



Tiago Jorge Martins Fernandes

Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

Contribuição para o estudo da presença de disruptores endócrinos em lamas de ETAR

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Perfil Engenharia Sanitária

Orientadora: Professora Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano

Arguente: Prof. Doutor António Pedro de Macedo Coimbra Mano

Vogal: Prof. Doutora Leonor Miranda Monteiro do Amaral

Vogal: Prof. Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Mai 2012

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer especialmente à minha orientadora Prof.^a Doutora Rita Maurício, pela motivação, apoio e disponibilidade demonstrada na elaboração deste trabalho.

Aos meus companheiros de “luta”, em especial a todo o Rebanho (Ana, Andreia, Gonçalo, Hugo, João, Liliana, Nuno e Raquel), quero agradecer o companheirismo, espírito de entreajuda, brincadeiras e aquela motivação extra nos bons e maus momentos.

À Andreia Soares e ao “Zé” Chambel, um agradecimento especial por me terem “aturado” durante algumas horas, que acabaram por se tornar em dias e meses, e que me ajudaram nos bons e maus momentos.

À minha cara-metade, Júlia, que me soube transmitir uma palavra de força e coragem para ultrapassar algumas dificuldades encontradas durante a execução deste trabalho bem como o seu total apoio, paciência, motivação e amor.

Aos meus avós, Aida e José, pelo encorajamento e por sempre terem acreditado em mim.

Finalmente, um agradecimento muito especial à minha mãe, Anabela, pelo apoio inestimável que sempre demonstrou para o meu sucesso escolar. É com profunda gratidão que reconheço o investimento e o esforço pessoal que sempre empregou neste sentido.

Resumo

Os compostos disruptores endócrinos são considerados poluentes ambientais na medida em que perturbam o normal funcionamento do sistema endócrino do Homem e de outros organismos, ou seja, são compostos exógenos que interferem com a homeostasia, reprodução, desenvolvimento e comportamento dos organismos.

Estes compostos são constituintes de plásticos, pesticidas, herbicidas, fungicidas, detergentes, fármacos, surgindo por isso nos resíduos industriais e domésticos e em águas residuais.

Geralmente, estes compostos são lipofílicos e semi-voláteis, facilitando a sua dispersão no ambiente, principalmente através da água. As águas residuais são consideradas a maior fonte de contaminação, porém, estes compostos não são totalmente removidos nos convencionais sistemas de tratamento de água residual, podendo mesmo, ser encontrados nas lamas de ETAR devido à sua natureza não polar e principalmente à sua natureza hidrofóbica.

Os principais EDC encontrados e estudados em lamas de ETAR são: Bisfenol A, Nonilfenol, LAS, PCDD/F, PAHs e DEHP. Contudo, existe actualmente uma enorme lacuna, quer em termos legislativos sobre possíveis descargas destes compostos, quer em estudos efectuados sobre a remoção destes compostos em lamas de ETAR.

Assim o presente estudo tem como objectivo efectuar uma revisão bibliográfica sobre a identificação de compostos disruptores endócrinos em lamas de ETAR e analisar a sua taxa de remoção, tendo em consideração os diferentes tipos de tratamento na fase sólida.

Palavras-chave: compostos disruptores endócrinos, lamas de ETAR, bisfenol A, nonilfenol, LAS, PCDD/F, PAHs, DEHP.

Abstract

The endocrine disrupting compounds are environment pollutants, since that disturb the normal functioning of the endocrine system of human and other organisms, in other words, they are exogenous compounds that interfere with homeostasis, reproduction, development and behavior of organisms. They present the most varied origins: plastics, pesticides, herbicides, fungicides, detergents, pharmaceuticals, industrial and domestic waste.

Generally, these compounds are lipophilic and semi-volatile, facilitating their dispersal in the environment, mainly through the water. Wastewater is the most common source of contamination; however, these compounds are not completely removed in the wastewater treatment plant, and can even be found in wastewater sludge due to their non-polar and especially to its hydrophobic nature.

According to the literature, the main EDC found in wastewater sludge are: Bisphenol A, Nonylphenol, LAS, PCDD/Fs, PAHs and DEHP. However, there is a huge gap, either in legislation, potential discharges, or in studies on the removal of these compounds in wastewater sludge.

Therefore, this study aims to carry out a literature review on the identification of endocrine-disrupting compounds in sewage sludge treatment plant and to analyze its removal rate, taking into account the different types of treatment in the solid phase.

Keywords: endocrine disrupting compounds, wastewater sludge, bisphenol A, nonylphenol, LAS, PCDD/F, PAH, DEHP.

Simbologia

AGV – Ácidos Gordos Voláteis

AOX - Haletos Orgânicos Adsorvíveis

APE - Alquilfenóis Etoxilados

APnEO - Alquilfenol Polietoxilados

BHA - Bactérias Homoacetoclásticas

BM - Bactérias Metanogénicas

BMA - Bactérias Metanogénicas Acetoclásticas

BMH - Bactérias Metanogénicas Hidrogenotróficas

BPA - Bisfenol A

C₁₈ - Octadecilsilano

CBO - Carência Bioquímica de Oxigénio

CQO - Carência Química de Oxigénio

DA – Digestor Anaeróbio

DB – *Drying Bed*

DDE - Dicloro-Difenil-Decloroetano

DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano

DEHP - Bis(2-etilhexil)Ftalato (*Bis(2-ethylhexyl)phthalate*)

E₁ - Estrona

E₂ - 17β-estradiol

EE₂ - 17α-etinilestradiol

EDC - Compostos Disruptores Endócrinos

EIA – Imunoensaio Enzimático (*Enzyme Immunoassay*)

ELISA - *Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay*

ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais

FIA - Imunoensaio de Fluorescência (*Fluorescence ImmunoAssay*)

GC - Cromatografia Gasosa (*Gas Chromatography*)

GC-MS-MS – Cromatografia gasosa acoplada a duas espectrometrias de massa

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta-Performance (*High-Performance Liquid Chromatography*)

IARC - Agência Internacional para Pesquisa do Cancro (*International Agency for Research on Cancer*)

IPCS - Programa Internacional de Segurança Química

LA – Lamas Activadas

LAS – Alquilbenzeno Sulfonato Linear (*Linear Alkylbenzene Sulfonate*)

LC - Cromatografia Líquida (*Liquid Chromatography*)

LC-MS-MS - Cromatografia líquida acoplada a duas espectrometrias de massa

LOD - Limite de Detecção (*Limit of Detection*)

LP – Leitos Percoladores

MS - Espectrometria de Massa (*Mass Spectrometry*)

NP – Nonilfenol

NP1EO – Nonilfenol 1 etoxilado

NP2EO - Nonilfenol 2 etoxilado

NPE - Nonilfenóis e Nonilfenóis Etoxilados

NQA – Normas de Qualidade Ambiental

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

OMS – Organização Mundial de Saúde

OP - Octilfenol

PAH - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)

PBDE - Éteres Difenílicos Polibromados (*Polybrominated Diphenyl Ethers*)

PCB - Bifenilos Policlorados (*Polychlorinated Biphenyl*)

PCDD/F - Policloro Dibenzodioxinas/Policloro Dibenzofuranos (*Polychlorinated Dibenzodioxins/Polychlorinated Dibenzofurans*)

POP – Poluentes Orgânicos Persistentes

RBC – *Reed Bed Composting*

RIA - Imunoensaio de rádio (*Radio Immunoassay*)

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

SBR – *Sequential Batch Reactor*

SPE - Extracção na Fase Sólida (*Solid Phase Extraction*)

ST – Secagem Térmica

TBT - Tributilestanho

TPT – Trifenilestanho

TRH - Tempo de Retenção Hidráulico

UE – União Europeia

US EPA - Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environment Protection Agency*)

VAPs - Produtos de valor acrescentado (*Value-Added Products*)

VTG - Vitelogenina

YES - *Yeast Estrogen Screen*

Índice

1	Introdução	1
2	Objectivos	3
3	Metodologia e Estrutura da Dissertação	5
4	Disruptores Endócrinos	7
4.1	Definição	7
4.2	Evolução Histórica	7
4.3	Fontes, classes e efeitos	9
4.3.1	Compostos Químicos sintéticos	12
4.3.2	Compostos fitofarmacêuticos	15
4.3.3	Compostos orgânicos	16
4.3.4	Metais pesados	17
4.3.5	Compostos naturais	18
4.4	Sistema Endócrino	22
4.5	Legislação	23
5	Métodos e Técnicas de Detecção de EDC	27
5.1	Relevância dos Métodos e Técnicas de Detecção	27
5.2	Preparação das amostras	28
5.3	Técnicas Cromatográficas	29
5.4	Imunoensaios	31
5.5	Comparação dos Métodos de Detecção	33
6	Sistema de Tratamento de Águas Residuais	37
6.1	Tratamento da fase líquida	39
6.1.1	Tratamento Preliminar	39
6.1.2	Tratamento Primário	39
6.1.3	Tratamento secundário	41
6.2	Tratamento da fase sólida	42
7	Lamas	43
7.1	Definição	43
7.2	Características e tipos	43

7.3	Tratamento de lamas – Principais processos	46
7.3.1	Espessamento	47
7.3.2	Estabilização.....	50
7.3.3	Desidratação	58
8	Remoção de EDC em lamas de ETAR	61
8.1	Estudos da presença de EDC em ETAR	61
8.2	Tratamento avançado	71
9	Conclusões	75
10	Perspectivas Futuras.....	77
11	Referencias Bibliográficas.....	78

Índice de Figuras

Figura 4.1 - Fontes e principal distribuição de EDC no ambiente	10
Figura 4.2- Processo de desregulação endócrina: (a) Resposta Natural; (b) Efeito Agonista; (c) Efeito Antagonista	19
Figura 4.3 - O sistema endócrino humano. Representação do sistema masculino e feminino.	22
Figura 4.4 - Mecanismos que sofrem perturbação por acção dos EDC no sistema endócrino	23
Figura 4.5- Percentagem de uso de lamas	25
Figura 5.1 - Exemplo de detecção de BPA, NP, OP através de CG-MS.....	30
Figura 5.2 - Diagrama do imunoensaio ELISA.....	32
Figura 5.3 - Leitor de ELISA	32
Figura 6.1 - Esquema de tratamento de uma ETAR	38
Figura 6.2 - Mecanismo de remoção de EDC durante a decantação primária	40
Figura 6.3 - Mecanismos de remoção de EDC durante o tratamento secundário numa ETAR	41
Figura 7.1 - Lamas primárias.....	44
Figura 7.2 - Lamas secundárias desidratadas	45
Figura 7.3 - Esquema de um Espessador Gravítico	48
Figura 7.4 - Esquema do processo de digestão anaeróbia.....	52

Figura 7.5 - Transformação bioquímica durante o processo de digestão anaeróbia.....	55
Figura 8.1 - Percentagem de remoção de E_2 em lamas tratadas em digestão anaeróbia.....	64
Figura 8.2 - Percentagem de detecção de NP em lamas tratadas em digestão anaeróbia.....	65
Figura 8.3- Concentração de NP e APnEO antes da digestão anaeróbia.....	65
Figura 8.4 - Concentração de NP e APnEO depois da digestão anaeróbia.....	66

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 - Fontes pontuais e difusas	9
Tabela 4.2 - Exemplos de EDC sintéticos e naturais	12
Tabela 4.3 - Poluentes, modo de actuar e efeitos.....	20
Tabela 4.4 - Efeitos causados por alguns EDC em várias espécies, relatados na literatura.....	21
Tabela 4.5 - Programas e planos de pesquisa sobre EDC.....	24
Tabela 4.6 - Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à agricultura.....	26
Tabela 4.7 - Valores limite de concentração de compostos orgânicos e dioxinas nas lamas destinadas à agricultura, produzidas em estações de tratamento de águas residuais urbanas que recebam águas residuais de outras origens para além da doméstica	26
Tabela 5.1 - Vantagens e desvantagens dos métodos de imunoensaio	31
Tabela 5.2 - Classificação das técnicas de detecção de EDC para diferentes matrizes ambientais	33
Tabela 5.3 - Classificação dos métodos de detecção de acordo com os parâmetros, sensibilidade, variabilidade, selectividade e custos de investimento.....	34
Tabela 6.1 - Descrição dos diversos níveis de tratamento que compõem uma ETAR	37
Tabela 7.1 - Características físicas das lamas produzidas em ETAR	43
Tabela 7.2 - Operações unitárias e os seus principais métodos de tratamento de lamas	46

Tabela 7.3 - Vantagens e desvantagens de cada tipo de espessador e as lamas a que se aplicam.....	49
Tabela 7.4 - Comparação dos métodos de estabilização.....	57
Tabela 7.5 – Eficiências do filtro de banda para diferentes tipos de lamas	59
Tabela 7.6 - Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de desidratação e o seu grau de desidratação	60
Tabela 8.1 - Concentrações de BPA em vários estudos e os seus métodos de detecção	62
Tabela 8.2 - Concentrações e métodos de detecção de hormonas em lamas.....	62
Tabela 8.3 - Concentrações e métodos de detecção de alquilfenóis em lamas.....	62
Tabela 8.4 - Processos e características de funcionamento das ETAR no estudo de Janex-Habibi <i>et al.</i> , 2009	63
Tabela 8.5 - Degradação de lamas com o intuito de remover EDC	67
Tabela 8.6 - Diferenças dos efeitos nos EDC em tratamento convencional com e sem pré-tratamento.....	72
Tabela 8.7 - Estudos sobre o efeito do pré-tratamento na remoção de alguns EDC em lamas	74

1 Introdução

Nos últimos anos tem sido dada especial atenção à poluição das águas de superfície e das águas residuais por compostos químicos emergentes. Sabe-se que estes compostos são responsáveis por efeitos adversos no ambiente, tendo a capacidade de simular ou alterar a actividade hormonal tanto nos seres humanos, como nos restantes organismos. Deste modo, a comunidade científica tem dedicado particular atenção ao aprofundamento do conhecimento sobre estes efeitos, por forma a minimizar estes impactes (Birket e Lester, 2003; Bila e Dezotti, 2007; Liu *et al.*, 2009).

Devido às suas características químicas muitos destes compostos ficam adsorvidos à fase sólida, quer de sedimentos em rios e albufeiras, quer em lamas de estações de tratamento de água residual (ETAR).

As lamas de ETAR são um produto resultante do tratamento da fase sólida de águas residuais e os seus principais destinos finais são a valorização agrícola, a incineração a deposição em aterro e em menor proporção podem também ser utilizadas na construção civil (fábricas de tijolos), em cerâmica, co-compostagem com Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), estradas (recuperação/sementeira de taludes).

Em termos ambientais, a aplicação de lamas de ETAR na valorização agrícola quando comparado com a incineração ou outras vias de eliminação é considerada a melhor alternativa. Desta forma, torna-se extremamente importante a remoção dos EDC uma vez que, e segundo Birket e Lester (2003), estes podem provocar impactes ambientais, através de:

- Escoamento de contaminantes para as águas superficiais;
- Percolação de águas subterrâneas;
- Absorção através das culturas ou pastagens com possíveis impactes na saúde humana;
- Contaminação ecotoxicológica dos solos.

Contudo, para além de se ter de encontrar processos de remoção de EDC eficazes é necessário avaliar o potencial risco destas substâncias, bem como quantificar e detectar a sua diversidade nos ecossistemas. É neste último ponto, a detecção, que surge a maior limitação nos vários estudos, nomeadamente, devido à complexidade das matrizes e ao facto destas substâncias se encontrarem presentes a baixas concentrações no ambiente.

2 Objectivos

A presente dissertação tem como principal objectivo efectuar uma revisão bibliográfica sobre a identificação de compostos disruptores endócrinos em lamas de ETAR e analisar a sua taxa de remoção, tendo em consideração os diferentes tipos de tratamento na fase sólida.

3 Metodologia e Estrutura da Dissertação

Esta dissertação pretende contribuir para um melhor entendimento e sistematização dos potenciais efeitos causados pela presença de compostos desreguladores endócrinos e a sua presença e remoção em lamas de ETAR.

Assim, a dissertação encontra-se dividida em dez capítulos:

- No primeiro capítulo, foi elaborada uma pequena introdução ao tema;
- No segundo capítulo foi estabelecido o objectivo principal da presente dissertação;
- No terceiro capítulo apresenta-se a descrição da estrutura do trabalho;
- O quarto capítulo é constituído pela revisão bibliográfica que serviu de base teórica a este estudo, sendo que foi dividido em cinco subcapítulos, nomeadamente:
 - Definição
 - Evolução histórica
 - Fontes, classes e efeitos
 - Sistema endócrino
 - Legislação
- No quinto capítulo foram estudados os métodos e técnicas de detecção dos compostos disruptores endócrinos;
- No sexto capítulo são apresentados os vários tipos de sistemas de tratamento de águas residuais;
- Nos capítulos sete são apresentados os vários processos do tratamento da fase sólida;
- No capítulo oito pretendeu-se elaborar uma apresentação e discussão de estudos de remoção de EDC em lamas de ETAR, realizados por vários autores;
- Os capítulos nove e dez sintetizam as conclusões, nas quais foram ainda apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

4 Disruptores Endócrinos

4.1 Definição

As substâncias denominadas de compostos disruptores endócrinos só recentemente foram classificadas de poluentes ambientais, uma vez que perturbam o normal funcionamento do sistema endócrino do Homem e de outros organismos, podendo provocar alterações do crescimento, desenvolvimento ou reprodução.

Existem várias definições para os EDC, no entanto, e de acordo com a US EPA, um disruptor endócrino é definido como um *“agente exógeno que interfere com a síntese, secreção, transporte, ligação, acção ou eliminação de hormonas naturais no corpo, sendo estas responsáveis pela manutenção da homeostasia, reprodução, desenvolvimento e comportamento dos organismos”* (US EPA, 1997; Mendes, 2002; Bila e Dezotti, 2007).

4.2 Evolução Histórica

A hipótese de que substâncias químicas presentes no ambiente podem causar respostas biológicas nos organismos já fazia parte do conhecimento da comunidade científica, porém, só no início do século XX se começou por observar em animais de laboratório, a existência de alterações ao nível do sistema endócrino, quando expostos a substâncias estrogénicas (Diniz, 2005).

Em termos de evolução histórica, listam-se alguns dos principais acontecimentos:

1930 – Publicação de Walker *et al.*, indicando que certos compostos podiam mimetizar hormonas endógenas de animais (Walker e Janney, 1930; Gerolin, 2008);

1938 – Estudo de Dodds *et al.*, que mostrou que compostos alquilfenólicos se poderiam ligar ao receptor hormonal e causar efeitos endócrinos (Dodds e Lawson, 1938; Jobling, 1998; Gerolin, 2008);

1940 – Estudo que comprovou a exposição de ovelhas à substância química Fomonatenin encontrada nos trevos, provocando a sua infertilidade (Bila e Dezotti, 2007);

1962 – Publicação do livro *“Silent Spring”*, de Rachel Carson, que relacionou os impactos do dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) no ambiente e em animais (Diniz, 2005; Bila e Dezotti, 2007; Maurício, 2008);

1965 – Stumm-Zollinger e Fair publicam o primeiro artigo sobre a presença de compostos estrogênicos em águas residuais após os processos de tratamento (Stumm-zollinger e Fair, 1965; Huang e Sedlak, 2001; Gerolin, 2008; Campani *et al.*, 2010);

1991 – Utilizado pela primeira vez o termo “desregulador endócrino” durante o encontro de pesquisadores no Centro de conferência Wingspread, Racine, Wisconsin, nos Estados Unidos (Matthiessen *et al.*, 2003; Gerolin, 2008);

1992 – Primeira publicação que mencionou o termo desregulador endócrino (Matthiessen *et al.*, 2003; Gerolin, 2008);

1993 – Colborn *et al.*, publicam uma revisão sobre anomalias em pássaros e peixes associadas à exposição de subprodutos industriais e pesticidas em áreas como os Grandes Lagos na América do Norte (Colborn *et al.*, 1993; Bila e Dezotti, 2007);

1996 – Publicação do livro *“Our Stolen Future: Are We Threatening our Fertility, Intelligence and Survival?”* de Colborn e colaboradores, que relata a possibilidade de efeitos no sistema endócrino de humanos e outros animais serem causados por substâncias presentes no ambiente (Diniz, 2005; Bila e Dezotti, 2007; Maurício, 2008);

2002 – Fernandez *et al.*, relata a exposição de organismos marinhos a compostos orgânicos contendo estanho, o tributilestanho (TBT), e o trifenilestanho (TPT), no litoral do Brasil e o desenvolvimento de caracteres sexuais masculinos em fêmeas de moluscos, fenômeno conhecido por *“imposex”* (Fernandez *et al.*, 2002; Bila e Dezotti, 2007);

2002 – Koifman *et al.*, apresentam os resultados do estudo da exposição a pesticidas durante os anos 80 e distúrbios reprodutivos (Koifman *et al.*, 2002, Bila e Dezotti, 2007).

Recentemente tem havido um esforço crescente por parte da comunidade científica em descobrir as propriedades destes compostos, quer naturais, quer sintéticos, devido ao aumento da detecção de anomalias na saúde humana e de outros animais.

4.3 Fontes, classes e efeitos

Anualmente são lançadas no ambiente substâncias sintéticas e naturais, das quais, um número considerável são EDC (Bila e Dezotti, 2007).

A maneira mais comum de exposição dos organismos aos EDC é através do contacto com a água contaminada (por exemplo, rios, albufeiras, águas subterrâneas). Assim, os EDC podem contaminar a água através de fontes pontuais ou difusas (tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Fontes pontuais e difusas (adaptado de Diniz, 2005)

Fontes Pontuais	Fontes Difusas
Efluentes de estações de tratamento de águas residuais	Infiltração no solo de compostos utilizados na agricultura e indústria
Efluentes de indústrias	Recarga de aquíferos com água contaminada
Efluentes da actividade agrícola	Fossas sépticas
Lixiviados	Espalhamento de lamas provenientes do tratamento de águas residuais

No entanto, à semelhança de outros poluentes, os EDC apresentam uma grande variedade de fontes, podendo ter implicações no ambiente, através da sua acumulação e efeitos adversos para humanos e para todos os outros tipos de organismos vivos (Birkett e Lester,

2003; Diniz, 2005). No Homem, cerca de 90% da exposição aos EDC é através dos alimentos (Mendes, 2002; Bila e Dezotti, 2007). A figura 4.1 mostra as principais fontes de EDC, tal como a sua distribuição no ambiente.

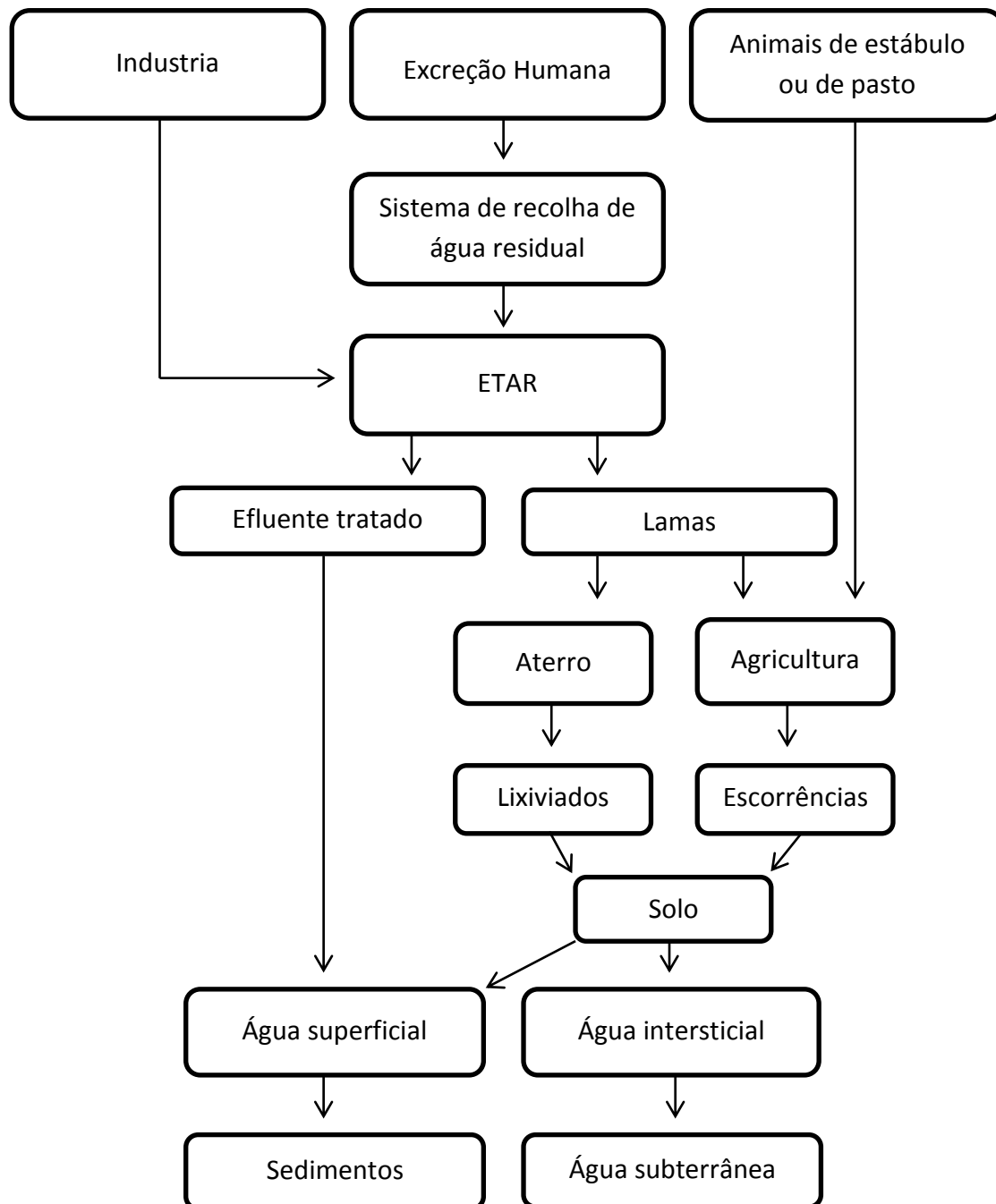


Figura 4.1 - Fontes e principal distribuição de EDC no ambiente (adaptado de Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Lintelmann *et al.*, 2003; Veras, 2006; Liu *et al.*, 2009; Wise *et al.*, 2011)

Em 2000, foi proposta pela Comissão da Comunidade Europeia, uma lista com 553 substâncias sintéticas e 9 hormonas naturais e sintéticas para serem estudadas as suas actividades de desregulação endócrina. Dessa lista, apenas 118 apresentaram evidências dessa actividade, não havendo dados para caracterizar as restantes. Foram ainda avaliadas 129 outras substâncias, as quais possuíam restrições de utilização pela União Europeia, mas por outros motivos (Bila e Dezotti, 2007).

Assim, os poluentes com este tipo de actividade podem ser agrupados em dois grandes grupos: as substâncias sintéticas e as substâncias naturais (Auriol *et al.*, 2006; Bila e Dezotti, 2007). Todavia, esta lista está longe de estar fechada, uma vez que com o avanço da tecnologia, novos testes têm surgido e novos compostos químicos têm sido testados, tendo em alguns casos uma resposta estrogénica.

Tendo em conta a classificação anteriormente referida, a US EPA e a Comissão Europeia detalharam os grupos de modo a que seja possível organizar os EDC com base na sua origem ou utilização. Portanto, dentro do grupo das substâncias sintéticas podem encontrar-se quatro outros grupos, os químicos sintéticos, os fitofarmacêuticos, os compostos orgânicos e os metais pesados. No caso das substâncias naturais fazem parte os fitoestrogénios e os estrogénios naturais como se mostra na tabela 4.2 (Johnson *et al.*, 2005; Auriol *et al.*, 2006; Reis Filho *et al.*, 2006; Cirja *et al.*, 2008; Janex-Habibi *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2009; Wise *et al.*, 2011).

Tabela 4.2 - Exemplos de EDC sintéticos e naturais (COM, 1999; Reys, 2001)

EDC sintéticos	
Químicos Sintéticos	Organoclorados
	Ftalatos
	Alquilfenóis
	Bisfenol A
	PBDEs
	Parabenos
	Estrogénios sintéticos
Compostos Fitofarmacêuticos	Pesticidas
	DDT e DDE
	Atrazina
	Viclozina
Compostos Orgânicos	TBT
	Nitratos
Metais Pesados	Pb
	Hg
	Cd
EDC naturais	
Naturais	Fitoestrogénios
	Estrogénios naturais

4.3.1 Compostos Químicos sintéticos

Devido ao seu efeito mais nocivo, destacam-se dos compostos químicos sintéticos com actividade disruptora endócrina, os compostos organoclorados, os ftalatos, o Bisfenol A e o *Polybrominated Diphenyl Ethers* (PBDEs) ou retardantes de combustão.

- **Compostos Organoclorados**

Os compostos organoclorados, como os *Polychlorinated Biphenyl* (PCBs) e as dioxinas são hidrocarbonetos halogenados com capacidade para permanecer durante muito tempo no ambiente, sendo considerados por isso Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) (Matsuura *et al.*, 2001).

Os PCBs foram utilizados a partir dos anos 20, tendo tido grande utilização pelo facto de apresentarem características não inflamáveis e por serem compostos muito estáveis. As suas aplicações foram variadas, nomeadamente em óleos hidráulicos e plastificantes e em vários equipamentos eléctricos (Reys, 2001; Lundqvist *et al.*, 2006).

As dioxinas, por seu lado, não são fabricadas, isto é, são um subprodutos da combustão incompleta de compostos contendo substâncias orgânicas e cloro, na maioria dos casos, originadas em incineradoras de resíduos (Lundqvist *et al.*, 2006).

Para o Homem, a maior via de exposição a estes químicos é a alimentação, já que são dificilmente degradáveis e bioacumuláveis na gordura animal, persistindo no ambiente e entrando assim na cadeia alimentar (Matsuura, 2001).

- **Ftalatos**

Os ftalatos têm como principal função dar flexibilidade aos plásticos, ou seja, são usados como plastificantes. No entanto, podem ainda ser utilizados em produtos de higiene, como sabão, champô, desodorizantes ou em verniz para unhas.

A exposição a este composto pode dar-se pelo ar, água ou alimentos, sendo esta última a maior via de exposição para muitos dos organismos (*National Center for Environmental Health*, 2005; *Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals*, 2009).

- **Alquilfenóis**

Os Alquilfenóis são obtidos pela alquilação de fenóis. São usados como detergentes, aditivos para combustíveis e lubrificantes, polímeros, pneus, adesivos, revestimentos e borracha de alta densidade (*Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals*, 2009).

Deste grupo faz parte o nonilfenol e octilfenol que são usados principalmente para fazer alquilfenóis etoxilados surfactantes (detergentes). Devido à sua alegada toxicidade, persistência e capacidade de bioacumulação, são os mais conhecidos.

A exposição humana pode ocorrer através da absorção pela pele, devido ao uso de champôs, cosméticos, lubrificantes, detergentes domésticos e industriais, à inalação e ingestão de *sprays* de pesticidas e à contaminação dos alimentos a partir de campos que utilizam lamas para valorização agrícola contendo alquilfenóis (Gauthier e Bergman, 2009).

- **Bisfenol A**

O Bisfenol A (BPA), ou 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, é utilizado principalmente na produção de plásticos policarbonados e resinas, assim como na produção de recipientes alimentares e em tratamentos dentários (Reys, 2001).

As vias de exposição a este químico, para o Homem, realizam-se através da alimentação, dada a sua capacidade de se transferir do plástico para os alimentos, principalmente a temperaturas elevadas e ainda por inalação e contacto com a pele, ou ainda através da saliva, quando usado em tratamentos dentários (*National Center for Environmental Health, 2005; Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009*).

- **PBDEs**

Os difenil-éteres polibromados ou PBDEs são uma classe de químicos utilizados para retardar a combustão. Podem ser encontrados em têxteis, plásticos, materiais de construção e equipamentos electrónicos. São considerados o segundo aditivo mais utilizado na indústria de plásticos. Estes retardantes de combustão são classificados como clorados ou bromados, sendo estes últimos classificados como reactivos ou aditivos de outros materiais. Os PBDE inserem-se na classe de aditivos e considera-se que são mais facilmente libertados para o ambiente. Estes químicos são muito estáveis e têm a capacidade de se bioacumular, entrando na cadeia alimentar, levando ao aumento de concentração nos diferentes níveis

tróxicos (*National Center for Environmental Health, 2005; Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009*).

4.3.2 Compostos fitofarmacêuticos

Este grupo de compostos compreende os pesticidas, muito utilizados na agricultura, e na saúde pública, já que controlam insectos, animais e pragas. Os pesticidas podem ser classificados segundo a sua função, ou seja, podem ser insecticidas (DDT), herbicidas (Antrazina) e fungicidas (Vinclozina) (Reys, 2001). Tendo em conta as práticas agrícolas, as plantas e as culturas podem absorver estes compostos directamente através da folhagem ou indirectamente através do solo (Birkett e Lester, 2003).

- **DDT**

Um dos usos mais importantes do dicloro-difenil-tricloroetano ou DDT é a campanha para a destruição da malária pela Organização Mundial de Saúde (OMS), tendo sido muito utilizado após a segunda Guerra Mundial no combate à malária e ao tifo. No entanto, com o lançamento em 1962, do livro *Silent Spring* de Rachel Carson que alertava para os malefícios do DDT na saúde, este foi proibido em vários países na década de 70. (*National Center for Environmental Health, 2005; Bila e Dezotti, 2007; McKinlay, 2007; Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009*)

O DDT tal como o seu metabolito mais persistente, o dicloro-difenil-decloroetano (DDE), têm a capacidade de se bioacumular nos tecidos, concentrando-se assim ao longo da cadeia alimentar.

- **Atrazina**

É usada como herbicida no controlo do crescimento de ervas daninhas, em campos de milho, cana-de-açúcar e pomares, entre outros usos. De um modo geral, a exposição a este composto é através de água potável contaminada (US EPA, 2003; *National Center for*

Environmental Health, 2005; Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009)

- **Vinclozina**

A vinclozina é um fungicida utilizado para fungos da fruta (McKinlay, 2007).

4.3.3 Compostos orgânicos

Entre os compostos orgânicos que provocam disrupção endócrina destacam-se o tributilestanho (TBT) e os nitratos, também devido ao seu potencial mais nocivo para a saúde.

- **TBT**

Utilizado nas tintas dos cascos dos navios para prevenir o crescimento de organismos aquáticos e como preservante da madeira. A exposição humana a este composto orgânico dá-se através do consumo de carne e de peixe contaminado, uma vez que é um poluente orgânico persistente, permanecendo na cadeia alimentar (*Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009*).

- **Nitratos**

As principais fontes antropogénicas de azoto são a utilização de fertilizantes na agricultura, os resíduos animais e humanos, as emissões de óxidos de azoto pelos automóveis e a fixação deste composto por algumas leguminosas (Ward *et al.*, 2005).

4.3.4 Metais pesados

- **Chumbo**

O chumbo é um elemento que tem muitas utilizações, nomeadamente, na produção de baterias, na soldadura de ligas metálicas, de plásticos, de vidro, de esmaltes cerâmicos, de munições, de ornamentos e de protecções para fontes de radiação. Pode ainda ser utilizado em tintas e na gasolina. A sua combustão pode emitir pequenas quantidades deste metal. A contaminação da água pode também verificar-se, através de sistemas de bombagem com juntas de chumbo, ou mesmo através de condutas de transporte (*National Center for Environmental Health, 2005*).

A Agência Internacional para a Pesquisa do Cancro [*International Agency for Research on Cancer (IARC)*] considera este elemento como um possível carcinogénico humano, embora apesar de serem ainda necessários outros estudos causa / efeito para uma relação mais consistente entre a exposição ao chumbo e o cancro humano (*National Center for Environmental Health, 2005; Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009*).

- **Mercúrio**

O mercúrio é um metal natural, podendo apresentar-se sob formas orgânicas, inorgânicas e elementares. A forma elementar é utilizada para produzir gás clorídrico e soda cáustica em aplicações industriais. É também utilizada em equipamentos eléctricos, lâmpadas, termómetros, barómetros e amálgamas dentárias. Por sua vez, o mercúrio inorgânico é utilizado na produção de baterias e pigmentos. As utilizações farmacêuticas deste químico têm sido muito reduzidas, embora sejam usados alguns compostos com mercúrio como anti-sépticos. Nalguns países é utilizado em cremes corporais e em medecinas tradicionais (*National Center for Environmental Health, 2005; Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009*).

- **Cádmio**

A utilização do cádmio é feita, essencialmente, na produção de baterias, em pigmentos, em revestimentos e em chapas. É ainda usado como estabilizador de plástico e em ligas não ferrosas. As emissões deste metal para o ambiente ocorrem através da produção de chumbo e cobre, da incineração de resíduos municipais e de refinarias petrolíferas. A absorção do cádmio dá-se através da inalação e ingestão. A fonte de inalação mais directa é o consumo de tabaco (*National Center for Environmental Health, 2005; Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009*).

4.3.5 Compostos naturais

Existem compostos naturais com propriedades de desregulação endócrina, como os fitoestrogénios, que possuem actividade hormonal, sendo encontrados em plantas e em estrogénios. Geralmente os fitoestrogénios são menos potentes que o estrogénio, encontrando-se, no entanto, em maiores quantidades (100 a 1000 vezes a concentração de estrogénio endógeno) (*National Center for Environmental Health, 2005; Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009*).

Como referido anteriormente, são várias as classes de EDC bem como as suas fontes, mas no que diz respeito aos seus efeitos, ainda não se encontra totalmente estudado o modo como estes interagem com os organismos. Contudo, existem três formas possíveis de actuarem:

- imitando, total ou parcialmente, a acção de uma hormona produzida naturalmente, como o estrogénio ou a testosterona, e originando reacções químicas semelhantes no corpo;
- bloqueando os receptores hormonais, impedindo assim a acção das hormonas naturais; ou

- afectando a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção das hormonas, alterando dessa forma as suas concentrações (COM, 1999; Mendes, 2002; Bila e Dezotti, 2007).

Segundo o seu modo de acção, os desreguladores endócrinos podem ser classificados da seguinte forma:

- agonistas - imitam os efeitos das hormonas naturais, ocupando os receptores hormonais;
- antagonistas - bloqueiam os receptores hormonais naturais;
- inibidores enzimáticos - interferem com as enzimas que metabolizam as hormonas naturais;
- destruidores hormonais - reagem, directa ou indirectamente, com uma hormona natural, modificando a sua estrutura ou influenciando o ritmo da síntese de hormonas naturais (Reys, 2001; Birket e Lester, 2003).

Na sua maioria, os EDC apresentam actividade agonista e antagonista. Na figura 4.2 mostra-se o processo de desregulação endócrina, exemplificando efeitos agonistas e antagonistas.

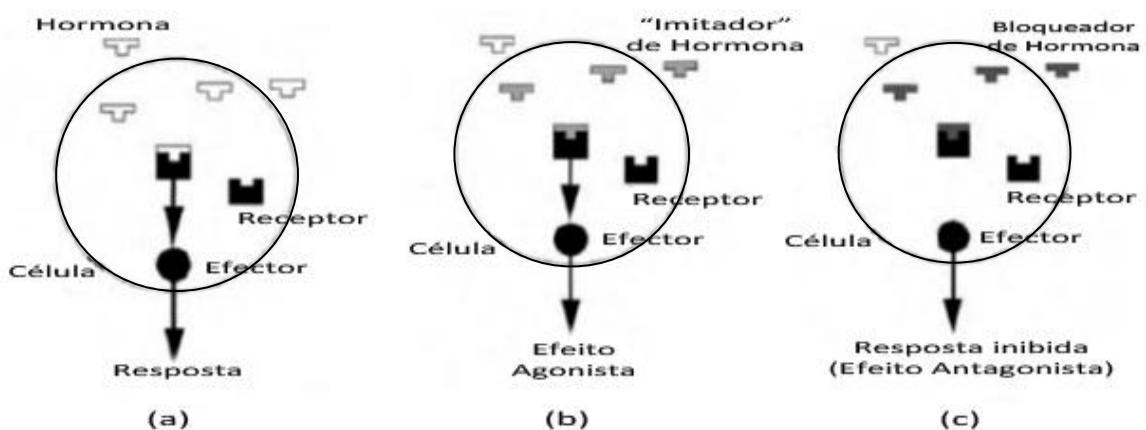


Figura 4.2- Processo de desregulação endócrina: (a) Resposta Natural; (b) Efeito Agonista; (c) Efeito Antagonista

(adaptado de Birkett e Lester, 2003)

A actividade agonista consiste na capacidade de uma substância se acoplar ao receptor de estrogénio e originar uma resposta, em contrapartida, a actividade antagonista tem a capacidade de, através de uma substância, se acoplar ao receptor de estrogénio e assim bloquear a acção do ligante natural (estrogénio), inibindo uma resposta (Reys, 2001; Bila e Dezotti, 2007).

Na tabela 4.3, encontram-se alguns EDC divididos pelas principais classes, o modo como estes actuam sobre o sistema endócrino e os possíveis efeitos.

Tabela 4.3 - Poluentes, modo de actuar e efeitos (adaptado de Reys, 2001)

Químicos sintéticos	Modo de actuar	Possíveis efeitos
PCBs Dioxinas Ftalatos Bisfenol A PBDEs	Agonista e inibidor enzimático Agonista/antagonista Antagonista Agonista/antagonista Agonista/antagonista	Sistema neurológico e reprodutor Sistema neurológico e imunológico Sistema reprodutor Sistema reprodutor, neurológico e imunitário Sistema reprodutor; Tiróide
Fitofarmacêuticos		
Pesticidas DDT e DDE Atrazina Viclozina	-- Agonista/antagonista Agonista/antagonista Antagonista	Sistema imunológico e reprodutor; Cancro Sistema reprodutor e neurológico Sistema reprodutor Sistema reprodutor
Compostos Orgânicos		
TBT Nitratos	Agonista e inibidor enzimático Inibidor enzimático	Sistema imunológico e reprodutor Sistema nervoso; Tiróide
Metais Pesados		
Pb Hg Cd	Inibidor enzimático Inibidor enzimático Agonista e inibidor enzimático	Sistema reprodutor e neurológico; Cancro Sistema reprodutor e neurológico Sistema reprodutor
Naturais		
Fitoestrogénios Isoflavonas	-- Agonista/antagonista	Possível carcinogénico Sistema reprodutor

De modo a uma melhor compreensão do tipo de efeitos provocados por estes compostos nos vários organismos foi feita uma compilação da literatura que se mostra na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Efeitos causados por alguns EDC em várias espécies (adaptado de Bila e Dezotti, 2007)

Espécie	Contaminante	Efeitos
Peixe	17 β -estradiol	Feminização de peixes
		Alteração nas gónadas
		Hermafroditismo
		Incidência de testículo-óvulos nas gónadas
		Declínio na reprodução
		Inibição do crescimento testicular
		Mortalidade elevada dos descendentes
		Indução da síntese de VTG
	Estrona	Indução da síntese de VTG
		Inibição do crescimento testicular
	17 α -etinilestradiol	Indução da síntese de VTG
		Mortalidade da espécie
		Declínio na reprodução
Bisfenol A e DEHP	Declínio na reprodução	
Nonilfenol, Octilfenol e Butilfenol	Declínio na reprodução	
	Indução da síntese de VTG	
	Mortalidade elevada dos descendentes e feminização de peixes machos	
DES	Indução da síntese de VTG no sangue	
Cd, Hg e Zn	Distúrbios na síntese de cortisol	
HAP, Hg, Pb e Cd	Indução da síntese de VTG	
Mamífero	Bisfenol A	Anomalias no sistema reprodutivo de ratos
	PCB	Alta mortalidade de golfinhos
	DDT	Anomalias no sistema reprodutivo de ratos
Reptil	DDE e DDT	Concentrações anormais de hormônios sexuais no plasma (baixa concentração de testosterona) e anomalias morfológicas nas gónadas (redução no tamanho do pénis) em jacarés
Molusco	TBT e TPT	Desenvolvimento de órgãos sexuais masculinos em fêmeas - <i>imposex</i> e esterilização
Tartaruga	17 β -estradiol	Indução à síntese de VTG no sangue e alterações na produção de ovos
Aves	Pesticidas	Decréscimo na fertilidade
	DDT	Feminização de gaviotas machos Anomalias no sistema reprodutivo
Anfíbios	Herbicida (atrazina)	Anomalias no sistema reprodutivo e declínio da população

4.4 Sistema Endócrino

Entre os diversos sistemas que compõem o corpo humano, o sistema endócrino apresenta um papel extremamente importante. É formado por um conjunto de glândulas que tem como principal função transformar os vários estímulos exógenos em mensagens químicas, denominadas hormonas (Guimarães, 2005; Lintelmann *et al*, 2003). Estas hormonas são reguladas por hormonas tróficas (estimuladoras) segregadas pela hipófise, que estabelecem a ligação entre o sistema endócrino e o sistema nervoso (hipotálamo). Em suma, é uma complexa rede de sinais e mensagens químicas que coordena e regula a comunicação entre as células, constituído por combinações de glândulas e hormonas, sendo responsável pelas funções biológicas normais, como a reprodução, o desenvolvimento embrionário, o crescimento e o metabolismo, interagindo directamente com o sistema nervoso (Reis Filho *et al.*, 2006; Henriques, 2008).

A figura 4.3 ilustra uma representação do sistema endócrino humano.

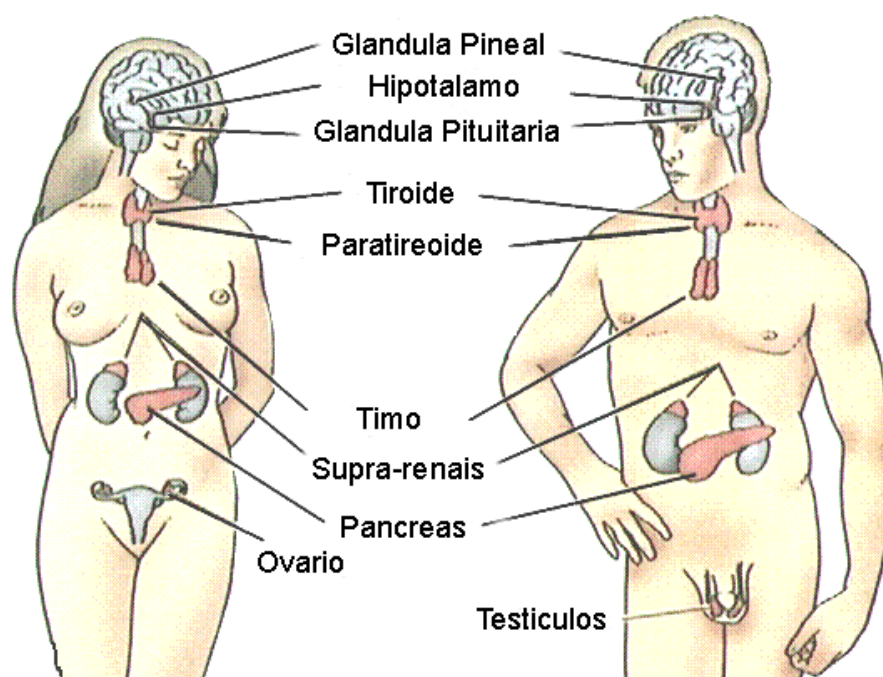


Figura 4.3 - O sistema endócrino humano. Representação do sistema masculino e feminino (Purves, 2003).

Como mencionado anteriormente, os EDC podem imitar os efeitos das hormonas naturais, ocupando os receptores hormonais (efeito agonista), ou bloquear os receptores hormonais naturais (efeito antagonista). A figura 4.4 mostra os principais mecanismos controlados pelo sistema endócrino que sofrem perturbação com a presença de EDC. É de salientar que a homeostasia, sendo fundamental para a manutenção do equilíbrio metabólico dos organismos, também é afectada.

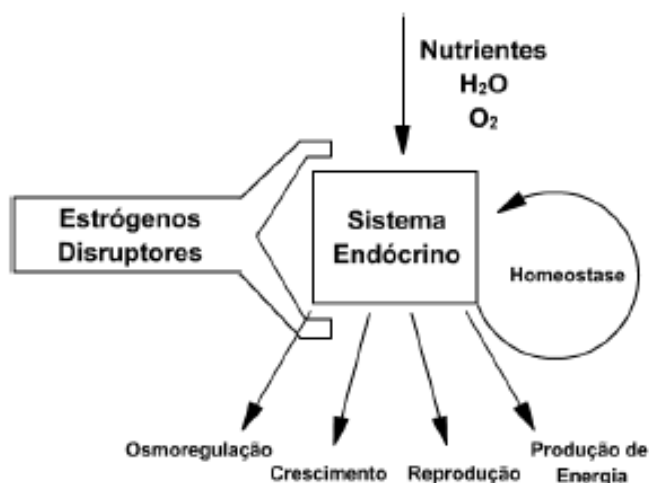


Figura 4.4 - Mecanismos que sofrem perturbação por acção dos EDC no sistema endócrino (Reis Filho *et al.*, 2006)

4.5 Legislação

Apesar das 118 substâncias classificadas como potenciais EDC, estas não apresentam até ao momento qualquer legislação, uma vez que não existe nenhum método de detecção e, ou quantificação universal proposto (Janex-Habibi *et al.*, 2009).

No entanto, espera-se que esta condição seja alterada, uma vez que tem existido uma maior preocupação por parte de organizações governamentais e não-governamentais, como a União Europeia (UE), US EPA, Organização Mundial de Saúde (OMS), Programa Internacional de Segurança Química (IPCS) e a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), como é mostrado na tabela 4.5 (Bila e Dezotti, 2007). Para um melhor

acompanhamento deste assunto, a União Europeia formou ainda uma equipa (COMPREHEND) que tem como principal função avaliar a estroginicidade e presença de EDC numa vasta gama de tratamentos de água residual em vários países europeus (Johnson *et al.*, 2005).

Tabela 4.5 - Programas e planos de pesquisa sobre EDC (adaptado de Bila e Dezotti, 2007; Janex-Habibi *et al.*, 2009)

Ano	Organização	Objectivos
1995	Agência Ambiental Federal Alemã	Discussão sobre a ocorrência e impacte dos EDC e potenciais riscos que podem causar aos humanos e outros animais
1995	US EPA	Seminário para avaliar os riscos na saúde e efeitos ambientais dos EDC
1995	Ministério do ambiente e energia da Dinamarca	Avaliação dos efeitos de substâncias estrogénicas no desenvolvimento e nas funções do sistema reprodutivo masculino
1996	US EPA	Seminário para o desenvolvimento de estratégias para avaliar o risco dos EDC no ambiente
1996	US EPA	Desenvolvimento de programa de testes e análises para avaliar a acção dos EDC
1997	US EPA	Relatório sobre os EDC presentes no ambiente
1998	US EPA	Relatório e discussão das informações científicas disponíveis sobre os EDC
1998	OCDE	Desenvolvimento de métodos de ensaio para os EDC
1999	CSTEE	Revisão da literatura existente e opinião científica nas evidências dos EDC, em particular, avaliação dos riscos ecológicos e directrizes de ensaios toxicológicos
1999	Comissão Europeia	Identificação do problema dos EDC, as suas causas, consequências e definição das medidas adequadas para dar uma resposta ao problema
2001	Comissão Europeia	Primeiro relatório sobre o progresso dos trabalhos da Comunidade Europeia sobre os EDC
2002	Comissão Europeia	Programa COMPREHEND: avaliação das evidências dos EDC no ambiente aquático na Europa
2002	OCDE	Avaliação dos métodos de ensaios para as substâncias estrogénicas
2002	OMS	Avaliação global do estado da arte da ciência dos EDC
2003	IEH	Relatório da avaliação do progresso internacional da pesquisa dos EDC
2004	Comissão Europeia	Segundo relatório sobre o progresso dos trabalhos sobre os EDC
2009	Comissão Europeia	Directiva Europeia sobre a dispersão de lamas em terrenos, tem por objectivo propor como concentração limite do composto nonilfenol (NP), a concentração de 450 mg/kg peso seco - pendente

Porém, não é só a fase líquida do tratamento de águas residuais que está em causa. Se pensarmos que os EDC adsorvem aos sólidos durante o tratamento, é de esperar que estes se encontrem nos seus subprodutos (lamas). Então, seria de esperar, que existisse legislação relativa aos principais usos das lamas, nomeadamente no que concerne à valorização agrícola e deposição em aterro (39% e 33% respectivamente), como é possível verificar na figura 4.5.

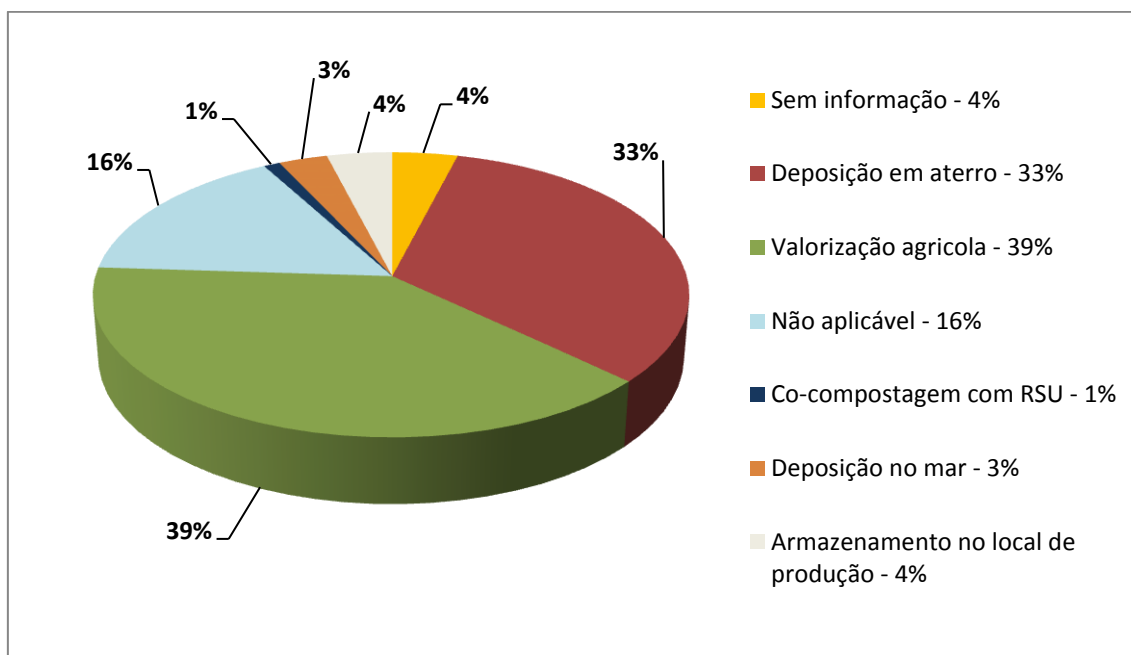


Figura 4.5- Percentagem de uso de lamas (adaptado de Inspeção Geral do Ambiente e de Ordenamento do Território, 2004)

Segundo o Decreto-Lei n.º 118/2006, relativo à valorização agrícola de lamas de ETAR, estão estipulados valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à agricultura (tabela 4.6), e valores limite de concentração de compostos orgânicos e dioxinas nas lamas destinadas à agricultura, produzidas em estações de tratamento de águas residuais urbanas que recebem águas residuais de outras origens para além da doméstica (tabela 4.7).

Tabela 4.6 - Valores limite de concentração de metais pesados nas lamas destinadas à agricultura (DL 118/2006)

Parâmetro	Cádmio	Cobre	Níquel	Chumbo	Zinco	Mercúrio	Crómio
Valores Limite (mg/kg ms)	20	1 000	300	750	2 500	16	1 000

Tabela 4.7 - Valores limite de concentração de compostos orgânicos e dioxinas nas lamas destinadas à agricultura, produzidas em estações de tratamento de águas residuais urbanas que recebam águas residuais de outras origens para além da doméstica (DL 118/2006)

Compostos orgânicos	AOX	LAS	DEHP	NPE	PAH	PCB	Dioxinas	PCDD/F
Valores limite (mg/kg ms)	500	2 600	100	50	6	0,8	Valores limite (mg/kg ms)	100

Segundo o Decreto-Lei n.º 183/2009, relativo à deposição em aterro de lamas de ETAR, estão estipulados apenas valores limite de lixiviação para resíduos inertes e resíduos não perigosos.

Actualmente, de forma a contornar a lacuna na legislação, a abordagem é feita de forma directa, tendo em conta as Normas de Qualidade Ambiental (NQA) que estão incluídas na regulamentação europeia (Directiva 2008/105/CE).

5 Métodos e Técnicas de Detecção de EDC

5.1 Relevância dos Métodos e Técnicas de Detecção

Durante muito tempo, a quantificação da poluição da água era restrita apenas à monitorização da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO), Carência Química de Oxigénio (CQO), oxigénio dissolvido, nitratos, fosfatos e sólidos suspensos totais (Daigger e Buttz, 1992; Vanderford *et al.*, 2003; Metcalf e Eddy, 2004; Cirja *et al.*, 2008).

No entanto, recentemente, a presença de alguns EDC passou a ser reconhecida como um indicador de poluição, não existindo contudo, nenhum método universal quer para a sua determinação e quantificação, quer para a avaliação dos seus efeitos. De facto, estes aspectos são extremamente delicados e explicam a falta de regulamentação específica relativamente a este assunto (Janex-Habibi *et al.*, 2009). Têm surgido junto da comunidade científica esforços de modo a desenvolver métodos sensíveis e fiáveis de detecção e quantificação destes compostos, bem como processos de remoção dos mesmos da água residual, uma vez que esta constitui uma das principais fontes destes compostos para o ambiente (Veras, 2006; Cirja *et al.*, 2008).

Existem diferentes métodos analíticos para a determinação de disruptores endócrinos, tendo sido inicialmente desenvolvidos para matrizes como sangue, tecido e urina, e depois ligeiramente adaptados às matrizes ambientais, como água, água residual e sedimentos (Bila e Dezotti, 2007). Actualmente, os métodos analíticos mais modernos (técnicas cromatográficas e imunoensaios) já permitem a determinação destas substâncias mesmo a baixas concentrações, na ordem dos $\mu\text{g/l}$ e ng/l , nas matrizes referidas (Ternes *et al.*, 1999a; Bila e Dezotti, 2007; Cirja *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2009).

5.2 Preparação das amostras

O nível de detecção dos EDC está balizado ao limite de detecção e requer amostras aquosas concentradas para esse efeito. Dependendo da sensibilidade e selectividade da técnica escolhida, a amostra pode requerer volumes consideráveis (de 1 a 20L). Contudo, a natureza hidrofóbica dos EDC garante que existe uma maior concentração na fase sólida, requerendo para isso amostras de volumes ou quantidades menores (0,5g). O procedimento para processamento de amostras sólidas, tais como sedimento ou lama, passa, normalmente, por uma secagem e homogeneização de forma a garantir uma amostra representativa ou uma liofilização antes da extracção (Gomes *et al.*, 2003). Esta extracção normalmente é efectuada para uma fase sólida, isto é os compostos ficam adsorvidos a uma matriz sólida.

A extracção em fase sólida - *Solid Phase Extraction* (SPE), é actualmente uma das ferramentas mais utilizadas para a extracção de compostos presentes em matrizes complexas (Queiroz *et al.*, 2000). É uma técnica de extracção simples, rápida e que requer pequenas quantidades de solventes (Bila e Dezotti, 2007). Nesta técnica, os grupos funcionais orgânicos hidrofóbicos são quimicamente ligados a uma superfície sólida (sílica), comercialmente disponível em forma de cartuchos ou discos de extracção, com uma variedade de adsorventes. O adsorvente mais amplamente utilizado é o octadecilsilano (C₁₈), uma vez que este composto interage com compostos orgânicos hidrofóbicos pela acção das forças de *Van der Waals* e, dessa forma, são extraídos da fase aquosa (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Gomes *et al.*, 2003; Reis Filho *et al.*, 2006).

Todavia, nestes procedimentos ocorrem sempre perdas do composto EDC relativamente à concentração inicial (real), ou seja, quantas mais etapas existirem para preparação das amostras, menor vai ser a concentração determinada. Torna-se então necessário recorrer a testes de recuperação, de modo a rectificar/quantificar as perdas durante as etapas de preparação das amostras.

5.3 Técnicas Cromatográficas

Em relação aos métodos analíticos, destacam-se os métodos físico-químicos, mais concretamente as técnicas cromatográficas, uma vez que permitem a monitorização da ocorrência de compostos identificados como EDC no ambiente (água, ar, solo e sedimento) (Birket e Lester, 2003; Veras, 2006; Maurício, 2008).

Segundo Lopez de Alda e Barceló, a determinação de EDC cuja concentração pode ser da ordem de 1 ng/l ou mesmo mais baixa, numa matriz complexa como é uma água residual representa um enorme desafio, principalmente quando estão presentes vários outros compostos que podem interferir na determinação (Lopez de Alda e Barceló, 2001).

É neste ponto que as técnicas cromatográficas se tornam vantajosas em relação às restantes técnicas de detecção, uma vez que conseguem separar os constituintes de misturas complexas com grande precisão, sendo também capaz de purificar qualquer substância solúvel ou volátil caso o material que constitui a fase estacionária, o fluido transportador e as condições operativas sejam optimizadas (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Veras, 2006).

Os compostos a serem separados nas técnicas cromatográficas são distribuídos entre duas fases: uma fase estacionária e uma fase móvel que percorre o leito estacionário (Veras, 2006). Portanto, a distinção entre os principais métodos cromatográficos é feita em termos das propriedades da fase móvel, que pode ser líquida ou gasosa (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Veras, 2006; Maurício 2008).

Actualmente, as técnicas cromatográficas mais utilizadas são as cromatografias líquidas [*liquid chromatography* (LC)], as cromatografias líquidas de alta-eficiência [*high-performance liquid chromatography* (HPLC)] e as cromatografias gasosas [*gas chromatography* (GC)]. Contudo, para que exista sensibilidade suficiente para analisar as baixas concentrações de EDC em matrizes complexas, é necessário que a cromatografia seja associada à técnica de espectrometria de massa [*mass spectrometry* (MS)], de modo a reduzir os limites de detecção dos compostos e assim aumentar o desempenho dos métodos cromatográficos

evitando erros de interpretação (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Veras, 2006; Maurício 2008).

Como referido, a MS permite aumentar os limites de detecção dos compostos e minimizar possíveis erros de determinação, ou seja, uma vez que a MS consiste num dispositivo capaz de classificar iões de acordo com a sua relação massa-carga, por meio do movimento destes em campos eléctricos e magnéticos, torna-se possível identificar substâncias que foram detectadas de forma semelhante (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Veras, 2006).

De modo a promover uma maior selectividade nos resultados, tem-se optado pelo arranjo de espectrometrias de massa (MS-MS), envolvendo pelo menos duas fases de análise de massa em conjugação com um processo de dissociação que causa uma mudança na massa ou nos iões.

Segundo Ingerslev e Halling-Sorensen, no arranjo mais comum MS-MS o primeiro espectrómetro é usado para isolar um precursor iónico e fragmentá-lo, espontaneamente ou por meio de activação, originando produtos iónicos e fragmentos neutros. O segundo espectrómetro analisa o produto iónico resultante. Assim, a massa específica não é apenas quantificada, mas pode ser relacionada a uma fragmentação específica de produtos iónicos (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Veras, 2006).

Na figura 5.1 mostra-se um exemplo de um cromatograma, relativo a alguns compostos encontrados em lamas, através de GC-MS.

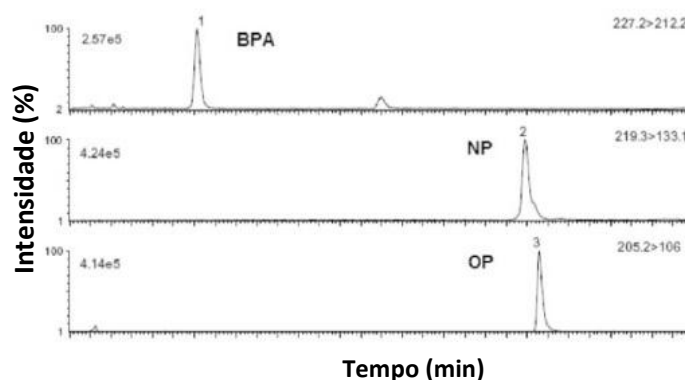


Figura 5.1 - Exemplo de detecção de BPA, NP, OP através de GC-MS (adaptado de Azevedo da Silva e Collins, 2011)

5.4 Imunoensaios

Como já mencionado, existe outro método além das técnicas cromatográficas, que tem vindo a ser alvo de maior atenção, os imunoensaios. Estes apresentam: maior selectividade e sensibilidade, devido à especificidade do anticorpo relativamente ao composto analisado; uso de pequenos volumes de amostra; baixo custo; e simplicidade de metodologias, entre outros como se pode observar na tabela 5.1 (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Maurício, 2008).

Tabela 5.1 - Vantagens e desvantagens dos métodos de imunoensaio (adaptado de Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Veras, 2006)

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">• Alta sensibilidade;• Facilidade de utilização;• Necessidade de pequenos volumes de amostra;• Vasta aplicabilidade;• Simples preparação da amostra;• Capacidade de análise de várias amostras em simultâneo;• Apropriado para trabalho de campo;• Curto tempo de análise;• Boa relação custo-efectividade;• Ideal para detecção em amostras com altas cargas de poluentes.	<ul style="list-style-type: none">• Vulnerável a reacções cruzadas;• Detecção imprecisa em amostras com baixas cargas de poluentes;• Quando existem baixas cargas de poluentes, há necessidade de confirmação do resultado através de métodos de separação (como o caso dos métodos cromatográficos);• A síntese de anticorpos pode ser difícil e dispendiosa;• Apenas uma substância específica pode ser analisada.

Os imunoensaios apresentam variados tipos de ensaios biológicos tais como, radio imunoensaio [*Radio Immunoassay* (RIA)], ensaio de levedura de estrogénio [*Yeast Estrogen Screen* (YES)], imunoensaio de fluorescência [*Fluorescence Immunoassay* (FIA)], ensaio imunoenzimático [*Enzyme Immunoassay* (EIA)], ensaios de imunoabsorção enzimática [*Enzyme-Linked Immunosorbent Assay* (ELISA)], sendo este último o mais comum na

determinação de contaminantes ambientais (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Veras, 2006; Cirja *et al.*, 2008; Maurício, 2008).

O ensaio ELISA é dos imunoenaios mais simples e sensível em comparação com os restantes, sendo que usa uma enzima vinculada a um antígeno ou anticorpo como marcador, que em contacto com uma proteína específica interagem criando uma alteração de cor (figura 5.2), podendo assim ser detectado num leitor de ELISA (figura 5.3) (Avrameas e Ternynck, 1998). Actualmente, já é possível encontrar em *kits* para detecção e quantificação de pesticidas, hormonas, entre outras substâncias (Veras, 2006).

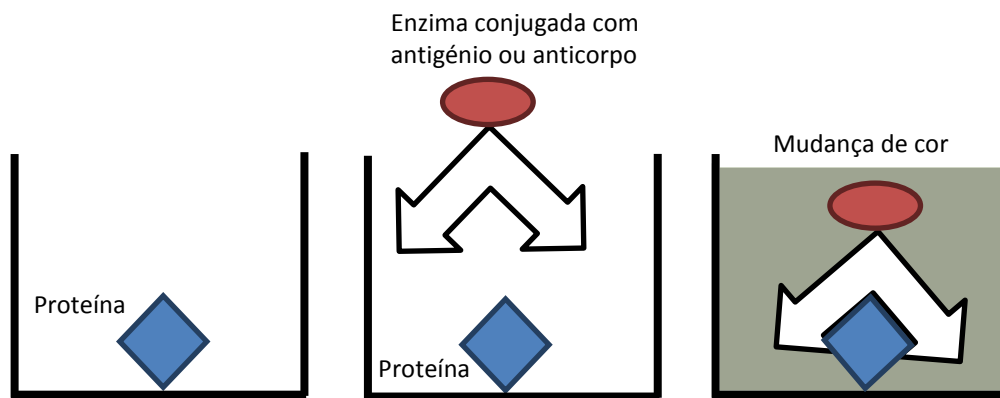


Figura 5.2 - Diagrama do imunoensaio ELISA



Figura 5.3 - Leitor de ELISA (Maurício, 2008)

5.5 Comparação dos Métodos de Detecção

Uma vez que existe uma variedade de métodos de detecção de EDC em amostras ambientais, é importante escolher o método mais adequado, recorrendo para isso a três parâmetros importantes, sendo estes, sensibilidade, variabilidade e selectividade (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Veras, 2006). Na tabela 5.2 encontra-se a classificação das técnicas de detecção tendo em conta os parâmetros referidos.

Tabela 5.2 - Classificação das técnicas de detecção de EDC para diferentes matrizes ambientais (adaptado de Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003; Veras, 2006)

Matriz	GC-MS	GC-MS/MS	LC-MS	LC-MS/MS	ELISA
LD fornecido na literatura (ng/l)	0,3 - 2	0,1 - 2	1 - 5	0,1 – 0,5	0,05 - 850
Águas Superficiais	(+)	+	(+)	+	(++)
ETAR (afluente/efluente)	(+)	+	(+)	+	(++)
Águas Residuais	(+)	+	(+)	+	(++)
Lamas	(+)	+	(+)	+	(++)
Solo	(+)	+	(+)	+	(++)
Adubo	(+)	+	(+)	+	(++)

Legenda:

LD – limite de detecção;

+ - pode ser aplicado quando LD e LQ (limite de quantificação) são cumpridos;

(+) – pode ser aplicado se os problemas de selectividade são solucionados por definição de critérios e se LD e LQ são cumpridos;

(++) – pode ser aplicado se os problemas de selectividade são solucionados por definição de critérios e se é dada atenção aos falsos positivos.

Igualmente importante é considerar na escolha de uma determinada técnica os custos associados. É de salientar que a questão custo, não engloba somente os equipamentos, mas os procedimentos e reagentes incluídos para a preparação da amostra que podem apresentar custos consideráveis, variando do tipo de matriz ambiental.

De seguida, é possível observar resumidamente a classificação dos métodos de detecção de acordo com os quatro parâmetros que se consideram mais importantes, sendo estes a sensibilidade, variabilidade, selectividade e custos de investimentos (tabela 5.3).

Tabela 5.3 - Classificação dos métodos de detecção de acordo com os parâmetros, sensibilidade, variabilidade, selectividade e custos de investimento (adaptado de Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003).

	GC-MS-MS	LC-MS-MS	GC-MS	LC-MS	ELISA
Sensibilidade	++++	+++	(-)	(- -)	++
Variabilidade	++++	+++	++	(-)	(- -)
Selectividade	+++	++++	++	(-)	(- -)
Custos de Investimento	€€€€€	€€€€	€€	€€€	€

Legenda:

++++ – melhor; (- -) – pior;

€€€€€ – mais caro; € – mais barato

- **Sensibilidade**

Segundo Ingerslev e Halling-Sorensen, os métodos cromatográficos recorrendo a duas espectrometrias de massa, GC-MS-MS e LC-MS-MS, apresentam um nível de sensibilidade superior dos restantes métodos, proveniente da segunda MS.

Os imunoensaios apesar de serem bastante sensíveis encontram-se abaixo dos métodos cromatográficos recorrendo a duas espectrometrias de massa, sendo que, é necessário ter cuidado redobrado com os falsos positivos.

Em contrapartida, os métodos cromatográficos recorrendo apenas a uma espectrometria de massa, GC-MS e LC-MS, apresentam um nível de sensibilidade tão baixo que não são recomendados para análise.

- **Variabilidade**

Segundo Ingerslev e Halling-Sorensen, o parâmetro da variabilidade consegue ser dividido em dois patamares, sendo que no primeiro a variabilidade é aceitável para estudos de processo de tratamento de água residual e no segundo a variabilidade é aceitável para processos de monitorização.

Assim sendo, no primeiro patamar encontram-se as cromatografias recorrendo a duas espectrometrias de massa, GC-MS-MS e LC-MS-MS, e no segundo patamar encontram-se as cromatografias recorrendo apenas a uma espectrometria de massa, GC-MS e LC-MS.

No caso dos imunoensaios, como só conseguem analisar uma substância de cada vez encontram-se abaixo do segundo patamar, não apresentando por isso variabilidade aceitável para processos de monitorização.

- **Selectividade**

Tal como acontece com os dois parâmetros anteriores, a selectividade é maior em cromatografias recorrendo a duas espectrometrias de massa, GC-MS-MS e LC-MS-MS, sendo que, como referido anteriormente, o uso de MS-MS permite que *“a massa específica seja não só quantificada, como pode ser relacionada a uma fragmentação específica de produtos iónicos”* (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003, citado por Veras, 2006). Assim sendo, estas técnicas são recomendadas para análise de matrizes complexas de estrume, solo e lamas.

As restantes técnicas apresentam falhas na selectividade, embora segundo Ingerslev e Halling-Sorensen, a GC-MS e a LC-MS sejam suficientemente selectivas se os critérios forem previamente discutidos para o método aplicado. No caso dos imunoensaios, estes são rejeitados mesmo havendo ajuste dos critérios.

- **Custos**

Como já mencionado, face aos problemas económicos actuais, os custos são muitas vezes um critério importante, sendo por vezes o critério decisivo na selecção da técnica de detecção.

Segundo Ingerslev e Halling-Sorensen, os imunoensaios possuem baixos custos e são cerca de 35 vezes mais baratos que os métodos mais avançados, tais como a LC-MS-MS e GC-MS-MS. A GC-MS é metade do preço de LC-MS.

No entanto, a preparação de amostras é um passo crucial e seu custo deve ser também considerado. Estes custos de preparação de amostras variam conforme as diferentes matrizes. A preparação de amostras menos dispendiosas são as de água de superfície/água subterrânea, enquanto a preparação de amostras para efluentes de ETAR será, provavelmente, cerca de quatro vezes mais cara do que as amostras de água superficial/água subterrânea. A preparação de amostras de efluentes de ETAR será cerca de duas vezes mais cara do que as amostras de água superficial/água subterrânea (Ingerslev e Halling-Sorensen, 2003).

6 Sistema de Tratamento de Águas Residuais

As actuais ETAR são concebidas, de uma forma geral para a remoção de carbono e eventualmente também de azoto e fósforo (C+N+P). Para cumprir estes objectivos a água residual passa por várias etapas de tratamento, conforme se mostra na tabela 6.1.

Segundo Azevedo (2008), uma ETAR é certamente o destino mais adequado à promoção da saúde pública e à preservação dos recursos hídricos, de modo a evitar a sua contaminação.

Tabela 6.1 - Descrição dos diversos níveis de tratamento que compõem uma ETAR (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

Nível de tratamento	Descrição	Operações e Processos
Preliminar	Remoção de sólidos grosseiros de modo a evitar danificar os equipamentos, bem como os órgãos a jusante	Gradagem; Desarenação; Homogenização e armazenamento; Separação de óleos e gorduras
Primário	Remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica, normalmente através de decantação	Química: Neutralização (adição de reagentes químicos e coagulantes); Físico: Flotação, Decantação
Secundário	Remoção da maioria da matéria orgânica por processos biológicos seguidos de processos físico-químicos. No processo biológico podem ser utilizados dois tipos diferentes de tratamento: aeróbio e anaeróbio. O processo físico-químico é constituído por um ou mais decantadores secundários.	Lamas Activadas; Leitos Percoladores; Discos Biológicos; Lagoas Anaeróbias; Lagoas Aeróbias; Lagoas de estabilização; Digestão Anaeróbia; Decantação
Tratamento de Lamas	Estabilização das lamas removidas da água residual durante o tratamento, inactivação dos organismos patogénicos e redução do volume das lamas	Espessamento; Estabilização; Desidratação

Na figura 6.1 estão esquematizadas as fases de tratamento de águas residuais que compõem uma ETAR, bem como as três fases que podem constituir o tratamento da fase sólida.

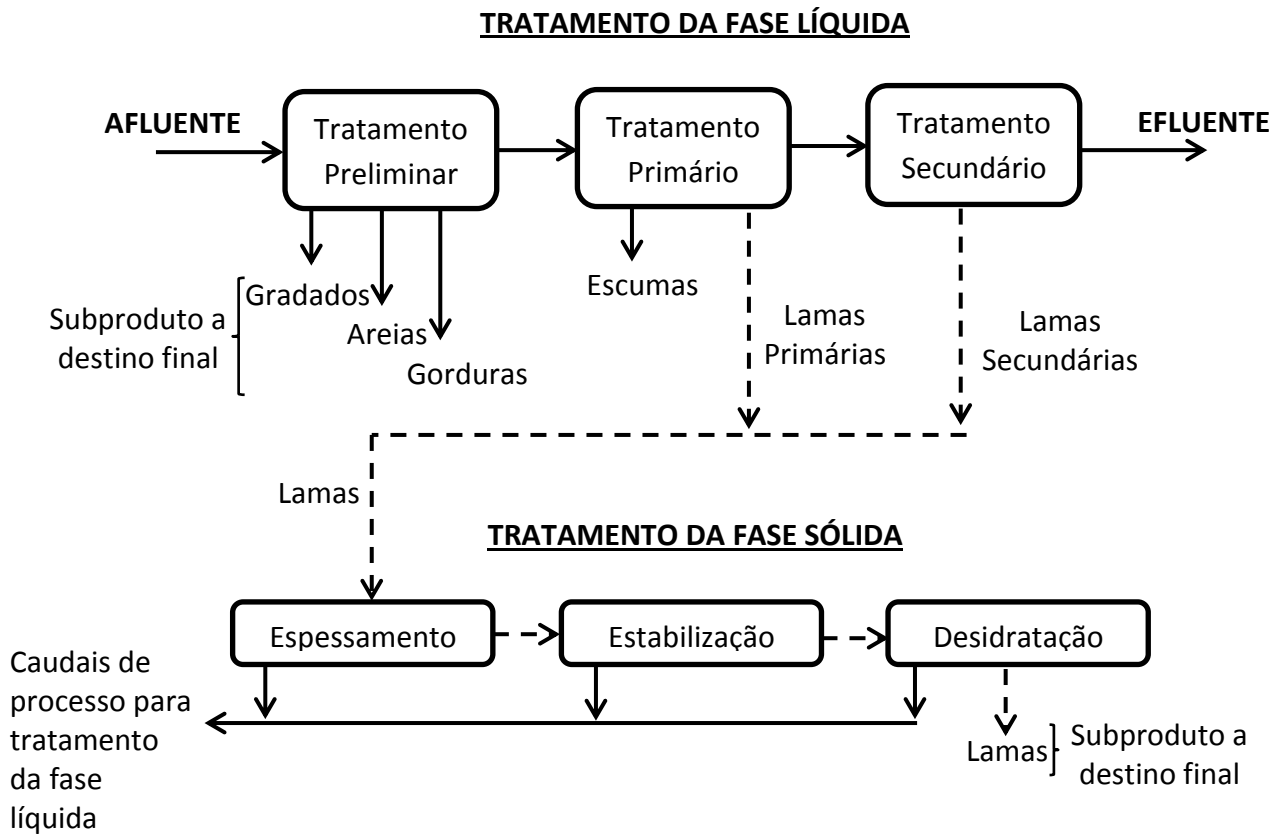


Figura 6.1 - Esquema de tratamento de uma ETAR (adaptado de Metcalf & Eddy, 2004)

6.1 Tratamento da fase líquida

6.1.1 Tratamento Preliminar

Como mostra a figura 6.1, o tratamento preliminar é a primeira fase do tratamento da água residual. Esta fase é constituída pelas seguintes operações unitárias: gradagem, desarenação e desengorduramento (e, ainda um tanque de homogeneização e/ou equalização – que pode ser dispensado dado que representa despesas de manutenção e operação adicionais). Assim, o principal objectivo nesta fase consiste na eliminação/redução de sólidos flutuantes e gorduras e sólidos sedimentáveis de maiores dimensões (sólidos grosseiros, panos, areias, entre outros) que podem danificar os equipamentos e os órgãos a jusante destas operações, interferir com as operações seguintes bem como aumentar os custos de operação (Birket e Lester, 2003).

6.1.2 Tratamento Primário

A água residual, depois de passar o tratamento preliminar, passa para uma etapa onde os sólidos em suspensão são separados da fase líquida (por acção da força da gravidade) e removidos em decantadores denominados de primários, devido à sua localização na linha de tratamento, ou através de flutuadores quando a sedimentação dos sólidos é de difícil materialização. Embora menos frequente, pode também incluir-se a adição de reagentes químicos, nomeadamente de compostos coagulantes e floculantes, de modo a acelerar a sedimentação das partículas.

Segundo Metcalf e Eddy (2004), através deste processo é possível obter percentagens de remoção de sólidos suspensos na ordem dos 50 a 70% e de 25 a 40% de matéria orgânica.

Nesta fase, ao contrário do tratamento preliminar, existe remoção de EDC devido à sua adsorção aos sólidos, que, como já referido, por influência da gravidade decantam ou flutam, formando as chamadas lamas primárias. Desta forma, o nível de remoção de EDC está intrinsecamente relacionado com a remoção de sólidos suspensos, a qual está

dependente das características de sedimentação ou flotação das partículas (densidade, tamanho e capacidade de floculação) e da carga hidráulica.

Porém, o grau de remoção de EDC não depende apenas da remoção de sólidos no tratamento primário, como o demonstram Birkett e Lester (2003) e Maurício (2008), segundo os quais existe também uma relação com a idade de lamas – parâmetro utilizado em sistemas de biomassa suspensa e que se traduz na medida de tempo na qual os microrganismos permanecem dentro do sistema de tratamento.

Na figura 6.2 mostra-se o mecanismo de remoção de EDC durante a decantação primária.

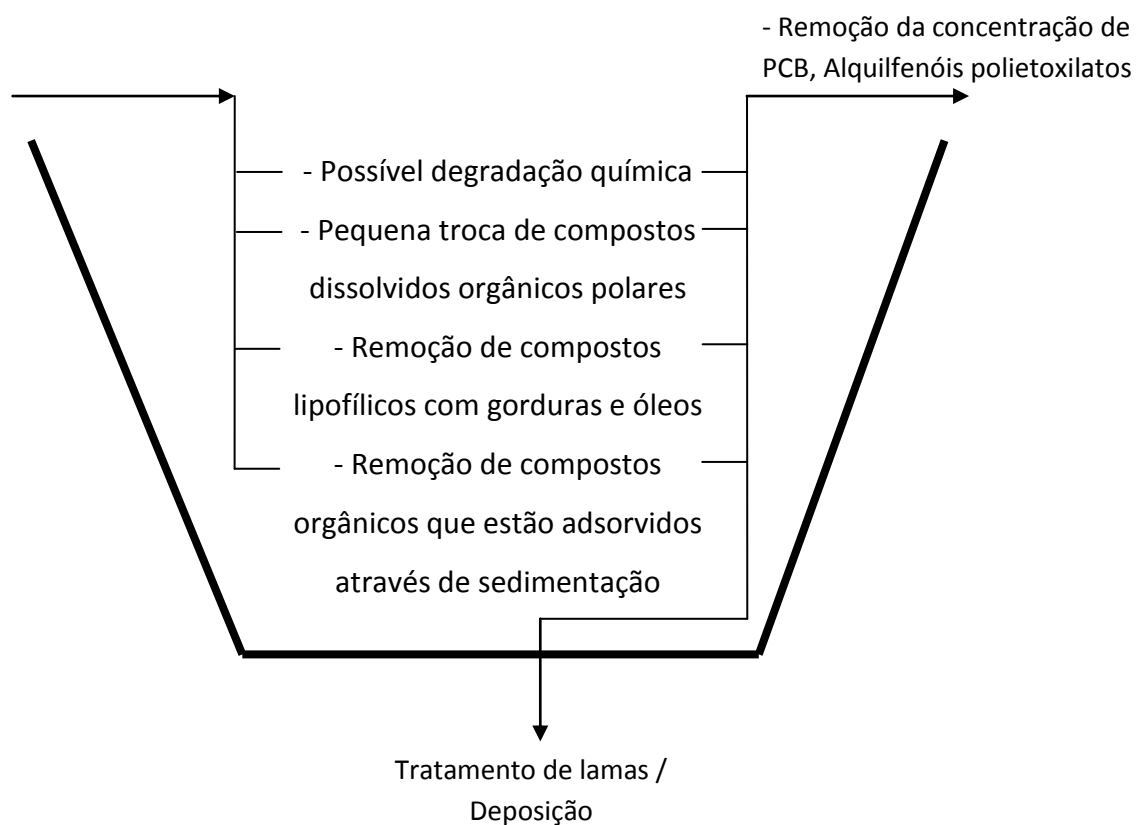


Figura 6.2 - Mecanismo de remoção de EDC durante a decantação primária (adaptado de Birkett e Lester, 2003)

6.1.3 Tratamento secundário

O tratamento secundário visa a remoção de compostos orgânicos solúveis e coloidais e sólidos em suspensão, uma vez que estes ainda se encontram na água residual depois do tratamento primário (Lin, 2007).

Esta fase é composta por processos biológicos (anaeróbios e aeróbios) e geralmente seguida de processos físico-químicos (decantador secundário).

Como mostra a figura 6.3, nesta etapa de tratamento ocorre novamente remoção de EDC devido a processos de adsorção destes poluentes aos flocos microbiológicos e consequente remoção nas lamas secundárias, ocorrência de processos de degradação biológica e química e transformação e volatilização durante o arejamento (Lester *et al.*, 2000,)

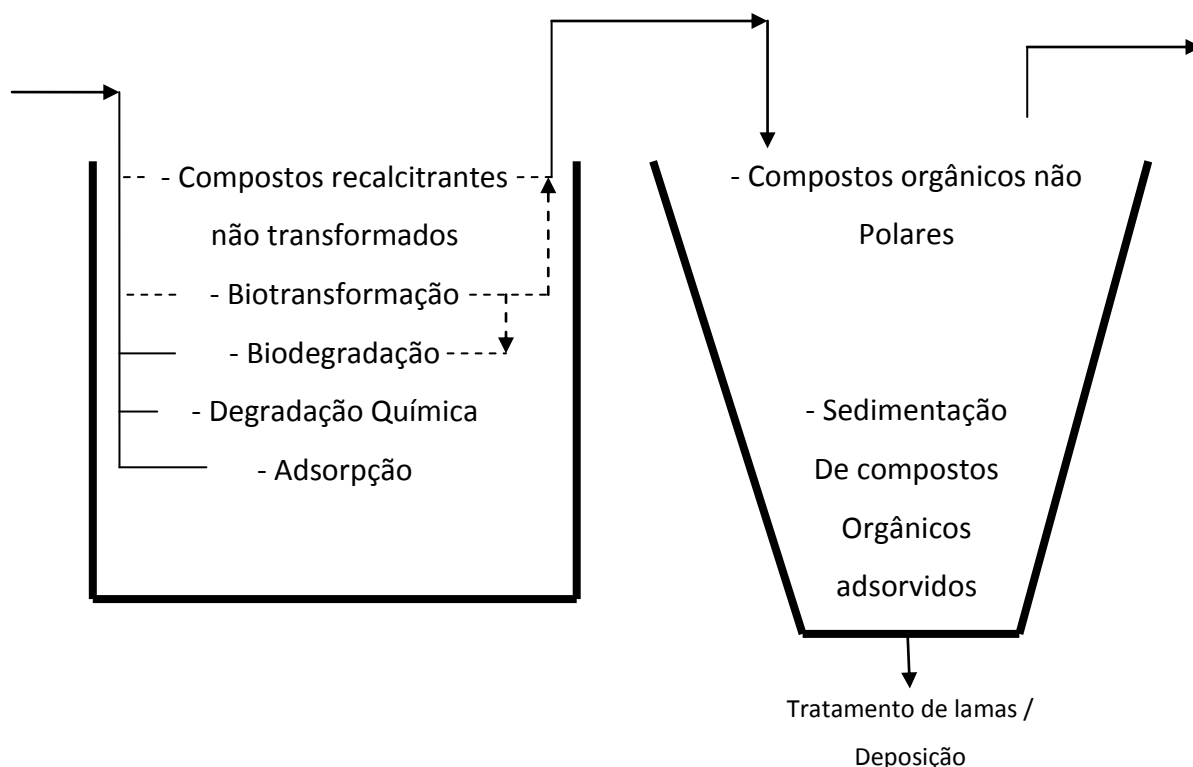


Figura 6.3 - Mecanismos de remoção de EDC durante o tratamento secundário numa ETAR (adaptado de Birkett e Lester, 2003)

6.2 Tratamento da fase sólida

Como citado anteriormente, durante o tratamento da fase líquida, mais concretamente no decantador primário e no decantador secundário são geradas lamas. Estas encontram-se sob a forma de um líquido mais ou menos concentrado, contendo normalmente uma percentagem de sólidos orgânicos e inorgânicos na ordem dos 0,25% a 8% (Metcalf e Eddy, 2004). Sendo ainda uma concentração muito baixa, torna-se fundamental que na fase de tratamento de lamas (tratamento da fase sólida) para além da sua estabilização se consiga concentrar estas lamas o mais possível de forma a tornar o seu manuseamento mais fácil e mais seguro e reduzir os custos do seu transporte a destino final (Birket e Lester, 2003).

O tratamento de lamas é geralmente constituído por três fases: espessamento, estabilização e desidratação, sendo estas descritas sumariamente no próximo capítulo.

7 Lamas

7.1 Definição

De acordo com o Decreto-Lei 276/2009, de 2 de Outubro, “*lamas de depuração, são as lamas provenientes de estações de tratamento de águas residuais domésticas, urbanas e de outras estações de tratamento de águas residuais de composição similar às águas residuais domésticas e urbanas.*”

7.2 Características e tipos

De um modo geral as lamas podem ser primárias, caso sejam recolhidas do decantador primário, lamas biológicas ou secundárias, se recolhidas do decantador secundário após processos de tratamento biológico, e lamas químicas, caso existam processos de tratamento em que seja necessário utilizar reagentes químicos.

As principais características físicas das lamas estão descritas na tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Características físicas das lamas produzidas em ETAR (adaptado de Qasim, 1999)

Tipo de Lama	g/m^3	% sólidos	Peso específico dos sólidos	Peso específico das lamas
Primária	105-165	4-8	1,4	1,02
Secundária (biomassa suspensa)	70-100	0,8-2 (após decantação) 0,2-0,6 (após tanque de arejamento)	1,25	1,005
Secundária (biomassa fixa)	50-90	2-4	1,45	1,025
Química	200-250	0,5-3	1,6	1,04

- **Lamas Primárias**

Como o próprio nome indica, as lamas primárias são as lamas recolhidas do decantador primário. São constituídas maioritariamente por sólidos, dos quais 60% a 80% são orgânicos. A sua consistência é de um líquido espesso com uma percentagem de água entre 92% e 96%, apresenta uma coloração cinzenta, (figura 7.1), um aspecto viscoso e forte odor desagradável, sendo facilmente digeridas por processos aeróbios e anaeróbios (Lin, 2007).



Figura 7.1 - Lamas primárias

- **Lamas Secundárias ou biológicas**

As lamas secundárias ou biológicas são formadas através de processos biológicos e recolhidas no decantador secundário. Apresentam um aspecto acastanhado e quando frescas têm um cheiro a terra, (figura 7.2), no entanto, rapidamente se tornam escuras e sépticas, apresentando um odor a putrefacção (Lin, 2007).



Figura 7.2 - Lamas secundárias desidratadas

- **Lamas Químicas**

As lamas químicas têm uma aparência variada consoante o químico utilizado. As lamas provenientes de precipitação química (uso de sais metálicos) são normalmente de cor escura, podendo apresentar uma coloração avermelhada, devido às quantidades de ferro existente. As lamas de cal, por sua vez, apresentam uma coloração cinzenta acastanhada, bem como um odor semelhante às lamas primárias (Lin, 2007).

7.3 Tratamento de lamas – Principais processos

Devido ao seu elevado teor em matéria orgânica, as lamas quando depositadas no solo sem qualquer tratamento, libertam gases tóxicos, resultado da decomposição gerando efeitos prejudiciais, quer para o Ambiente quer para a Saúde Pública, além dos óbvios odores intensos e desagradáveis.

Perante esta situação, torna-se evidente a importância do tratamento de lamas. Na tabela 7.2 mostram-se os principais processos.

Tabela 7.2 - Operações unitárias e os seus principais métodos de tratamento de lamas (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

Operação unitária	Métodos de tratamento
Espessamento	Gravítico
	Flotação por ar dissolvido
Estabilização	Estabilização Alcalina
	Compostagem
	Digestão anaeróbia
	Digestão aeróbia
Desidratação	Centrífuga
	Filtro prensa
	Filtro banda

7.3.1 Espessamento

O espessamento é a primeira etapa do tratamento da fase sólida e materializa-se numa etapa extremamente importante porque, na maior parte dos casos um bom espessamento torna mais eficientes as fases posteriores.

Os objectivos nesta fase são a redução do volume de lamas, a diminuição da variabilidade das condições afluentes às etapas de tratamento de lamas e, como referido anteriormente, a optimização do funcionamento dos processos de tratamento biológico.

O espessamento pode ser efectuado em três tipos de equipamentos ou formas: graviticamente, em espessadores gravíticos convencionais, através de flotação por ar dissolvido em espessadores / flotadores e mecanicamente através de por exemplo centrífugas (Daigger e Buttz, 1992; Metcalf e Eddy, 2004).

- **Espessamento Gravítico**

O espessamento gravítico é um dos métodos mais utilizados e o seu *design* assemelha-se ao de um decantador convencional. (Metcalf e Eddy, 2004)

Geralmente, esta etapa ocorre num tanque circular, onde as lamas provenientes do decantador primário e/ou secundário afluem pelo centro do mesmo, formando uma espécie de “cobertor de lamas” (figura 7.3). O peso dos sólidos faz com que este “cobertor” se comprima e faça com que a água se liberte, subindo à superfície. Este método é mais eficaz no tratamento de lamas primárias uma vez que são lamas mais pesadas (Metcalf e Eddy, 2004).

Por vezes, estes espessadores encontram-se equipados com pontes raspadoras verticais que vão raspando as lamas lentamente, de modo a abrir canais que permitem a libertação da água. Assim, a lama espessada no fundo do órgão é bombeada para o digestor ou para a

desidratação, dependendo do tipo de estação e tratamento adoptado (Daigger e Buttz, 1992; Metcalf e Eddy, 2004).

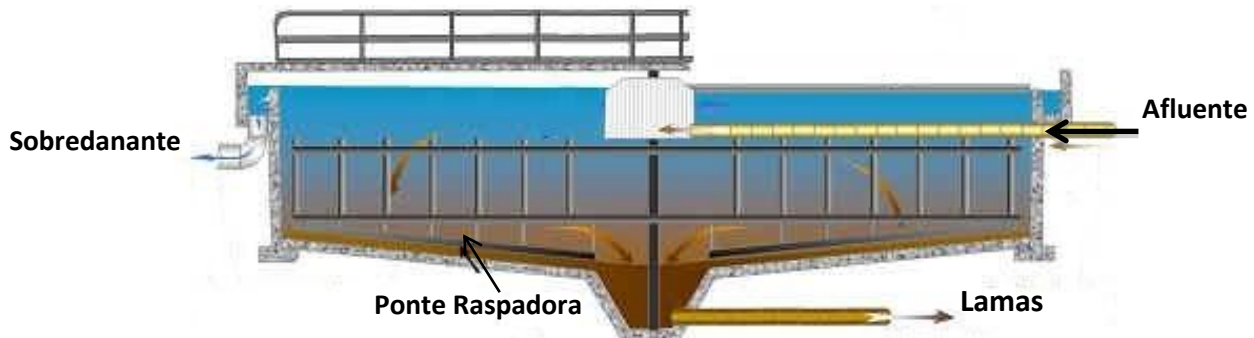


Figura 7.3 - Esquema de um Espessador Gravítico (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

- **Espessamento através de Flotação por ar dissolvido**

A flotação por ar dissolvido tem por objectivo “engrossar” os sólidos provenientes do tratamento biológico, recorrendo à introdução de ar pressurizado, de modo a que os sólidos subam à superfície e sejam removidos de forma mecânica (Daigger e Buttz, 1992; Metcalf e Eddy, 2004).

Assim, este método difere do método anterior por ter um consumo elevado de energia, dado que recorre ao uso de pequenas bolhas de gás, geralmente de 0,01 a 0,1 mm (Daigger e Buttz, 1992). A principal vantagem deste método é o facto de conseguir remover mais rapidamente uma maior quantidade de sólidos, devido à sua lenta sedimentação.

Este método é mais indicado para lamas secundárias por estas serem menos pesadas. Porém, também pode ser utilizado para lamas primárias ou mistas. O desempenho do flotador pode ser melhorado pela adição de polímeros, permitindo aumentar a remoção de sólidos do efluente de 85% para 98 a 99% (Daigger e Buttz, 1992; Metcalf e Eddy, 2004).

Segundo Metcalf e Eddy (2004), "a concentração das lamas flotadas é influenciada por diversos factores como a relação ar-sólidos, as características das lamas, em particular o seu Índice de Volume de Lamas (SVI), a carga de sólidos e o uso de polímero".

Na tabela 7.3 é possível observar as vantagens e desvantagens de cada método de espessamento.

Tabela 7.3 - Vantagens e desvantagens de cada tipo de espessador e as lamas a que se aplicam

(adaptado de Daigger e Buttz, 1992)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Aplicações Típicas
Graviticamente, no processo	<ul style="list-style-type: none"> Baixos custos; Desempenho eficaz. 	<ul style="list-style-type: none"> Pode interferir na capacidade do sistema no tratamento da fase líquida; A eficácia do sistema pode ser limitada por constituintes físicos; Reduz a flexibilidade do sistema. 	<ul style="list-style-type: none"> Lamas primárias; Lamas químicas; Lamas provenientes de sistemas de biomassa fixa.
Graviticamente, em separado	<ul style="list-style-type: none"> Eficaz; Desempenho é relativamente independente do processo de tratamento da fase líquida; Suporta o aumento de cargas provenientes do tratamento da fase líquida. 	<ul style="list-style-type: none"> Elevados custos; Não é eficiente para todo o tipo de lamas; Pode libertar odores. 	<ul style="list-style-type: none"> Lamas primárias; Lamas químicas; Lamas provenientes de sistemas de biomassa fixa.
Flotação por ar dissolvido	<ul style="list-style-type: none"> Facilidade de operação; Mecanicamente simples; A utilização de polímero, leva ao aumento da capacidade do sistema e da capacidade de captura de sólidos. 	<ul style="list-style-type: none"> O desempenho deste tipo de órgãos é muito dependente das características das lamas (ex: SVI); Pode libertar odores; Consome muita energia. 	<ul style="list-style-type: none"> Lamas provenientes de sistemas de biomassa suspensa.

7.3.2 Estabilização

A estabilização de lamas é uma etapa necessária nos sistemas de tratamento da fase sólida, quando as lamas provenientes da fase líquida ainda não estiverem estabilizadas. Esta etapa tem duas funções: (1) destruição da matéria orgânica biodegradável e (2) a destruição de organismos patogénicos.

Como exemplo, tanto a redução no teor de matéria orgânica biodegradável como a destruição de organismos patogénicos são necessárias antes da aplicação de lamas de ETAR na agricultura. Condições desagradáveis, associadas ao armazenamento de lamas, também podem ser controladas mais facilmente quando as lamas são estabilizadas. A destruição de organismos patogénicos é necessária para a protecção da saúde pública (Daigger e Buttz, 1992).

Existe uma grande variedade de tecnologias de estabilização de lamas, sendo que as mais frequentes são: estabilização alcalina, compostagem, digestão anaeróbia e digestão aeróbia.

- **Estabilização alcalina**

A estabilização alcalina é conseguida através da adição de uma substância alcalina, como a cal, de forma a elevar o pH das lamas e mantê-lo com um valor de 12 ou superior, por um período de pelo menos 2 horas. A adição de cal às lamas, cria condições que não permitem a sobrevivência da maioria dos organismos patogénicos, ou seja, destrói-se ou inibe-se a biomassa responsável pela degradação dos compostos orgânicos e inactivam-se os vírus, as bactérias e outros microrganismos (European Commission, 2001). O pH elevado vai permitir que as lamas não entrem em putrefacção, que não se criem odores e que não constituam um perigo para a saúde pública. Este tipo de tratamento vai também permitir aumentar o teor em matéria seca das lamas devido à reacção exotérmica que se materializa, bem como a sua própria desinfecção (Metcalf e Eddy, 2004).

A estabilização das lamas através da aplicação de cal pode ser utilizada de três formas distintas: (i) adição da cal às lamas antes do sistema de desidratação (ii) a adição da cal às lamas após estas serem desidratadas e (iii) através de tecnologias avançadas de estabilização alcalina (Metcalf e Eddy, 2004).

A principal vantagem dos sistemas de estabilização alcalina é o baixo investimento de capital inicial necessário para implementação de um sistema deste tipo. Consequentemente, esta tecnologia para além de relativamente barata, em termos de investimento inicial, pode ser implementada de forma rápida e fácil numa ETAR (Daigger e Buttz, 1992).

- **Compostagem**

A compostagem de lamas é um processo aeróbio, termofílico de estabilização de lamas e de destruição de organismos patogénicos. A alimentação do composto normalmente consiste em lamas desidratadas que são misturadas com um acréscimo de carbono (geralmente pedaços de madeira) e adubo reciclado para produzir um alimento com uma concentração de sólidos de pelo menos 40% (Daigger e Buttz, 1992).

Segundo Sousa (2005), durante este processo as lamas já desidratadas são misturadas com um agente estruturante e são arejadas através da adição de ar ou por agitação mecânica, permitindo que o material orgânico sofra uma degradação biológica. Durante a decomposição do material orgânico presente nas lamas, o composto atinge temperaturas na ordem dos 50 a 70°C, o que permite que os organismos patogénicos sejam destruídos, e o seu teor de água seja reduzido, podendo-se obter concentrações de matéria seca na ordem dos 60%. No final deste processo resulta um composto estável e inodoro que pode ser aplicado no solo (Metcalf e Eddy, 2004).

Segundo Metcalf e Eddy (2004), durante este processo de estabilização, a degradação da matéria orgânica vai resultar numa redução na ordem dos 20% a 30% de sólidos voláteis.

Estes são convertidos em dióxido de carbono e em água. Existem vários processos de compostagem, entre os quais anaeróbios e aeróbios, sendo que são os aeróbios os mais utilizados. A pilha de arejamento estático, as pilhas de arejamento forçado e reactor, são os três principais sistemas de compostagem aeróbia (Metcalf e Eddy, 2004).

- **Digestão Anaeróbia**

A digestão anaeróbia (DA) consiste na destruição biológica da matéria orgânica biodegradável na ausência de oxigénio molecular. É um processo mediado por uma comunidade complexa de microrganismos que promovem a decomposição e degradação da matéria orgânica nos respectivos compostos químicos mais simples. Este processo passa pela alimentação de uma suspensão de lamas espessadas ao digestor anaeróbio. Estas lamas encontram-se com uma concentração de 4% a 6% de sólidos. Se esta concentração for superior dificilmente se consegue alcançar uma mistura adequada.

Na figura 7.4 mostra-se o esquema deste processo.

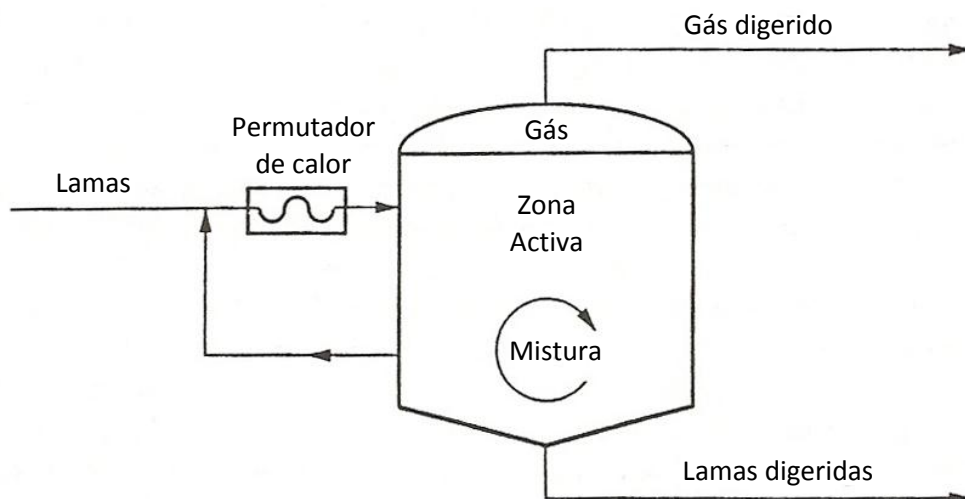


Figura 7.4 - Esquema do processo de digestão anaeróbia (adaptado de Daigger e Buttz, 1992)

A DA é dos sistemas mais utilizados na estabilização de lamas nas ETAR, pois através do seu processo ocorre a produção de biogás, constituído essencialmente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), que pode ser aproveitado na produção de energia térmica e eléctrica, evitando desta forma a libertação de gases para a atmosfera, assim como, permite obter lamas estabilizadas, praticamente livres de organismos patogénicos e que podem ser aplicadas de forma benéfica na agricultura (Metcalf e Eddy, 2004).

O processo anaeróbio pode ser dividido em três estágios interdependentes: hidrólise, acidogénese e metanogénese.

Hidrólise

O primeiro passo da DA é a hidrólise, onde ocorre a degradação dos compostos de elevado peso molecular (glúcidos, proteínas e lípidos), em compostos monoméricos e oligoméricos solúveis, pela acção de enzimas hidrolíticas extra-celulares (Parawira *et al.*, 2005).

O processo de hidrólise envolve várias fases, tais como: produção de enzimas, difusão, adsorção, reacção e a desactivação da enzima. O bom funcionamento deste processo depende do contacto eficiente entre a biomassa e o substrato (Angelidaki e Sanders, 2004; Metcalf e Eddy, 2004; Vavilin *et al.*, 2008).

A eficiência da actividade enzimática está relacionada, de um modo geral, com vários factores como composição e concentração do substrato, produção e estabilidade das enzimas, disponibilidade de substrato, pH, temperatura do líquido em digestão (Sarada e Joseph, 1993; Batstone *et al.*, 2000).

Geralmente, a hidrólise é a fase que limita a velocidade do processo anaeróbio, devido à complexidade do substrato em digestão, constituído por um teor elevado de sólidos e partículas, dificultando a sua biodegradabilidade. No entanto, quando são utilizados substratos de composição simples e facilmente biodegradáveis, a metanogénese ou a acetogénese apresentam-se como o passo limitante do processo anaeróbio (Vavilin *et al.*, 1997).

Acidogénese

Durante a acidogénese, ou fermentação ácida, os produtos resultantes da fase de hidrólise são degradados pelas bactérias fermentativas. Estas bactérias possuem diferentes metabolismos, apresentando diferentes vias de conversão de onde resultam produtos fermentativos diversos (Dolfing, 1988), essencialmente ácidos gordos voláteis (AGV) (propionato, butirato, valerato), succinato, lactato e álcoois (Schink, 1997). Os aminoácidos podem ser oxidados por intermédio de um receptor externo de electrões (por exemplo H_2), ou por intermédio de reacções de Stickland (Batstone *et al.*, 2003). A quantidade e o tipo de produtos obtidos na fase de acidogénese dependem fundamentalmente da pressão parcial de H_2 no digestor (McInerney, 1999).

Metanogénese

Nesta fase, bactérias metanogénicas (BM) obtêm energia para o crescimento a partir de reacções que conduzem à produção de metano. As BM dividem-se em 3 grupos tróficos consoante as suas vias metabólicas: as bactérias metanogénicas acetoclásticas (BMA), que convertem o acetato em metano; as bactérias metanogénicas hidrogenotróficas (BMH) que convertem o H_2 e CO_2 em metano, e as bactérias homoacetoclásticas (BHA) que realizam a inter-conversão entre o acetato, H_2 e CO_2 (Thauer *et al.*, 1977; Schink, 1997; Batstone *et al.*, 2002).

Cerca de 60-90% do metano produzido em digestores anaeróbios resulta da degradação do acetato pelas BMA (Schulz *et al.*, 1997). A incapacidade das BMA em degradar o acetato pode resultar numa descida do pH e na paragem de todo o processo anaeróbio (Zinder, 1984).

Resumidamente, a DA é um processo constituído por três estágios: hidrólise - desagregação de material particulado e macromoléculas; acidogénese - fermentação da matéria orgânica solúvel formada na primeira reacção a ácidos voláteis; e metanogénese - a conversão dos ácidos voláteis para os produtos finais estabilizados, metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), como é possível observar na figura 7.5 (Daigger e Buttz, 1992).

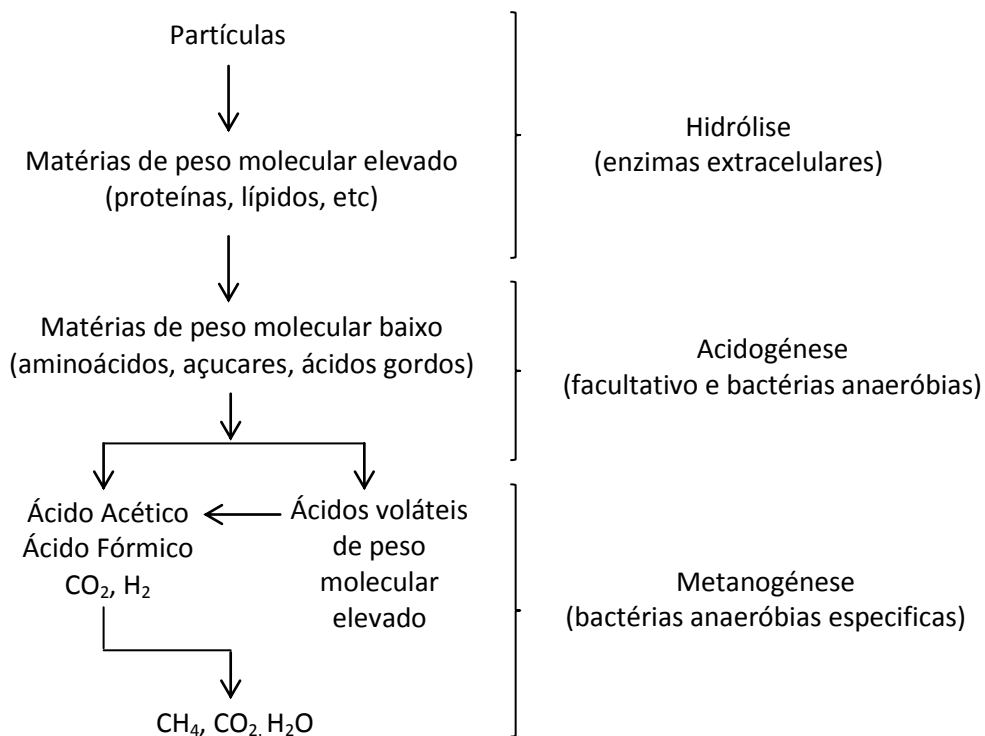


Figura 7.5 - Transformação bioquímica durante o processo de digestão anaeróbia (adaptado de Daigger e Buttz, 1992)

É necessária uma mistura complexa de bactérias para realizar a DA. As populações dessas bactérias devem ser mantidas em equilíbrio, para evitar perturbações nos processos.

O resultado deste processo é a acumulação progressiva de ácidos voláteis e uma correspondente diminuição do pH, levando à inactivação dos organismos formadores de metano. Sob estas condições, não ocorre estabilização da matéria orgânica.

A taxa de crescimento das bactérias do metano é afectada significativamente pela temperatura, sendo muito activas no seu estado mesofílico (27°C – 43°C) e termofílico (45°C – 65°C). De uma forma geral, os digestores anaeróbios funcionam na gama das temperaturas mesofílicas. É necessário um controlo do aquecimento e da temperatura de forma a manter uma temperatura constante de aproximadamente 35°C (Daigger e Buttz, 1992; Metcalf e Eddy, 2004).

- **Digestão Aeróbia**

A digestão aeróbia consiste na destruição biológica da matéria orgânica biodegradável na presença de oxigénio. A matéria orgânica degradada é oxidada a CO₂ e H₂O através da acção de organismos aeróbios (Daigger e Buttz, 1992). As lamas são enviadas para um tanque onde são continuamente arejadas por grandes períodos de tempo, superiores a 20 dias, utilizando arejadores mecânicos ou de forma natural.

A destruição de organismos patogénicos também ocorre como resultado da retenção de lamas e morte natural desses organismos. No entanto, como os digestores aeróbios operam geralmente à temperatura ambiente, a taxa de morte dos organismos é tipicamente menor do que a verificada em digestores anaeróbios, onde as temperaturas elevadas são mantidas.

O processo consiste na alimentação de uma suspensão de lamas espessadas ao digestor aeróbio. As concentrações de sólidos de alimentação são normalmente de 1% a 2%, em processo de espessamento de lamas são muitas vezes usadas concentrações de sólidos de 1,5% a 2,5%. Podem, no entanto ser utilizadas concentrações mais elevadas de sólidos na alimentação a estes órgãos (Daigger e Buttz, 1992).

Como referido, existem várias opções de estabilização de lamas, porém a digestão aeróbia e anaeróbia são as mais utilizadas nesta etapa do tratamento da fase sólida.

Na tabela 7.4 mostram-se as principais vantagens e desvantagens, bem como as principais aplicações dos processos de estabilização de lamas.

Tabela 7.4 - Comparação dos métodos de estabilização (adaptado de Daigger e Buttz, 1992; Metcalf e Eddy, 2004)

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Estabilização Alcalina	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo investimento inicial; • Ajustamentos fáceis. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevados custos operacionais; • Difícil de operar; • As lamas podem ser de difícil armazenamento, uma vez que podem começar a entrar em putrefação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistema interino; • Solução a longo prazo para diferentes tipos e dimensões de ETAR.
Compostagem	<ul style="list-style-type: none"> • Produto aceitável para ser reutilizado nas áreas urbanas; • Excelente destruição patogénica. 	<ul style="list-style-type: none"> • Custos relativamente elevados; • Potencia odores e pó; • Mecanicamente complexo; • Problemas no manuseamento dos materiais. 	<ul style="list-style-type: none"> • ETAR localizadas em áreas urbanas.
Digestão Anaeróbia	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnologia comprovada; • Baixas exigências energéticas; • Produção de energia através do biogás; • Fácil de operar; • Destruição patogénica aceitável; • Armazenamento de lamas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Custos relativamente elevados; • Sem redução de volume. 	<ul style="list-style-type: none"> • Médias e grandes ETAR; • Reutilização de lamas; • Aterros.
Digestão Aeróbia	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnologia comprovada; • Baixos custos; • Fácil de operar; • Equipamento mecânico simples; • Armazenamento de lamas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Custos energéticos elevados; • Baixa destruição patogénica; • Sem redução de volume. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pequenas e médias ETAR; • Reutilização de lamas.

7.3.3 Desidratação

Após as etapas de espessamento e digestão, as lamas ainda contêm elevados teores de humidade, pelo que são submetidas a um processo de desidratação. Segundo Outwater (1994), este processo é a última operação de tratamento da fase sólida e permite uma diminuição significativa do volume, podendo atingir reduções na ordem dos 90%.

A remoção da humidade das lamas tem por objectivo a redução de volume das lamas, de modo a reduzir os custos associados ao seu encaminhamento a destino final, pois o seu transporte apresenta custos associados que estão directamente ligados ao peso/volume de lamas (Metcalf e Eddy, 2004).

- **Centrífuga**

A desidratação de lamas através de centrifugação consiste na separação da fracção sólida da fracção líquida pela aplicação da força centrífuga, permitindo desta forma obter uma separação das fracções rapidamente. Durante o seu funcionamento não ocorre emissão de odores desagradáveis nem de aerossóis, evitando-se, assim, possíveis contaminações.

O processo de desidratação por centrífuga permite atingir concentrações finais de matéria seca de 10 a 30% e com elevadas taxas de retenção de sólidos (Metcalf e Eddy, 2004).

- **Filtros Banda**

Os filtros banda são sistemas de desidratação de lamas que se baseiam nos seguintes princípios: condicionamento químico, drenagem gravítica e aplicação de pressão mecânica (Metcalf e Eddy, 2004).

Recorre-se à adição de polímeros antes das lamas serem introduzidas no filtro, sendo depois encaminhadas para a zona de drenagem, onde por acção da gravidade a água drena. Em seguida as lamas são prensadas entre duas bandas, onde se podem distinguir duas zonas, a de baixa pressão e a de alta pressão, sendo raspadas no final do processo (Metcalf e Eddy, 2004).

O processo de desidratação por filtro banda permite atingir concentrações finais de matéria seca de 20% a 40%, sendo que a de retenção de sólidos varia geralmente entre 85% e 98% (tabela 7.5).

Tabela 7.5 – Eficiências do filtro de banda para diferentes tipos de lamas (adaptado de Daigger e Buttz, 1992)

Tipo de lamas	Bolo de lamas (%)
Primárias	28-40
Primárias e secundárias (biomassa fixa)	25-35
Primárias e secundárias (biomassa suspensa)	20-30

- **Filtro de Prensa**

De todos os sistemas de desidratação convencionais, o sistema por filtro de prensa tem sido usado nas aplicações que requerem uma concentração de sólidos extremamente elevada, chegando a atingir lamas com um teor de sólidos entre 30% e 45% (Daigger e Buttz, 1992).

Este permite obter uma elevada captura de sólidos devido aos poros existentes nas placas, tornando o seu sobrenadante um efluente líquido bastante clarificado, sem que para tal sejam necessárias grandes quantidades de polímero.

Este tipo de processo permite desidratar as lamas através da aplicação de altas pressões sobre as mesmas (700 a 1,700 kN/m²) através de uma operação mecânica. O equipamento é composto por um conjunto de placas posicionadas consecutivamente e revestidas por telas filtrantes permeáveis ao líquido (Daigger e Buttz, 1992).

A tabela 7.6 sintetiza as vantagens, desvantagens e aplicações típicas para as três tecnologias de desidratação de lamas referidas.

Tabela 7.6 - Vantagens e desvantagens dos métodos tradicionais de desidratação e o seu grau de desidratação (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

Métodos	Vantagens	Desvantagens	Concentração final de sólidos
Centrifuga	<ul style="list-style-type: none"> • Aparência limpa, capacidade de reter odores, capacidade de iniciar e parar o processo rapidamente; • Produção de um composto relativamente seco; • Custo de investimento relativamente barato. 	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes problemas de manutenção; • Exige a remoção do grão formado e possivelmente, um moedor de lamas no seu sistema de alimentação; • Necessários operadores especializados; • Teor em sólidos suspensos moderadamente elevados 	20% - 25%
Filtro de banda	<ul style="list-style-type: none"> • Consumos energéticos reduzidos; • Custos de investimento e de operação relativamente baixos; • Processo mecânico pouco complexo e de fácil manutenção; • Equipamentos de alta pressão são capazes de produzir um composto bastante seco; • Não é complicado de terminar a sua operação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Emissão de odores; • Necessita de um moedor de lamas no seu sistema de alimentação; • Muito sensível às características das lamas; • Operação automática, geralmente, não é recomendada. 	12% - 30%
Filtro de prensa	<ul style="list-style-type: none"> • Atinge o maior grau de desidratação; • Boa retenção de sólidos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Custos do equipamento e operação são elevados; • Necessita de equipamento de suporte especial; • Necessita de grandes áreas para a sua instalação; • Necessita de operadores especializados; • Aumento da quantidade de sólidos pelas grandes adições de químicos; • Operação de "batch". 	35% - 45%

8 Remoção de EDC em lamas de ETAR

Actualmente, as ETAR são projectadas com o intuito de remover carbono, azoto e fósforo, contudo, os efluentes que chegam às ETAR, são cada vez mais complexos.

Por conseguinte, os efluentes podem conter uma mistura complexa de EDC e outros compostos, provenientes de produtos de higiene pessoal, produtos farmacêuticos, hormonas, químicos industriais e domésticos, entre outros, como referido anteriormente. A sua remoção não está facilitada, uma vez que as ETAR não se encontram preparadas para esse propósito e principalmente porque ainda é um assunto recente e com carência de estudos e análise. No entanto, e apesar da incerteza sobre os processos de remoção de EDC, estes ocorrem simultaneamente com os processos de remoção convencionais, tendo-se vindo a constatar, nos poucos estudos existentes, que se materializa uma remoção parcial de alguns EDC.

8.1 Estudos da presença de EDC em ETAR

Apesar dos poucos estudos sobre EDC incidirem principalmente no tratamento da fase líquida, é relevante não descurar a fase sólida uma vez que devido à sua natureza não polar e principalmente, devido à sua natureza hidrofóbica, estes compostos podem ser encontrados nas lamas. Segundo Barnabé (2008), os principais EDC encontrados em lamas são, BPA, DEHP, NP, PCBs, LAS, PCDD/F e hormonas naturais e sintéticas.

No entanto, é de salientar que além destes EDC poderem ser encontrados em lamas na sua forma livre, podem ocorrer processos de transformação durante o processo de tratamento, levando à formação de compostos mais complexos.

Na tabela 8.1 mostra-se um levantamento de vários estudos sobre o Bisfenol A, que segundo Barnabé, (2008), é um dos compostos mais encontrados e em maior concentração em lamas de ETAR.

Tabela 8.1 - Concentrações de BPA em vários estudos e os seus métodos de detecção

Composto	Concentrações no Ambiente	Métodos de detecção	Condições	Referências
Bisfenol A (BPA)	0,45µg/g	SFE/GC-MS	Lamas/Canadá	Lee e Peart, 2000
	5,8µg/l	GC-MS	Lamas/Áustria	Fürhacker <i>et al.</i> , 2004
	0,1251µg/g	GC-MS	Lamas/Sul da Alemanha	Meesters e Schroder, 2002
	0,004-1,363mg/kg	SE/GC-MS-MS	Lamas/Sul da Alemanha	Fromme <i>et al.</i> , 2002
	<LOD	SE/HPLC	Lamas/Sul da Alemanha	Naassner <i>et al.</i> , 2002
	130ng/g	LC-ESI-MS	Lamas/Espanha	Petrovic e Barcelo, 2002
	0,3-2,1ng/g	Ultra-som/GC-MS	Lamas/China	Gang <i>et al.</i> , 2005
	1,20µg/l	SPE/LC-MS-MS	Lamas/Singapura	Hu <i>et al.</i> , 2007
	300ng/l	SPE/GC-MS	Lamas/Japão	Zhang <i>et al.</i> , 2008 ^a
0,15-1,55µg/l	SPE/LC-MS-MS	Água residual e Lama/Portugal	Maurício, 2006	

Num estudo conduzido por Janex-Habibi *et al.* (2009), foram identificados três estrogénios em lamas, compreendendo os estrogénios naturais E₂, o seu metabolito E₁ e o seu sintético EE₂. Foram ainda detectados alquilfenóis, incluindo o octilfenol (OP), nonilfenol (NP) e os seus 1 e 2 etoxilados (NP1EO e NP2EO). Nas tabelas 8.2 e 8.3, é possível ver as concentrações detectadas em lamas para cada um dos compostos referidos.

Tabela 8.2 - Concentrações e métodos de detecção de hormonas em lamas (adaptado de Janex-Habibi *et al.*, 2009)

Composto	Concentrações (µg/kg)		Método de detecção
	Mín	Máx	
Estrona	1,4	107,2	SPE/HPLC-MS-MS
17β-estradiol	<1	18,2	
17α-etinilestradiol	<1	2,1	

Tabela 8.3 - Concentrações e métodos de detecção de alquilfenóis em lamas (adaptado de Janex-Habibi *et al.*, 2009)

Composto	Concentrações (mg/kg)		Método de detecção
	Mín	Máx	
OP	<0,5	7,4	SPE/GC-MS
NP	3,8	132,9	
NP1EO	1,7	58,3	
NP2EO	0,5	80,8	

Estas concentrações foram obtidas depois de estudadas 13 estações de tratamento de água residual em 6 países diferentes (França, Alemanha, Itália, Reino Unido, Espanha e EUA), tendo diferentes processos e características de funcionamento como se mostra na tabela 8.4.

Tabela 8.4 - Processos e características de funcionamento das ETAR no estudo de Janex-Habibi *et al.*, 2009

ETAR	País	População (habitantes)	Processo de Tratamento de Água Residual		
				TRH	Idade de Lamas
SE2	França	42 000	LA	16 h	14 d
SE3	França	55 000	LA	25 h	15 d
SE4	França	102 000	LA (anaeróbio)	30 h	17 d
SE5	França	1 000	LP	<10 h	0
SE6	França	22 000	Lagoa	100-140 d	0
EW1	Alemanha	395 000	LA (zonas anaeróbias e anóxicas)	25 h	12 d
NA1	Itália	170 000	LA (anóxico)	5 h	13 d
NW1	Reino Unido	49 350	LA + LP	6 h	n.d.
NW2	Reino Unido	95 550	1º LP + 2º LP	<5 h (1º) - <3 h (2º)	n.d.
AB1	Espanha	65 000	LA + filtração terciária	10 h	n.d.
AB2	Espanha	192 800	LA	22 h	10 d
UW1	EUA	1 900 000	LP + LA	n.d.	n.d.
UW2	EUA	23 700	SBR	n.d.	n.d.
ETAR	País	População (habitantes)	Processo de Tratamento de Lamas		
				TRH	
SE2	França	42 000	DA	23 d	
SE3	França	55 000	ST	n.d.	
SE4	França	102 000	Comp	n.d.	
SE5	França	1 000	RBC	n.d.	
SE6	França	22 000	-	n.d.	
EW1	Alemanha	395 000	DA	19 d	
NA1	Itália	170 000	DA (2 em serie) + ST	30 d + 10 d	
NW1	Reino Unido	49 350	Armazenamento	n.d.	
NW2	Reino Unido	95 550	DA (2 em paralelo) +DB	14,6 d	
AB1	Espanha	65 000	DA + Comp	60 d	
AB2	Espanha	192 800	DA	31 d	
UW1	EUA	1 900 000	Incineração	n.d.	
UW2	EUA	23 700	EA	n.d.	

LA – Lamas Activadas; LP – Leitons Percoladores; SBR – *Sequencial Batch Reactor*; DA – Digestor Anaeróbio; ST – Secagem

Térmica; Comp – Compostagem; RBC - *Reed Bed Composting*; DB - *Drying Bed*; n.d. – não disponível

No que concerne à remoção dos compostos detectados em lamas neste estudo, existe remoção do E₂ e do NP. Tendo em conta as características de tratamento das várias ETAR mencionadas, os resultados conseguidos para remoção do E₂ em lamas, segundo Janex-Habibi *et al.*, estão demonstrados na figura 8.1.

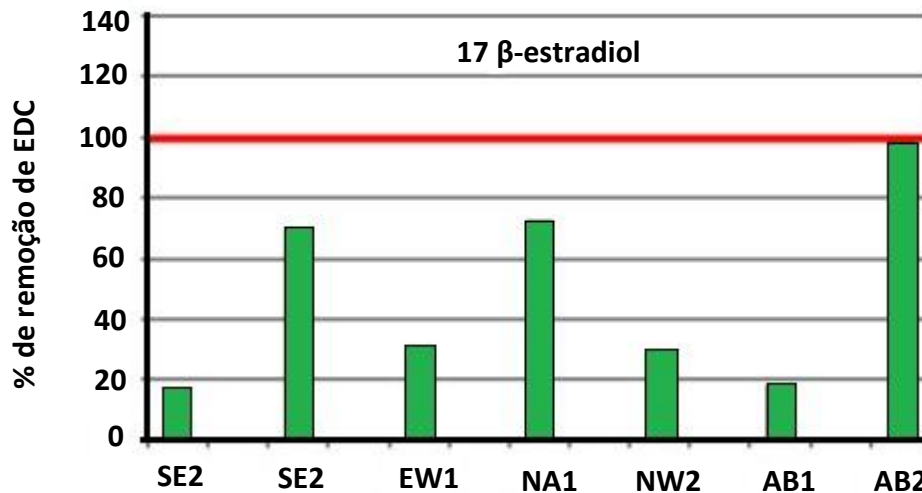


Figura 8.1 - Percentagem de remoção de E₂ em lamas tratadas em digestão anaeróbia (adaptado de Janex-Habibi *et al.*, 2009)

Todas as ETAR estudadas eram constituídas por um processo de lamas activadas na fase líquida, com excepção da ETAR NW2 cujo tratamento secundário era através de leitos percoladores.

A ETAR AB2 apresentou uma maior percentagem de remoção deste composto sendo, no entanto, a que possuía maiores TRH. Por oposição a ETAR AB1 é a que apresenta um menor TRH.

Vários autores indicam que os tempos de retenção hidráulico e/ou idades de lamas mais elevados, melhoram substancialmente os fenómenos de degradação de compostos estrogénios (Ternes *et al.*, 1999; Johnson *et al.*, 2005). No entanto, segundo Janex-Habibi *et al.* (2009), os fenómenos de degradação não dependem apenas de um único parâmetro, mas da combinação de vários parâmetros tais como, TRH, idade de lamas, temperatura, pH e concentração inicial dos compostos nos afluentes.

Na figura 8.2 mostra-se a percentagem detectada de Nonilfenol em lamas, no estudo de Janex-Habibi *et al.* (2009).

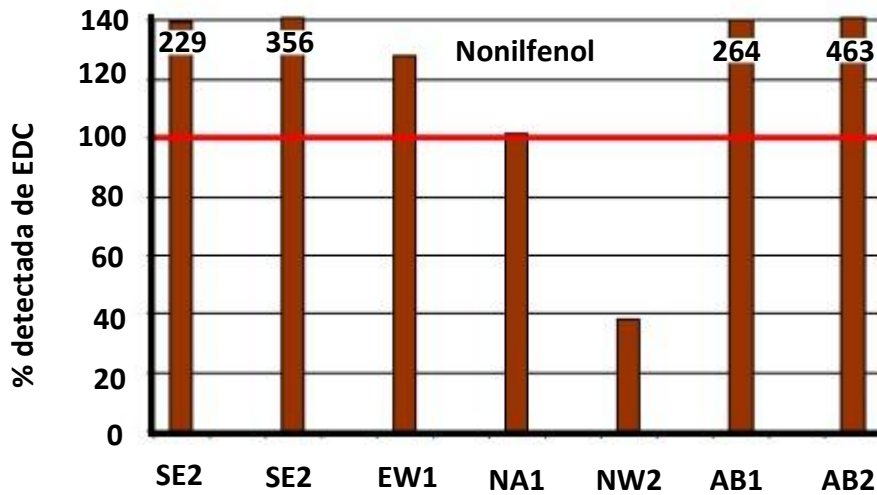


Figura 8.2 - Percentagem detectada de NP em lamas tratadas em digestão anaeróbia (adaptado de Janex-Habibi *et al.*, 2009)

Como é possível observar as ETAR SE2, AB1 e AB2 apresentam resultados acima dos 100%. Este valor é obtido, uma vez que nestas ETAR o tratamento da fase sólida é feito por digestão anaeróbia, e segundo Janex-Habibi *et al.*, em condições anaeróbias as cadeias curtas de Alquilfenol Polietoxilados (APnEO) sofrem transformação convertendo-se em Nonilfenol (Janex-Habibi *et al.*, 2009). As figuras 8.3 e 8.4 esquematizam essa modificação.

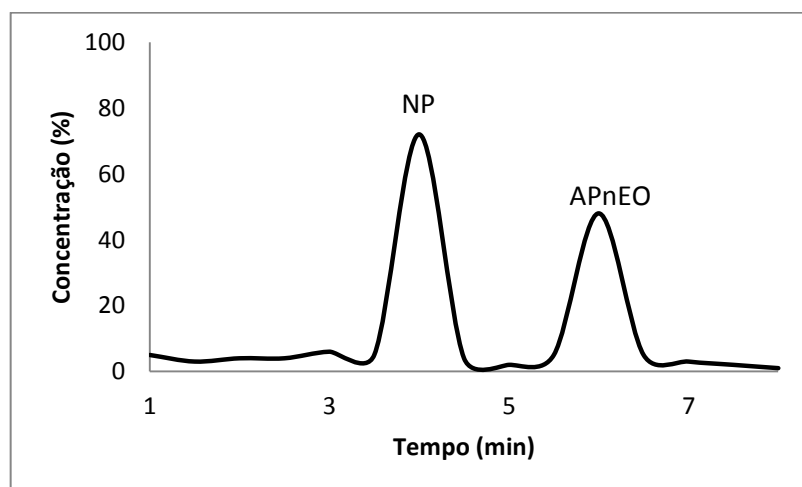


Figura 8.3- Concentração de NP e APnEO antes da digestão anaeróbia

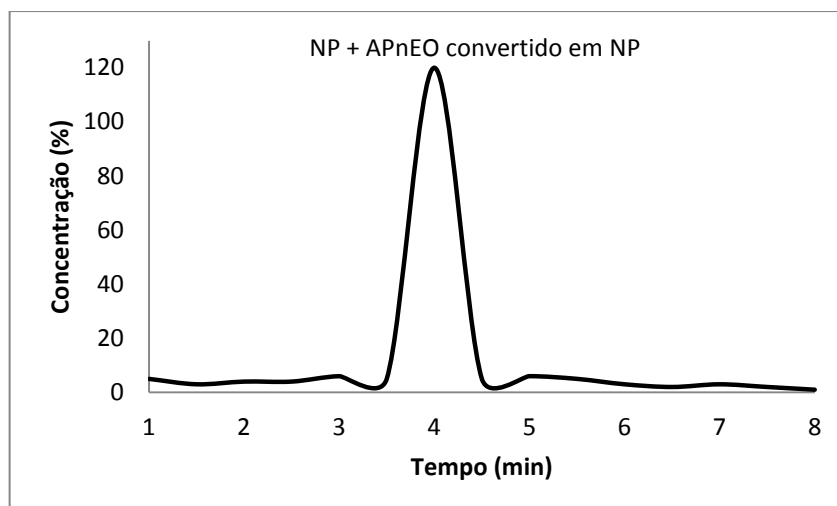


Figura 8.4 - Concentração de NP e APnEO depois da digestão anaeróbia

Porém, na ETAR NW2 a percentagem é comparativamente mais baixa que as restantes, uma vez que os TRH são mais baixos (14 dias), conduzindo apenas a uma parcial degradação do nonilfenol. Assim pode-se concluir que para TRH superiores a 20 dias a degradação de nonilfenol é maior.

Têm sido realizados outros estudos com o intuito de estudar a remoção dos EDC das lamas, conforme se mostra na tabela 8.5.

Tabela 8.5 - Degradação de lamas com o intuito de remover EDC (adaptado de Barnabé *et al.*, 2008)

Compostos	Processos	Resultados	Referências
DEHP	Digestão Aeróbia, compostagem	A compostagem remove 58% de DEHP existente em caudal bruto de lamas e 34% de DEHP em lamas digeridas após 85 dias. O arejamento do caudal bruto de lamas a 20°C remove 33-41% de DEHP e 50-62% em 7 e 28 dias respectivamente	Marttinen <i>et al.</i> , 2003
PAHs	Digestão Aeróbia	O uso de ecossistemas aeróbios, a longo prazo, demonstra elevado potencial de microorganismos aeróbios em degradar uma ampla gama de PAHs. A biodegradação de PAHs é controlada por uma baixa biodisponibilidade. Dois processos aeróbios podem resultar numa descontaminação eficiente da lama a 45°C ou na presença de metanol	Trably e Patureau, 2006
NPEOs	Digestão Anaeróbia	Aproximadamente 40% dos picos de NP1EO são convertidos em NP. Contudo, quando injectado ácido acético de nonilfenoxi, NP2EC não é convertido em NP antes do vigésimo dia.	Minamiyama <i>et al.</i> , 2006
PAHs, DEHP	Mesofílicos e Termofílicos	A remoção mais elevada é atingida em condições termofílicas. Um elevado tempo de retenção aumenta a biodegradação de DEHP e reduz o peso molecular de PAHs	Benabdallah El-Hadj <i>et al.</i> , 2006
TBT	Digestão Anaeróbia	Os resultados demonstram que a maioria do TBT permanece concentrado na fase sólida. Concentrações de TBT em lamas correspondem aproximadamente a 18mg/kg (peso seco). Experiências laboratoriais demonstram que a degradação de TBT durante a digestão anaeróbia é mínima.	Voulvoulis e Lester, 2006
DEHP, DBP	Digestão Anaeróbia	NP (5 mg/l) seguido de uma ordem de degradação classificado como: Condições de redução de sulfato > condições metanogénicas > condições de redução de nitrato. As bactérias de redução de sulfato, as metanogénicas e as eubactérias estão envolvidas na degradação do NP, sendo as primeiras, um componente principal das lamas.	Chang <i>et al.</i> , 2005a

(continua)

Tabela 8.5 - Degradação de lamas com o intuito de remover EDC (continuação)

Compostos	Processos	Resultados	Referências
NP	Digestão Aeróbia	A adição de sulfato de alumínio (200 mg/l) e peróxido de hidrogénio (1 mg/l) inibe a degradação de NP até 28 dias de incubação. Dos microorganismos isolados das amostras de lamas, o <i>Bacillus sphaericus</i> manifesta a melhor capacidade de degradação	Chang <i>et al.</i> , 2005b
LAS	Digestão Anaeróbia	A adição de LAS homólogos a digestores anaeróbios aumenta a produção de biogás em concentrações surfatantes de 5-10 g/kg lama seca e dá origem a uma inibição parcial ou total da actividade metanogénica em elevadas cargas surfatantes	Garcia <i>et al.</i> , 2006
LAS	Digestão Anaeróbia	A adição de cadeias curtas de alquil, decil e dodecilbenzeno sulfonatos, reduz a produção de biogás enquanto o homólogo hidrofóbico, sulfonato tetradecilbenzeno, aumenta a produção de biogás. Este homólogo LAS aumenta a disponibilidade de compostos orgânicos sorvidos pela lama anaeróbia promovendo a sua biodegradação	Garcia <i>et al.</i> , 2005
LAS	Digestão Anaeróbia	A adição de LAS homólogos a digestores anaeróbios aumenta a produção de biogás em concentrações surfatantes de 5-10 g/kg lama seca e dá origem a uma inibição parcial ou total da actividade metanogénica em elevadas cargas surfatantes	Garcia <i>et al.</i> , 2006
LAS	Digestão Anaeróbia	A adição de cadeias curtas de alquil, decil e dodecilbenzeno sulfonatos, reduz a produção de biogás enquanto o homólogo hidrofóbico, sulfonato tetradecilbenzeno, aumenta a produção de biogás. Este homólogo LAS aumenta a disponibilidade de compostos orgânicos sorvidos pela lama anaeróbia promovendo a sua biodegradação	Garcia <i>et al.</i> , 2005

(continua)

Tabela 8.5 - Degradação de lamas com o intuito de remover EDC (continuação)

Compostos	Processos	Resultados	Referências
Ésteres de ftalato	Compostagem	Durante a compostagem de lamas, depois da fase de estabilização, o aparecimento subsequente do di-etil ftalato e depois do di-metil ftalato ocorre, indicando que o metabolismo microbiano degrada primeiro a cadeia-lateral de alquil e só depois os anéis aromáticos	Amir <i>et al.</i> , 2005
PAHs	Digestão Anaeróbia seguida de ozonização	A ozonização de lamas digeridas anaerobiamente aumenta a taxa de remoção de PAH (61%). Um aumento adicional (até 81%) da taxa de remoção de PAH é obtido através da adição de peróxido de hidrogénio durante a ozonização	Bernal-Martinez <i>et al.</i> , 2005
PAHs	Digestão Anaeróbia	A remoção biológica de PAHs sofre um aumento significativo devido a um incremento da temperatura do 35°C para os 55°C, especialmente para os PAHs mais pesados. A eficiência de remoção de PAH e o desempenho metanogénico estão intimamente ligados	Trably <i>et al.</i> , 2004
PCDD/Fs	Digestão Anaeróbia	A formação de PCDDs a partir do pentaclorofenol tem sido observada em ambientes aeróbios. Contudo, não é um precursor para a formação durante a digestão anaeróbia	Stevens <i>et al.</i> , 2003

De um modo geral, pode afirmar-se que a remoção de EDC na fase sólida é maioritariamente efectuada por digestão aeróbia ou por digestão anaeróbia.

Como já foi referido anteriormente, os estudos existentes são escassos e pouco comparáveis entre eles, principalmente devido aos diferentes métodos de detecção, quantificação e de preparação das amostras. Para além deste facto, o número de compostos considerados desreguladores endócrinos ser muito elevado, este número tende a aumentar quase diariamente, e por isso, nem sempre os estudos incidem sobre o mesmo composto.

Contudo, e relativamente à remoção de NP, PAHs, DEHP, TBT e PCDD/F o estudo de Barnabé *et al.* (2008) mostra uma comparação de remoção destes compostos e algumas das condições que facilitam, ou não, este processo de remoção, através de digestão aeróbia e anaeróbia e compostagem.

Digestão Aeróbia

Remoção de NP: em condições aeróbias, o microrganismo *Bacillus sphaericus* apresenta melhor eficiência de remoção que as restantes gram-positivas *Arthrobacter nicotianae*, *Bacillus thuringiensis* e *Bacillus horikoshii*;

Remoção de PAHs: em condições aeróbias a sua remoção é mais eficiente, podendo atingir valores superiores de remoção na presença de metanol e a 45°C;

Remoção de DEHP: em condições aeróbias e a 20°C, ocorrem remoções de 33-41% ou 50-62% para TRH de 7 e 28 dias respectivamente.

Digestão Anaeróbia

Remoção de TBT: em condições anaeróbias a sua remoção é quase nula;

Remoção de PCDD/F: remoção superior em condições anaeróbias por comparação com condições aeróbias;

Remoção de PAH: em condições anaeróbias a remoção chega aos 61% se sofrer uma ozonização depois da digestão e pode chegar até aos 81% com a adição de peróxido de hidrogénio. O aumento da temperatura de 35°C para 55°C também influencia a sua degradação, aumentando-a.

Remoção de DEPH: sendo que a degradação de DEPH ocorre preferencialmente sob condições metanogénicas, a eficiência de remoção é maior em condições anaeróbias.

8.2 Tratamento avançado

Uma das limitações no tratamento de lamas numa ETAR convencional por processos aeróbios ou anaeróbios é a disponibilidade da matéria orgânica biodegradável (Metcalf e Eddy, 2004). Consequentemente, foram tomadas várias medidas para o aumento da biodegradação das lamas através da adopção de vários pré-tratamentos (químicos, térmicos, mecânicos e biológicos). Estes provocam a ruptura dos sólidos em suspensão (células microbianas), libertam os nutrientes, solubilizam parcialmente os sólidos em suspensão, aumentam a CQO, diminuem a viscosidade e melhoram a biodegradabilidade das lamas.

Na tabela 8.6, é possível ver as diferenças entre o tratamento de lamas convencional e o tratamento de lamas convencional com pré-tratamento e os possíveis efeitos nos EDC.

Tabela 8.6 - Diferenças dos efeitos nos EDC em tratamento convencional com e sem pré-tratamento (adaptado de Barnabé *et al.*, 2008)

Tratamento convencional	Tratamento convencional com pré-tratamento
Os EDC podem ser adsorvidos aos flocos e até mesmo ligados às substâncias extracelulares poliméricas (SEP)	Os EDC sofrem alterações mecânicas / químicas / biológicas e são libertados dos flocos durante o rompimento de SEP antigos na formação de novos SEP
Os EDC não sofrem alteração no seu estado físico	Podem se formar compostos orgânicos tóxicos
Os compostos hidrofóbicos permanecem no estado adsorvido	Compostos hidrofóbicos podem passar a ser hidrofílicos
Partição simples de poluentes orgânicos em diferentes fases	Poluentes orgânicos passam por uma transformação química/biológica e, por isso são particionados em diferentes fases

Poucos estudos têm sido realizados sobre o pré-tratamento em lamas com o objectivo específico de remover EDC antes da digestão, contudo, vários investigadores sugerem que, alguns desses métodos de pré-tratamento (enzimático, térmico + enzimático, e oxidação), podem facilitar a biodegradação dos EDC e desta forma a digestão (Barnabé *et al.*, 2008; Mohapatra *et al.*, 2009).

Um eficiente pré-tratamento de lamas deveria resultar preferencialmente em: (i) redução do volume de lamas, (ii) aumento da biodegradabilidade da matéria orgânica, (iii) destruição de patogénicos, (iv) possível degradação de compostos orgânicos, (v) uso potencial do produto final para *value-added products* (VAPs – estes consistem no aproveitamento das lamas por bioconversão, de modo a serem usados em biopesticidas, biopolímeros, enzimas industriais e inoculantes microbiológicos), incineração, agricultura e aterro (Barnabé *et al.*, 2008; Mohapatra *et al.*, 2009).

Do estudo realizado neste trabalho, identificaram-se seis pré-tratamentos estudados até ao momento: hidrólise alcalina, hidrólise térmica alcalina, hidrólise ácida, ultra-som, oxidação fenton e ozonização.

Hidrólise alcalina, térmica alcalina e ácida

A hidrólise nas lamas consiste em quebrar a maior parte da sua fracção sólida transformando-a em moléculas solúveis e menos complexas. Os estudos de Barnabé *et al.*, 2008 e Mohapatra *et al.*, 2009, mostram precisamente este facto, isto é, que o pré-tratamento através de hidrólise facilita a biodegradação de EDC no digestor anaeróbio.

Ultra-som

Vários autores consideram que o ultra-som como pré-tratamento apresenta óptimos resultados na estabilização de lamas. É um método eficiente na degradação de alifáticos, aromáticos, compostos aromáticos policíclicos e hidrocarbonetos halogenados (Gonze *et al.*, 1999; Khanal *et al.*, 2007; Jin *et al.*, 2009).

As forças de cisalhamento hidromecânicas produzidas pelas cavitações ultra-sónicas levam à rotura das células na lama, conduzindo à libertação das substâncias orgânicas das lamas para a fase líquida (Barnabé *et al.*, 2008; Mohapatra *et al.*, 2009).

Oxidação Fenton

A oxidação Fenton foi desenvolvida com o intuito da estabilização da matéria orgânica e remoção de contaminantes, tais como EDC e compostos farmacêuticos. É um processo composto por quatro estágios: ajuste do pH, reacção de oxidação, neutralização/coagulação e precipitação.

A remoção de EDC através da oxidação Fenton recorre a sal de ferro e peróxido de hidrogénio em condições de pH baixo (Barnabé *et al.*, 2008; Mohapatra *et al.*, 2009).

Ozonização

O ozono é um agente oxidante muito forte, sendo por isso usado normalmente nas ETAR como agente de clarificação e desinfecção.

O pré-tratamento por ozonização no tratamento de lamas causa a hidrólise e a oxidação parcial da matéria orgânica. Sendo assim, normalmente é usada apenas uma ozonização parcial de modo a evitar a oxidação completa (Barnabé *et al.*, 2008; Mohapatra *et al.*, 2009).

Na tabela 8.7 encontram-se determinados estudos sobre o efeito de alguns pré-tratamentos na remoção de EDC em lamas.

Tabela 8.7 - Estudos sobre o efeito do pré-tratamento na remoção de alguns EDC em lamas (adaptado de Barnabé *et al.*, 2008 e Mohapatra *et al.*, 2009)

Pré-tratamento	Compostos	Resultados	Referências
Ozonização	PAH	Recorrendo apenas a digestão anaeróbia apenas foi possível remover as cadeias mais simples de PAH, no entanto, recorrendo ao pré-tratamento com ozono antes da digestão anaeróbia, a biodegradação de PAH aumenta exponencialmente	Bernal-Martinez <i>et al.</i> , 2007
Hidrólise alcalina e térmica	E ₁ , E ₂ e EE ₂	Este pré-tratamento não apresentou efeitos significativos na remoção do E ₁ , E ₂ e EE ₂ , durante a digestão anaeróbia	Carballa <i>et al.</i> , 2006
Ultra-som	DEP, BBP, DBP e DEHP	A taxa de degradação foi na seguinte ordem: DBP>BBP>DEP>DEHP. Usando pré-tratamento de ultra-som é possível remover eficazmente ftalatos das lamas	Chang and Wang, 2007
Hidrólise térmica + enzimática	DEHP, DEP e DBP	Usando um pré-tratamento térmico (70°C) o DEHP, DEP e DBP são lentamente degradados durante a digestão anaeróbia Com um pré-tratamento enzimático, combinado ou não com um pré-tratamento térmico, aumenta a taxa de degradação do DEHP, DEP e DBP, tornando duas vezes mais rápido do que num digestor anaeróbio sem pré-tratamento.	Gavala <i>et al.</i> , 2004
Oxidação Fenton	NP	A degradação do NP aumenta para taxas de oxidação altas e decresce para taxas de oxidação baixas	Kitis <i>et al.</i> , 1999

9 Conclusões

Os compostos disruptores endócrinos perturbam o normal funcionamento do sistema endócrino do Homem e de outros organismos, podendo provocar alterações do crescimento, desenvolvimento ou reprodução. Actualmente estão presentes em produtos de grande consumo que são muito utilizados no dia-a-dia das populações, podendo ser encontrados em produtos farmacêuticos comuns, pesticidas, plásticos, produtos industriais.

Estes compostos são lipofílicos e semi-voláteis, facilitando a sua dispersão no ambiente, principalmente através da água. Assim sendo, as águas residuais são consideradas a maior fonte de contaminação, porém, devido à sua natureza não polar e principalmente, devido à sua natureza hidrofóbica, estes compostos podem ser encontrados nas lamas.

Para um bom resultado na remoção de EDC é necessária uma eficiente detecção e quantificação destes compostos. A existência de cromatografias acopladas a espectrometria de massa e de métodos sensíveis, como o Imunoensaio de ELISA, tornam possível a determinação de concentrações destes compostos, em diferentes matrizes. No entanto, os métodos espectrométricos estão associados a equipamento dispendioso e requerem pessoal altamente especializado, impedindo a aplicação destes métodos de uma forma mais ampla, além de que, do ponto de vista de um ensaio de rotina o imunoensaio de ELISA sairá mais barato e torna-se mais expedito, uma vez que detecta não só o composto na sua forma pura como também possivelmente alguns dos seus metabolitos que são igualmente passíveis de causar disrupção endócrina. Deste ponto de vista conclui-se que deveria existir um método universal que conseguisse dar uma ideia do potencial disruptor endócrino de por exemplo uma água residual, ou lama, e não da quantificação apenas de um composto. Afinal, para quem tem de gerir uma ETA, ETAR, ou elaborar uma norma de descarga por exemplo, o que lhe interessará será esse parâmetro global, à semelhança da determinação de uma CBO, ou CQO, como medida global da matéria biodegradável, ou não biodegradável.

Relativamente à remoção de EDC em lamas, vários estudos sugerem que:

- Maiores tempos de retenção hidráulicos e idade de lamas apresentam de uma forma geral melhores resultados na remoção de EDC.
- A remoção de Nonilfenol em condições aeróbias é mais eficiente na presença da bactéria *Bacillus sphaericus*.
- A adição de sulfato de alumínio (200 mg/l) e peróxido de hidrogénio (1 mg/l) inibe a degradação de Nonilfenol até 28 dias de incubação.
- Para concentrações de DEHP superiores a 60 mg/l, as taxas de remoção de DBP e DEHP decrescem, assim como a produção de biogás.
- EDC classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes são de difícil remoção nas ETAR convencionais.
- A utilização de pré-tratamentos antes da etapa de estabilização permite remoções bastante superiores de EDC nas lamas.

Os EDC, tais como LAS, DEHP, NP são de mais fácil biodegradação quando comparados com os PAHs, PCBs e PCDD/F que se podem adsorver e acumular nas lamas devido às suas propriedades físico-químicas.

Assim, a aplicação de lamas no solo pode conduzir à contaminação do mesmo, levando à recirculação destes compostos persistentes na alimentação, tanto do Homem como dos restantes organismos.

10 Perspectivas Futuras

A falta de legislação sobre compostos disruptores endócrinos ainda persiste, bem como a falta de estudos. Os seus efeitos negativos no ambiente e nos organismos tornam necessário definir políticas adequadas e dar uma resposta rápida e eficaz a este problema.

No que respeita aos métodos de detecção, o facto de não existir legislação torna a escolha do método complicada, uma vez que não existe consenso. Desta forma, torna-se imperioso desenvolver um parâmetro de medição global de disrupção endócrina com o intuito de determinar a presença de EDC no ambiente, do mesmo modo que existem métodos de determinação de compostos orgânicos e inorgânicos, através da CBO e da CQO.

11 Referencias Bibliográficas

Angelidaki, I. e Sanders, W. (2004) Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **3**, pp. 117–129.

Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagui, R. D., Adams, C. D., Surampalli, R. Y. (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, **41**: 525-539.

Avrameas, S., Ternynck, T. (1998). Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA). *Institut Pasteur*, 816-819.

Azevedo, R. T. (2008). Tecnologias de tratamento de águas residuais urbanas.

Barnabé, S., Brar, S. K., Tyagi, R. D., Beauchesne, I., Surampalli, R. Y. (2008). Pre-treatment and bioconversion of wastewater sludge to value-added products—Fate of endocrine disrupting compounds. *The Science of the total environment*, **407**: 1471-1488.

Basile, T., Petrella, A., Petrella, M., Boghetich, G., Petruzzelli, V., Colasuonno, S., Petruzzelli, D. (2011). *Review of Endocrine-Disrupting-Compound Removal Technologies in Water and Wastewater Treatment Plants: An EU Perspective*. Department of Water Engineering and Chemistry, The Polytechnic University of Bari, Italy

Batstone, D. J., Keller, J., Newell, R. B. e Newland, M. (2000) Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: Model development. *Bioresource Technology*, **75**, pp. 67-74.

Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhny, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W. T. M., Siegrist, H. and Vavilin, V. A. (2002) *Anaerobic digestion model No. 1 (ADM1)*. IWA Publishing, Londres, Reino Unido.

Batstone, D. J., Pind, P. F. e Angelidaki, I. (2003) Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. *Biotechnology and Bioengineering*, **84**, (2), pp. 195-204.

Bernal-Martínez, A., Carrère, H., Patureau, D., Delgenès, J. P. (2005). Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge. *Process Biochemistry*, **40**: 3244-3250.

Bila, D. M., Dezotti, M. (2007). Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, **Vol. 30, Nº 3**: 651-666.

Birkett, J. W., Lester, J. N. (2003). *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. 1st Ed., Lewis Publishers. London, England.

Campani, D. B., Marques, D., Müller, G., Centeno, G. (2010). *Esteróides em águas residuárias – Estado da Arte e Perspectivas de Tratamento*. VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre. Brasil.

Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A., Corvini, P. F. X. (2008). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Environmental Science Biotechnology*, **7**: 61–78.

Colborn, T., Vom Saal, F. S., Soto, A. M.. (1993). *Environmental Health Perspective*, **101**: 378.

Comissão Europeia (1999). *Estratégia comunitária em matéria de desreguladores endócrinos: substâncias suspeitas de interferir com os sistemas hormonais dos seres humanos e dos animais*. Comunicação da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu. **COM (1999) 706**.

Daigger, G. T., Buttz, J. A. (1992). *Water Quality Management Library–Volume 2/Upgrading Wastewater Treatment Plant*. Technomic Publishing. Pennsylvania, EUA, **pp. 142-168**.

Diniz, M. E. C. S. (2005). *Contribution to the study of endocrine disruptor compounds in Cyprinids: assessment of effects on fish exposed to final effluent of urban wastewater treatment*. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor em Filosofia em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.

Diniz, M. S., Maurício, R., Petrovic, M., De Alda, M. J. L., Amaral, L., Peres, I., Barceló, D., Santana, F. (2010). Assessing the estrogenic potency in a Portuguese wastewater treatment plant using an integrated approach. *Journal of Environmental Sciences*, **22(10)**: 1613–1622.

Dodds, E.C., Lawson, W.. (1938) Molecular structure in relation to oestrogenic activity. Compounds without a phenanthrene nucleus. *Proc Royal Society Lon. B.*, **125**: 222–232

Dolfing, J. (1988). Acetogenesis. pp. 417-442, In: Zehnder, A. J. B. (ed.) *Biology of Anaerobic Microorganisms*. John Wiley & Sons, Nova Iorque.

Fernandez, M. A., Limaverde, A. M., Castro, I. B., Almeida, A. C. M., Wagener, A. L. R.. (2002). *Cad. Saúde Pública*, **18**: 463.

Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals (2009). *Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention*, **529**.

Gauthier, S. J., Bergman, D. A. (2009). Sublethal Exposure to two Alkylphenolic Compounds and Their Influence on Development, Growth and Reproductive Behavior of Crayfish. *Grand Valley State University*, **13**.

Gerolin, E. R. R. (2008). *Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré - São Paulo*. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, Brasil.

Gomes, R. L., Scrimshaw, M. D., Lester J. N. (2003). Determination of endocrine disrupters in sewage treatment and receiving waters. *Trends in Analytical Chemistry*, **vol. 22, nº10**.

Guimarães, J. R. P. F. (2005). Disruptores endócrinos no meio ambiente: um problema de saúde pública e ocupacional, Brasil

Henriques, M. G. S. (2008). *Hormonas naturais e de síntese, bisfenol a, octilfenol e nonilfenol em águas para consumo humano: optimização do método de análise por SPE-LC-ESI-MS/MS*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre no Mestrado em Controlo da Qualidade e Toxicologia dos Alimentos. Faculdade de Farmácia. Universidade de Lisboa. Lisboa.

Huang, C. e Sedlak, D. L. (2001). Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **Vol. 20, Nº 1**: 133–139.

Ingerslev, F. e Halling-Sorensen, B. (2003). Evaluation of Analytical Chemical Methods for Detection of Estrogens in the Environment. *Danish EPA Working Report*, **44**.

Janex-Habibi, M., Huyard, A., Esperanza, M., Bruchet, A. (2009). Reduction of endocrine disruptor emissions in the environment: The benefit of wastewater treatment. *Water Research*, **43**: 1565-1576.

Jobling, S.. (1998) Review of suggested testing methods for endocrine-disrupting chemicals *Pure and Applied Chemistry*, **v. 70, n. 9**: 1805 – 1827

Johnson, A. C., Aerni, H., Gerritsen, A., Gibert, M., Giger, W., Hylland, K., Jürgens, M., Nakari, T., Pickering, A., Suter, M. J., Svenson, A., Wettstein, F. E. (2005). Comparing steroid estrogen, and nonylphenol content across a range of European sewage plants with different treatment and management practices. *Water Research*, **39**: 47–58.

Koifman, S., Koifman, R. J., Meyer, A.. (2002). Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil. *Cad. Saúde Pública*, **18**: 435.

Lin, S. D. (2007). Water and Wastewater Calculations Manual – second Edition. *The McGraw-Hill Companies, Inc.*, **961**.

Lintelmann, J., Katayama, A., Kurihara, N., Shore, L. e Wenzel, A. (2003). Endocrine Disruptors in the Environment. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, **Vol. 75**, **Nº. 5**: 631-681.

Liu, Z., Kanjo Y., Mizutani S. (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *The Science of the total environment*, **407**: 731-748.

Lopez de Alda, M.J. and Barceló, D. (2001). Review of analytical methods for the determination of estrogens and progestogens in waste water, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, **371**: 437.

Lundqvist, C., Zuurbier, M., Leijs, M., Johansson, C., Ceccatelli, S., Saunders, m., Schoeters, G., Tusscher, G. T., Koppe, J.G. (2006). The effects of PCBs and dioxins on child health. *Acta Paediatrica 95*, **453**: 55-64.

Mathiessen, P. (2003). Peter. Historical perspective on endocrine disrupter in wildlife. *Pure and Applied Chemistry*, **75**: 2197-2206.

Matsuura, N., Uchiyama, T., Tada, H., Nakamura, Y., Kondo, N., Morita, M., Fukushi, M. (2001). Effects of dioxins and polychlorinated biphenyls (PCBs) on thyroid function in infants born in Japan – the second report from research on environmental health. *Chemosphere*, **45**: 1167-1171.

Maurício (2008). *Contribuição para o estudo de compostos desreguladores endócrinos (EDC) em estações de tratamento de águas residuais (ETAR): estudo da remoção de EDC numa ETAR com tratamento terciário*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, perfil Engenharia Sanitária. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.

McKinlay, R., Plant, J. A., Bell, J. N. B., Voulvoulis, N. (2007). Endocrine disrupting pesticides: Implications for risk assessment. *Environment International*, **34**: 168-183.

McInerney M. J. (1999) Anaerobic metabolism and its regulation. in Rehm H.J. e Reed G. eds (1999). *Biotechnology*, Vol. 11a Environmental Processes I – Wastewater Treatment, Wiley-VCH, pp.456-491

Mendes, J. J. A. (2002). The endocrine disrupters: a major medical challenge. *Food and Chemical Toxicology*, **40**: 781-788.

Metcalf e Eddy (2004). *Wastewater Engineering: treatment and reuse*. 4ª Edição, McGraw-Hill. New York, EUA

Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D., Surampalli, R. Y. (2010). Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge – Fate of bisphenol A. *Chemosphere*, **78**: 923-941.

National Center for Environmental Health (2005). Persistent Organic Pollutants in Soil, Sludge and Sediment. *NERI Technical Report nº. 402*.

Outwater, A. B. (1994). Reuse of Sludge and Minor Wastewater Residuals. *Lewis Publishers*, **194**.

Parawira, W., Murto, M., Read, J. S. e Mattiasson, B. (2005). Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry*, **40**, (9), pp. 2945-2952.

Purves (2003). *Life: The Science of Biology*. *Sinauer Associates 4th Edition*.

Qasim, S. R. (1999). *Wastewater Treatment Plants – Planning, Design and Operation*. *CRC Press, 2nd Edition*, **1126**.

Queiroz, S. C. N., Collins, C. H., Jardim, I. C. S. F. (2000). Métodos de extracção e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. *Química Nova*, **24 (1)**: 68-76.

Reis Filho, R. W., de Araújo, J. C., Vieira, E. M. (2006). Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioactivos. *Química Nova*, **Vol. 29, Nº 4**: 817-822.

Reis Filho, R. W., Barreiro, J. C., Vieira, E. M., Cass, Q. B. (2007). Fármacos, ETEs e corpos hídricos. *Ambiente e Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Sciences*, **Vol. 2, Nº 3**: 54-61.

Reys, L. L. (2001). Tóxicos ambientais desreguladores do sistema endócrino. *Faculdade de Medicina de Lisboa*, **6(1)**: 213-25.

Sarada, R., Joseph, R. (1993). Profile of hydrolases acting on major macromolecules of tomato processing waste during anaerobic digestion. *Enzyme Microbiology Technology*, **15**, pp. 339–342.

Schink, B. (1997) Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, **61, (2)**, pp. 262-280.

Schulz, S., Matsuyama, H., e Conrad, R. (1997). Temperature dependence of methane production from different precursors in a profundal sediment (Lake Constance). *FEMS Microbiology Ecology*, **22, (3)**, pp. 207-213.

Stumm-Zollinger E, Fair GM. (1965). Biodegradation of steroid hormones. *J Water Pollut Control Fed*, **37**: 1506–1510.

Ternes, T. A., Stumpf, M., Mueller, J., Haberer, K., Wilken, R., Servos, M. (1999a). Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment*, **225**: 81-90.

Thauer, R. K., Jungermann, K. e Decker, K. (1977) Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological Reviews*, **41**, (1), pp. 100-180.

US EPA (1997). Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. *U.S. Environmental Protection Agency*, **Report No. EPA/630/R-96/012**.

Vanderford, B. J., Pearson, R. A., Rexing, D. J., Snyder, S. A. (2003). Analysis of Endocrine Disruptors, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in Water Using Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **75**: 6265-6274.

Vavilin, V. A., Lokshina, L. Y., Rytov, S. V., Kotsyurbenko, O. R., Nozhevnikova, A. N. e Parshina, S. N. (1997). Modelling methanogenesis during anaerobic conversion of complex organic matter at low temperatures. *Water Science and Technology*, **36**, (6-7), pp. 531-538.

Vavilin, V. A., Fernandez, B., Palatsi, J. e Flotats, X. (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, **28**, (6), pp. 939–951.

Veras, D. F. (2006). *Remoção dos perturbadores endócrinos 17 β -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos. Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília. Brasília, Brasil.

Walker, B. S., Janney, J. C.. (1930) Estrogenic Substances. II. An Analysis of Plant Sources. *Endocrinology* **14**: 389 – 392

Ward, M.H., de Kok, T.M., Levallois, P., Brender, J., Gulis, G., Nolan, B.T., Vanderslice, J. (2005). Workgroup Report: Drinking-Water nitrate and health – Recent findings and research needs. *Environmental Health Perspectives* **113**, **11**: 1607-1614.

Wise, A., O'Brien, K., Woodruff, T. (2011). Are Oral Contraceptives a Significant Contributor to the Estrogenicity of Drinking Water? *Environmental Science Technology*, **45**: 51-60.

Zinder, S. H. and Korch, M. (1984) Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: Acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture. *Archives of Microbiology*, **138**: pp. 263-272.

Disposições Legais

Decreto-Lei 118/2006, de 21 de Junho. Diário da República nº 118 – I Série A (2006-06-21).
Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
Lisboa

Decreto-Lei 183/2009, de 10 de Agosto. Diário da República nº153 – I Série (2009-08-10).
Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
Lisboa