011; 11 Lopes et al., 2010; 12 Hohenblum et al., 2004; 13 Kolplin et al., 2002; 14 Kuch e Ballschimiter.**



**Fig. 6 – Concentrações médias de etinilestradiol (EE2) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referencias: 02 Sodré et al., 2007; 06 Vulliet e Cren-Olivé 2011; 08 Ternes et al., 1999; 12 Hohenblum et al., 2004; 14 Kuch e Ballschimiter, 2001; 15 Baronti et al., 2000; 16 Stumpf et al., 1996**



**Fig. 7 – Concentrações médias de estrona (E1) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referências: 04 Lee et al., 2005; 07 Lapwoth et al., 2012; 08 Ternes et al., 1999; 10 Behera et al., 2011; 12 Hohenblum et al., 2004; 13 Kolplin et al., 2002; 14 Kuch e Ballschimiter, 2001; 18 Loss et al., 2010.**

Em relação ao etinilestradiol este estudo não detectou o estrógeno nas amostras de esgoto bruto (Figura 6). Assim, este resultado foi atribuído à quantidade reduzida de amostras utilizadas nos ensaios sendo necessário um estudo mais abrangente para justificar o resultado. Alguns estudos relatam a dificuldade da detecção de estrógenos em esgoto bruto, BRENDT et al., (2013) em seu estudo relata que quase não foram detectados estrógenos em esgoto bruto os compostos estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2). Outros estudos apresentaram valores para concentrações do estrógeno etinilestradiol (EE2) (KOLPLIN et al., 2002). Assim, uma possível explicação para a não ocorrência do etinilestradiol é o composto encontrar-se na sua forma conjugada. Estes estrógenos introduzidos em estações de tratamento de efluente, principalmente como espécies conjugadas são, posteriormente, biotransformados de volta aos estrógenos livres durante o tratamento de esgotos, contribuindo fortemente para o aumento das concentrações de estrógenos em esgotos tratados (BARONTI et al., 2000).

Os estrógenos também estão presentes nas águas brutas (águas superficiais) e águas de aquíferos (Águas subterrâneas) como também em águas de abastecimento (Figuras 5, 6 e 7). Em estudo desenvolvido por VULLIET e CRENO-LIVÉ (2011) foi detectada a ocorrência de estrona (E1) em ¼ das amostras

investigadas, para o estudo a ocorrência deste composto não é surpresa, uma vez que é um dos mais abundantes estrógenos excretados pelas mulheres, além de ser subproduto da degradação ambiental do estradiol (E2). Os estrógenos etinilestradiol (EE2) e estradiol (E2) também foram detectados no estudo em várias matrizes ambientais (Figuras 5, 6 e 7). Os resultados das análises dos compostos estrona (E1), estradiol (E2) e Etinilestradiol (EE2) realizada por este estudo para águas de aquífero, esgoto bruto e tratado estão de acordo com outros verificados na literatura (VULLIET e CREN-OLIVÉ 2011; HOHENBLUM et al., 2004).

Estrogénos em águas de abastecimento são raramente relatados. SODRÉ et al., (2010) em estudo realizado em Campinas, Brasil, monitorou vários contaminantes de interesse emergente, dentre os quais os estrógenos. Foram identificados estrona (E1) e estradiol (E2) apenas em amostras coletadas durante o período de seca. Mesmo assim, suas concentrações estavam abaixo do limite de quantificação. KUSTER et al., (2009) monitorou sete estrógenos em varias estações de tratamento de água na Espanha e encontrou apenas o estriol (E3) em uma amostra.

A ocorrência de estrógenos em águas de abastecimento apresenta em geral concentrações menores em relação às demais matrizes ambientais. Um dos motivos para isto está relacionado aos processos oxidativos utilizados no tratamento destas águas. A utilização de processos oxidativos na eliminação da atividade estrogênica é citada na literatura por vários autores (BILA 2000; LOPES 2010). Os processos de desinfecção por se tratar de processos oxidativos, contribuem para o fenômeno da desativação dos estrógenos. Os agentes desinfectantes como dióxido de cloro e cloro gasoso, os quais são os mais amplamente utilizados, reagem primeiramente com grupos funcionais que possuem muitos elétrons como fenóis e aminas. Assim é de se esperar que as reações de oxidação presentes no processo resultem na desarticulação do anel aromático presente nas moléculas dos estrógenos e em consequência disto na desativação do efeito estrogênico. Com o aumento do tempo de contato entre os estrógenos e os agentes oxidantes ocorre progressiva redução da atividade estrogênica (VERBINENEN et al., 2010). Assim, as águas do aquífero Dunas-barreiras, as quais, são utilizadas para abastecimento, após o processo de desinfecção por cloro, poderiam estar livres da presença de compostos estrogênicos.

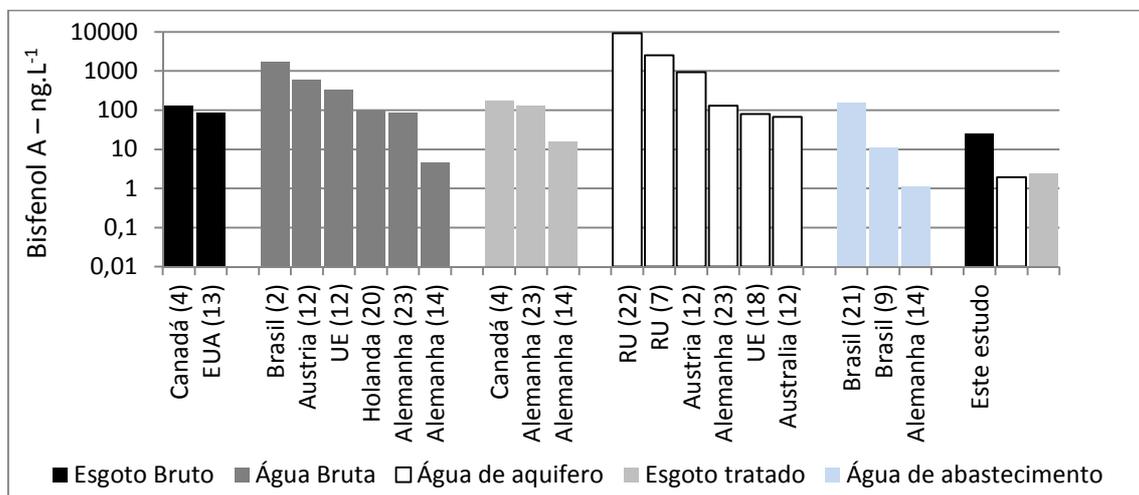
Os compostos estrona e estradiol possuem o mesmo padrão de comportamento em relação às amostras de água do aquífero e de esgoto bruto e tratado: a estrona apresentou mediana semelhante à literatura,  $33 \text{ ng.L}^{-1}$ , para o esgoto bruto. A estrona apresentou também excelente eficiência de remoção após passagem pela ETE do Baldo; o estradiol apresentou valores de medianas para o esgoto bruto e tratado de aproximadamente  $5 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $1 \text{ ng.L}^{-1}$  respectivamente, estas estão próximas dos valores da literatura, o composto também apresentou uma excelente eficiência de remoção na passagem pela ETE do Baldo.

### 3.3.2. Bisfenol A

O bisfenol A (BPA) é um composto muito utilizado na indústria para diversos fins. Em virtude de sua intensa utilização, a ocorrência desta substância em diversas matrizes ambientais se tornou comum. De acordo com a figura 8 as concentrações do bisfenol A, em muitos casos, são maiores em amostras de águas de aquífero que em amostras de águas de superfície. STUART et al. (2012) verificaram esta relação para bisfenol A presente em águas subterrâneas e águas de superfície e sugeriram que isto pode estar relacionado com as fontes de entrada ou com o fato de as taxas de degradação do bisfenol A no subsolo serem diferentes. Também pode ser possível que residuais de alguns destes compostos possam ser resultados de fugas de aterros que receberam resíduos sólidos domésticos ou hospitalares.

Monitoramento realizado na União Europeia verificou a ocorrência do composto bisfenol A em águas de aquífero, o qual foi um dos compostos encontrados em quantidades mais relevantes (LOOS et al., 2010). Os resultados encontrados por LOOS et al., (2010) estão de acordo com resultados encontrado na Áustria por HOHENBLUM et al., (2004). De acordo com os resultados apresentados (Figura 8) os valores de concentrações de bisfenol A (BPA) encontrados para águas de aquífero, o composto apresenta persistência em condições anaeróbias (YING et al., 2003). Estudo realizado por OSENBRUCK et al., (2007) encontrou concentrações de bisfenol A em esgoto tratado compatíveis ou em alguns casos inferiores as encontradas em águas de aquífero, uma possível explicação para isto poderia ser a eficiente remoção de bisfenol A durante o processo de tratamento do esgoto, este resultado é semelhante ao obtido neste estudo (Fig. 8).

As medianas para bisfenol A em esgoto bruto e tratado são respectivamente  $125 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $116 \text{ ng.L}^{-1}$ ; já para amostras de aquífero a mediana ficou em torno de  $2100 \text{ ng.L}^{-1}$ , este resultado confirma que existe uma forte tendência para uma maior ocorrência do bisfenol A em águas de aquífero. Os resultados encontrados neste trabalho para amostras de bisfenol A nas mesmas matrizes ambientais citadas acima, apresenta valores inferiores aos da literatura. é importante notarmos que ocorreu uma forte atenuação nas concentrações do composto na passagem pela ETE.



**Fig. 8 – Concentrações médias de bisfenol A (BPA) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referencias: 2 Sodré et al., 2007; 4 Lee et al., 2005; 7 Lapwoth et al., 2012; 12 Hohenblum et al., 2004; 13 Kolplin et al., 2002; 14 Kuch e Ballschimiter, 2001; 18 Loss et al., 2010; 20 Belfroid et al., 2002; 21 Sodré et al., 2010; 22 Stuart et al., 2010; 23 Osenbruck et al., 2007.**

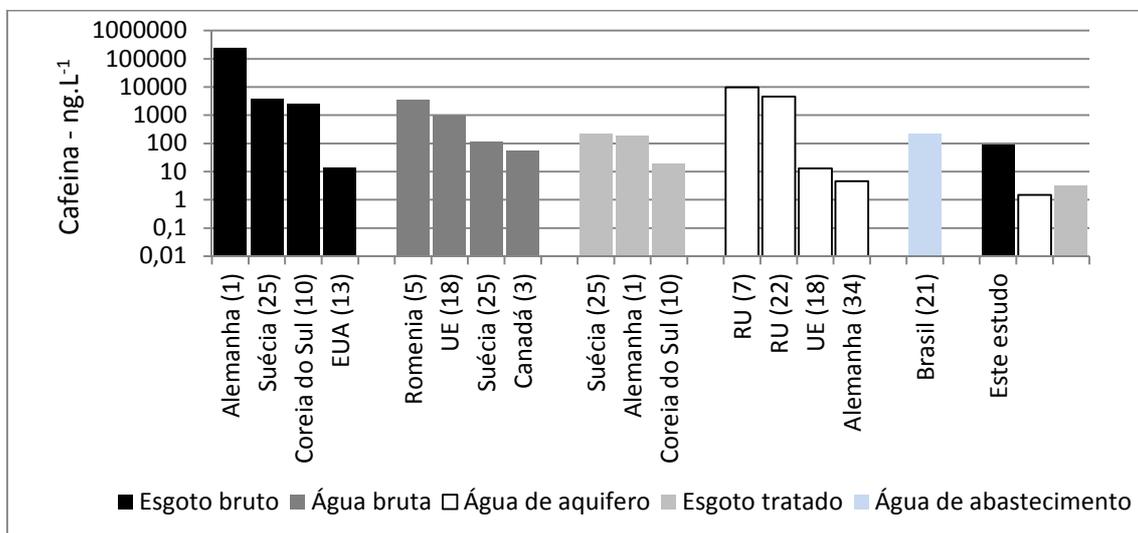
O bisfenol A é utilizado em diversas atividades urbanas, como acessórios utilizados em edificações, componentes para automóveis (GEHRING, 2004). Assim além de sua presença em águas residuárias, bisfenol A também pode ser lixiviado através de infiltração de água pluviais, desta forma a ocorrência deste composto em águas de aquífero não seria atribuída apenas a recargas de aquífero através da utilização de esgotos bruto ou tratado. Ainda em relação às águas de aquífero não poderia ser

identificada nenhuma tendência clara entre a geologia e as concentrações deste micropolvente (OSENBRUCK et al., 1997).

As concentrações de bisfenol A encontradas nas matrizes ambientais analisadas por este estudo apresentaram valores abaixo dos encontrados em outros estudos (Figura 8). A diferença entre os dados da literatura e deste estudo pode estar relacionada com as fontes de contaminação das matrizes ambientais mencionadas, STUART et al., (2010) cita como diferencial para o controle da contaminação, principalmente para água de aquífero, a necessidade de melhor acondicionamento de resíduos sólidos principalmente de origem hospitalar, tratamentos mais eficazes de esgoto e de água potável. O bisfenol A possui uma modesta sorção em solos e sedimentos isto é relatado em por YING et al., (2003), assim, o composto tende a estar presente em águas de aquífero como apresentado por este e outros estudos.

### 3.3.3. Cafeína

Outro composto cuja presença é bastante relatada na literatura é a cafeína (CAF), composto muito presente em várias matrizes ambientais. Um estudo abrangente foi realizado na Europa, mais precisamente, em 23 países onde foram estudados 59 compostos orgânicos de varias classes de microcontaminantes de interesse emergente. Nele a cafeína (CAF) está, entre outros, classificada como um dos compostos com maiores concentrações e maiores frequências de detecção encontradas (LOOS et al., 2010).



**Fig. 9 – Concentrações médias de cafeína (CAF) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referencias: 1 Heberer et al., 2002; 5 Moldovan, 2006; 7 Lapwoth et al., 2012; 10 Behera et al., 2011; 13 Kolplin et al., 2002; 18 Loss et al., 2010; 21 Sodré et al., 2010; 22 Stuart et al., 2010; 32 Verenitch et al., 2006; 34 Musolff et al., 2009.**

LOOS et al., (2010) comparam concentra es de cafeína presente em amostras de águas de superfície com concentra es de cafeína em  guas de aquífero, e observaram a seguinte relação para o composto, ou seja, concentra es de cafeína são da ordem de 75 vezes maiores em águas superficiais que em  guas de aquíferos. Levando em conta os resultados obtidos para concentra es de cafeína em  guas de aquífero encontradas por este estudo a proporção   valida e poderia ser ainda maior (Figura 9). Os resultados encontrados neste estudo estão de acordo com resultados encontrados em outros estudos da literatura sobre a ocorrência do composto, inclusive, o comportamento esperado ao longo da passagem pela estação de tratamento de esgoto, mostra que a cafeína em geral é removida em plantas de tratamento de esgoto.

O composto é bastante presente em amostras de esgoto bruto onde a mediana alcança valores da ordem de  $25627 \text{ ng.L}^{-1}$  (Fig. 9). Já medianas da cafeína em amostras de água de aquífero e de esgoto tratado alcançam valores respectivamente de  $4503 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $86 \text{ ng.L}^{-1}$ , assim observamos que deve existir uma atenuação de cafeína no material dos aquíferos, assim como também os valores indicam uma forte remoção na cafeína durante o processo de tratamento do esgoto. Os dados encontrados neste estudo em relação às concentra es de cafeína concordam com o padrão de comportamento verificado na literatura tanto para o aquífero quanto para o esgoto tratado.

As maiores concentra es de cafeína são, em alguns casos, encontradas nos esgotos brutos, no entanto ocorre diminuição desta na passagem pelo sistema de tratamento, vários estudos observam este tipo de comportamento da cafeína em estações de tratamento de esgotos, o que indica, que ela pode ser removida neste tipo de sistema (BENDZ et al., 2005; HEBERER et al., 2002; SODRÉ et al., 2010). Os resultados mencionados na literatura concordam com os resultados analíticos

encontrados neste estudo, ou seja, para concentrações de cafeína presente em amostras de esgoto bruto e após a passagem pelas unidades do sistema de tratamento da ETE do Baldo (Fig. 9), ao final do processo o resultado foi a diminuição na concentração da cafeína no efluente final. A ocorrência de cafeína em esgoto bruto e tratado é relatada em estudos realizados como apresentado na figura 9 (BRENDZ et al., 2005; BEHARA et al., 2011).

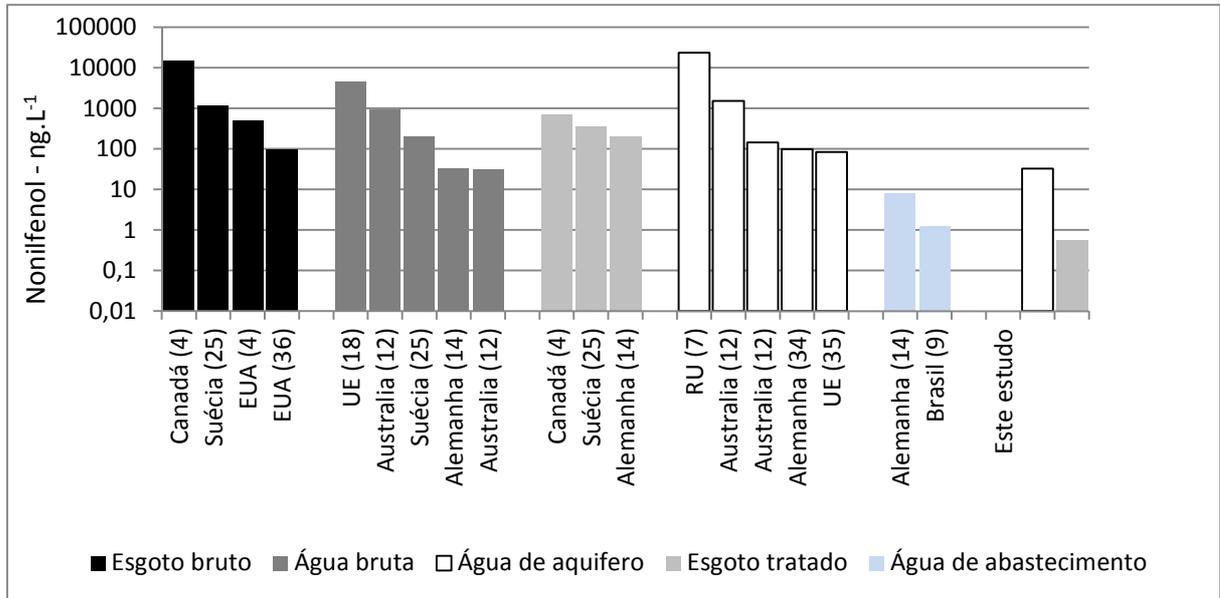
Observamos na figura 9 que alguns estudos relatam valores de concentrações de cafeína em água brutas (águas superficiais) na mesma ordem de grandeza registrada para esgotos brutos, isto pode acontecer pelo fato de alguns rios receberem lançamento de esgoto sem nenhum tipo de tratamento, o próprio rio Atibaia localizado no município de Campinas/SP é exemplo disto, nele as concentrações de cafeína são bastante elevadas. Estudo realizado em Campinas mostra que os valores encontrados para água de abastecimento, naquela cidade, possuem concentrações iguais as encontradas em amostras de esgotos tratados, como demonstram estudos realizados em diversos países (SODRÉ et al., 2010).

A presença de cafeína tanto em águas brutas, em águas de aquífero bem com em água de abastecimento é citado na literatura como proveniente da contaminação por lançamentos de esgoto bruto. O composto é tido como excelente marcador devido as suas propriedades, persistente ao longo da coluna d'água, razoável solubilidade (13,5 g/L), sua associação a sedimento é tida como muito pouca e sua volatilidade que é desprezível. Este perfil torna a cafeína um excelente marcador ambiental relacionado a atividades antrópicas (TUBBS et al., 2004). Este potencial de marcador ambiental da cafeína perde força no que diz respeito a amostras de aquíferos, devido a sua atenuação na passagem pelo material dos aquíferos (DREWES et al., 2003).

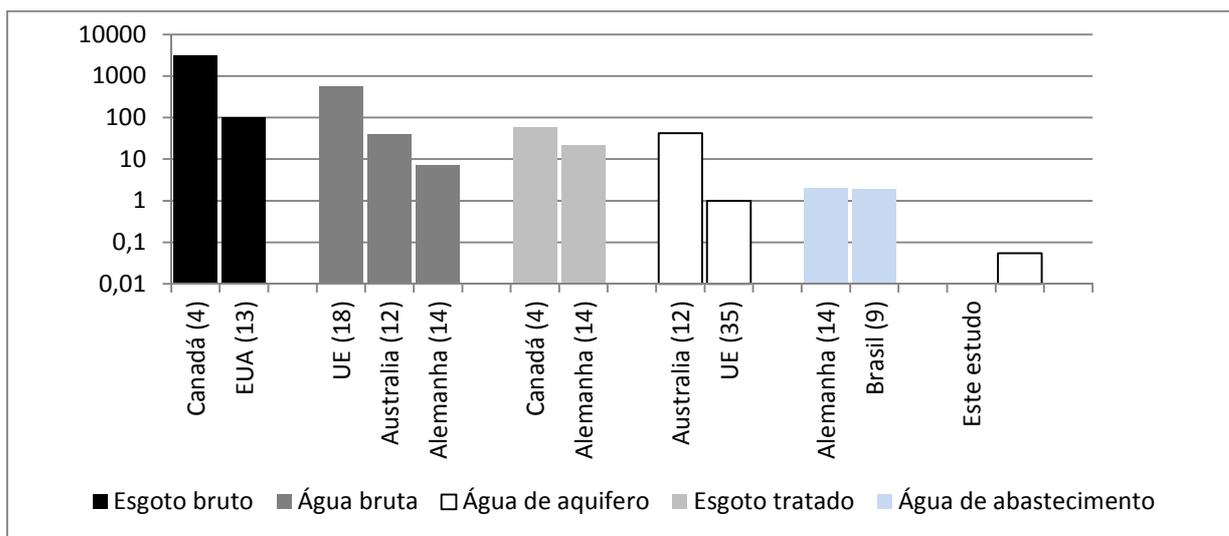
#### 3.3.4. Alquilfenóis

Outro grupo de compostos frequentemente encontrado em matrizes ambientais são os alquilfenóis, estes xenoestrogênicos podem estar presente nas amostras ambientais como nonilfenol ou seus metabolitos (carboxilados e etoxilados); O octilfenol ocorre excepcionalmente como octilfenol ou seus metabolitos (mono e

dietoxilados) (HOHEMBLUM et al., 2004), neste estudo o composto octilfenol não foi encontrado em amostras de esgotos bruto nem tratado apenas na amostra de água do aquífero. O nonilfenol também não teve sua presença detectada no esgoto bruto, tendo resultados positivos para o esgoto tratado e o aquífero (Figs. 10 e 11).



**Fig. 10 – Concentrações médias de nonilfenol (NF) em amostras de água e esgoto em alguns países** Números entre parênteses representam as referências: 4 Lee et al., 2005; 9 Jardim et al., 2011; 12 Hohenblum et al., 2004; 14 Kuch e Ballschimiter, 2001; 18 Loss et al., 2010; 25 Brendz et al., 2005; 34 Musloff et al., 2009; 35 Heberer et al 2001; 36 Barnes et al., 2008.



**Fig. 11 – Concentrações médias de octilfenol (OF) em amostras de água e esgoto em alguns países.** Números entre parênteses representam as referências: 4 Lee et al., 2005; 9 Jardim et al., 2011; 12 Hohenblum et al., 2004; 13 Kolplin et al., 2002; 14 Kuch e Ballschimiter, 2001; 18 Loss et al., 2010; 35 Heberer et al 2001

A ocorrência de nonilfenol e octilfenol em amostras de esgotos é geralmente esperada, uma vez, que estes compostos são utilizados como componentes de produtos de limpeza domésticos e industriais. De acordo com KUCH E BALLSCHMITER et al., 2001 uma das fontes que poderiam contribuir para os resultados encontrados em seu trabalho (Figuras 10 e 11) é a importação de têxteis para Alemanha com origem em países onde os alquilfenóis ainda são amplamente utilizados. LOOS et al., (2010) em seu estudo monitorando nonilfenol etoxilados observou que estes compostos são substâncias químicas altamente persistentes em aquíferos na Europa. Portanto, por estar presente em surfactantes de uso doméstico e industrial sua ocorrência nos esgotos podem ser uma das fontes de sua presença no aquífero Dunas-barreiras.

Os baixos valores, de concentração, encontrados para o nonilfenol e octilfenol apresentados neste estudo podem estar relacionados com os valores de  $K_d$ , (coeficiente de distribuição) destes compostos. De acordo com YING et al., (2003) surfactantes, e seus produtos de degradação nonilfenol e octilfenol possuem elevada sorção no material do aquífero, devido a valores elevados para o  $K_d$ , ele cita ainda que os sedimentos que sorveram mais altas quantidades de octilfenol tiveram maior carbono orgânico total e uma maior proporção de argila e silte particulado, este perfil é semelhante ao do aquífero Dunas-barreiras, o qual possui uma composição litológica semelhante, por conter arenitos, intercalações argilosas e presença de cascalhos. Assim, o material do aquífero Dunas-barreiras pode estar adsorvendo os compostos octilfenol e nonilfenol o que poderia ser comprovado pelos baixos valores de concentrações encontrados neste estudo, e em comparação com outros estudos relatadas para águas de aquífero (Figuras 9 e 10).

As medianas para os compostos nonilfenol e octilfenol em águas de aquífero, de acordo com a literatura são, respectivamente  $4379 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $40,5 \text{ ng.L}^{-1}$  se compararmos com os resultados verificados neste estudo para o nonilfenol  $45 \text{ ng.L}^{-1}$  e octilfenol  $0,08 \text{ ng.L}^{-1}$ , veremos que os resultados deste estão muito abaixo das medianas, isto poderia estar relacionado com a atenuação sofrida por estes alquilfenóis na passagem pelo material do aquífero Dunas barreiras. O nonilfenol

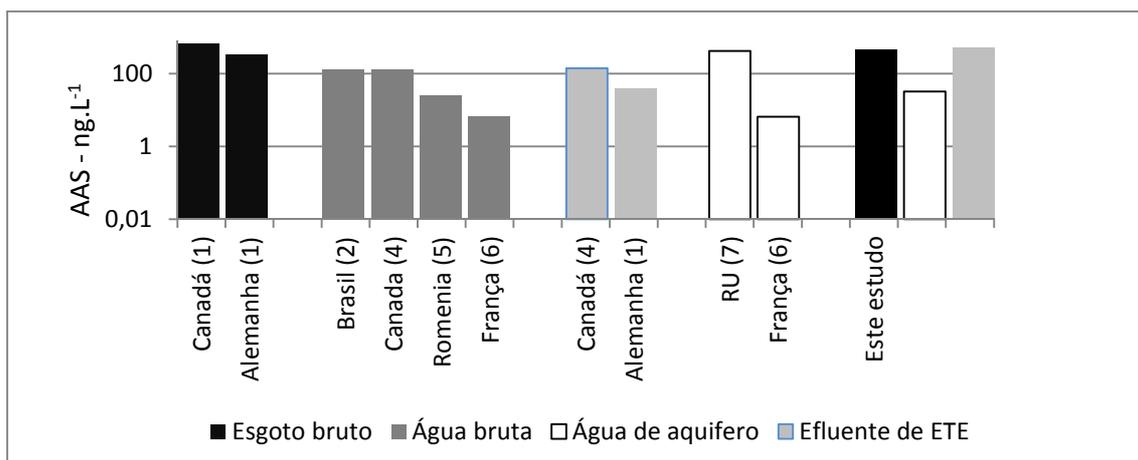
(NP) é um composto hidrofóbico e por isso apresenta baixa mobilidade em águas de aquífero (SOARES et al., 2008).

Neste estudo o nonilfenol e octilfenol não foram encontrados em amostras de esgoto bruto isto poderia estar relacionado com as taxas de fotólise de octilfenol e nonilfenol, em torno de 30%, sugerindo que uma porção significativa destes compostos possam ser degradadas fotoquimicamente na camada superficial de águas e esgotos, outro fator que poderia contribuir para que nonilfenol e octilfenol não fossem encontrados nas amostras de esgoto bruto seria a sedimentação destes compostos, sendo inclusive adsorvidos na matéria orgânica. A adsorção de nonilfenol é controlada por interações hidrofílicas, com componentes minerais, e hidrofóbicas com a matéria orgânica (AHEL et al., 1994). As amostras estudadas neste trabalho foram coletadas no verão, período de alta incidência de luz solar, assim os resultados encontrados para o esgoto bruto podem ter apresentado grandes diferenças em relação aos resultados citados na literatura devido a influência da fotodegradação dos alquilfenóis.

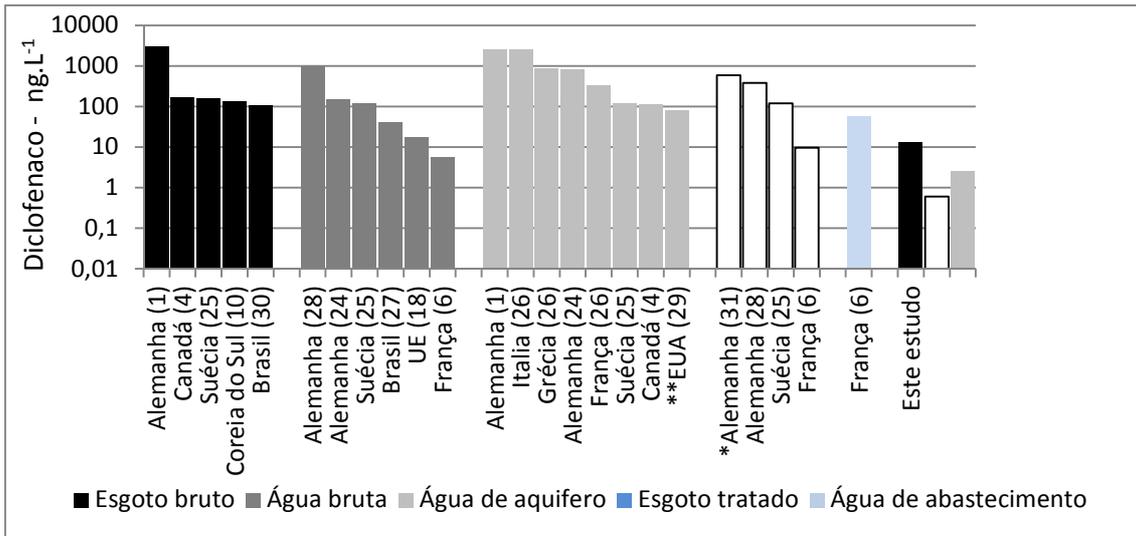
Nas amostras coletadas na ETE do Baldo foi observado um aumento na concentração de nonilfenol ao longo do tratamento, isto ocorre porque o composto nonilfenol é um subproduto de degradação de alquilfenóis etoxilados presentes em esgotos, este processo acontece em condições anaeróbicas aumentando as concentrações de nonilfenol ao longo do processo. Na ETE do baldo o processo ocorre na passagem do esgoto pelo reator UASB. Nonilfenol em condições aeróbicas pode ser completamente mineralizado a gás carbônico e água podendo ocorrer inclusive o rompimento do anel benzênico (LEITE et al., 2010). De acordo com YING E KOKANA, (2003), quando presente em condições anaeróbicas os alquilfenóis mostram-se persistentes, isto justifica a ocorrência de nonilfenol e octilfenol nas amostras do aquífero Dunas-barreiras. Os resultados encontrados neste estudo concordam com RUDEL et al., (1998) que verificou a ocorrência de alquilfenóis em esgoto tratado em concentrações menores de que em águas de aquífero. A ocorrência de alquilfenóis também é relatada para águas de abastecimento em concentrações médias próximas aos valores encontrados para amostras do aquífero Dunas-barreiras (Figs. 10 e 11).

### 3.3.5. Fármacos

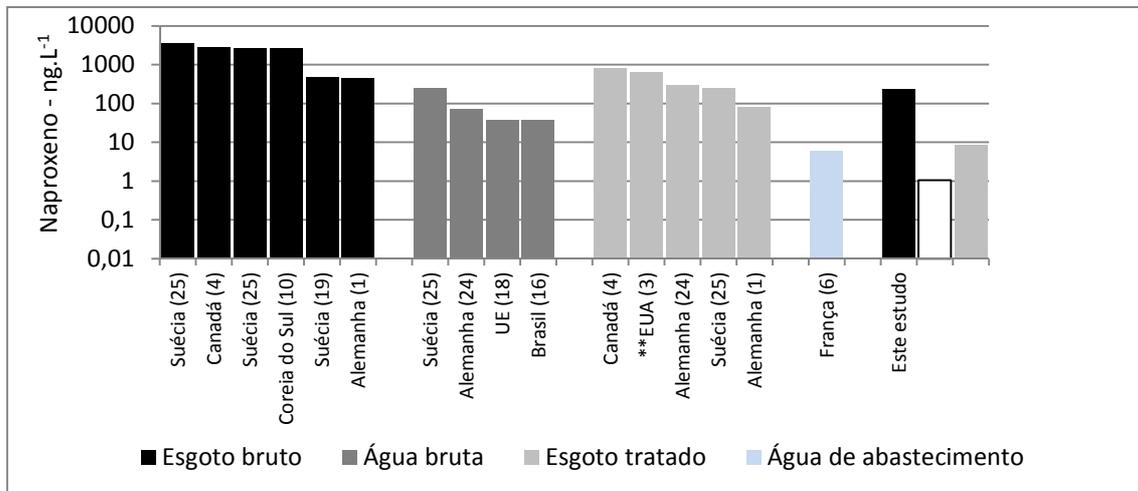
Um dos grupos de compostos mais estudados quanto a sua ocorrência no meio ambiente são os fármacos, estes apresentam-se de forma frequente devido ao seu alto consumo através de uso na medicina, tanto veterinária quanto humana, além descarte de resíduos de produtos farmacêuticos industriais ou hospitalares em áreas de aterros sanitários clandestinos, prática utilizada durante muitos anos, como também o descarte de medicamentos vencidos nos esgotos domésticos. Estas questões contribuem para que estes compostos de interesse emergente sejam frequentemente investigados em diversos países.



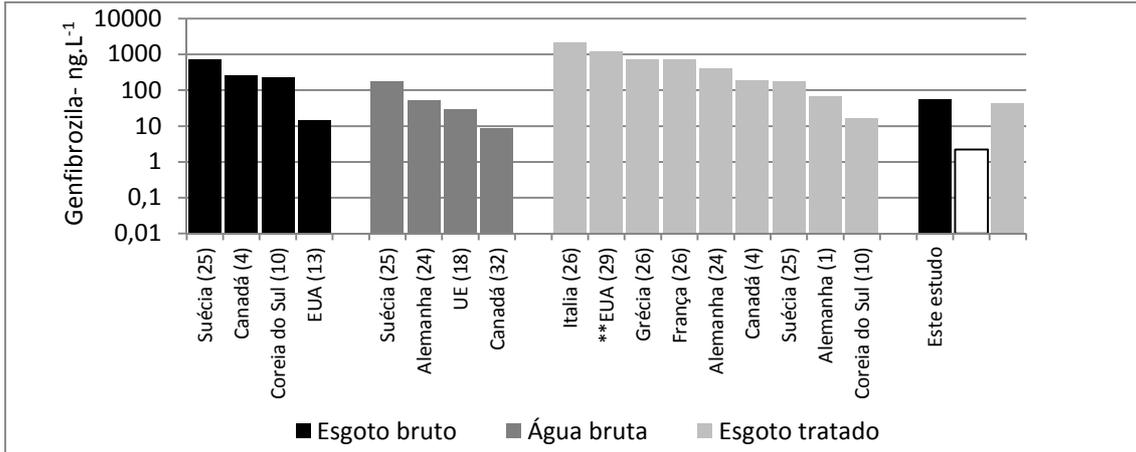
**Fig. 12 – Concentrações médias de ácido acetil salicílico (AAS) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referências: 1 Heberer et al., 2002; 2 Sodré et al., 2007; 3 Verenitch et al., 2006; 4 Lee et al., 2005; 5 Moldovan, 2006; 6 Vulliet e Cren-Olivé 2011; 7 Lapwoth et al., 2012.**



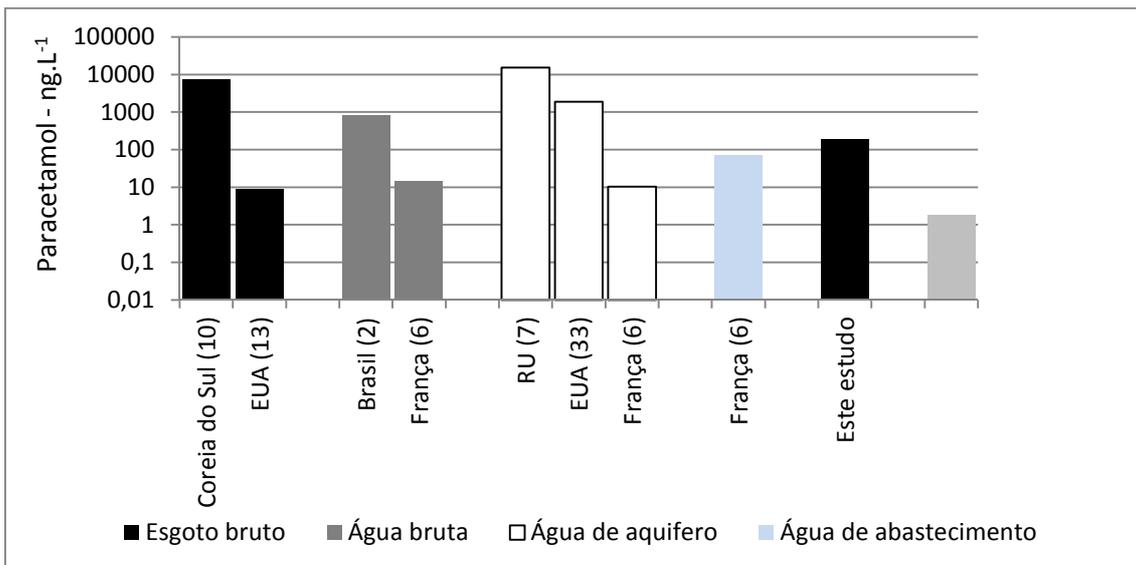
**Fig. 13 – Concentrações médias de diclofenaco (DCF) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referências: 1 Heberer et al., 2002; 4 Lee et al., 2005; 6 Vulliet e Cren-Olivé 2011; 7 Lapwoth et al., 2012; 24 Ternes et al., 1998; 25 Brendz et al., 2005; 26 Andreozzi et al., 2003; 27 Stumpf et al., 1999; 28 Heberer et al., 1998; 29 Drewes et al., 2007; 30 Brandt et al., 2013; 31 Sacher et al., 2010; 36 Barnes et al., 2008.**



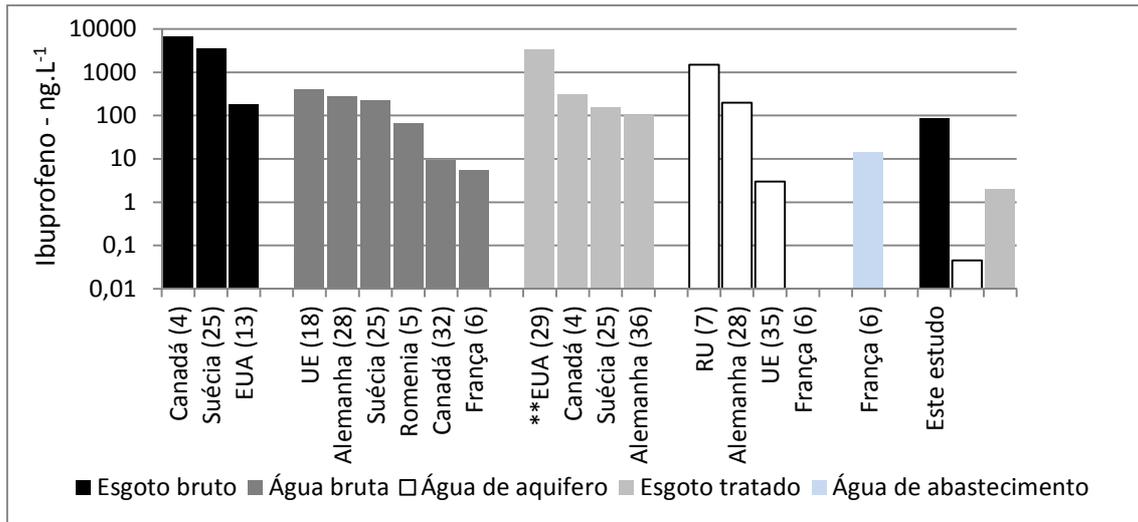
**Fig. 14 – Concentrações médias de naproxeno (NPX) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referências: 1 Heberer et al., 2002; 4 Lee et al., 2005; 6 Vulliet e Cren-Olivé 2011; 10 Behera et al., 2011; 18 Loss et al., 2010; 19 Breitholtz et al., 2012; 24 Ternes et al., 1998; 25 Brendz et al., 2005; 29 Drewes et al., 2007.**



**Fig. 15 – Concentrações médias de genfibrozila (GEN) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referências: 1 Heberer et al., 2002; 4 Lee et al., 2005; 10 Behera et al., 2011; 13 Kolplin et al., 2002; 18 Loss et al., 2010; 24 Ternes et al., 1998; 25 Brendz et al., 2005; 26 Andreozzi et al., 2003; 29 Drewes et al., 2007; 32 Verenitch et al., 2006.**



**Fig. 16 – Concentrações médias de paracetamol (PCT) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referências: 2 Sodré et al., 2007; 6 Vulliet e Cren-Olivé 2011; 10 Behera et al., 2011; 13 Kolplin et al., 2002; 33 Fram e Belitz, 2011; 36 Barnes et al., 2008.**



**Fig. 17 – Concentrações médias de ibuprofeno (IBP) em amostras de água e esgoto em alguns países. Números entre parênteses representam as referências: 4 Lee et al., 2005; 5 Moldovan, 2006; 6 Vulliet e Cren-Olivé 2011; 7 Lapwoth et al., 2012; 13 Kolplin et al., 2002; 18 Loss et al., 2010; 25 Brendz et al., 2005; 28 Heberer et al., 1998; 29 Drewes et al., 2007; 32 Verenitch et al., 2006; 36 Barnes et al., 2008.**

Neste estudo os fármacos estiveram presentes em todas matrizes ambientais analisadas como mostram as figuras (12, 13, 14, 15, 16, 17), as maiores concentrações foram detectadas em amostras de esgoto bruto e tratado. A investigação de fármacos mostrou que muitos deles podem servir adequadamente como marcadores para poluição por águas residuárias, isto, porque são muito persistentes em ETEs e em ambientes aquáticos. Vários fármacos polares não são degradados por microrganismos em ETE nem assimilado em lamas ou sedimentos aquáticos o que os torna excelentes marcadores para contaminação por esgotos em águas brutas (superficial) e de aquífero (HEBERER et al., 2002).

As características de distribuição dos fármacos detectados neste estudo possuem semelhanças com trabalhos encontrados na literatura, as concentrações encontradas para o ácido acetil salicílico (Fig. 12) concordam com resultados publicados (HEBERER et al., 2002; MOLDOVAN 2006; VULLIET e CREN-OLIVÉ 2011; LAPWOTH et al., 2012). Os resultados encontrados para o ácido acetil salicílico nas amostras do aquífero Dunas barreiras apresentaram concentrações maiores do que os demais fármacos aqui estudados, está maior ocorrência do composto pode estar relacionada, a este ser um dos medicamentos mais consumidos, sua utilização como conservantes de alimentos além de poder se

formar naturalmente (TERNES, 1998). Além disso, as amostras de água do aquífero que apresentaram maiores concentrações do ácido acetil salicílico foram as de menores valores de pH, de acordo com CLEUVERS (2004) quanto mais baixo for o pH do meio maior a disponibilidade do ácido acetil salicílico.

A ocorrência de compostos farmacêuticos é relatada em vários países e analisada em termos da quantidade da substância consumida pela população, VULLIET e CREN-OLIVÉ (2011) verificou que os compostos paracetamol (PCT) e ácido acetil salicílico (AAS) estiveram presentes na maioria das amostras analisadas, a maior ocorrência destes dois compostos poderia ser explicada principalmente por tratar-se dos medicamentos mais vendidos e mais consumidos naquele país (França), na Coreia do Sul BEHERA et al., (2011) cita que o paracetamol, entre outros, ocupa a primeira posição de acordo com a produção de fármacos líquidos, isto explicaria seu alto nível em amostras de esgoto (Fig. 16).

Neste trabalho a concentração de paracetamol (PCT) em amostras ambientais de esgoto bruto esta de acordo com a literatura (BEHARA et al., 2011; KOLPIN et al., 2002). Para amostras de águas de aquífero o resultado discorda da literatura LAPWORTH et al., (2012); FRAM e VELITZ (2011); VULIET e CREN-OLIVÉ., (2011) como apresentado na Figura 16. A não ocorrência de paracetamol no aquífero Dunas-barreiras pode acontecer devido propriedades do paracetamol, este composto é fortemente atenuado na passagem pelo material do aquífero (DREWES et al., 2003) provavelmente paracetamol pode ser biodegradado de forma relativamente rápida em materiais de aquíferos (BENOTTI e BROWNAWELL, 2009). Assim o composto pode ter sido completamente atenuado durante a passagem pelo material do aquífero Dunas barreiras.

A profundidade média de poço para detecção de compostos farmacêuticos em aquíferos varia de 55 a 126m (FRAM e BELITZ 2011), os poços do aquífero Dunas-barreiras possuem profundidades entre 28 e 69m (LACERDA E MELO). Amostras de água coletadas em poços rasos apresentam maiores concentrações de compostos indicadores de contaminação por esgotos, do que as coletadas em poços mais profundos, assim quanto maior a distancia do curso em relação ao topo maior a atenuação de fármacos, ou seja, menor a ocorrência (FRAM e BELITZ 2011).

Os resultados encontrados neste estudo para a ocorrência de fármacos em amostras de esgoto tratado mostram que para o diclofenaco (Fig.13), naproxeno (Fig. 14), e o ibuprofeno (Fig. 17) estão abaixo dos citados na literatura. De acordo com ANDREOZZI et al., (2011) dentre outros compostos farmacêuticos o diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno foram detectados na maioria das amostras de efluente analisadas, isto estaria relacionada com seu alto grau de prescrição e ampla utilização na Europa. ANDREOZZI et al., (2011) trata sobre os tempos de meia vida da fotodegradação do diclofenaco no inverno, em torno de 5 dias. Assim nas amostras de esgoto bruto e tratado da ETE do baldo, o diclofenaco poderia ter sofrido ação da fotodegradação uma vez que as amostras foram coletadas no verão. HEBERER et al., (1998 e 2002) verificou concentrações elevadas de fármacos também em águas brutas (águas superficiais), estas foram relacionadas a descargas de ETEs.

HEBERER et al., 1998; SACHER et al., 2010 (Figs. 13 e 17) verificaram a ocorrência de fármacos em águas de aquífero, no caso do diclofenaco e ibuprofeno as concentrações mais elevadas foram detectadas em poços em áreas sob a influencia de efluentes tratados ou próximos á águas brutas (águas superficiais) contaminadas ou, ainda, fugas no sistema de esgoto dentre outras.

Em relação às concentrações de fármacos nos esgotos brutos de Natal, os resultados apresentados (Figs. 12, 14, 15, 16 e 17) para os compostos ácidos acetil salicílico, naproxeno, genfibrozila, paracetamol e ibuprofeno são semelhantes ao mencionado na literatura, dentre os fármacos analisados neste estudo a única discordância em relação às concentrações de esgoto bruto encontrados na literatura foi em relação ao composto diclofenaco (Fig. 13), o composto apresentou concentração de ordem 10 vezes menor que a média mencionada na literatura. Mesmo quando comparado com resultados encontrados no Brasil (BRANDT et al., 2013) o resultado apresenta a mesma diferença de ordem de grandeza, assim, as concentrações de diclofenaco encontradas por este estudo podem ser devido às características regionais de consumo deste composto.

A relação que os compostos farmacêuticos possuem com as matrizes ambientais depende das propriedades de cada composto, assim, neste estudo foram identificadas algumas semelhanças nos comportamentos de alguns compostos farmacêuticos como, por exemplo, os compostos diclofenaco, naproxeno, paracetamol e ibuprofeno apresentaram redução nas concentrações durante a passagem pela ETE do Baldo, os resultados possuem semelhança com outros citados na literatura para estes compostos, desta forma podemos dizer que a ETE do Baldo removeu de forma eficiente estes compostos farmacêuticos. Apresentam resultado divergente o ácido acetil salicílico e a genfibrozila, cujas concentrações para esgoto bruto e tratado foram praticamente iguais após a passagem pela ETE do Baldo.

Em relação ao aquífero três fármacos apresentaram resultados menores que a mediana dos dados da literatura foram eles: diclofenaco, paracetamol e ibuprofeno. Este resultado apresentando concentrações menores que a literatura poderia estar relacionado com uma possível atenuação durante a passagem pelo material do aquífero, como também pode ocorrer devido a própria disponibilidade ambiental (Figs. 13, 16 e 17), assim quanto maior as concentrações de fármacos nos esgotos maior a tendência de contaminação de águas brutas (superficiais) e de aquíferos (subterrâneas).

#### 4. CONCLUSÕES

- Verificou-se a ocorrência de quatorze (dos quinze microcontaminantes de interesse emergente analisados) nas águas subterrâneas (aquífero Dunas-barreiras) e de treze nos esgotos (bruto e/ou efluentes da ETE) da cidade de Natal/RN, sendo que as concentrações observadas nos esgotos são tipicamente mais elevadas (uma a duas ordens de magnitude).
- Os microcontaminantes orgânicos encontrados no aquífero Dunas-Barreiras são provenientes dos esgotos infiltrados no solo por cerca de 70% da população de Natal, sendo que há, em geral, significativa diluição dos compostos no aquífero e remoção de alguns desses compostos nos sistemas formados pelo conjunto “fossa, sumidouro e percolação no solo”.
- Alguns dos compostos monitorados neste estudo podem ter sofrido atenuação durante a passagem pelo solo e/ou nos sistemas individuais de tratamento de esgoto, como a cafeína e os alquifenois, o mesmo ocorrendo com os fármacos como diclofenaco, paracetamol e ibuprofeno.
- A ETE constituída de reator UASB seguido de lodos ativados mostrou-se capaz de remover de alguns dos compostos estudados, dentre os quais: os estrógenos estrona e estradiol; o bisfenol A; a cafeína; e alguns compostos farmacêuticos, como diclofenaco, naproxeno, paracetamol e ibuprofeno.
- Alguns fármacos, como ácido acetil salicílico, genfibrozila e paracetamol, encontrados neste estudo, apresentaram concentrações nos esgotos de Natal similares às observadas na literatura. Por outro lado, os fármacos diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno apresentam concentrações muito inferiores às observadas na literatura internacional, o que pode estar associado a diferentes padrões de consumo de produtos farmacêuticos.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANUÁRIO SEMURB-Natal, 2013, p. 400.

AHEL M ,GIGER W ,SCHAFFNER C. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - II. Occurrence and transformation in rivers. *Water Reserch.* v. 28: p. 1143-1152. 1994b.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v. 50, p.1319-1330, 2003.

BARNES, K. K., KOLPPIN D. W., FURLONG, E. T., ZAUGG, S. D., MEYER, M. T., BARBER, B. B. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States groundwater. *Science of the Total Environmental.* v. 402, p. 192 – 200. 2008.

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

BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.-E.; PARK, H.-S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *The Science of the total environment*, v. 409, n. 20, p. 4351–4360, 2011.

BELFROID A. C., VAN DER HORST A., VETHAAK A. D., SCHAFFER A. J., RIJS GBJ,WEGENER J,. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surfacewater and waste water in The Netherlands. *Sci Total Environ.* v. 225, p. 101–108. 1999.

BELFROID, A., VAN VELZEN, M., VAN DER HORST, B., & VETHAAK, D. Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements. *Chemosphere*, v. 49, n. 1, p. 97–103. 2002.

BENDZ, D., PAXÉUS, N. A., GINN, T. R., & LOGE, F. J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials.* v. 122, n. 3, p. 195– 204. 2005.

BENOTTI, M. J., BROWNAWELL, B. J. Microbial degradacion of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. *Environmental Pollution.* v. 157, n. 3, p. 994 – 1002. 2009.

BILA, D.M., DEZOTTI, M., 2003. Fármacos no meio ambiente. *Química. Nova* v. 26, p. 523–530.

BILA, Daniele Maia. Degradação e Remoção da Atividade Estrogênica do Desregulador Endócrino 17 $\beta$ -Estradiol pelo Processo de Ozonização, Tese de Doutorado, UFRJ/COPPE, RJ, 2005.

BILA, D.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BRANDT, E. M., DE QUEIROZ, F. B., AFONSO, R. J., AQUINO, S. F., & CHERNICHARO, C. A. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. *Journal of environmental management*, v. 128, p. 718-726. 2013.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dis. [http://www.http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.htm](http://www.http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.htm). Acesso em 29 de janeiro 2015.

BREITHOLTZ, M., NASLUND, M., STRAE, D., BORG, H., GRABIC, R., FICK, J. An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 78, p. 63 – 71. 2012.

CLARA, M., KREUZINGER, N., STRENN, B., GANS, O., KROISS, H. The solids retention time e a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*. V. 39, p. 97 - 106. 2005b.

CLEUVERS, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 59, p. 309 – 315. 2004.

DREWES, J. E., HEBERER, T., ROUCH, T., REDDERSEN, K. Fate of pharmaceuticals during ground water recharge. *Ground Water Monitoring & Remediation*. V. 23, n. 3, p. 64 – 72. 2003.

FRAM, M. S., BELITZ, K. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of the Total Environment*. V. 409, p. 3409 – 3417. 2011.

GEHRING, M., TENNHARDT, L., VOGEL, D., WELTIN, D., BILITEWSKI, B. Bisphenol A Contamination of Wastepaper, Cellulose and Recycled Paper Products. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, vol. 78, p. 294 – 300. 2004.

GHISELLI, G., & JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*. v. 30, n. 3, p. 695–706. 2007.

GULKOWSKA, A. *et al.* Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China. *Water Research*, v. 42, n. 1-2, p. 395-403, 2008.

HEBERER, TH., REDDERSEN, K., FELDMANN, D., ZIMMERMANN, TH., 2000. From municipal sewage to drinking water: Fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic system of Berlin. *Lecture at the Eleventh Annual Meeting of the American College of Toxicology (ACTox)*, November 13th–15th 2000, San Diego, USA.

HEBERER, TH., 1995. Identification and Quantification of Pesticide Residues and Environmental Contaminants in Ground and Surface Water Applying Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry, (in German), Wissenschaft & Technik, Berlin.

HEBERER, TH., REDDERSEN, K., 2001. Occurrence and fate of pharmaceutical residues in the aquatic system of Berlin as an example for urban ecosystems. *Proceedings of the Second. International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water*. October 9–11, 2001, Minneapolis, USA.

HEBERER, T., BAUMLER, K. S., STAN, H. J., Occurrence and Distribution of organic contaminants in Berlin surface and groundwater. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* v. 26, n. 5, 272 – 278. 1998.

HEBERER, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, v. 266, n. 3-4, p. 175-189, set 2002.

HOHENBLUM, P., GANS, O., MOCHE, W., SCHARF, S., LORBERR, G., Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria. *Science of the Total Environment*, v. 333, p. 185 – 193, 2004.

HOLM, J.V., RUGGE, K., BJERG, P.L. “Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark)” *Environmental Science & Technology*, v. 29, n. 5, p. 1415-1420. 1995.

HERNANDO, M. D., MEZCUA, M., GOMEZ, M. J., MALATO, O., AGUERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A. R. Comparative study of analytical methods involving gas chromatography-mass spectrometry after derivatization and gas chromatography – tandem mass spectrometry for the determination of selected endocrine disrupting compounds in wastewaters. *Journal of Chromatography A*. v. 1047, p. 129 – 135. 2004.

JARDIM, F. W., MONTAGNER, C. C., PESCARA, I. C., UMBUZEIRO, G. A., BERGAMASCO, A. M. D. D., ELDRIDGE, M. L., SODRÉ, F. F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Separation and Purification Technology*. v. 84, p. 3 – 8. 2012.

JOSS, A., ANDERSEN, H., TERNES, T., RICHLE, P. R., SIEGRIST, H. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions; consequences for plant optimization. *Environmental science and technology*. v. 38, p. 3047 – 3055. 2004.

KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B. & BUXTON, H. T., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, v.36, p.1202-1211, 2002.

KUCH, H. M., & BALLSCHMITER, K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environmental Science & Technology*. v. 35, n. 15, p. 3201–3206. 2001.

KURODA, K., MURAKAMI, M., OGUMA, K., MURAMATSU, Y., TAKADA, H., TAKIZAWA, S. *Environmental Science & Technology*. V. 46, p. 1455 – 1464. 2012.

KUSTER, M., AZEVEDO, D.A., ALDA, L., AQUINO NETO, F. R., BARCELÓ, D., Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brasil). *Environmental International*. v. 35, p. 997 – 1003. 2009.

LACERDA, M. A. L., MELO, J. G. Aspectos geológicos, hidrogeológicos e hidroquímicos da região de Monte Alegre (RN), Brasil. 1st Joint World Congresso n Groundwater. 2000, Fortaleza.

LAM, M. W., YOUNG, C. J., BRAIN, R. A., JOHNSON, D. J., HANSON, M. A., WILSON, C. J., RICHARDS, S. M., SOLOMON, K. R., MABURY, S. A., Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. *Environmental Toxicology and Chemistry*. v. 23, n. 6, p. 1431 – 1440. 2004.

LAPWORTH, D. J., BARAN, N., STUART, M. E., WARD, R. S., Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*. v. 163, p. 287 – 303. 2012.

LEITE, G. S., AFONSO, R. J. C. F, AQUINO, S. F. Caracterização de Contaminantes Presentes em Sistemas de Tratamento de Esgotos, por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas Tandem em Alta Resolução. *Química Nova*, v. 33, n.3, p. 734-738, 2010.

LEE, H. B., PEART, T. E. & SVOBODA, M. L., Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase 108 extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v.1094, p.122-129, 2005.

LIMA, Barbara Diniz. Otimização e validação de Extração Líquido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura de Microcontaminantes Orgânicos em Amostras de Esgoto e Análise por CG-EM, Abril de 2013, p 104 f. Dissertação de Mestrado –

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. DEQUI – Universidade Federal de Ouro Preto, MG. 2013.

LOFFLER, D., ROMBKE, J., MELLER, M., TERNES, T. A. Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. *Environmental Science Technology*. v. 39, p. 5209 – 5218. 2006.

LOOS, R., GAWLIK, B. M., LOCORO, G., RIMAVICIUTE, E., CONTINI, S., BIDOGLIO, G. EU-wide survey of polar organic persistente pollutants in European river Waters. *Environmental Pollution*. V. 157, p. 561 – 568. 2009.

LOOS, R., LOCORO, G., COMERO, S., CONTINI, S., SCHWESING, D., WERRES, F., BALSAA, P., GANS, O., WEISS, S., BLAHA, L., BOLCHI, M., GAWLIK, B. M. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Research*. V. 44, 4115 – 4126. 2010.

LOPES, L. G., MARCHI, M. R. R., SOUZA, J. B. G., MOURA, J. A. Estrogênios em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal/São Paulo. *Química Nova*. V. 33, n 3, 639 – 643. 2010.

LUCENA, L. R. F., BECEGATO, V. A., CABRAL, J. B. P. Considerações sobre a potenciometria do aquífero barreiras e a influencia da estruturação regional nesse contexto – setor da bacia do Rio Pirangi-RN. *Revista eletrônica do curso de Geografia do Campus Jataí – UFG*. n. 7. 2006.

MELO, José Geraldo – Avaliação dos riscos de contaminação e proteção das águas subterrâneas de Natal – Zona Norte. Companhia de Águas e Esgotos do RGN (CAERN), Natal, 1988. Relatório interno.

MELO, J. G., ALVES, R. F., SILVA, J. G. Estimativa da recarga das águas subterrâneas do sistema aquífero barreiras na bacia do Rio Pirangi, RN. *Águas Subterrâneas*. v. 28, n. 2, p. 68 – 81. 2014.

MELO, J. G.; FIGUEIREDO, E. M.; 1990. Comportamento hidráulico e vulnerabilidade do sistema aquífero dunas/barreiras, á poluição na área de Natal/RN. *Revista Águas Subterrâneas*. V 13.

MOLDOVAN, Z. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, v. 64, p. 1808-1817, 2006.

MOREIRA, D.S., AQUINO, S.F., AFONSO, R.J.C.F., SANTOS, E.P.P.C., PÁDUA, V.L., 2009. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. *Environmental Technology* 30 (10), 1041 e 1049.

MOREIRA, M.A., AQUINO, S.F., COUTRIM, M.X., SILVA, J.C.C., AFONSO, R.J.C.F. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-ITTOF/MS). *Environmental Technology*. v. 32 (11e12), 1409 -1417. 2011.

MUSOLFF, A., LESCHIK, S., MODER, M., STRAUCH, G., REINSTORF, F., SCHIRMER, M., Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters. *Environmental Pollution*. V. 157, 3069 – 3077. 2009.

OSENBRUCK, K., GLASER, H. R., KNOLLER, K., WEISE, S. M., MODER, M., WENNRICH, R., SCHIRMER, M., REINSTORF, F., BUSCH, W., STRAUCH, G. Sources and transport of selected organic micropollutants in urban ground water underlying the city of Halle (Saale) Germany. *Water Research*. v. 41, 3259 – 3270. 2007.

NUNES, E. Geografia física do Rio Grande do Norte. 1.ed. Natal: Imagem Grafica, 2006. 114 p.

PADUÁ. V. L., de (Coordenador), Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes em tratamento de águas: desreguladores endócrinos. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

QUARESMA, Amanda Vasconcelos. Monitoramento de Microcontaminantes Orgânicos por Métodos Cromatográficos Acoplados à Espectrometria de Massa e Elementos Inorgânicos por Fluorescência de Raios – X por Reflexão Total nas Águas da Bacia do Rio Doce. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, 2014.

QUEIROZ, Fernanda Barbosa. Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, 2011. Ouro Preto: Dissertação. Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, 2011.

REIS FILHO, R.W.; COUTINHO, A.J; VIEIRA, E.M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. *Química Nova*, 29, 2006, p. 817-822.

RIGHETTO, A. M., ROCHA, M. A. Exploração sustentada do aquífero Dunas / Barreiras na cidade de Natal, RN. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. v. 10, n. 2, 27 – 38. 2005.

RUDEL, R. A., MELLY, S. J., GENO, P. W., SUN, G., BRODY, J. G. Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on cape cod, Massachusetts. *Environmental Science and Technology*. v. 32, p. 861 – 869. 1998.

SACHER, F., LANGE, F. T., BRAUCH, H. J., BLANKENHOM, I., Pharmaceuticals in groundwater analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*. v. 938, 199 – 210. 2001.

SANSON, Ananda Lima.: Estudo da Extração e Desenvolvimento de Metodologia para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Orgânicos em Água Superficial por CG-EM e Quimiometria, Julho de 2012, p 140 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. DEQUI – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto/MG. 2012.

SANSON, A. L., BAETA, B. E., RODRIGUES, K. L., & AFONSO, R. J. (2014). equipamento de baixo custo para extração em fase sólida em amostras aquosas de grande volume utilizando pressão positiva de N<sub>2</sub>. *Química Nova*, 37(1), S1.

SILVA, G. A. DA; AUGUSTO, F.; POPPI, R. J. Simultaneous optimization by neuro-genetic approach of a multiresidue method for determination of pesticides in *Passiflora alata* infuses using headspace solid phase microextraction and gas chromatography. *Journal of chromatography. A*, v. 1138, n. 1-2, p. 251–61, 2007.

SOARES, A., GUINEYSSE, B., JEFERSSON, B., CARTMELL, E., LESTER, J. N., Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence toxicity and treatment in wastewaters. *Environmental International*. v. 34, p. 1033 – 1049. 2008.

SODRÉ, F. F. Interferentes endócrinos como contaminantes emergentes: Uma questão de saúde pública. *Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA)*. v. 1, p. 1 - 8. 2012.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F.; Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 206, p. 57-67, 2010.

SODRÉ, F. F., MONTAGNER, C. C., LOCATELLI, M. A. F., JARDIM, W. F. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de campinas (SP, Brasil). *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, v. 2 n. 2, 187 – 196. 2007.

STUART, M., LAPWORTH, D., CRANE, E., HART, A., Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environmental*. V. 416, 1 – 21. 2012.

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

SUMPTER, J. P., JOBLING, S., 1995 “Vitellogenesis as a Biomarker for Estrogenic Contamination of the Aquatic Environment” *Environmental Health Perspect*, v.103 (Suppl 7), pp.173-178.

TERNES, T. A., STUMPF, M., MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R.-D., & SERVOS, M. (1999). Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment*, 225(1-2), 81–90.

TERNES, TA., BONERZ, M., SCHMIDT, T., 2001a “Determination of Neutral Pharmaceuticals in Wastewater and Rivers by Liquid Chromatography– Electro spray Tandem Mass Spectrometry” *Journal Chromatography A*, v. 938 (1-2), pp. 175-185.

TERNES, T. A., MEISENHEIMER, M., MCDOWELL, D., *et al.*, 2002 “Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment” *Environmental Science Technology.*, v. 36 (17), pp. 3855-3863.

TUBBS, D.; FREIRE, R. B.; YOSHINAGA, S. Utilização da cafeína como indicador de contaminação das águas subterrâneas por esgotos domésticos no bairro de piranema – Municípios de Seropédica e Itaguaí/RJ. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2004.

U.S. EPA. Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern. 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Endocrine Disruptor Screening Program (EDSP), Disponível em: <http://www.epa.gov/endo/index.htm>. Acesso em 14 de janeiro de 2015.

VERBINNEN, R. T., NUNES, G. S. VIEIRA, E. M. Determinação de hormônios estrógenos em água potável usando CLAE-DAD. *Química Nova*. v. 33, p. 1837 – 1842, 2010.

VERENITCH, S. S., LOWE, C. J., MAZUMDER, A. Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography – ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. V. 1116, 193 – 203. 2006.

VULLIET, E., OLIVÉ, C. C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale. In surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution*. v. 159, p. 2929 – 2934. 2011.

WANG, J., WUA, W., HENKELMANN, B., *et al.*, *et al.*, 2003 “Presence of Estrogenic Activity From Emission of Fossil Fuel Combustion As Detected by a Recombinant Yeast Bioassay” *Atmospheric Environment*, v. 37, pp. 3225–3235.

WEIGEL, S., KALLENBOM, R., HUHNERFUSS, H. Simultaneous solid-phase extraction of acidic, neutral and basic pharmaceuticals from aqueous samples at ambient (neutral) pH and their determination by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. v. 1023, p. 183 – 195. 2004.

WONG, K. O.; LEO, L. W.; SEAH, H. L. Dietary exposure assessment of infants to bisphenol A from the use of polycarbonate baby milk bottles. *Food Additives & Contaminants*, v. 22, p. 280-288, 2005.

YING G-, KOOKANA RS. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment. *Environmental Science and Technology*. v. 37, n. 7, 1256 – p. 1260. 2003

YING, G., KOOKANA, R. S., KUMAR, R. Fate of estrogens and xenoestrogens in four sewage treatment plants with different technologies. *Environmental Toxicology and Chemistry*. v. 27, n. 1, p. 87 - 94. 2008.

YING, G. G., KOOKANA, R. S., RU, Y. J. "Occurrence and Fate of hormone Steroids in the Environment" *Environmental International*., v. 28, n. 6, p. 545 - 551. 2002.