Universidade de São Paulo
Faculdade de Saúde Pública

**Avaliação da presença de elementos potencialmente
tóxicos decorrentes da produção informal e domiciliar de
joias e bijuterias na rede de esgoto sanitário de Limeira –
SP**

Fernanda Junqueira Salles

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Saúde Pública para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kelly Polido Kaneshiro Olympio

Coorientador: Prof. Dr. Wanderley da Silva Paganini

São Paulo

2017

Avaliação da presença de elementos potencialmente tóxicos decorrentes da produção informal e domiciliar de joias e bijuterias na rede de esgoto sanitário de Limeira - SP

Fernanda Junqueira Salles

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kelly Polido Kaneshiro Olympio

Coorientador: Prof. Dr. Wanderley da Silva Paganini

Versão Revisada

São Paulo

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Márcia e Celso. Obrigada por todo amor e paciência dedicados durante todos esses anos. Obrigada por trabalharem muito para garantirem a mim e ao meu irmão uma vida maravilhosa. O incentivo e a dedicação de vocês me impulsionam nos momentos difíceis e me motivam a estudar mais para ser merecedora de tudo o que me proporcionaram.

Vocês são um exemplo! Dedico este trabalho a vocês como todo amor.

AGRADECIMENTOS

À **Deus** pela minha vida e por ter me agraciado com a chance de desenvolver essa pesquisa científica.

À **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)** pelo apoio e autorização oficial que me permitiram realizar grande parte das etapas metodológicas nas unidades de São Paulo, Limeira e Taubaté.

A todos os **funcionários** das unidades da CETESB, entre eles: Francisco Jorge Ferreira, Juliana de Freitas, Ewerton Ferrão, Uyara Cayenne, Mariana Oliveira, Carlos Barbosa, Cláudio Amaro, Rosana Motta, Tibério, Eliete, Antônio Ruguê, Maria Tominaga, Wesley Esteves, Odair Reis e Rafael que me ensinaram e/ou auxiliaram a desenvolver as etapas das análises químicas desta pesquisa. Sem a participação deles, nada teria sido possível.

Ao **Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)** por ter cedido o espaço do Laboratório de Processos Metalúrgicos para descontaminação dos potes utilizados na coleta. Em especial gostaria de agradecer o Prof. Dr. Maciel Luz pelo auxílio e pela contribuição como coautor do artigo científico; e o técnico de laboratório Gilmar pelo auxílio na descontaminação.

Ao **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)** pela parceria na realização das digestões das amostras líquidas e sólidas. Em especial a Prof^a. Dr^a Déborah Inês Teixeira Fávaro por ter cedido o micro-ondas para digestão e pela contribuição como coautora do artigo científico; e ao aluno de Iniciação

Científica Matheus Angelini por ter me ajudado na digestão de todas as amostras que coletei neste trabalho.

À empresa **Odebrecht Ambiental** de Limeira, especialmente, a gerente Laila Bortolan e seus operadores, Wellington, Júnior e Wanderley, pelo auxílio na abertura dos poços de visita. Sem a ajuda e boa vontade deles seria impossível realizar a coleta das amostras.

À **FAPESP** pela bolsa de estudos e auxílio financeiro fornecidos, através dos processos nº 2015/21253-0 e 2016/11087-8.

Ao **Grupo de Atuação Especial de defesa do Meio Ambiente do Ministério Público do Estado de São Paulo** (GAEMA) e ao Promotor de Justiça Exmo. Sr. Dr. Ivan Carneiro Castanheiro por acreditarem na importância dessa pesquisa, pelo apoio e interlocução junto a Empresa de Água e Esgoto de Limeira.

À **Maria do Carmo Oliveira Dória**, técnica do laboratório de exposição humana a contaminantes ambientais da Faculdade de Saúde Pública. Agradeço a companhia e a ajuda em todos os dias de coletas, seu trabalho e comprometimento foram fundamentais para o andamento desta pesquisa.

Ao **Prof. Dr. Rodolfo Andrade de Gouveia Vilela**, da Faculdade de Saúde Pública, pela colaboração no início desse estudo.

À **Dr^a Deborah Arnsdorff Roubicek**, do setor de Toxicologia e Genotoxicidade da CETESB, pela valorosa contribuição no exame de qualificação. Seus apontamentos nos auxiliaram na discussão dos resultados do estudo.

À Prof^a Dr^a **Ana Paula Sayuri Sato** pelas sugestões e auxílio na execução das análises estatísticas e na escrita do artigo científico.

Aos meus **amigos** da Faculdade de Saúde Pública por terem convivido comigo durante todo esse processo e terem me apoiado e incentivado durante a realização da pesquisa.

Aos **professores** da Faculdade de Saúde Pública pelos conhecimentos compartilhados nas disciplinas cursadas durante o meu Mestrado. Parabéns pela competência e sabedoria com as quais os senhores ministram suas aulas.

Aos meus **pais, irmão, familiares e amigos** que sempre estiveram ao meu lado e torceram pelo meu sucesso.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À **Profª Drª Kelly Polido Kaneshiro Olympio**, por me receber de braços abertos na Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo e ter acreditado no meu potencial. Agradeço toda a confiança depositada em mim e pela dedicação com a qual me orientou durante os anos de Mestrado. Sou privilegiada por ter essa oportunidade de aprendizado.

Ao **Prof. Dr. Wanderley da Silva Paganani**, pela coorientação e colaboração durante o desenvolvimento desta pesquisa. Agradeço pela disponibilidade em responder meus questionamentos e por todo o conhecimento que me transmitiu.

“A persistência é o menor caminho do êxito” (Charles Chaplin).

RESUMO

Avaliação da presença de elementos potencialmente tóxicos decorrentes da produção informal e domiciliar de joias e bijuterias na rede de esgoto sanitário de Limeira - SP

Introdução: A galvanoplastia faz parte do processo de fabricação de joias e bijuterias e provoca a eliminação de muitas substâncias tóxicas nos lodos e efluentes líquidos. Considerando-se as práticas de terceirização e informalidade doméstica adotadas em algumas regiões de Limeira - SP no arranjo produtivo de joias e bijuterias, há uma preocupação com o impacto ambiental de tais atividades. **Objetivos:** Este estudo avaliou a presença / concentrações de elementos potencialmente tóxicos (EPTs: Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cromo trivalente e hexavalente, Cobre, Estanho, Mercúrio, Níquel e Zinco) no sistema de esgoto do município de Limeira-SP e comparou a concentração de EPTs com os limites da legislação brasileira e internacional. **Método:** As amostras de efluente sanitário (n=540) foram coletadas em 15 poços de visita distribuídos em 3 regiões da cidade durante 2 campanhas de coletas, em 2016. As três áreas de coleta foram: industrial; com famílias inseridas no arranjo produtivo informal de joias e bijuterias e uma área sem tais atividades informais ou indústrias conhecidas. Durante cada campanha, foram feitas 3 coletas semanais, durante 3 semanas, sendo uma no período da manhã e outra à tarde. As amostras de lodo de esgoto (n=12), esgoto bruto (n=12) e esgoto tratado (n=12) foram coletadas em duas ETEs da cidade (AS e TATU), as quais operam processos diferentes de tratamento. A determinação da maioria dos EPTs foi realizada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A concentração de mercúrio foi determinada no DMA (*Direct Mercury Analyser*) e de Cr-VI no espectrofotômetro de UV-visível. Para estimar a diluição do esgoto foi determinada a concentração de Carbono Orgânico Total (COT) através de oxidação por combustão catalítica e oxidação química. **Resultados:** A maioria dos valores de EPTs no efluente sanitário de Limeira ficou abaixo do limite de detecção dos métodos. Cr-VI, Cu, Ni and Zn foram quantificados abaixo da concentração máxima permitida no Decreto N.8.468. As concentrações de Cr-VI variaram de 0,0093 até 0,61 mg L⁻¹, de Cu ficaram entre valores <0,02 até 4,24 mg L⁻¹, Ni variou entre <0,02 e 6,16 mg L⁻¹ e Zn variou entre <0,02 e 1,34 mg L⁻¹. Quatro amostras de esgoto bruto excederam os valores de Cu e Zn permitidos pelo decreto para descarte no sistema de esgoto. Uma diferença significativa foi observada entre valores acima e abaixo do percentil 75 para diferentes campanhas e valores de COT (p<0,015). O esgoto tratado da ETE AS apresentou baixas concentrações de Cu (p<0,05), Zn (p=0,02) e Ni (p=0,01) comparados com valores da ETE TATU. No lodo de esgoto, a média de Cu excedeu os valores permitidos pela resolução CONAMA 375/2006 para uso na agricultura (1.500 mg kg⁻¹), a média de Zn ficou bem próxima do valor da legislação (2.800 mg kg⁻¹). **Conclusões:** A heterogeneidade dos resultados, observada em dias aleatórios, pode indicar a natureza esporádica da eliminação de EPTs nos descartes sanitários. Nosso estudo encontrou a presença de EPTs no efluente sanitário, os quais são usados na produção de joias e bijuterias e tendem a precipitar e se concentrar no lodo de esgoto. As altas concentrações de Zn e Cu no lodo exigem destinação controlada.

Palavras-Chave: Impacto ambiental. Metais. Esgoto. Contaminação. Legislação.

ABSTRACT

Evaluation of potentially toxic elements in the sanitary sewer system arising from informal and home productive arrangement in the jewelry and fashion jewelry chain from Limeira, SP, Brazil

Introduction: Electroplating is part of the jewelry and fashion jewelry manufacturing process and causes toxic substances elimination in the sludge and liquid effluents. The outsourcing informal home practices adopted in some regions of Limeira-SP, Brazil in the productive arrangement of jewelry and fashion jewelry raises a concern for its environmental impact.

Objectives: This study assessed the presence/concentration of potentially toxic elements (PTEs: As, Cd, Cr and Cr-VI, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn and Zn) in Limeira sewage system and compare the PTEs concentration to the Brazilian and other countries legislation limits.

Methods: The sanitary sewage samples (n=540) were collected in 15 manholes of different areas during two campaigns in the year 2016. The three collection areas are: industrial area, area with a concentration of families inserted in the informal productive arrangement of jewelry and fashion jewelry and area without known industrial or informal activities. During each month, 3 weekly collections were made, during three weeks, in two periods for day (morning and afternoon). The sewage sludge (n=12), raw sewage (n=12) and treated sewage (n=12) were collected in two Limeira's WWT (AS and TATU), which operates with different treatment process. Most of PTEs determination was performed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP OES), Hg concentration was determined by Direct Mercury Analyzer (DMA) and Cr-VI by UV-Vis. Total Organic Carbon (TOC) concentration was determined to estimate de sewage dilution by the High-Temperature Combustion Method and Wet-Oxidation. **Results:** Most PTEs results were found be lower than the detection limit of the instrumental techniques. Cr-VI, Cu, Ni and Zn were quantified in concentrations within the State of São Paulo decree N.8.468. Cr-VI concentrations in sanitary sewage ranged from 0.0093 to 0.61 mg L⁻¹, Cu ranged from <0.02 to 4.24 mg L⁻¹, Ni ranged from <0.02 to 6.16 mg L⁻¹ and Zn ranged from <0.02 to 1.34 mg L⁻¹. Four sanitary samples exceeded Cu or Zn values permitted by decree to be discharged into sewage treatment networks. A significant difference was found between values above and below the 75th percentile for campaign and TOC values (p<0.015). The treated sewage from AS WWT presented low concentrations of Cu (p<0.05), Zn (p=0.02) and Ni (p=0.01) compared to treated sewage from TATU WWT. In the sludge samples, the Cu means exceeded the values of the CONAMA 375/2006 resolution (1,500 mg kg⁻¹) and the Zn results were very close to the legislation (2,800 mg kg⁻¹). **Conclusions:** The heterogeneity of the results, observed on random days, can indicate the sporadic nature of the sanitary disposal of PTEs. Our study found PTEs in the sanitary sewage, which are used in the production of jewelry and fashion jewelry and may precipitate and concentrate on the sludge. The high concentrations of Zn and Cu in the sludge require its controlled destination.

Keywords: Environment Impact. Metals. Sewage. Contamination. Legislation.

APRESENTAÇÃO

A autora, formada em Ciências Biológicas pela Universidade de Taubaté, iniciou o Mestrado na Faculdade de Saúde Pública com a intenção de aplicar e ampliar seus conhecimentos em pesquisas que avaliassem os impactos ambientais e as suas consequências para o ecossistema e para a saúde humana. Iniciei os estudos no Mestrado disposta e ansiosa para aprender novas metodologias de pesquisa interdisciplinares que avaliassem o risco de exposições a elementos potencialmente tóxicos. Ao tomar conhecimento de todos os problemas relacionados com o processo produtivo de joias e bijuterias de Limeira – SP, surgiu o interesse em avaliar os riscos ambientais decorrentes desse setor. Esta dissertação de Mestrado é parte do projeto FAPESP N° 2016/11087-8, intitulado “Do Expossoma à Toxicologia Regulatória: um estudo temático sobre a exposição a elementos potencialmente tóxicos (EPTs) das famílias inseridas no arranjo produtivo informal da produção de joias e bijuterias de Limeira, SP”. Este projeto, sob a coordenação de minha orientadora, tem dentre seus objetivos avaliar a exposição a EPTs dos trabalhadores durante a jornada de trabalho domiciliar e estudar as possíveis rotas metabólicas alteradas por esta exposição em comparação a população não ocupacionalmente exposta. Somado a isso, o projeto pretende avaliar as condições deste tipo específico de atividade informal e o impacto desta atividade nas condições de vida, trabalho e estudo dos familiares, além de discutir questões regulatórias do setor. Desta forma, a minha dissertação vem contribuir com a compreensão de um possível impacto ambiental que atividades informais domiciliares possam ocasionar. O impacto ambiental será discutido neste trabalho a partir da avaliação dos EPTs nos efluente líquidos e no lodo de esgoto de Limeira, SP.

O grupo de pesquisa iniciou os estudos para compreender os processos de produção desenvolvidos no município e os diferentes fluxos de trabalho existentes. Com esse intuito,

foi estabelecido contato com pesquisadores da Faculdade de Ciências Aplicadas da UNICAMP, o qual foi extremamente importante para identificação dos bairros com famílias inseridas no arranjo produtivo de joias e bijuterias, além de nos direcionar para outros contatos na Vigilância Sanitária e na Comissão de Erradicação do Trabalho Infantil de Limeira (COMETIL). Após receber informações valiosas de outras pesquisas desenvolvidas na região, a elaboração do projeto de pesquisa foi concluída, o projeto foi submetido e aprovado pela FAPESP e o desenvolvimento do trabalho de campo desta dissertação foi iniciado.

Visitas realizadas no município de Limeira ajudaram a delimitar as áreas de estudo e a elucidar o problema que seria estudado. Ao percorrer bairros da cidade, nos quais a autora tinha informação da existência de famílias trabalhando com processos terceirizados da cadeia de joias e bijuterias, constatou-se a presença de um grande número de pessoas realizando trabalhos manuais, diretamente relacionados com a produção informal e domiciliar de joias e bijuterias. Esses trabalhos manuais são realizados até mesmo nas ruas, em grupos de trabalhadores, que recebem as joias e/ou bijuterias de um agente intermediário, fazem a sua montagem e/ou colagem das peças e relatam devolver essas peças brutas para posterior finalização nas indústrias. Entretanto, foi identificado e também relatado por outros pesquisadores, certo receio dos trabalhadores na liberação de informação sobre atividades mais complexas como soldas e banhos de galvanoplastia, os quais são realizados em menor número nas casas, mas é muito difícil sua identificação. Esse comportamento da população envolvida é compreensível e dificulta o esclarecimento de algumas questões do processo produtivo, suas relações com a terceirização, levantando adicionalmente hipóteses e preocupações quanto ao impacto ambiental gerado por eventuais descartes inadequados de resíduos dessas atividades no meio ambiente.

Após a elaboração do projeto, previmos que teríamos alguma dificuldade na execução das coletas, visto que precisariam ser abertos vários poços de visita no meio de ruas com tráfego de veículos, durante repetidos dias e em diferentes regiões da cidade. Somado a essa problemática, a empresa responsável pelo serviço de esgotamento sanitário de Limeira é privada e tínhamos dúvidas de como poderíamos solicitar e conseguir o seu apoio. Então, durante o processo de elaboração da metodologia, tomamos conhecimento do Grupo de Atuação Especial de defesa do Meio Ambiente do Ministério Público do Estado de São Paulo (GAEMA), o qual pretende, entre outros objetivos, avaliar os impactos da cadeia produtiva de joias e bijuterias na cidade. O apoio desse grupo foi fundamental para o desenvolvimento das coletas por facilitar a interlocução junto à empresa de água e esgoto de Limeira. Concomitantemente a esse processo, foi acordada uma parceria com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) para o desenvolvimento das análises químicas dos elementos potencialmente tóxicos e com o Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN) para a realização da digestão das amostras líquidas e sólidas.

Dito isto, faz-se importante explicar a estruturação do presente trabalho. Este volume é composto por Introdução, Metodologia, Resultados, Discussão e Conclusões. Os capítulos referentes a Resultados e Discussão serão representados pelo manuscrito submetido a um periódico científico internacional, motivo pelo qual estar escrito em inglês. O artigo é fruto do trabalho desenvolvido ao longo dos dois anos de Mestrado, já foi submetido e, se aceito, será publicado na Revista Environmental Science and Pollution Research (FI = 2.741), intitulado: “The environmental impact of informal and home productive arrangement in the jewelry and fashion jewelry chain on the sanitary sewer system”. O formato de apresentação da dissertação de Mestrado em forma de artigo segue as normas da deliberação da CPG em sua sessão 9ª/2008 de 05/06/2008 (ANEXO I).

O presente trabalho foi realizado em caráter exploratório, com a coleta de um grande número de amostras no maior número possível de dias, a fim de apurar as informações encontradas, discutir os possíveis impactos ambientais e indicar possíveis soluções. Esta apresentação foi redigida para esclarecer os motivos que me levaram a realizar a presente pesquisa. Espero ter contribuído com a sua realização para o desenvolvimento de outros estudos na região e ter levantado informações que sejam relevantes para subsidiar discussões para avanços científicos e nas políticas públicas.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	21
1.1	ARRANJO PRODUTIVO DE JOIAS E BIJUTERIAS DE LIMEIRA – SP	26
1.2	UTILIZAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA PRODUÇÃO DE JOIAS E BIJUTERIAS	30
2.	OBJETIVO	35
2.1	Geral	35
2.2	Específicos	35
3.	MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1	DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE ESGOTO DE LIMEIRA – SP	37
3.2	SELEÇÃO DOS POÇOS DE VISITA E ÁREAS DE COLETA	39
3.3	COLETA DE AMOSTRAS	42
3.4	PREPARAÇÃO E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS	44
3.5	ANÁLISES QUÍMICAS DO EFLUENTE	47
3.5.1	Determinação de Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo (total), Estanho, Níquel e Zinco no efluente sanitário	47
3.5.2	Determinação de Mercúrio no efluente sanitário	52
3.5.3	Determinação de Cromo Hexavalente no efluente sanitário	53
3.5.4	Determinação de Carbono Orgânico Total no efluente sanitário	55
3.5.5	Determinação de Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo (total), Estanho, Mercúrio, Níquel e Zinco no lodo de esgoto	57
3.6	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	60
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61

<i>The environmental impact of informal and home productive arrangement in the jewelry and fashion jewelry chain on the sanitary sewer system</i> (Artigo Científico)	61
5. Conclusões e recomendações	91
6. Referências Bibliográficas Complementares	92
ANEXOS	
ANEXO I - Deliberação CPG para defesa em formato de artigo	96
ANEXO II- Acordo de responsabilidade firmado com a Odebrecht Ambiental acordado via e-mail e declaração assinada	97
ANEXO III – Carta de colaboração da CETESB	99
INFORMAÇÕES CURRICULARES	
AUTORA	100
ORIENTADORA	101

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT -	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ALJ -	Associação Limeirense de Joias
ANVISA -	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AS -	Água da Serra
As -	Arsênio
ATSDR -	Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças
Cd -	Cádmio
CETESB -	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COMETIL -	Comissão Municipal de Erradicação do Trabalho Infantil
CONAMA -	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT -	Carbono Orgânico Total
Cr -	Cromo
Cr VI -	Cromo Hexavalente
Cu -	Cobre
DMA -	Analisador Direto de Mercúrio
EPT -	Elementos Potencialmente Tóxico
ETE -	Estação de Tratamento de Esgoto
FAPESP -	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
GAEMA -	Grupo de Atuação Especial de defesa do Meio Ambiente do Ministério Público do Estado de São Paulo
HCl -	Ácido Clorídrico
Hg -	Mercúrio
HNO ₃ -	Ácido Nítrico
IARC -	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
INMETRO -	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
INT -	Instituto Nacional de Tecnologia

NaOH -	Hidróxido de Sódio
Ni -	Níquel
ICP OES -	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
IPEN -	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPT -	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
Pb -	Chumbo
PMS -	Plano Municipal de Saneamento
PVs -	Poços de Visita
Sn -	Estanho
SP -	São Paulo
STM -	Guia de métodos padrão para análise de água e águas residuais
US EPA –	Agência de Proteção Ambiental Americana
UV VIS -	Espectrofotômetro de UV-Visível
Zn -	Zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Recorte do mapa da rede de esgoto de Limeira- SP com o objetivo de representar a forma de seleção de cada poço de visita (quadrado). As cores diferentes representam a contribuição das diferentes ruas em cada poço.....	41
Figura 2 –	Estação de Tratamento de Esgoto Tatu, Limeira – SP.....	42
Figura 3 –	Estação de Tratamento Água da Serra, Limeira – SP.....	43
Figura 4 –	Coleta das amostras (A, B) em poços de visita de três diferentes áreas da cidade de Limeira – SP.....	46
Figura 5 –	Procedimento de preservação das amostras.....	46
Figura 6 –	Micro-ondas usado para a digestão das amostras.....	48
Figura 7 –	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	52
Figura 8 –	Analizador Direto de Mercúrio (DMA).....	53
Figura 9 –	Procedimento de preparo das triplicatas de cromo hexavalente.....	54
Figura 10 –	Analizador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu).....	55
Figura 11 –	Analizador de Carbono Orgânico Total (Sievers InnovOx, GE Company).....	57
Figura 12 –	Secagem das amostras de lodo de esgoto em estufa a 40°C.....	58

Artigo

<i>Figure 1 -</i>	<i>Location of sanitary sewage collection in each manhole from three different areas of Limeira – SP, Brazil.....</i>	<i>90</i>
-------------------	---	-----------

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Concentração máxima de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) permitidos em efluentes líquidos de qualquer fonte poluidora que serão lançados nas coleções de água (artigo 18) e na rede de tratamento de esgoto (artigo 19A).....	23
Tabela 2 –	Concentração máxima de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) no lodo de esgoto ou produto derivado destinado a agricultura.....	25
Tabela 3 –	Composição da solução de fortificação para efluente líquido produzida a partir de soluções padrões de cada elemento de interesse.....	50
Tabela 4 –	Concentração em mg L^{-1} de cada Elemento Potencialmente Tóxico (EPT) em cada um dos cinco pontos da curva analítica para amostras de efluente sanitário analisadas no ICP OES.....	50
Tabela 5 –	Concentração certificada em $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada Elemento Potencialmente Tóxico (EPT) em cada um dos materiais de referência utilizados para controle de qualidade das análises do ICP OES.....	51
Tabela 6 –	Valores dos pontos das curvas analíticas do analisador de Carbono Orgânico Total.....	56
Tabela 7 –	Concentração em mg L^{-1} de cada Elemento Potencialmente Tóxico (EPT) em cada um dos cinco pontos da curva analítica para amostras de lodo de esgoto analisadas no ICP OES.....	59

Artigo

Table 1 –	<i>Median, Minimum, Maximum and 75th percentile values of quantified Potentially Toxic Elements (PTEs) in sanitary sewage compared with permissible values sets by State of São Paulo decree.....</i>	<i>85</i>
Table 2 –	<i>Number and percentage of sanitary sewage samples above the 75th percentile for Cr-VI and Cu and associations (Odds Ratio) between results above the 75th percentile and Total Organic Carbon (TOC) values, campaigns and areas.....</i>	<i>86</i>
Table 3 –	<i>Number and percentage of sanitary sewage samples above the 75th percentile for Zn and Ni and associations (Odds Ratio) between results above the 75th percentile and Total Organic Carbon (TOC) values, campaigns and areas.....</i>	<i>87</i>
Table 4 –	<i>Mean and Standard Deviation of Potentially Toxic Elements (PTEs) in raw and treated sewage from AS and Tatu Wastewaters Treatment plants (WWT) in Limeira-SP, Brazil.....</i>	<i>88</i>
Table 5 –	<i>Mean and Standard Deviation of Potentially Toxic Elements (PTEs) in sewage sludge from Limeira – SP, Brazil and maximum permitted concentration in sewage sludge or by-products (mg kg⁻¹, dry matter) for use in agriculture in USA, EU, Canada and Brazil.....</i>	<i>89</i>

1. INTRODUÇÃO

A qualidade de vida humana depende do equilíbrio entre componentes bióticos e abióticos, os quais constituem o ecossistema a nossa volta. Qualquer distúrbio que prejudique o equilíbrio pode gerar consequências indesejáveis (Jha, 2004; Kozlov et al., 2009; Ali et al., 2013). A influência nesses componentes tem se tornado cada vez mais frequente, sobretudo após a Revolução Industrial. A produção, o consumo e o descarte de produtos químicos e de resíduos derivados das ações antropogênicas aumentam, gradativamente, com o desenvolvimento de processos tecnológicos e industriais (US EPA, 2004; Jha, 2004; Ali et al., 2013). A atividade industrial, especificamente, tem a capacidade de lançar diferentes tipos de gases, tóxicos ou não, no ar; e também pode descartar resíduos líquidos ou sólidos na água e/ou solo (Derisio, 2000; Grimm et al., 2008). Embora sejam responsáveis por grande parte da poluição ambiental, as indústrias são componentes indispensáveis para o desenvolvimento econômico da nação (Chandra et al., 2005). A fim de manter o desenvolvimento, o impacto ambiental de uma indústria pode ser previsto e, por esse motivo, as atividades industriais devem ser registradas, organizadas e fiscalizadas (Grover e Kaur, 1999). Somado a isso, existe um conjunto de leis nacionais e internacionais que estabelecem limites para parâmetros físicos, químicos, radiológicos e biológicos nos efluentes líquidos, sólidos e gasosos (Derisio, 2000). As empresas que não respeitarem os limites estabelecidos por lei e lançarem altos níveis de poluente podem ser punidas de acordo, por exemplo, com a Lei de Crimes Ambientais (Brasil, 1998).

Os metais tóxicos são elementos causadores de poluição e podem ocorrer naturalmente por processos geoquímicos como dissolução de rochas ou pela liberação de efluentes de atividades antropogênicas (Moraes e Jordão, 2002; Zhou et al., 2008; Ali et al., 2013). Metais como cobre, molibdênio, níquel e zinco são considerados essenciais para o crescimento dos

organismos, porém podem ter um efeito tóxico, dependendo da intensidade e frequência da exposição. Por outro lado, arsênio, cádmio, e chumbo não possuem função biológica e são tóxicos mesmo em pequenas concentrações (Azevedo e Chasin, 2003; Fernandes et al., 2008; Qiu et al., 2011). Além da sua toxicidade, também geram preocupação por sua persistência e não-degradabilidade no ambiente (Maanan, 2007; Zhou et al., 2008). Eles podem sofrer bioacumulação em organismos aquáticos, serem acumulados na cadeia alimentar e se tornarem uma ameaça à saúde humana (Azevedo e Chasin, 2003; DeForest et al., 2007; Maanan, 2007; Fernandes et al., 2008; Zhou et al., 2008; Öztürk et al., 2009; Majer et al., 2014). Com base em seus potenciais riscos, torna-se necessário o desenvolvimento de estudos científicos que avaliem a presença e o efeito destas substâncias no efluente (Sisinno e Moreira, 1996; Grover e Kaur, 1999; Jha, 2004; Fernandes et al., 2008; Öztürk et al., 2009; Qiu et al., 2011).

Além dos metais tóxicos, existem outros elementos, que não são metais, mas estão envolvidos em estudos de toxicidade; portanto, é utilizado o termo EPTs (Elementos Potencialmente Tóxicos) para se referir a esse conjunto de elementos (Bacon e Davidson, 2008; Hill, 2010). No presente trabalho, os EPTs serão representados por: Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo total e hexavalente, Estanho, Mercúrio, Níquel e Zinco (Baysal et al., 2013). Uma parte significativa desses elementos, comumente utilizados em etapas da atividade industrial, é descartada nas águas residuais ou esgotos (US EPA, 2004; Baysal et al., 2013). Quando provenientes de atividades industriais regularmente cadastradas e fiscalizadas, o efluente precisa passar por um pré-tratamento, a fim de controlar ou reduzir a quantidade de poluentes a serem descartados no sistema de esgoto municipal (US EPA, 2004; Matis et al., 2004). Com o propósito de evitar a acumulação de EPTs nos corpos d'água, o Decreto N° 8.468, de 8 de setembro de 1976 do Estado de São Paulo (São Paulo, 1976) determina as concentrações máximas de alguns EPTs em efluentes líquidos (Tabela 1) que poderão ser

lançados em corpos d'água (artigo 18) e efluentes líquidos que poderão ser lançados em redes de tratamento de esgoto (artigo 19A).

Tabela 1 – Concentração máxima de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) permitidos em efluentes líquidos de qualquer fonte poluidora que serão lançados nos corpos de água (artigo 18) e na rede de tratamento de esgoto (artigo 19A)

EPT	Concentração máxima permitida em efluentes líquidos (mg L ⁻¹)	
	artigo 18	artigo 19A
Arsênio	0,20	1,50
Cádmio	0,20	1,50
Cobre	1,00	1,50
Níquel	2,00	2,00
Chumbo	0,50	1,50
Mercúrio	0,01	1,50
Zinco	5,00	5,00
Cromo (total)	5,00	5,00
Cromo Hexavalente	0,10	1,50
Estanho	4,00	4,00

Fonte: Decreto N. 8.468, de 8 de setembro de 1976, Ministério Público do Estado de São Paulo.

A presença dos EPTs no ambiente pode gerar desfechos negativos para a saúde humana representando um problema de saúde pública, visto que a maioria desses elementos já foi classificada como carcinogênica. As vias de exposição variam de acordo com o elemento, mas podem ocorrer por inalação, ingestão e até por absorção dérmica, de forma contínua ou intermitente ao longo do ciclo de vida (Mishra et al., 2010; Rehman et al., 2017). Uma vez no ambiente, estes elementos também podem causar efeitos tóxicos na biota, entre eles animais e plantas, o que pode afetar comunidades biológicas e gerar um desequilíbrio ecossistêmico. A acumulação de EPTs em organismos vivos pode prejudicar rotas metabólicas, alterar o equilíbrio de processos antioxidantes, além de reagir com componentes do organismo originando efeitos tóxicos (Rehman et al., 2017). Os métodos analíticos tornam-se cada vez

mais sensíveis, permitindo a detecção de baixos níveis de EPTs. O desenvolvimento analítico viabiliza pesquisas sobre a presença, o comportamento e o risco de dispersão destes elementos no meio ambiente até a exposição humana e interações com outros organismos vivos (Tack, 2017).

Muitos projetos de saneamento no mundo têm envolvido a concepção sanitária e a abordagem ambiental, visando não só a promover a saúde do homem, mas, também, a conservação do meio (Soares et al., 2002, US EPA, 2004; Ahluwalia e Goyal, 2007; Baysal et al., 2013). Nas estações de tratamento adequadas, o esgoto passa por algumas etapas de tratamento a fim de garantir os usos preponderantes dos rios, preservação da comunidade aquática e garantir água de qualidade para o consumo (US EPA, 2004). A primeira etapa de tratamento é, na verdade, considerada como um pré-tratamento para retenção de sólidos maiores através de gradeamento e desarenadores. A segunda etapa recebe o nome de tratamento primário, onde ocorre sedimentação dos sólidos em suspensão e formação do lodo ao fundo dos decantadores. Em algumas estações sanitárias brasileiras, este é o único tratamento que o esgoto sofre e o efluente líquido é lançado diretamente no corpo receptor (Derisio, 2000; US EPA, 2004; Mucci, 2009). Já o lodo pode representar outro problema ambiental que será discutido mais adiante. A terceira etapa é a do tratamento secundário ou biológico, a qual ocorre por atividade biológica ou bioquímica e promove a remoção de sólidos em suspensão e da matéria orgânica, porém, contribui com aumento de nutrientes (nitrato e fosfato) na água. Em alguns casos, é realizado o tratamento terciário para remoção dos nutrientes e compostos tóxicos (Derisio, 2000; US EPA, 2004; Mucci, 2009).

O lodo de esgoto constitui o principal subproduto do tratamento das águas residuais e representa uma das desvantagens das tecnologias convencionais dos tratamentos primário e secundário (Ahluwalia e Goyal, 2007). A disposição sanitária ou a utilização deste subproduto são um dos mais importantes problemas ambientais associados aos tratamentos de esgotos

(Ferreira, 2005; Olajire et al., 2006; Ahluwalia e Goyal, 2007; Mucci, 2009; Nascimento et al., 2015). Este produto secundário do tratamento pode estar contaminado por EPTs o que gera uma preocupação sobre a sua disposição final (Ahluwalia e Goyal, 2007; Yang et al., 2017). Os principais elementos encontrados no lodo de estações de tratamento de esgotos em regiões industrializadas do mundo são: o cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco (Chen et al., 2008; Shamuyarira e Gumbo, 2014; Braga et al., 2017; Östman et al., 2017; Yang et al., 2017). Uma vez que o uso frequente e sem orientações técnicas dos lodos de esgoto podem resultar na contaminação, deve-se monitorar sua utilização e as indústrias responsáveis por lançamentos de poluentes na rede de efluentes sanitários devem ser identificadas e intimadas a tratar seus efluentes (São Paulo, 1976). A Resolução CONAMA 375/2006 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2006) estabelece critérios e procedimentos somente para o uso de lodo, em áreas agrícolas, considerando a necessidade de disposição de forma adequada para proteção do meio ambiente e da saúde da população (Tabela 2).

Tabela 2 - Concentração máxima de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) no lodo de esgoto ou produto derivado destinado a agricultura

EPT	Concentração máxima permitida no lodo de esgoto ou produto derivado (mg kg ⁻¹ , base seca)
Arsênio	41
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1.500
Cromo	1.000
Mercúrio	17
Níquel	420
Zinco	2.800

Fonte: Resolução CONAMA 375/2006.

Devido à mobilidade e a biodisponibilidade de alguns elementos no ambiente, a simples determinação de suas concentrações totais na rede de esgoto não é suficiente para avaliação da constituição dos efluentes, sendo importante determinar suas concentrações após o tratamento e no principal resíduo gerado no tratamento, o lodo (Cai et al., 2007; Yang et al., 2017). O lodo de esgoto pode ser usado para recuperação energética, como fonte de extração de compostos, como por exemplo, a recuperação de fósforo ou pode ser tratado e usado em terra como fertilizante e condicionador de solo (Fijalkowski et al., 2017). A aplicação agrícola ou disposição em aterros são as opções de menor custo e comumente utilizadas no mundo (Cai et al., 2007; Krzyzanowski et al., 2014, 2016; Grotto et al., 2015). Considerando que as constituições dos lodos de esgoto podem apresentar tanto patógenos como substâncias tóxicas e os elementos podem se acumular ou mobilizar no solo, sua aplicação na agricultura pode representar um risco ambiental que deve ser monitorado (Cai et al., 2007; Chen et al., 2008; Grotto et al., 2015; Fijalkowski et al., 2017). Em casos de controle parcial do resíduo pode ocorrer percolação da água, principalmente das chuvas, podendo ocasionar o carreamento de substâncias tóxicas pelo chorume, o qual pode escorrer até corpos hídricos mais próximos, ou infiltrar no solo e atingir as águas subterrâneas, comprometendo sua qualidade e uso (Sisinno e Moreira, 1996; Kjeldsen et al., 2002; Fang et al., 2017). Levando em consideração a constituição e a disposição final dos resíduos, fica clara a importância da análise dos lodos de esgoto com intuito de evitar complicações ambientais posteriores.

1.1 ARRANJO PRODUTIVO DE JOIAS E BIJUTERIAS DE LIMEIRA – SP

O município de Limeira, inserido na Bacia do Rio Piracicaba, está localizado a 154 km a noroeste da cidade de São Paulo, na Região Administrativa de Campinas (PMSB, 2013). Atualmente, o município tem papel fundamental no mercado de joias brasileiro com uma

grande concentração de empresas do ramo de joias, joias folheadas e bijuterias (Lacorte et al., 2013). Segundo a Associação Limeirense de Joias (ALJ, 2014), são 500 empresas que produzem cerca de 50 toneladas de peças por mês, representada, em sua maioria, por micro e pequenas empresas com canais de comercialização para o mercado nacional e internacional.

As principais diferenças entre joias e bijuterias são a sua constituição, design e etapas de produção. Joias são produzidas a partir de ouro, platina, titânio, nióbio e prata, são peças mais elaboradas e trabalhadas, e quando são utilizadas pedras, estas são cravadas. As bijuterias são, normalmente, produzidas com latão entre outras ligas metálicas com baixo ponto de fusão e posteriormente são banhadas com metais; no caso do uso de pedras, elas são simplesmente coladas na superfície (Ferreira, 2005). O setor possui a cadeia produtiva instalada dentro do perímetro do município envolvendo uma série de processos industriais, distribuídos entre a fabricação, montagem de peças brutas e o tratamento de superfícies, chamado galvanoplastia (Figueiredo, 2011). O processo de produção de joias e bijuterias em Limeira - SP pode seguir diversos modelos de produção e consumo, os quais geram diversos fluxogramas de serviço (Ferreira, 2005). Segundo Vilela e Ferreira (2008), os processos de montagem, cravação, soldagem e até mesmo o banho de galvanoplastia podem ser realizados de maneira terceirizada em domicílios, como substituto dessas etapas dentro da indústria.

A galvanoplastia é um tratamento de superfície que representa uma das etapas da produção das joias e bijuterias, ela possui muitas aplicações, entre elas, a capacidade de fornecer às peças características de resistência à abrasão e à corrosão (Chou et al., 2011). O processo galvânico é considerado altamente impactante para o ambiente pelo uso excessivo de produtos químicos, pelo significativo consumo de água e eliminação de substâncias tóxicas provenientes de banhos e soluções de limpeza com diferentes tipos de ácidos (CETESB, 2005; Ferreira, 2005; Ahluwalia e Goyal, 2007; Machado e Lansarin, 2016). Os efluentes de galvanoplastia são compostos, principalmente, por sais de cianeto e metais como cobre,

níquel, cromo, zinco e chumbo (Ferreira, 2005; Benvenuti et al., 2015; Luque-Almagro et al., 2016). Os resíduos gerados nesse processo são classificados como Classe I - Perigoso pela NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, o que exige a destinação controlada, tratamento e disposição especiais (ABNT, 2004). A gestão e controle do lixiviado são extremamente importantes, assim como o controle da emissão de gases tóxicos para que as áreas de despejo sejam consideradas adequadas para evitar contaminações do ambiente (UNEP, 2005).

O Arranjo Produtivo Local é caracterizado pela colaboração de setores terceirizados, os quais apresentam casos de informalidade, exploração do trabalho infantil e, principalmente, trabalho em condições improvisadas nos domicílios (Lacorte et al., 2013). Segundo Lacorte et al. (2013), algumas estratégias, iniciadas pelo trabalho da Cometil (Comissão Municipal de Erradicação do Trabalho Infantil de Limeira), estão enfrentando o problema complexo relacionado ao trabalho de crianças e adolescente. No entanto, iniciativas de políticas públicas, pesquisas e intervenções para mobilizar empresas e trabalhadores do setor precisam ser implementadas a fim de solucionar os problemas relacionados às terceirizações. Lacorte et al. (2013) também afirmam que o baixo custo produtivo das empresas formais depende das etapas informais de trabalho. Entretanto, a disseminação da terceirização por diversos locais do município dificulta uma eficaz fiscalização pelos órgãos ambientais no que concerne aos lançamentos e tratamentos de efluentes (Ferreira, 2005). Além disto, a natureza físico-química das águas do esgoto municipal se torna muito mais complexa demandando um tratamento mais elaborado e custoso devido ao despejo de resíduos industriais no efluente sanitário (Jenkins et al., 1981; Ahluwalia e Goyal, 2007; Baysal et al., 2013). Segundo Ferreira (2005), aproximadamente 56.000 pessoas estavam diretamente envolvidas na produção terceirizada e informal do setor no referido ano, porém não há

informações concretas e atualizadas sobre esse número. O mesmo autor também identificou, por meio de contagem de Raios X característicos para cada elemento, resultados expressivos e preocupantes indicando a existência de elementos potencialmente tóxicos na rede de esgoto da cidade, entre eles, níquel, zinco, cobre e chumbo. Alguns elementos ligados à galvanoplastia das peças de joias e bijuterias apareceram com altos níveis de contagem de raios-X em poços de visita (PVs) da cidade comparados com área controle, refletindo a influência da disseminação desse processo no município. A alta concentração de indústrias de joias e bijuterias na margem esquerda 2 e esquerda 3 da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Tatu indicou um nível crítico de impacto ambiental, segundo o mesmo estudo.

As empresas de bijuterias estão distribuídas por toda a cidade, porém com maior concentração nas Sub - Bacias de contribuição da ETE Tatu, a qual recebe em torno de 90% das águas residuais das empresas de bijuterias de Limeira¹; portanto, essa estação recebe o maior volume do esgoto gerado na cidade, cerca de 500 litros por segundo. Atualmente, a estação opera com o processo primário de tratamento, com eficiência de aproximadamente 40% na remoção da carga poluente, sendo que a fase líquida passa pelas etapas de gradeamento, desarenador e decantador; enquanto a fase sólida ou lodo passa por adensador, desidratação e disposição final em aterro sanitário. Conforme a reportagem do Portal de Notícias G1 (2016), o Termo de Ajustamento de Conduta, firmado em 2007, entre Ministério Público, Prefeitura e a Odebrecht definiu que, no final do ano de 2014, essa estação passaria a ser tratado em nível secundário com processo de desinfecção para micro-organismos, porém este prazo não foi respeitado. O Ministério Público exigiu compensações ambientais para isentar o município e a concessionária de pagar multas pelo descumprimento do prazo e o acordo foi prorrogado até dezembro de 2019. A implantação do processo secundário e da desinfecção, provavelmente, não irá auxiliar efetivamente na remoção de EPTs, caso seja

¹ Relatório Técnico Odebrecht Ambiental. Acesso restrito

necessária. O tratamento terciário é o mais indicado para remoção eficiente de EPTs do esgoto ou lodo proveniente de atividades industriais, sejam elas regularizadas ou não (US EPA, 2004; Ahluwalia e Goyal, 2007; Baysal et al., 2013).

1.2 UTILIZAÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA PRODUÇÃO DE JOIAS E BIJUTERIAS

O cenário do trabalho informal na cidade é complexo e parcialmente desconhecido, principalmente, quando o foco é o trabalho domiciliar. As famílias parecem ter receio de fornecer informações e perderem sua renda. Assim, é particularmente difícil afirmar com precisão os tipos de ligas, banhos e substâncias utilizadas no processo produtivo. Não foi encontrada qualquer publicação que detalhasse e esclarecesse as exposições às quais esses trabalhadores sofrem no domicílio devido às atividades ocupacionais. Por esse motivo, a determinação de alguns elementos no efluente sanitário tem caráter exploratório, pode permitir a identificação de alguns elementos utilizados e guiar os próximos trabalhos a serem desenvolvidos com a população local.

Sikder et al (2017) relata o uso de arsênio, cádmio, cromo, chumbo, e níquel na produção de joias em Bangladesh e encontrou valores altos desses elementos na poeira de oficinas de joias. Já outro estudo piloto encontrou valores de prata, cobre, níquel e antimônio em altas concentrações na poeira de casas de trabalhadores de joias no Novo México, USA (Gonzales et al., 2004). Altas concentrações de chumbo, cádmio, níquel e cobre em joias comercializadas na América do Norte já foram reportadas e sua bioacessibilidade foi avaliada considerando o risco de exposição em crianças (Guney e Zagury, 2014a; 2014b). Assim sendo, os EPTs determinados nesse estudo são aqueles geralmente utilizados em alguma etapa

do processo de produção de joias e bijuterias, incluindo soldagem ou galvanoplastia (Azevedo e Chasin, 2003; Ferreira, 2005; Sikder et al., 2017).

O arsênio é utilizado na produção de ligas de cobre ou ligas não ferrosas e também melhora a resistência a corrosão do latão (Azevedo e Chasin, 2003). Embora esse elemento tenha um número limitado de utilizações comparado a outros, é classificado como carcinogênico para humanos pela *International Agency on Research Cancer* (IARC, 2012). Uma grande variedade de estudos com populações expostas ao arsênio, via inalação ou ingestão, indicam associação com risco de câncer de pulmão (Smith et al., 2006; Marshall et al., 2007; Lubin et al., 2008; Mishra et al., 2010), rim (Tsai et al., 1999; Mishra et al., 2010), bexiga (Marshall et al., 2007; Mishra et al., 2010), pele (Tsai et al., 1999), fígado (Liaw et al., 2008; Rivara et al., 1997) e próstata (Rivara et al., 1997; Tsai et al., 1999).

O cádmio é um subproduto da produção de zinco, sua utilização também é limitada, mas é utilizado em ligas metálicas, soldas e recobrimento de ferro ou aço por galvanoplastia (Azevedo e Chasin, 2003; Sikder et al., 2017). No ano de 2013, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2015) reteve no Porto do Rio de Janeiro uma carga de bijuterias vindas da China com concentrações altas de cádmio. O laudo do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) apontou concentrações de cádmio quase 4 mil vezes maior do que seria permitido na Europa (0,01%). De acordo com a IARC (2012) esse elemento também é classificado como carcinogênico para humanos e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) considera-o um poluente tóxico persistente. Evidências apontam um aumento no risco de câncer de pulmão em indivíduos expostos ao cádmio ocupacionalmente e associações positivas foram encontradas relacionando a exposição com casos de câncer de bexiga (Kellen et al., 2007), rim (Pesch et al., 2000; Hu et al., 2002), mama (McElroy et al., 2006) e endométrio (Åkesson et al., 2008).

O chumbo pode ser usado em ligas com outros metais, em revestimentos pela sua maleabilidade e alta resistência e também na constituição de soldas (ATSDR, 2007; Sikder et al., 2017). Peças de joias com altas concentrações de chumbo nos EUA apresentaram um grande potencial de lixiviação de chumbo, aconselhando sua disposição como resíduo perigoso (Weidenhamer et al., 2010). A classificação do chumbo pela IARC (2006) segue o grupo de possivelmente carcinogênicos para humanos, sendo que os compostos inorgânicos são provavelmente carcinogênicos e os orgânicos não foram classificados como carcinogênicos. Essa classificação se deve a resultados conflitantes na monografia da IARC que relataram casos de câncer no sistema respiratório, estômago, rim, bexiga e cérebro, porém não apontam evidências suficientes. Todavia, diversos estudos relatam efeitos irreversíveis no sistema neurológico e associação com o comportamento agressivo, principalmente de crianças (Needleman e Bellinger, 2001; Olympio et al., 2009). No Brasil, o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) publicou em 22 de janeiro de 2016, a Portaria n. 43. Esta portaria proíbe a comercialização, no mercado nacional, de bijuterias e joias com concentrações de cádmio e chumbo iguais ou superiores a 0,01% e 0,03%, respectivamente, em peso, no produto. Este regulamento está alinhado com os valores máximos permitidos nos Estados Unidos e na Europa (Brasil, 2016).

Dentro das etapas da produção de joias, o cromo é utilizado em banhos de galvanoplastia por causa da sua resistência a corrosão, desgaste e fricção, além de ser liberado no processo de soldagem de ligas metálicas (Azevedo e Chasin, 2003; Sikder et al., 2017). As formas trivalentes e hexavalentes são as mais utilizadas em atividades industriais, entre elas, nos processos galvânicos, gerando preocupação quanto a sua toxicidade (Azevedo e Chasin, 2003; Yilmaz et al., 2010; Wuana e Okieimen, 2011; Baysal et al., 2013; Machado e Lansarin, 2016). O cromo trivalente é um micronutriente essencial para o corpo humano (Markiewicz et al., 2015), enquanto o cromo hexavalente é classificado como carcinogênico pela IARC

(2012). A forma trivalente não tem a capacidade de ultrapassar a membrana celular, ao contrário da forma hexavalente, que uma vez dentro da célula pode se converter na forma trivalente ou carcinogênica (Mishra et al., 2010; Markiewicz et al., 2015). Evidências suficientes relatam intoxicação por cromo hexavalente em casos de câncer de pulmão (Azevedo e Chasin, 2003; Cole e Rodu, 2005), poucas evidências indicam associação com câncer de estômago (Beaumont et al., 2008).

O níquel é um dos compostos principais das atividades de galvanoplastia, sendo uma das camadas base do processo devido a sua resistência a corrosão e a habilidade de conferir brilho às peças (Azevedo e Chasin, 2003). Segundo a IARC (2012), os compostos de níquel são considerados carcinogênicos para humanos, comprovadamente causando câncer nasal e de pulmão (Grimsrud et al., 2005; Grimsrud e Peto, 2006); enquanto as ligas de níquel e/ou níquel metálico são classificados como possivelmente carcinogênicos (IARC, 1990). Estudos com humanos expostos e experimentos com animais e cultura de células trazem conclusões consistentes sobre os efeitos genotóxicos do níquel, os quais geram danos nos cromossomos, danos oxidativos e inibição no reparo do DNA (IARC, 2012). O contato com níquel em exposições ocupacionais também pode causar dermatites, alergias, rinites e sinusites (Azevedo e Chasin, 2003).

Os efluentes de indústrias de joias, geralmente, apresentam grandes quantidades de metais como cobre e zinco (Luque-Almagro et al., 2016). O cobre é amplamente utilizado nos banhos de galvanoplastia por suas características de maleabilidade, resistência e facilidade de moldagem (Azevedo e Chasin, 2003; Baysal et al., 2013). Os compostos de zinco são comumente utilizados para revestimento de peças com o intuito de prevenir a corrosão, além da participação na formação de ligas metálicas (Azevedo e Chasin, 2003). Cobre e zinco são considerados elementos essenciais para a biota, entretanto, podem ser tóxicos em altas concentrações (Azevedo e Chasin, 2003; ATSDR, 2004; Baysal et al., 2013). Em humanos,

níveis altos de cobre na água podem causar náusea, vômito, dores de estômago, diarreia, danos no fígado e rim (Azevedo e Chasin, 2003; ATSDR, 2004; Wuana e Okieimen, 2011). Níveis altos de zinco podem causar anemia, danos no pâncreas e diminuir os níveis de colesterol HDL (ATSDR, 2005a). Esses dois elementos não estão na lista da IARC como carcinogênicos para humanos, visto que não há informações suficientes sobre estudos com câncer em humanos e animais, assim como o estanho. O uso do estanho na produção de joias e bijuterias está mais relacionado com as etapas de soldagem. Segundo a Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças dos Estados Unidos (ATSDR, 2005b), o estanho representa 65% da constituição de soldas.

Finalizando os EPTs determinados, o mercúrio participa das etapas iniciais da produção de joias, fazendo parte do tratamento e refino de minérios como ouro e prata (Azevedo e Chasin, 2003). Também pode ser utilizado por ourives em etapas da produção para fundição do ouro, amalgama e para concentrar os resíduos de ouro perdidos durante o processo de polimento ou montagem da peça (Gul et al., 2015). Este elemento não é classificado como carcinogênico para humanos pela IARC (1993).

Levando em consideração os principais usos e aplicações dos EPTs somado ao fluxo produtivo de joias e bijuterias e as práticas informais adotadas nas casas das famílias, tornou-se preocupante a hipótese de que EPTs, oriundos dos banhos de galvanoplastia e solda, sejam despejados na rede de efluente sanitário de Limeira sem o tratamento necessário (Ferreira, 2005). Por esse motivo, torna-se relevante a avaliação da constituição do esgoto, tanto líquido quanto sólido, da cidade de Limeira – SP, Brasil. As análises das amostras de efluente sanitário coletadas nesse estudo podem contribuir para uma melhor compreensão de possíveis impactos ambientais das atividades informais e domiciliares da produção de joias e bijuterias. Até onde vai o nosso conhecimento, este é o primeiro estudo do Brasil que quantificou EPTs na rede de esgoto sanitário municipal.

2. OBJETIVO

2.1 Geral

Avaliar se o trabalho informal e domiciliar com joias e bijuterias altera a concentração de EPTs nos efluentes sanitários, podendo representar um risco ao meio ambiente.

2.2 Específicos

1. Analisar as concentrações de EPTs (Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo total e hexavalente, Estanho, Mercúrio, Níquel e Zinco) no esgoto sanitário do município de Limeira - SP em três áreas diferentes: área industrial, área com famílias inseridas no arranjo produtivo informal de joias e bijuterias e área sem tais atividades informais ou indústrias conhecidas);
2. Avaliar a presença/concentração de EPTs no esgoto bruto, esgoto tratado e lodo de esgoto em duas ETEs com processos de tratamento diferente;
3. Comparar os resultados obtidos com a legislação internacional.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE ESGOTO DE LIMEIRA – SP

O sistema de esgoto de Limeira, no momento em que foi realizado esse estudo, era da responsabilidade da Empresa Odebrecht Ambiental (Odebrecht Ambiental, 2014a). A concessão do serviço de Água e Esgoto durou do ano de 1995 até abril de 2017, quando passou para a responsabilidade da empresa Brookfield (ALOSP, 2017).

Segundo o último relatório de qualidade das águas interiores da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2016), a cidade de Limeira possui 100% do esgoto coletado e tratado e a eficiência do tratamento é de 55%. O Indicador de Coleta e Tratabilidade de Esgoto da População Urbana do Município (ICTM) recebeu o valor de 6,76; sendo 10 o valor total atribuído. Este indicador é calculado pela CETESB considerando cinco variáveis do sistema público de tratamento de esgotos: a coleta; a existência e eficiência do sistema de tratamento do esgoto coletado; a efetiva remoção da carga orgânica; a destinação adequada de lodos e resíduos gerados no tratamento; e o não desenquadramento da classe do corpo receptor pelo efluente tratado. Segundo a empresa (Odebrecht Ambiental, 2014b), o sistema caracteriza-se por ser do tipo separador absoluto e se desenvolve por quatro Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs):

- ETE Tatu: recebe 70% do efluente sanitário da cidade. Realiza tratamento primário do esgoto e está em processo de implantação do tratamento secundário. Corresponde as sub-bacias de esgotamento Margem Direita 1 e 2; Margem Esquerda 1, 2 e 3; Barroca Funda 1 e 2; Duas Barras, Lagoa Nova e Pires. O efluente tratado é lançado no Ribeirão Tatu, classificado pelo CONAMA como Classe 4, por ser indicado apenas para navegação e

harmonia paisagística. Esse Ribeirão, posteriormente, deságua no Rio Piracicaba, classificado como classe 2, pois suas águas são utilizadas para consumo humano

- ETE Graminha: recebe 10% do efluente sanitário e realiza tratamento secundário com lagoas de estabilização. O efluente tratado desta estação é lançado no Ribeirão da Graminha, o qual não é classificado pelo CONAMA.
- ETE Água da Serra: recebe 15% do efluente sanitário e realiza tratamento secundário com lodo ativado e tecnologia mista anaeróbia. O efluente tratado desta estação é lançado no Ribeirão Águas da Serra, o qual não é classificado pelo CONAMA.
- ETE Lopes: recebe 5% de efluente sanitário e realiza tratamento secundário com lagoas de estabilização. O efluente tratado é lançado no Ribeirão Tatu (Classe 4).

Os lodos de esgoto provenientes dos tratamentos das ETEs Tatu e Água da Serra, são enviados para aterro sanitário na cidade de Paulínia, o qual recebe resíduos sólidos industriais, comerciais e domiciliares, classes IIA e IIB². Esta classificação se refere aos resíduos não perigosos não inertes e inertes, respectivamente (ABNT, 2004).

A implantação de diferentes etapas e tipos de tratamento, citados na introdução desta dissertação, depende da constituição do esgoto local e deve ser planejada após um estudo amplo das atividades da região (Ahluwalia e Goyal, 2007; Baysal et al., 2013). Caso não ocorra o tratamento adequado, poderá ocorrer deterioração do corpo receptor e prejuízos aos usuários da água ou outras espécies de animais e vegetais (Derisio, 2000; Kim et al., 2008; Rehman et al., 2017). O impacto ambiental das atividades ocupacionais domiciliares e informais discutida, no presente estudo, através da determinação de EPTs nos efluentes sanitários tem este raciocínio como escopo.

² Comunicação Odebrecht Ambiental

3.2 SELEÇÃO DOS POÇOS DE VISITA E ÁREAS DE COLETA

As amostras de efluente sanitário foram coletadas em três áreas diferentes da cidade de Limeira. A primeira área pertence à região Esquerda 2 do Ribeirão Tatu (Ferreira, 2005). A região foi escolhida pelo alto nível de impacto ambiental relatado por Ferreira (2005), que encontrou altos números de contagem de raios-X de elementos químicos analisados em efluentes dessa área. Somado a isso, na mesma região existem diversas indústrias de joias e bijuterias cadastradas junto à Odebrecht Ambiental. A segunda área foi selecionada por apresentar bairros com uma concentração de famílias inseridas no arranjo produtivo informal e domiciliar de joias e bijuterias da cidade³. Esta informação foi constatada por meio de questionários realizados com crianças e adolescentes da rede estadual de ensino, entretanto, até o momento, não há estudos detalhados sobre o processo produtivo dentro das residências, o qual está sendo caracterizado pelo projeto de Mestrado intitulado “Famílias inseridas no arranjo produtivo informal da produção de joias e bijuterias de Limeira, SP: a exposição ocupacional em ambiente domiciliar” (Processo Fapesp 2016/07457-4, em andamento). A terceira área de estudo faz parte da região Água da Serra, foi a única área encontrada com baixo nível de impacto por Ferreira (2005) e não possui nenhuma empresa cadastrada junto à Odebrecht, também não possui relatos de famílias envolvidas no processo de produção de joias e bijuterias.

No total, as três áreas incluíam 7 bairros diferentes (2 industriais, 3 com trabalho informal e 2 sem atividade informal e domiciliar conhecida, apesar de estes últimos estarem próximos da área com atividade informal e domiciliar). As coletas foram realizadas com o

³ Comunicação pessoal com Prof^a Sandra Gemma (Faculdade de Ciências Aplicadas – UNICAMP – Limeira. Grupo de pesquisa: Análise e prevenção de riscos relacionados ao trabalho. Orientanda: Márcia Cristina da Silva. Título: Trabalho infantil na produção de joias e bijuterias na cidade de Limeira). <http://dgp.cnpq.br/dgp/espelhogrupo/0362833960809812#identificacao>.

apoio da Odebrecht Ambiental Limeira, respeitando os procedimentos de segurança da Concessionária, que acompanhou a abertura dos PVs e a coleta nas ETEs. O apoio da concessionária foi obtido por intermediação do GAEMA (Grupo de Atuação Especial de defesa do Meio Ambiente do Ministério Público do Estado de São Paulo – MPSP), em referência ao inquérito civil N° 14.1096.0000019/2012-8.

A seleção dos pontos de amostragem foi efetuada com o auxílio de um mapa completo da rede de esgoto da cidade de Limeira, fornecido pela Odebrecht Ambiental. O referido mapa completo não foi anexado no projeto, por um pedido da Odebrecht, o qual foi acordado pelas partes via e-mail e por declaração assinada (ANEXO II). Um recorte do mapa, com a ilustração de apenas um dos bairros de coleta, para melhor entendimento do processo de seleção poder ser visto na Figura 1. No momento da seleção dos PVs, foi observado o mapa da rede de esgoto da cidade inteira, de maneira a localizar os bairros, e as pontas cegas da rede. As pontas cegas são representadas pelos pequenos círculos em vermelho no início de cada linha vermelha: elas indicam o primeiro PV daquela rede, portanto não existe contribuição anterior de esgoto. As linhas vermelhas possuem setas que indicam o fluxo do esgoto em cada rua. No mapa completo conseguimos acompanhar esse fluxo desde sua ponta cega até a chegada na estação. Os quadrados coloridos na Figura 1 representam os quatro PVs selecionados naquele bairro e as linhas coloridas seguem o fluxo de esgoto que irá passar pelo PV selecionado. Houve uma preocupação em selecionar PVs que oferecessem amostras de efluente sanitário representativas das regiões escolhidas, sem risco de contribuições de efluentes de bairros não selecionados para este estudo. Desta forma, fica assegurado que não foram realizadas coletas em emissários e em redes com elevatórias de esgoto. Também podemos destacar que todas as amostras coletadas nos PVs representavam apenas efluente sanitário, isto é, efluente que recebe contribuição de atividades domésticas e comerciais, visto que avaliar a contribuição de atividades industriais não era objetivo desta pesquisa.

Figura 1. Recorte do mapa da rede de esgoto de Limeira- SP com o objetivo de representar a forma de seleção de cada poço de visita (quadrado). As cores diferentes representam a contribuição das diferentes ruas em cada poço.

3.3 COLETA DE AMOSTRAS

As coletas foram realizadas em duas campanhas diferentes do ano de 2016 (maio/junho e outubro/novembro). Durante três semanas seguidas, foram feitas três coletas semanais (segunda, quarta e sexta-feira), sendo uma no período da manhã (10:00 – 12:30) e outra à tarde (14:30 -17:00). Em cada dia de coleta, percorremos os 7 bairros pela manhã, coletando amostras de um total de 15 PVs e, no período da tarde, voltávamos a coletar nos mesmos bairros e PVs. Especialmente, nas sextas-feiras foi realizado o mesmo percurso para coleta dos PVs nos bairros e, além disso, foram coletadas amostras de esgoto bruto, tratado e lodo na ETE Tatu (Figura 2) e ETE Água da Serra (Figura 3). Desta forma, em cada campanha, foram coletadas 270 amostras de efluente sanitário dos PVs, 6 amostras de esgoto bruto, 6 de esgoto tratado e 6 de lodo de esgoto das ETEs. Totalizando, 540 amostras de efluente sanitário líquido, 12 amostras de esgoto bruto, 12 de esgoto tratado e 12 de lodo das ETEs.

Figura 2 – Estação de Tratamento de Esgoto Tatu, Limeira – SP. Fonte: COBRAPE – Companhia Brasileira de Projetos e Empreendimentos.

Figura 3 – Estação de Tratamento Água da Serra, Limeira – SP. Fonte: COBRAPE – Companhia Brasileira de Projetos e Empreendimentos.

Cada PV teve um horário de coleta determinado, sendo o mesmo horário em todos os dias e meses de coleta. A determinação dos diferentes dias e horários de coletas é importante para a real caracterização do efluente sanitário da cidade, visto que pode ocorrer uma variação na vazão da rede de esgoto dependendo da época do ano, dia da semana, costume e número dos habitantes e das características locais. Somado a isso, considerando a informalidade do trabalho, o fluxo de descartes no esgoto parece ser aleatório, impedindo um menor número amostral. Em casos de altos níveis de precipitação no dia anterior ou no mesmo dia da coleta, esta foi suspensa para evitar o efeito da diluição pelo aumento do volume de efluente na rede de esgoto. A determinação do Carbono Orgânico Total (COT) nos permitiu estimar a diluição do esgoto, e classificar os resultados em três diferentes faixas (Metcalf e Eddy, 1991). A primeira faixa representa amostras de efluente menos concentradas ($<120 \text{ mg L}^{-1}$), a segunda faixa apresenta valores intermediários ($120\text{-}225 \text{ mg L}^{-1}$) e a terceira faixa representa os

valores das amostras de efluente mais concentradas (225 mg L^{-1}). Após a classificação dos resultados foi possível avaliar a associação entre os diferentes valores de COT e as concentrações de EPTs em cada amostra.

3.4 PREPARAÇÃO E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

Todos os materiais utilizados nesse estudo, tanto na coleta, como na preparação e análise, passaram por um procedimento de limpeza para ensaio de metais, os quais foram realizados pela mestrandia no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Os materiais foram imersos em solução de ácido nítrico (HNO_3) ultrapuro 10% (v v^{-1}) da Merck (Darmstadt, Germany) por, no mínimo, 24 horas. Posteriormente foram enxaguados com água ultrapura $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ à 25°C (Milli-Q) do sistema *Merck Millipore Advantage A10*.

As amostras de efluente sanitário foram coletadas, com a ajuda de um pote plástico de 1L, em PVs distribuídos pela cidade de Limeira (Figura 4). Em cada PV foram transferidos o conteúdo da coleta no pote de 1L para três recipientes plásticos de 125 mL. No recipiente para análise da maioria dos EPTs, foi adicionado 1mL de HNO_3 1:1 (v v^{-1}) até $\text{pH} < 2$ para a preservação da amostra (Figura 5). No recipiente para análise de Cromo Hexavalente, foi adicionado 1mL de uma solução tampão mais 600 μL de hidróxido de sódio (NaOH). A preparação da solução tampão consiste em dissolver 33 g de sulfato de amônia em 75 mL de água, adicionar 6,5 mL de hidróxido de amônia e diluir para 100 mL com água ultrapura (STM, 2011a). Finalmente, no último recipiente, utilizado para amostras de COT, foram adicionados 500 μL de ácido sulfúrico 1:1 (v v^{-1}). Todas as amostras foram preservadas no Laboratório de Análises da Exposição Humana a Contaminantes Ambientais (LEHCA) da

Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. Todos os recipientes foram transportados em caixas térmicas com gelo até o Laboratório de Química Inorgânica da CETESB, onde permaneceram refrigerados a $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até a realização da análise química (CETESB, 2011).

Aproximadamente 500g de lodo de esgoto foram coletados nas ETEs Tatu e Água da Serra antes da desidratação final do lodo. As amostras foram armazenadas em potes plásticos descontaminados sob refrigeração em gelo a $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ até a realização da análise química (CETESB, 2011).

As amostras destinadas a determinação de mercúrio, COT e Cromo hexavalente em efluente líquido obedeceram a um prazo de 28 dias para análise devido à grande volatilidade desses compostos e conforme estabelecido pela CETESB (2011). Os outros EPTs de interesse para o estudo, tanto em amostras líquidas ou sólidas, podiam permanecer sob refrigeração por até 6 meses (CETESB, 2011), embora sua determinação tenha ocorrido em até 3 meses.

Figura 4 - Coleta das amostras (A e B) em poços de visita de três diferentes áreas da cidade de Limeira-SP.

Figura 5 - Procedimento de preservação das amostras.

3.5 ANÁLISES QUÍMICAS DO EFLUENTE

Todos os procedimentos de digestão foram realizados pela mestranda no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). Os procedimentos de análise dos EPTs foram realizados pela mestranda no Setor de Química Inorgânica da CETESB (ANEXO III). Todos os procedimentos seguiram as etapas descritas nos procedimentos operacionais padrões da CETESB, os quais estão baseados nos métodos da *United States Environmental Protection Agency* (US EPA) ou no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (STM) e aprovados pelo Inmetro segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 para acreditação de laboratórios.

Todas as análises foram submetidas a controle de qualidade por meio da utilização das curvas de calibração, avaliação de cartas de controle, as quais representam padrões aquosos para verificação de desempenho dos métodos em ausência de interferentes; a análise de brancos para verificação da contaminação da água ou reagentes; e a realização de ensaios de fortificação das amostras ou análise dos materiais de referência para observar a especificidade, além de confirmar a exatidão e precisão.

3.5.1 Determinação de Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo (total), Estanho, Níquel e Zinco no efluente sanitário

Primeiramente, as amostras foram submetidas a uma digestão ácida assistida por micro-ondas (MARS 6™, CEM Corporation, Carolina do Norte, USA), conforme o método

3015A da US EPA (2007a). O objetivo desse processo é degradar e solubilizar os componentes da amostra a fim de disponibilizar os analitos para a determinação espectrométrica. As digestões foram realizadas dentro de tubos de teflon no micro-ondas (Figura 6). Cada tubo de teflon foi preenchido com 10 mL da amostra mais 5 mL de HNO_3 65%. Os tubos permaneceram no micro-ondas durante 50 minutos conectados a um sensor de pressão e temperatura. Depois de digerido e resfriado, o conteúdo de cada tubo foi transferido para tubos Falcon e avolumado com água deionizada até 50 mL, resultando, portanto, em um fator de diluição de 5 e uma acidez de 10%. Essa diluição é, frequentemente, empregada em amostras de efluentes devido à alta pressão produzida pela digestão de matéria orgânica. A pressão pode causar perda de componentes ou analitos, portanto um menor volume da amostra pode ser utilizado e a diluição é considerada para o cálculo das concentrações finais. Em casos onde se verificou falha na vedação do tubo ou perda de peso da amostra superior a 1%, a amostra foi considerada comprometida e o processo foi repetido.

Figura 6 – Micro-ondas usado para a digestão das amostras.

Com o final do processo de digestão ácida descrito anteriormente, as amostras para determinação de Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo (total), Estanho, Níquel, e Zinco foram analisadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) da Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) de acordo com o método 6010C (US EPA, 2007b). Uma das vantagens dessa técnica é a análise de múltiplos elementos, sendo que 60 elementos podem ser analisados em uma amostra, simultaneamente, em alguns segundos ou minutos. Os metais podem ser determinados em pequenas concentrações e a alta temperatura de operação reduz as interferências (Baysal et al., 2013).

Na análise química levou-se em conta a porcentagem de incerteza do método de 5% e também os valores de desvio padrão de cada material utilizado (pipetas, balões volumétricos, etc). Cada amostra foi analisada em duplicata originando um valor médio com desvio percentual entre replicatas (RSD) em torno de 25%. Para análise dos resultados foram considerados limites de detecção ajustados de acordo com o fator de diluição. Os limites de detecção do ICP OES foram: 0,003 mg L⁻¹ para Cádmio; 0,02 mg L⁻¹ para Cobre, Níquel, Zinco e Estanho; 0,03 mg L⁻¹ para Chumbo e 0,05 mg L⁻¹ para Arsênio e Cromo.

Dentre as amostras foram escolhidas, aleatoriamente, uma amostra de cada um dos bairros para a realização de um ensaio de fortificação, neste caso, foram adicionados 200µL de uma solução multi- elementos composta por soluções padrão de todos os elementos em concentrações conhecidas (Tabela 3). A fortificação caracteriza-se pela adição de um valor conhecido do elemento químico de interesse para avaliação da recuperação do analito e da exatidão do método, frente aos interferentes da amostra. O resultado de uma fortificação deve representar a concentração do elemento determinado na amostra não fortificada mais o valor conhecido adicionado. O valor de recuperação adotado foi entre 80 – 120% do valor de referência.

Tabela 3 – Composição da solução de fortificação para efluente líquido produzida a partir de soluções padrões de cada elemento de interesse.

Elemento	Concentração (mg/L)	Marca da solução padrão fornecida pela CETESB
As	0,5	Fluka Analytical
Cd	1,0	Accu Standard
Cu	1,0	LGC
Pb	1,0	Fluka Analytical
Cr	1,0	Accu Standard
Sn	0,5	Absolute Grade
Ni	1,0	Accu Standard
Zn	1,0	Ultra Scientific

As curvas analíticas foram utilizadas para aferição do instrumento de análise e quantificação dos analitos, elas são obtidas pela análise de soluções com concentrações conhecidas do analito e da matriz. Os valores de cada elemento analisado em cada ponto da curva estão representados na Tabela 4. Para controle de qualidade do método foram utilizados três materiais de referência: ICP- Sample 1 (*Trace metals - QC1187 Sigma-Aldrich*), SRM 1640a (*Trace Elements in Natural Water – NIST*) e TMDA 54.5 (*Environment Canada*). Os valores de referência certificados para cada elemento em cada um dos materiais de referência estão na Tabela 5.

Tabela 4 – Concentração em mg L^{-1} de cada Elemento Potencialmente Tóxico (EPT) em cada um dos cinco pontos da curva analítica para amostras de efluente sanitário analisadas no ICP OES

	S1	S2	S3	S4	S5
As	0,05	0,1	0,5	-	-
Cd	0,01	0,1	0,25	0,5	1
Cu	0,1	0,25	0,5	1	2
Pb	0,05	0,1	0,25	0,5	1
Cr	0,1	0,25	0,5	1	2
Sn	0,1	0,5	1	-	-
Ni	0,1	0,25	0,5	1	2
Zn	0,1	0,25	0,5	1	2

Tabela 5 – Concentração certificada em $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada Elemento Potencialmente Tóxico (EPT) em cada um dos materiais de referência utilizados para controle de qualidade das análises do ICP OES

EPT	ICP - Sample 1	SRM 1640 ^a	TMDA 54.5
As	61,30 $\pm$ 0,93	8,07 $\pm$ 0,08	45,2
Cd	102,00 $\pm$ 1,55	3,99 $\pm$ 0,07	157
Cr	40,90 $\pm$ 0,49	40,54 $\pm$ 0,30	438
Cu	71,20 $\pm$ 0,72	85,75 $\pm$ 0,51	417
Pb	71,50 $\pm$ 1,08	12,10 $\pm$ 0,05	514
Ni	71,20 $\pm$ 0,71	25,32 $\pm$ 0,14	336
Sn	-	-	46
Zn	30,60 $\pm$ 0,37	55,64 $\pm$ 0,35	545

Antes de iniciar as determinações, o aparelho ICP OES (Figura 7) foi mantido em operação com a análise de solução de HNO_3 10% durante 30 minutos para aquecimento da tocha e o devido alinhamento da mesma. O sinal de *background* foi verificado, sendo que, um valor maior do que 10 era considerado em conformidade com os requisitos básicos da análise. Um padrão da curva foi analisado anteriormente para certificação e alinhamento dos sinais analíticos de cada elemento determinado.

A determinação foi iniciada pelo branco (H_2O desmineralizada), o branco da curva (H_2O deionizada + HNO_3 10%) e as soluções de curva analítica. Em seguida, foi analisado o branco digerido, as amostras e as fortificadas. Houve uma atenção redobrada com o comprimento de onda de determinação do cádmio, devido a interferência das concentrações de ferro e/ou arsênio; nestes casos, altas concentrações desses elementos podem gerar um falso positivo para o cádmio. Com a intenção de evitar os falsos positivos, o ferro foi adicionado na curva, mesmo não sendo um dos elementos de análise, em casos de concentração alta de ferro, uma equação de correção foi aplicada.

Figura 7 - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

3.5.2 Determinação de Mercúrio no efluente sanitário

A concentração de mercúrio foi determinada no analisador direto de mercúrio DMA-80 (*Direct Mercury Analyser*) (Figura 8) da marca Milestone (Soriso, BG, Italy) de acordo com o método 7473 (US EPA, 2007c). Essa técnica não necessita de digestão prévia das amostras. Para a análise, foram transferidos 500µL de cada amostra para o equipamento. O limite de detecção do aparelho foi 0,1 ng L⁻¹. O controle de qualidade do método foi realizado a partir da análise de material de referência certificado (ERM CA-713 - *Trace elements in waste water*), o qual contém valores certificados de referência para mercúrio ($1.84 \pm 0.11 \mu\text{g L}^{-1}$). O intervalo de recuperação considerado foi entre 80-120%. A curva analítica incluiu 16 pontos começando em 0,1ng até 500ng e foi preparada seguindo os procedimentos operacionais padrões da CETESB.

Figura 8 – Analisador Direto de Mercúrio (DMA).

3.5.3 Determinação de Cromo Hexavalente no efluente sanitário

As concentrações de Cromo hexavalente foram determinadas por método colorimétrico (3500-Cr B do *Standard Methods*) utilizando o espectrofotômetro de UV-visível (modelo DR/2010, Hach Company, Loveland, CO, USA). Esse método consiste na reação entre o cromo hexavalente e a difenilcarbazida em meio ácido produzindo um complexo de cor vermelho púrpura. A quantidade de radiação absorvida por esse complexo em 540 nm é diretamente proporcional à concentração de cromo hexavalente na amostra (STM, 2011a).

Primeiramente, as amostras foram filtradas em filtros com membranas de acetato de 0,45 μ m, a fim de minimizar a interferência provocada pelo material em suspensão. Em tubos de ensaio, foram transferidos 2 mL da amostra filtrada mais 8 mL de água deionizada (Figura

9). Posteriormente, foram adicionados 0,1 mL de HNO_3 10% e 0,2 mL da solução de difenilcarbazida (0,250g de 1,5 difenilcarbazida em 50 mL de acetona). Após 10 minutos da adição dos reagentes, foi realizada a determinação colorimétrica em triplicata de cada uma das amostras no aparelho espectrofotômetro UV-VIS em comprimento de onda de 540 nm (STM, 2011a). O limite de quantificação foi $0,004 \text{ mg L}^{-1}$, o RSD entre as triplicatas devia ser inferior a 10%, e a incerteza do método de 10%.

Uma amostra por bairro foi escolhida, aleatoriamente, para realização da fortificação caracterizada pela adição de 0,05 mL de solução intermediária de 10 mg L^{-1} de cromo hexavalente; o intervalo de recuperação considerado foi entre 90-110%. A carta controle para verificação da calibração do aparelho foi preparada em três concentrações (0,02; 0,1 e $0,16 \text{ mg L}^{-1}$) da mesma solução intermediária usada na fortificação. A curva analítica foi calculada com quatro pontos: 0,01; 0,05; 0,1; $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 9 – Procedimento de preparo das triplicatas de cromo hexavalente.

3.5.4 Determinação de Carbono Orgânico Total no efluente sanitário

Na primeira campanha, as amostras de COT foram determinadas no analisador de Carbono da marca Shimadzu (Figura 10) de acordo com o método 5310 B do Standard Methods (2011b). Esse equipamento se caracteriza por realizar uma oxidação por combustão catalítica (680 °C) com consequente liberação de gás carbônico, o qual é detectado e mensurado por um analisador infravermelho não dispersivo.

Figura 10 – Analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu).

A maioria das amostras foi analisada utilizando um fator de diluição de 50 (1 mL da amostra avolumada até 50mL de água acidulada). As amostras que tinham baixa concentração de carbono foram repetidas em fator de diluição de 10 (5 mL da amostra avolumada até 50 mL de água acidulada). O número de reanalisadas variou dependendo do RSD calculado: se ele fosse inferior a 15% apenas quatro replicatas eram analisadas; se fosse superior, o máximo de replicatas analisadas era de seis. Todos os resultados finais foram calculados subtraindo os

valores dos brancos de cada lote de análise. O limite de quantificação foi $0,38 \text{ mg L}^{-1}$. A carta controle para verificação da calibração do aparelho foi preparada em três concentrações: 1,5; 7,0 e $25,0 \text{ mg L}^{-1}$. O equipamento utiliza duas curvas analíticas para calibração, uma delas variando de 0 até 50 mg L^{-1} e outra de 0 até 10 mg L^{-1} (Tabela 6).

Tabela 6 – Valores dos pontos das curvas analíticas do analisador de Carbono Orgânico Total.

COT	Concentração (mg L^{-1})	
	Curva 1	Curva 2
S1	0	0
S2	5	1
S3	10	2,5
S4	20	5
S5	30	7,5
S6	40	8,5
S7	50	10

Na segunda campanha, as análises ocorreram por oxidação química com persulfato seguindo o método 5310 D do Standard Methods (STM, 2011c). O analisador de Carbono (Sievers InnovOx, GE Company), utilizado nesse método, pode ser visto na Figura 11. As diluições variaram de 20 a 100 vezes, dependendo da amostra. O limite de quantificação foi de 1 mg L^{-1} , o intervalo de recuperação entre 90 e 110%, a incerteza do método de 10% e o RSD menor que 20%. Os valores dos brancos também foram subtraídos de todas as análises. A carta controle para verificação da calibração do aparelho foi preparada em três concentrações: 2; 8 e 16 mg L^{-1} .

Figura 11 - Analisador de Carbono Orgânico Total (Sievers InnovOx, GE Company).

3.5.5 Determinação de Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo (total), Estanho, Mercúrio, Níquel, e Zinco nas amostras de lodo de esgoto

As amostras de lodo passaram por uma digestão ácida assistida por micro-ondas (MARS 6™, CEM Corporation, Carolina do Norte, USA) (Figura 2), conforme o método 3051A da US EPA (2007d).

Primeiramente, as amostras sólidas foram colocadas em estufa na temperatura de 40°C até atingirem um peso constante. Foram necessários, aproximadamente, 3 dias em estufa (Figura 12). Após o aquecimento, 10 g de cada amostra foram trituradas e homogeneizadas. Finalmente, foram retirados 0,5 g de cada amostra e colocados nos tubos de teflon para iniciar a digestão.

Figura 12 – Secagem das amostras de lodo de esgoto em estufa a 40° C

Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo (total), Níquel, Mercúrio e Zinco – Foram transferidos 0,5 g da amostra para os tubos da digestão e adicionados 10 mL de HNO_3 65%.

Estanho – Foram transferidos 0,5 g da amostra para os tubos da digestão, adicionados 9 mL de HNO_3 65% e 3 mL de HCl (3:1).

No fim do processo, o conteúdo dos tubos foi passado, através de um funil com papel filtro, para tubos Falcon de 50 mL e avolumados com água ultrapura, resultando em acidez de 20%. O papel filtro tem a função de reter os resíduos de sedimentos, na forma de areia, que restam da digestão. A coloração da areia foi analisada e, se considerada muito escura, a digestão era repetida. Em casos onde verificou-se se falha na vedação do tubo ou perda de

peso da amostra superior a 1%, a amostra foi considerada comprometida e o processo foi repetido. A determinação dos EPTs foi realizada por ICP OES. Os valores dos pontos da curva analítica estão descritos na Tabela 7. Para controle de qualidade do método realizou-se a análise de material de referência certificado para amostras sólidas (CRM-049 Sigma-Aldrich - *Trace Metals - Sandy Clay 1*) para todos os EPTs de interesse nesse estudo.

Tabela 7 – Concentração em mg L^{-1} de cada Elemento Potencialmente Tóxico (EPT) em cada um dos cinco pontos da curva analítica para amostras de lodo de esgoto analisadas no ICP OES

EPT	S1	S2	S3
As	0,05	0,1	0,5
Cd	0,1	1	2
Cu	0,2	3	5
Ni	0,2	3	5
Pb	0,2	3	5
Zn	0,2	3	5
Cr	0,2	3	5
Sn	1	5	10

3.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise estatística dos dados foi realizada no Software Stata 13.0 (StataCorp LLC, Texas, USA). As análises incluíram estatísticas descritivas de todas as amostras analisadas, além da realização de testes de Mann-Whitney para amostras de esgoto bruto e tratado; e regressão logística múltipla para as amostras dos PVs.

Devido à existência de resultados abaixo do limite de detecção do método, foi adotada a estratégia de categorizar os resultados em valores abaixo e acima do percentil 75 de cada um dos elementos quantificados (0.1675 mg L^{-1} para cromo hexavalente, 0.0808 mg L^{-1} para o cobre, 0.1992 mg L^{-1} para o zinco e 0.0354 mg L^{-1} para níquel). As concentrações de EPTs abaixo e acima do percentil 75 foram consideradas variáveis dependentes. As variáveis independentes foram os valores de COT (classificados nas três diferentes faixas: $<120 \text{ mg L}^{-1}$, entre 120 e 225 mg L^{-1} e $>225 \text{ mg L}^{-1}$), as duas diferentes campanhas (maio/junho e outubro/novembro) e as três diferentes áreas (industrial, com famílias inseridas no trabalho informal de joias e bijuterias e áreas sem atividades informais ou industriais conhecidas). Na regressão logística múltipla foram calculadas as *Odds ratio* brutas, os valores de p e os intervalos de confiança de 95% de cada elemento. Posteriormente, os modelos foram ajustados para compensar a influência de variáveis independentes agindo como fatores de confusão, portanto, a *Odds ratio* foi ajustada para valores de COT, diferentes campanhas e áreas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

The environmental impact of informal and home productive arrangement in the jewelry and fashion jewelry chain on the sanitary sewer system

Fernanda Junqueira Salles¹

Ana Paula Sayuri Sato¹

Maciel Santos Luz²

Déborah Inês Teixeira Fávaro³

Francisco Jorge Ferreira⁴

Wanderley da Silva Paganini¹

Kelly Polido Kaneshiro Olympio^{1*}

¹ Departamento de Saúde Ambiental, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil. E-mails: fjsalles@usp.br, aps.sato@gmail.com, paganini@usp.br, kellypko@usp.br

² Laboratório de Processos Metalúrgicos, Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil. E-mail: macielluz@ipt.br

³ Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, Brazil. E-mail: defavaro@ipen.br

⁴ Laboratório de Química Inorgânica, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil. E-mail: elai_cetesb@sp.gov.br

*Corresponding Author: E-mail: kellypko@usp.br (Olympio, K.P.K)

Versão submetida à Environmental Health and Pollution Research (FI= 2.741)

ABSTRACT

INTRODUCTION. The outsourcing informal home practices adopted in jewelry and fashion jewelry chain can causes toxic substances elimination in the effluents and raises a concern for its environmental impact.

OBJECTIVE. his study evaluate if these informal work alters the concentration of potentially toxic elements (PTEs: As, Cd, Cr total and Cr-VI, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn and Zn) in the sewage network.

METHODS. The sanitary sewage samples (n=540) were collected in fifteen manholes during two campaigns in three different areas of Limeira-SP, Brazil (industrial area, with informal work and without known industrial/informal activity). The sewage sludge (n=12), raw (n=12) and treated sewage (n=12) were collected in two wastewater treatment plants (AS and TATU) operating with different treatment process. The PTEs determination was performed by ICP-OES, direct mercury analysis and UV-VIS spectroscopy. High-Temperature Combustion Method and Wet-Oxidation were performed for Total Organic Carbon (TOC) determination.

RESULTS. Cr-VI, Cu, Ni and Zn were the only elements above the detection limit. Four samples exceeded Cu or Zn values permitted to be discharged into sewage system; however the concentration average were lower than that established by Brazilian legislation. A difference was found between values above and below the 75th percentile for campaign and Total Organic Carbon values ($p < 0.015$). The AS treated sewage presented low concentrations of Cu ($p < 0.05$), Zn ($p = 0.02$) and Ni ($p = 0.01$) compared to treated sewage from TATU. In the sludge samples, the Cu means exceeded the limits of the Brazilian legislation ($1,500 \text{ mg kg}^{-1}$) and the Zn results were very close to the limits ($2,800 \text{ mg kg}^{-1}$).

CONCLUSIONS. The heterogeneity of the results can indicate the sporadic nature of the PTE's sanitary disposal. PTEs used in jewelry and fashion jewelry chain may precipitate on the sludge, where presented high concentrations of Cu and Zn which require controlled destination.

Keywords: Environment impact. Metals. Sewage. Contamination. Legislation.

This work was supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Grants 2015/21253-0 and 2016/11087-8).

Conflict of interest: The authors declare that they have no competing financial interests.

1. Introduction

The practice of incorporating informal outsourced activities as part of an industrial process has been adopted in some sectors of the industrial economy, mainly on developing countries (Teare et al., 2015; Sikder et al., 2017). Since some activities are developed in the domestic domain and can be directly dumped into the sewage network, there is concern about environmental impact. The informal productive arrangement being researched on this study are included in jewelry and fashion jewelry production, with outsourced process as assembly, filing, polishing, embellishments and electroplating (Vilela and Ferreira, 2008).

The electroplating is a surface treatment that aims to provide the parts with characteristics of resistance to abrasion and corrosion (Chou et al., 2011). This stage is considered of high impact for environment due to the excessive use of chemical products, significant water consumption and the elimination of toxic substances such as Pb, Cu, Ni, Zn and Cr from baths and cleaning solutions with different types of acids (CETESB, 2005; Ferreira, 2005; Ahluwalia and Goyal, 2007; Li et al., 2014; Benvenuti et al., 2015; Machado and Lansarin, 2016).

The Potentially Toxic Elements (PTEs) determined in this study can be used in electroplating or welding process in the production of jewelry or fashion jewelry (Azevedo and Chasin, 2003; Ferreira, 2005; Sikder et al., 2017). The high metals concentration, such as Cd, Pb, Ni and Cu in jewelry content has already been proven (Yost and Weidenhamer, 2008; Weidenhamer et al., 2010; 2011; Guney and Zagury, 2014a; 2014b). The PTEs of this study will be represented by: As, Cd, Cr (total) and Cr-VI, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn and Zn. The PTEs concentration in the environment generate concern for its toxicity, persistence and non-

degradability (Azevedo and Chasin, 2003; Maanan, 2007; Bacon and Davidson, 2008; Zhou et al., 2008; Hill, 2010). A significant part of these elements are discharged in sewage and many of them are not effectively removed by conventional wastewater treatment (US EPA, 2004; Baysal et al., 2013). Its accumulation in living organisms can impair metabolic pathways, alter the antioxidant balance, and cause toxic effects (Rehman et al., 2017). As, Cd, Cr-VI and Ni compounds are classified by International Agency on Research Cancer (IARC, 2012) as carcinogenic to humans; Pb (IARC, 2006) and metallic Ni as possibly carcinogenic to humans (IARC, 1990).

Due to the mobility and the bioavailability of some elements in the environment, the simple determination of their total concentrations in the sewage network is not sufficient to evaluate their constitution, being important to determine their concentrations after the treatment and in the main residue generated in the treatment, the sludge (Cai et al., 2007; Yang et al., 2017). Therefore, it is necessary to obtain information regarding the constitution of the urban sewage (liquid and solid) and compare the PTEs concentration with legislation limits around the world. The main objective of this study was: evaluate if informal and domestic work with jewelry and fashion jewelry alters the concentration of sanitary effluents and impacts the environment.

2. Materials and Methods

2.1 Study area

Limeira is located 154 km northwest of the city of São Paulo, in the Administrative Region of Campinas (PMSB, 2013). Currently, the city has taken a prominent role in the

Brazilian jewelry market with a significant concentration of jewelry companies (Lacorte et al., 2013). According to Limeira's jewelry association (ALJ, 2014), there are 500 companies that produce about 50 tons of pieces per month with national and international marketing channels. These sectors include cases of informality, exploitation of child labor and improvised work at homes (Lacorte et al., 2013). A study conducted in 2005 found that some chemical elements related to the electroplating of jewelry and fashion jewelry appeared with high X-ray counting number in Limeira city's manholes compared to control area, reflecting the influence of the direct effluent disposal in the sanitary sewage network (Ferreira, 2005).

The Limeira sewage system was under the responsibility of the Company "Odebrecht Ambiental" since 1995 until April 2017 (Odebrecht Ambiental, 2014a). It is a separate system with 100% of sewage collected and treated; and treatment efficiency of 55%. The Tatu Wastewater Treatment Plant (WWT) receives the largest volume of sewage generated in the city (70%), and operates with the primary treatment process, with a treatment efficiency of approximately 40%. The AS WWT receives about 15% of the Limeira sewage and is the most modern and equipped in the city with anaerobic reactors followed by activated sludge and efficiency that exceeds 99% of the removal of the pollutant load (Odebrecht Ambiental, 2014b). The final sludge disposal was made in landfill.

2.2 Samples collection and preparation

The sanitary sewage was collected in three areas of Limeira city (Figure 1). The first area was an industrial area, including the presence of jewelry and fashion jewelry industries. The second area encompassed neighborhoods that presented a concentration of families inserted in the informal productive arrangement of jewelry and fashion jewelry of the city. The third area includes neighborhoods without known industrial activity and without reports

of informal work. The sewage samples were obtained in manholes and WWTs, carried out with the support of Water and Sewage Company staff. The manholes selection was done with the aid of a complete map of the city's sewage network. There was concern that the selected manholes would offer representative sanitary sewage samples of the selected regions, without risk of interference of effluent from regions not selected for this study. In this way, it was assured that there were no collections in emissaries and in networks that receive contribution of sewage pumping stations. All the samples collected in the PVs represented only sanitary effluent that receives contribution of domestic and commercial activities, since the evaluation of the contribution of industrial activities is not the objective of this research.

The collections were carried out in two different campaigns of the year 2016, May/June and October/November. For three consecutive weeks, three weekly collections were made (Monday, Wednesday and Friday). On each day of collection, samples from 15 manholes were collected in the morning (10 AM - 12 AM). In the afternoon, we returned to collect samples in the same manholes (3 PM - 5 PM). Especially on Fridays, in addition to the manholes collection, samples of raw and treated sewage and sludge were collected in the TATU and AS WWT. Thus, in each campaign, 270 samples of sanitary sewage were collected, 6 of raw sewage, 6 of treated sewage and 6 of sludge, totalizing 540 samples of sanitary sewage, 12 samples of raw sewage, 12 of treated sewage and 12 of sludge. Each manhole had a determined collection schedule, being at the same time on all days and months of collection, since a change in the sewage network flow could occur depending on the time of the year, day of the week, number of inhabitants and local characteristics related to the informality of work that generates a random flow of sewage discards.

All the materials used in this study were underwent a cleaning procedure for metals at "Instituto de Pesquisas Tecnológicas" (IPT). The materials were immersed in 10% (v v⁻¹) ultrapure nitric acid (HNO₃) from Merck (Darmstadt, Germany) for at least 24 hours,

subsequently rinsed with ultrapure water $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ at 25°C (Milli-Q) from a Merck Millipore Advantage A10 system.

The sanitary sewage samples were collected in manholes distributed around Limeira city. In each manhole, the contents of the 1L pot were transferred to three containers of 125 mL; one for elemental, other for Cr-VI and one for Total Organic Carbon (TOC) determination. In the vessel for elemental determination, 1 mL of 1:1 (v v^{-1}) HNO_3 was added to $\text{pH} < 2$ for sample preservation. In the Cr-VI vessel, pH was adjusted to 9 with buffer solution plus $600 \mu\text{L}$ 5N NaOH. In the container for TOC samples, $500\mu\text{L}$ of 1:1 (v v^{-1}) sulfuric acid (H_2SO_4) was added to $\text{pH} < 2$. The vessels were transported in iceboxes to Inorganic Chemistry Laboratory of State of São Paulo Environmental Company (CETESB), where they were refrigerated at $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ until the chemical analyses (CETESB, 2011). The same procedure was performed for raw and treated sewage collection. Approximately 500g of sludge were collected from WWT Tatu and AS and subsequently stored in decontaminated containers at $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ (CETESB, 2011).

2.3 Chemical Analyses

All analytical procedures followed the standard operating procedures of the Brazilian Environmental Agency (CETESB), which are based on the methods of the United States Environmental Protection Agency (US EPA) or Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (STM) and approved by Brazilian National Institute of Metrology, Quality and Technology. The accuracy of the analytical methods were checked during the samples analysis using calibration curve, fortified matrix and certified reference material analyses. In order to estimate the sewage dilution the TOC determination was performed

(Metcalf and Eddy, 1991). The TOC results were classified into three different dilution ranges ($<120 \text{ mg L}^{-1}$, $120\text{-}225 \text{ mg L}^{-1}$ and $>225 \text{ mg L}^{-1}$).

2.3.1 Arsenic, Cadmium, Chrome, Copper, Nickel, Lead, Zinc and Tin determination in the sanitary sewage

The preparation of the samples were performed by acid digestion following the EPA 3015A (US EPA, 2007a) method using microwave MARS 6 system (CEM corporation, North Carolina, USA). The digestion method was carried out at “Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares” (IPEN). After being digested and cooled, the samples were diluted with ultrapure water to 50 mL, resulting in a dilution factor of 5 and a 10% of acidity. The samples were analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) from Thermo Fisher Scientific (Waltham, MA, USA) according to method 6010C (US EPA, 2007b). Each sample was analyzed in duplicate giving an average value with the relative standard deviation (RSD) around 25%; the method uncertainty was 5%. Three reference materials were used: ICP-Sample 1 (Trace metals - QC1187 Sigma-Aldrich), SRM 1640a (Trace Elements in Natural Water - NIST) and TMDA 54.5 (Environment Canada). One sample per neighborhood was chosen, randomly, to the fortified matrix of samples and the recovery value adopted was between 80-120% of the reference value. Limit of detection (LOD) were adjusted considering dilution factor and considered for analysis of the results. The LODs (mg L^{-1}) considered for ICP OES were: 0.003 for Cd; 0.02 for Cu, Ni, Zn and Sn; 0.03 for Pb 0.05 for As and Cr.

2.3.2 Mercury determination

Mercury was determined by Direct Mercury Analyser (DMA-80, Milestone, Sorisole, BG, Italy) according to method 7473 (US EPA, 2007c). In each round, wastewater effluent certified reference material was used (ERM CA-713 - Trace elements in waste water), which contains a certified reference value for Hg ($1.84 \pm 0.11 \mu\text{g L}^{-1}$). The LOD considered was 0.1 ng L^{-1} and the recovery interval between 80 - 120%.

2.3.3 Hexavalent chromium determination

Cr - VI was determined using 3500-Cr B colorimetric method (STM, 2011a) based on the selective reaction between it and diphenylcarbazide. The samples were filtered on $0.45 \mu\text{m}$ acetate membrane filters and diluted 5 times in order to minimize the interference of suspended material. After 10 minutes of the diphenylcarbazide solution (0.250 g of 1,5-diphenylcarbazide in 50 ml of acetone) addition, triplicates were measured in the UV-Visible spectrophotometer (model DR/2010, Hach Company, Loveland, CO, USA) at 540 nm wavelength. The LOD was 0.004 mg L^{-1} , the recovery interval between 90-110%, the RSD between the triplicates should be less than 10% and the method uncertainty was 10%.

2.3.4 Total Organic Carbon (TOC) determination

Samples from the first campaign were determined by the High-Temperature Combustion Method on the Shimadzu brand analyzer according to the Standard Methods 5310 B (STM, 2011b). The LOD was 0.38 mg L^{-1} , the RSD was $< 15\%$ and recovery interval was 90-110%. In the second campaign, Standard Methods Wet-Oxidation according to 5310 D (STM, 2011c) was performed using a Sievers InnovOx TOC Analyzer (GE Company). The

recovery interval was 90-110%, method uncertainty was 10%, LOD was 1 mg L⁻¹ and RSD 20%. In all analyzes the blank samples values were subtracted from the result.

2.3.5 Arsenic, Cadmium, Chrome, Copper, Nickel, Lead, Zinc and Tin determination in the sludge

The sludge samples were dried at 40° C until a constant weight to be reached. After this, each dried sample were macerated and homogenized. The sludge samples (0.5 g) were extracted following the 3051A method (US EPA, 2007d) using microwave acid digestion with a MARS 6 system (CEM corporation, North Carolina, USA) at IPEN. At the end of the digestion process, volumes were completed with ultrapure water to 50 mL at an acidity of 20%. PTEs concentrations were measured using Thermo Fisher Scientific ICP OES (Waltham, MA, USA). The certified reference material analysis for solid samples (CRM-049 - Trace Metals - Sandy Clay 1) was carried out for all PTEs. The recovery interval was 80-120%, the calculated method uncertainty was 10% and the RSD 25%. The LODs (mg L⁻¹) considered for ICP OES were: 1.6 for As, 0.16 for Cd, 3.88 for Cr, 4.18 for Cu, 0.28 for Ni, 1.21 for Pb, 0.44 for Zn and 0.57 for Sn.

2.4 Statistical Analyses

Stata Statistical Software 13.0 (StataCorp LLC, Texas, USA) was used to analyze the data obtained from samples. PTEs concentrations below and above the 75th percentile were considered dependent variables. The independent variables were three different areas (industrial, with informal work and without known informal or industrial activity), campaign (May/Jun and Oct/Nov) and sewage dilution (TOC values classified in three values: <120 mg

L^{-1} , 120-225 mg L^{-1} , >225 mg L^{-1}). Data analysis included descriptive statistics; and Mann-Whitney test for raw and treated sewage samples. The significance level adopted was 5%.

To deal with the large standard deviation and some results below the LOD in the sewage samples collected in manholes, we decided to consider the 75th percentile of quantified PTEs concentrations (0.1675 mg L^{-1} for Cr-VI, 0.0808 mg L^{-1} for Cu, 0.1992 mg L^{-1} for Zn and 0.0354 mg L^{-1} for Ni). Multiple logistic regression models were used by calculating the Odds Ratio (OR), 95% confidence interval (95% CI) and p-values. To compensate the influence of independent variables acting like confounding factors, all the models were adjusted for TOC values, campaigns and area and adjusted odds ratio were calculated.

3. Results

3.1 Potentially Toxic Elements Concentrations in Sanitary Sewage

Most of the PTEs determined presented results below the LOD, with the exception of Cr-VI, Cu, Ni and Zn (Table 1). Average concentrations were found to be within the limits of the state of São Paulo decree (São Paulo, 1976). Among all 540 collected samples, four of them exceeded Cu or Zn values permitted to be discharged into sewage system (1.5 mg L^{-1} for Cu and 5.0 mg L^{-1} for Zn). These findings indicate the sporadic nature of PTEs sanitary disposal derived from the informal productive arrangement of jewelry. The first sample that surpassed the legislation was collected in a neighborhood with families working in the production of jewelry, the above results were: 4.24 mg L^{-1} for Cu and 6.16 mg L^{-1} for Zn. Another day, but in the same local, the result for Cu (1.52 mg L^{-1}) was exactly on the edge of

the legislation limit. The third and fourth samples exceeded the Cu limit (2.21 and 1.97 mg L⁻¹, respectively); the third was in a neighborhood with informal work and the fourth in a factory area.

The difference between values above and below the 75th percentile for campaign, TOC and area can be seen in the Tables 2 and 3. Samples with higher TOC values had a higher percentage of results above the 75th percentile for Cr-VI, Cu, Zn ($p < 0.05$), and Ni ($p=0.001$) when compared to samples with lower TOC values. Samples from the second campaign also presented higher percentage of results for Cu, Zn and Ni ($p < 0.05$) above the 75th percentile when compared to first campaign. The two different campaigns also obtained significant influence, being the second with more samples above the 75th percentile ($p<0.001$). The only significant difference among the three different studied areas was Zn concentration, which presented a smaller result in the family workers area (22.2%) compared to the factories area (38.9%), considering the 75th percentile.

1.1 Potentially Toxic Elements concentrations in Wastewaters Treatment Plants

As well as in the manholes, most of the PTEs determined in WWTs presented results below the LOD, with the exception of Cr-VI, Cu, Zn and Ni. Five raw sewage samples exceeded the amount of Cu permitted to be discharged into sanitary sewage treatment networks (1.5 mg L⁻¹), according to State of São Paulo decree (São Paulo, 1976). Four of these samples were from the TATU WWT and the exceeded values were: 3.01; 2.99; 7.23 and 2.87 mg L⁻¹; one of the samples was from AS WWT and the value was 2.86 mg L⁻¹. Taking into account the treated sewage, three samples from TATU WWT (1.42; 1.55 and 1.13 mg L⁻¹) exceeded the Cu concentration permitted in liquid effluents to be discharged into water bodies (1.0 mg L⁻¹).

Statistical difference observed between raw and treated sewage from each WWT are represented in Table 4. Between two WWT, there was no statistical difference in the raw sewage, however, the treated sewage from AS presented low concentrations of Cu ($p < 0.05$), Zn ($p = 0.02$) and Ni ($p = 0.01$) compared to treated sewage from TATU WWT.

1.2 Potentially Toxic Elements concentrations in sludge

All the results for As, Cd, Cr, Ni, Hg, Pb, and Sn were within the limits of the Brazilian Environmental National Council's Resolution 375/2006 (CONAMA, 2006). The total Cu average exceeded the legislation values ($1,500 \text{ mg kg}^{-1}$) and the total Zn results were very close to the Brazilian legislation value ($2,800 \text{ mg kg}^{-1}$) and surpass the Canadian legislation ($1,850 \text{ mg kg}^{-1}$). The Zn values exceeded the Brazilian legislation in two samples from AS WWT (3,371; and $2,926 \text{ mg kg}^{-1}$) and three samples from TATU WWT (3,094; 3,140 and $3,150 \text{ mg kg}^{-1}$). All the samples collected in both WWT exceeded the Cu permissible legislation value.

The arithmetic mean for Zn and Cu in the AS WWT were respectively: 2,632 and $4,829 \text{ mg kg}^{-1}$. In TATU WWT, the arithmetic mean for Zn was $2,775 \text{ mg kg}^{-1}$ and $4,715 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cu. In most cases the total average also exceeded values allowed in the EU, USA and Canada (Table 5).

2. Discussion

Although the PTEs results in the liquid sanitary sewage are below the limits established by the State of São Paulo decree, the presence of zinc and copper in the sludge above the allowed limits from agricultural use raises a concern. These two elements had a

similar behavior in the liquid effluent, where they presented low concentration probably due to the diluted flow. However during the treatment, they are adsorbed in organic matter, clay or oxides, and suffer precipitation, as a result, it is deposited in the sediments (Azevedo and Chasin, 2003; Östman et al., 2017). The tin determination in the sewage sludge can represent the contribution of the jewelry production and calls our attention to the fact that there are no maximum values for its use in agriculture. Excessive levels of tin ingestion can cause gastrointestinal, hematological or immunological effects (ATSDR, 2005b) although it is not considered carcinogenic by IARC.

Another study in Limeira city (Ferreira, 2005) pointed out an expressive and alarming result of PTEs in the urban area sewage. In this case, the X-ray counting number in sanitary effluent for Cu ranged 117 to 135 times above the control sample of Piracicaba, city that does not have the same jewelry productive arrangement. Zn presented values 100 times higher and Pb did not have such expressive results, but the X-ray counting was 2 to 6 times higher than the control. Nonetheless, unlikely what was observed in 2005 in the same region, our study did not indicate the same expressive results. The reason for these differences may be due to the increase of environmental agency surveillance in the last decade. In addition to the surveillance, CETESB also developed a technical guide for companies and formal workers with recognized value examples of cleaner production, pollution problems and solutions (CETESB, 2005). These actions can have caused a positive effect on the city's sanitary sewage constitution, but are focused on the industrial sector. Informal domestic activities are still poorly monitored and investigated; there is no reliable and scientific information about processes and substances used on informal work. Possibly, the determination of Cu, Zn, Cr-VI and Ni on sanitary sewage and high concentration of Cu and Zn on sludge can be related to the home informal production of jewelry and fashion jewelry, since industrial production is inspected. In France, Houhou et al. (2009) collected sanitary sewage in manholes from Grand

Nancy region and reported low means values of Cu, Pb, Zn, Cd, Ni and Cr (0.02; 0.017; 0.058; 0.00007; 0.0064 and 0.0063 mg L⁻¹, respectively). Considering the French scenario, the authors discuss the presence of PTEs because of household activities such as kitchen, laundry and bathroom, corrosion of water supply pipes, groundwater infiltration and the influence of roof runoff in combined sewer system. Considering the variability of sewer systems, the France means values were similar to sewage from this study and other cities such as Melbourne, Stockholm and Milwaukee (Houhou et al., 2009). Considering the scenario from Limeira with different socioeconomic characteristics and separate sewer system, we believe that the informal domestic work with jewelry and fashion jewelry can be one of the PTEs sources in sewage system.

The results showed that the sewage dilution factor directly influenced the concentration of toxic elements (Azevedo and Chasin, 2003; Östman et al., 2017). Sanitary sewage samples with higher TOC values indicated a concentrated sewage, with a higher concentration of organic matter and PTEs. Rainfall data from Limeira measured by Campinas University (UNICAMP) indicated a mean of 9.9 mm of rain in the first campaign days and 1.5 mm in the second campaign. These precipitation values may have contributed to the sewage constitution and may be an explanation for the statistical difference observed for PTEs concentrations between the campaigns. The influence of rainfall is not expected for dilution and roof runoff contribution in separate sewer system, such as Limeira's system (Gromaire et al., 2001; Houhou et al., 2009). However, US EPA (2016) affirms that separate sewer systems with fissures, faulty seals, and irregular connections can receive extra contribution of infiltration and inflow during rainy period.

Sewage sources that contribute to WWT effluents constitution are varied, including sanitary and industrial sources. Low PTEs values in the raw and treated sewage were found in a study done in WWTs of the city of Campinas and Jaguariúna, which are near Limeira,

considered industrialized cities, but, without the jewelry chain (Souza et al., 2014). In this case, Ni, Cu, Zn and Pb were determined by X-ray fluorescence and none showed higher concentration than allowed by legislation. In our study, the TATU's treated sewage presented exceeded averages on random days. It is discharged into Ribeirão Tatu which is a tributary of Piracicaba River. Ribeirão Tatu is classified by Brazilian National Council resolution, n. 357 (CONAMA, 2005) as class 4, what makes its waters indicated only for navigation and landscape harmony. In this case, both chemical and physical parameters analyzed are expected to be higher than other rivers and the CONAMA resolution does not regulate standard PTEs values to class 4 rivers. The Piracicaba River is classified as class 2, which may be destined for human consumption, protection of aquatic communities and recreation. The first CETESB's monitoring point in Piracicaba River, after the mouth of the Ribeirão Tatu, indicates some values in non-compliance with the Brazilian quality standards, among them dissolved oxygen, biochemical oxygen demand, dissolved P, Mn and ammoniacal nitrogen (CETESB, 2016). Even though the effluent released at the Limeira's WWT does not influence the class 4 river, they can influence the quality of the river and catchment points of downstream cities.

Probably, the difference between treated sewage of the present study from AS and TATU, is due to the difference in sewage treatment. AS is equipped with anaerobic reactors followed by activated sludge and TATU operates with the primary treatment process (Odebrecht Ambiental, 2014b). There are studies describing different methods for efficient metals wastewater removal, such as: chemical precipitation, adsorption, ion-exchange or reverse osmosis (Baysal et al., 2013), although, the secondary treatment performed in AS WWT seems to help to decrease Cu, Zn and Ni concentrations, probably, because of efficient organic matter removal. These data corroborate with our results indicating PTEs precipitation due to higher concentrations in the sludge.

Souza et al. (2014) concluded that the sludge from Jaguariúna and Campinas could be directly used in agriculture because PTEs concentrations were below the legislation. Sludge from the states of São Paulo and Minas Gerais presented Ni and Zn concentrations close to the maximum amount allowed for agricultural use and one sample exceeded the Cu value allowed (Braga et al., 2017). Sludge concentrations of Pb and Cd (1,270 and 904 mg kg⁻¹, respectively) from a region with chemical plants in China, exceed the permitted values for agriculture use; while, Cu and Zn concentration (659 and 1,106 mg kg⁻¹, respectively) were higher than in other regions, but were below legislation (Chen et al., 2008). Another study performed in China found 3,649 mg kg⁻¹ of Zn in sewage sludge during landfill, this concentration also exceeded the permitted for agricultural uses (Yang et al., 2017). In sludge samples from Sweden, Cu (110 to 640 mg kg⁻¹) and Zn (396 to 1,500 mg kg⁻¹) were found in higher levels in sludge than effluent, indicating metals sedimentation (Östman et al., 2017). In the same study one sludge sample exceeded the established limit for Cd and another for Hg, both related to localized pollution source and accidental release. A screening of sewage sludges from 15 European countries observed metals concentrations significantly lower, none of the samples exceeded the established limit by EU directive (Tavazzi et al., 2012). In South Africa, Zn and Cu concentrations were over the country guidelines (Shamuyarira and Gumbo, 2014). Azevedo and Chasin (2003) state that the metals concentrations in effluents varied widely and concentrations in urban sludge may increase considerably with the industrial sewage contribution.

Sludge inorganic contaminants, such as copper and zinc, which were quantified in excess in this study can be bio-concentrated in the environment and be accumulated in the soil and in the food chain (Fijalkowski et al., 2017). Even considering non-carcinogenic adverse health effects, there are estimates of copper and zinc minimal risk levels considering acute, intermediate, and chronic exposures (ATSDR, 2004; 2005a). Copper can cause liver and

kidney damage, anemia, immunotoxicity, and developmental toxicity (ATSDR, 2004; Kumar et al., 2016; Kalita et al., 2017). The gastrointestinal tract is the most sensitive to excessive levels of copper ingestion, considering human and animals studies, which reported nausea, vomiting, and/or abdominal pain (Araya et al., 2003; ATSDR, 2004). Excessive levels of zinc ingestion can affect hematological or gastrointestinal system causing vomiting, abdominal cramps, and diarrhea (ATSDR, 2005a).

The production of contaminated sewage sludge and its disposal or treatment has become expensive and with potential environmental risk (Ahluwalia and Goyal, 2007). The disposal in landfills should be controlled and monitored to avoid environmental damages such as the infiltration of PTEs into the soil, leaching and subsequent groundwater contamination. Fang et al. (2017) observed that the repeated application of sewage sludge in the soil can cause the release of Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb, and consequent accumulation, but, not always, the release of PTEs means a significant increase in the leached concentration. Anyway, it is necessary to consider the long-term accumulation and the risks of leachate constituents.

The disposal of PTEs in the sludge in regions where electroplating occurs is proven and some studies have discussed different methods of toxic metal removal from electroplating wastewater and sludge to avoid the leaching of toxic elements (Li et al., 2007; Sousa et al., 2009; Peng and Tian, 2010; Wuana and Okieimen, 2011; Chou et al., 2011; Zhuang et al., 2012; Huang et al., 2013). In Brazil, one of the alternatives used for final sludge disposal is the composting for agricultural (Krzyzanowski et al., 2014; 2016). The increase in PTEs concentration in the soil and agricultural plants, after compost application, has been observed (Gonçalves et al., 2014; Grotto et al., 2015; Nascimento et al., 2015). Cai et al (2007) observed that the compost concentrations increased by 12 to 60% for Cd, 8 to 17% for Cu, 15 to 43% for Pb and 14 to 44% for Zn compared to those in sewage sludge. The PTEs compost contents should also take into account parameters such as pH, temperature, decomposition

and organic matter content (Liu et al., 2007; Miaomiao et al., 2009). According to Fijalkowski et al. (2017), treatment sludge processes like anaerobic digestion, composting and thermal carbonization does not guarantee the complete removal of contaminants.

Considering the compost process limitations, one of the most promising biological technologies for an environmentally safe alternative is the use of phytoremediation (Ali et al., 2013; Baysal et al., 2013; Ashraf et al., 2017; Ye et al., 2017). The method can use low cost agricultural materials; can be coupled with the use of microbes, or fungal biomass for the removal of PTEs (Sud et al., 2008; Ashraf et al., 2017). These technologies can be applicable to treatment of dilute effluent with low concentrations of heavy metals originated from industrial activities (Ahluwalia and Goyal, 2007). A bioremediation test performed with a fungal strain presented the ability to reduce 71%, 56% and 100% of Cr, Cu and Pb, respectively, in electroplating industry effluent (Mishra and Malik, 2012).

Among the main limitations of the present study, we have the limited number of days and collection areas. The first intention of the authors was to increase the number of samples to have better evaluated the sporadic nature of the effluents discard, but the exponential growth of the samples number made their analysis impracticable and out of the our budget.

3. Conclusions

In sanitary sewage, probably, by the effect of the flow dilution, it was very difficult to quantify PTEs in concentrations above the LOD, but this does not attest their absence in the sewage network and much less eliminate the risk of environmental impact. The heterogeneity of the results, observed on random days, can indicate the sporadic nature of the sanitary disposal of PTEs. The fact that no difference was found between the three areas and Cr-VI, Cu, Ni and Zn have been quantified can be an indicator of household PTE disposal in the

sewage. The sludge from TATU WWT and AS WWT could not be used in agriculture without previous treatment. The presence of Zn and Cu in high concentrations in the sludge requires its controlled destination.

4. Referencies

- Ahluwalia SS, Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour Technol.* 2007;98(12):2243–57.
- Ali H, Khan E, Sajad MA. Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. *Chemosphere.* 2013;91:869-81.
- ALJ - Limeirense Jewelry Association [internet]. Limeira – Jewelry Capital [in portuguese]; 2014 [access in 05 abr. 2015]. Available in: http://www.alj.org.br/site/noticia_detalhes.php?ID_Noticia=756.
- Araya M, Olivares M, Pizarro F, González M, Speisky H, Uauy R. Gastrointestinal symptoms and blood indicators of copper load in apparently healthy adults undergoing controlled copper exposure. *Am J Clin Nutr* 2003;77:646–50.
- Ashraf MA, Hussain I, Rasheed R, Iqbal M, Riaz M, Arif MS. Advances in microbe-assisted reclamation of heavy metal contaminated soils over the last decade: A review. *J. Environ. Manag.* 2017;198:132-43.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Copper. Atlanta, Georgia. September 2004.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Zinc. Atlanta, Georgia. August 2005a.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Tin and Tin Compounds. Atlanta, Georgia. August 2005b.
- Azevedo FA, Chasin AAM, organizers. *Metals: Toxicity Management* [in portuguese]. São Paulo: Atheneu, 2003.
- Bacon JR, Davidson CM. Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst.* 2008;133(1):25–46.
- Baysal A, Ozbek N, Akman S. Determination of Trace Metals in Waste Water and their Removal Processes. In: Einschlag FSG, Carlos L, editors. *Waste Water–Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*. Croatia; [s.n.]; 2013.p 145-71.
- Benvenuti T, Rodrigues MAS, Arenzon A, Bernardes AM, Zoppas-Ferreira J. Toxicity effects of nickel electroplating effluents treated by photoelectrooxidation in the industries of the Sinos River Basin. *Braz. J. Biol.* 2015;75(2):17-24. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.11113>.
- Braga AFM, Zaiat M, Silva GHR, Feroso FG. Metal fractionation in sludge from sewage UASB treatment. *J. Environ. Manag.* 2017;193:98-107.
- Cai Quan-Ying, Mo Ce-Hui, Wu Qi-Tang, Zeng Qiao-Yun, Katsoyiannis A. Concentration and speciation of heavy metals in six different sewage sludge-composts. *J. Hazard. Mater.* 2007;147:1063–1072.
- CETESB. Brazilian Environmental Company [internet]. Fashion Jewelry: P + L Series [in portuguese]. Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo; 2005 [acesso em 05 abr. 2015]. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/bijuterias.pdf>.

- CETESB. Brazilian Environmental Company. National guide for samples collection and preservation: water, sediment, aquatic communities and liquid effluents [in Portuguese]. Agência Nacional de Águas, Ministério do meio Ambiente, Brasília – DF; 2011.
- CETESB - Brazilian Environmental Company (BR). State of São Paulo's water quality report 2016. [in Portuguese] Governo do Estado de São Paulo: Secretária do Meio Ambiente. Available in: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>. Accessed: 08 July 2017.
- Chen M, Li Xiao-ming, Yang Q, Zeng Guang-ming, Zhang Y, Liao De-xiang, Liu Jing-jin, Hu Jing-mei, Guo L. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. *J Hazard Mater.* 2008;160:324–329.
- Chou IC, Wang YF, Chang CP, Wang CT, Kuo YM. Effect of NaOH on the vitrification process of waste Ni–Cr sludge. *J. Hazard. Mater.* 2011;185:1522–7. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.079.
- CONAMA. Environmental National Council (BR). Resolution n° 357, March 17, 2005. Water bodies classification and environmental guidelines for its classification, as well as establishes the conditions and standards for the discharge of effluents, and provides other measures [in portuguese]. Ministério do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília, DF, March 18, 2005, n°053:58-63.
- CONAMA – Environmental National Council (BR). Resolution CONAMA N° 375/2006. Defines criteria and procedures for the agricultural use of sewage sludge generated in sanitary sewage treatment plants and their by-products, and makes other provisions [in portuguese]. Diário Oficial da União, Brasília, August 30, 2006;167:141-6.
- Fang W, Delapp RC, Kosson DS, van der Sloot HA, Liu J. Release of heavy metals during long-term land application of sewage sludge compost: Percolation leaching tests with repeated additions of compost. *Chemosphere.* 2017;169:271-280.
- Ferreira MAL. Risk study of worker's health and the environment in the production of jewelry and fashion jewelry in Limeira - SP. [in portuguese]. Piracicaba: Universidade Metodista de Piracicaba; 2005.
- Fijalkowski K, Rorat A, Grobelak A, Kacprzak MJ. The presence of contaminations in sewage sludge - The current situation. *J. Environ. Manag.* 2017. 1-11. doi:10.1016/j.jenvman.2017.05.068.
- Gonçalves ICR, Araújo ASF, Nunes LAPL, Melo WJ. Soil microbial biomass after two years of the consecutive application of composted tannery sludge. *Acta Scientiarum. Agronomy.* 2014;36(1):35-41. doi: 10.4025/actasciagron.v36i1.17160.
- Gromaire MC, Garnaud S, Saad M, Chebbo G. Contribution of Different SOURCES to the Pollution of Wet Weather Flows in Combined Sewers. *Wat. Res.* 2001; 35(2):521-33.
- Grotto D, Batista BL, Souza JMO, Carneiro MFH, Santos D, Melo WJ, Barbosa Jr F. Essential and Nonessential Element Translocation in Corn Cultivated Under Sewage Sludge Application and Associated Health Risk. *Water Air Soil Pollut.* 2015;226: 261. doi 10.1007/s11270-015-2527-y.
- Guney M; Zagury GJ. Children's exposure to harmful elements in toys and low-cost jewelry: Characterizing risks and developing a comprehensive approach. *J Hazard. Mat.* 2014a; 271:321–330.
- Guney M; Zagury GJ. Bioaccessibility of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Sb in Toys and Low-Cost Jewelry. *Environ. Sci. Technol.* 2014b, 48, 1238–1246.
- Hill MK. Understanding Environmental Pollution. 3ed. New York (EUA): Cambridge University Press; 2010.585 p.

- Houhou J, Lartiges BS, Montarges-Pelletier E, Sieliechi J, Ghanbaja J, Kohler A. Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *Sci of Total Environ.* 2009;407:6052–62.
- Huang R, Huang KL, Lin ZY, Wang JW, Lin C and Kuo YM. Recovery of valuable metals from electroplating sludge with reducing additives via vitrification. *J. Environ. Manag.* 2013;129:586-92.
- IARC. International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs Supplement 7 – Nickel and nickel compounds. 1990. v 49: 264-9.
- IARC. International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs Supplement 7 – Lead and lead compounds. 2006. v 87: 230-2.
- IARC. International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs - Arsenic, metals, fibres and dusts. A review of Human Carcinogenic. Lyon, France 2012. v 100C.
- Kalita J, Kumar V, Misra UK, Bora HK. Memory and Learning Dysfunction Following Copper Toxicity: Biochemical and Immunohistochemical Basis. *Mol Neurobiol.* 2017. doi: 10.1007/s12035-017-0619-y.
- Krzyzanowski Jr F, Zappellini L, Martone-Rocha S, Dropa M, Matté MH, Nacache F, Razzolini MTP. Quantification and characterization of *Salmonella* spp. isolates in sewage sludge with potential usage in agriculture. *BMC Microbiol.* 2014;14:263. doi: 10.1186/s12866-014-0263-x.
- Krzyzanowski Jr F, Lauretto MS, Nardocci AC, Sato MIZ, Razzolini MTP. Assessing the probability of infection by *Salmonella* due to sewage sludge use in agriculture under several exposure scenarios for crops and soil ingestion. *Sci. Total Environ.* 2016;568:66-74.
- Kumar V, Kalita J, Bora H, Misra UK. Temporal kinetics of organ damage in copper toxicity: A histopathological correlation in rat model. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* 2016;81:372-80.
- Lacorte LEC, Vilela RAG, Silva RC, Chiesa AM, Tulio ES, Franco RR, Bravo ES. The eradication of child labor in the production of jewelry and fashion jewelry in Limeira – SP [in Portuguese]. *Rev. Bras. Saúde Ocup.* 2013;38(128):199-215.
- Li CT, Lee WJ, Huang KL, Fu SF, Lait YC. Vitrification of chromium electroplating sludge. *Environ Sci Technol.* 2007;41(8):2950-6.
- Li H, Yang X, Xu W, Wu J, Xu J, Zhang G, Xi Y. Application of dry composite electroplating sludge into preparation of cement-based decorative mortar as green pigment. *J Clean. Production.* 2014;66(1):101-6.
- Liu Y, Ma L, Li Y, Zheng L. Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge. *Chemosphere.* 2007;67:1025–32. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.10.056.
- Maanan M. Biomonitoring of heavy metals using *Mytilus gallo provincialis* in Safi Coastal Waters, Morocco. *Environ. Toxicol.* 2007;22:525-31.
- Machado TC, Lansarin MA. Wastewater containing Cr (VI) treatment using solar tubular reactor. *Water Sci Technol.* 2016 Oct;74(7):1698-1705.
- Metcalf & Eddy, Inc. Wastewater engineering. Treatment, disposal and reuse, 3rd ed., revised by George Tchobanoglous and Frank Burton, McGraw-Hill Book Co., Singapore. 1991.
- Miaomiao H, Wenhong Li, Xinqiang L, Donglei W, Guangming T. Effect of composting process on phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead in sewage sludge and swine manure. *Waste Manag.* 2009;29:590–7. doi:10.1016/j.wasman.2008.07.005.
- Mishra A, Malik A. Simultaneous bioaccumulation of multiple metals from electroplating effluent using *Aspergillus lentulus*. *Water res.* 2012;46:4991-8.

- Nascimento AL, Junio GRZ, Sampaio RA, Fernandes LA, Carneiro JP, Barbosa CF. Metais pesados no solo e mamoneira adubada com biossólido e silicato de cálcio e magnésio. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*. 2015;19(5):505-11.
- Odebrecht Ambiental [internet] Sewage: What we do? [in portuguese]; 2014a [Access in 11 abr 2015]. Available in: <http://www.odebrechtambiental.com/limeira/agua-e-esgoto/seu-esgoto/>.
- Odebrecht Ambiental [internet] Sewage: Treatment process [in portuguese]; 2014b [Access in 11 abr. 2015]. Available in: <http://www.odebrechtambiental.com/limeira/agua-e-esgoto/seu-esgoto/seu-esgoto-processos-de-tratamento/>.
- Östman M, Lindberg RH, Fick J, Björn E, Tysklind M. Screening of biocides, metals and antibiotics in Swedish sewage sludge and wastewater. *Water Res.* 2017;115:318-28.
- Peng G, Tian G. Using electrode electrolytes to enhance electrokinetic removal of heavy metals from electroplating sludge. *Chem. Eng. J.* 2010;165:388-94.
- PMSB - Municipal Sanitation Basic Plan. Sanitation Municipal Plan of Limeira - SP: Planning Area Characterization [in portuguese]. 2013.
- Rehman K, Fatima F, Waheed I, Akash MSH. Prevalence of Exposure of Heavy Metals and Their Impact on Health Consequences. *J. Cell. Bioch.* 2017. doi:10.1002/jcb.26234.
- São Paulo (State). Decree nº 8.468, September 8, 1976. Approves the Regulation of Law No. 997 May 31, 1976, which provides for the prevention and pollution environment control [in portuguese]. *Diário Oficial do Estado de São Paulo*.
- Shamuyarira KK, Gumbo JR. Assessment of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge: A Case Study of Limpopo Province, South Africa. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2014;11:2569-79. doi:10.3390/ijerph110302569.
- Sikder AM, Hossain T, Khan MH, Hasan MA, Fakhruzzaman M, Turner JB, Pestov D, McCallister LS, Elahi KM. Toxicity assessment of ash and dust from handmade gold jewelry manufacturing workshops in Bangladesh. *Environ Monit Assess* 2017;189: 279. doi:10.1007/s10661-017-5978-3.
- Sousa FW, Sousa MJ, Oliveira IRN, Oliveira AG, Cavalcante RM, Fachine PBA, Neto VOS, Keukeleire DD, Nascimento RF. Evaluation of a low-cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. *J. Environ. Manage.* 2009;90:3340-4.
- Souza LCF, Canteras FB, Moreira S. Analyses of heavy metals in sewage and sludge from treatment plants in the cities of Campinas and Jaguariúna, using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. *Radiation Physics and Chemistry*. 2014;95:342-345.
- STM. Standard Methods Committee. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Method 3500Cr-B: Colorimetric Method. Revision 1, 2011a.
- STM. Standard Methods Committee. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 5310 B. High-Temperature Combustion Method. Revision 1, 2011b.
- STM. Standard Methods Committee. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Method 5310-D: Wet-Oxidation Method. Revision 1, 2011c.
- Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresour. Technol.* 2008;99:6017-27.
- Tavazzi S, Locoro G, Comero S, Sobiecka E, Loos R, Gans O, Ghiani M, Paracchini B, Umlauf G, Suurkuusk G, Cristache C, Fissiaux I, Alonso Riuz A, Gawlik BM. Occurrence and Levels of Selected Compounds in European Sewage Sludge Samples (Nº LB-NA-25598-EN-N). European Commission Joint Research Centre, Ispra. 2012.
- Teare J, Kootbodien T, Naicker N, Mathee A. The Extent, Nature and Environmental Health Implications of Cottage Industries in Johannesburg, South Africa. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2015;12:1894-901. doi: 10.3390/ijerph120201894.

- US EPA. United States Environmental Protection Agency. Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems. Washington, 2004.
- US EPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3015A: Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. Revision 1. February, 2007a.
- US EPA. United States Environmental Protection Agency. Method 6010C: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. Revision 3. February, 2007b.
- US EPA. United States Environmental Protection Agency. Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. Revision 0. February, 2007c.
- US EPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils. Revision 1. February, 2007d.
- US EPA [internet]. United States Environmental Protection Agency. Municipal Wastewater: Collection Systems. 2016. Access in: 19 may 2017. Available in: <https://www.epa.gov/npdes/municipal-wastewater#collection>.
- Vilela, RAG, Ferreira, MAL. Not everything shines in the production of jewelry in Limeira – SP [in portuguese]. *Rev. Produção*. 2008;18(1):183-94.
- Weidenhamer JD, Newman BE, Clever A. Assessment of leaching potential of highly leaded jewelry. *J Hazard Mater*. 2010 May 15;177(1-3):1150-2. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.016.
- Weidenhamer JD, Miller J, Guinn D, Pearson J. Bioavailability of cadmium in inexpensive jewelry. *Environ Health Perspect*. 2011;119(7):1029-33. doi: 10.1289/ehp.1003011.
- Wuana RA, Okieimen FE. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology*. 2011;2011:1–20. doi: 10.5402/2011/402647.
- Yang K, Zhu Y, Shan R, Shao Y, Tian C. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. *J Environ. Manag*. 2017;189:58–66.
- Ye S, Zeng G, Wu H, Zhang C, Dai J, Liang J et al. Biological technologies for the remediation of co-contaminated soil. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2017. doi:10.1080/07388551.2017.1304357.
- Yost JL, Weidenhamer JD. Accessible and total lead in low-cost jewelry items. *Integr Environ Assess Manag*. 2008;4(3):358-61. doi: 10.1897/IEAM_2007-071.1.
- Zhou Q, Zhang J, Fu J, Shi J, Jiang G. Biomonitoring: Na appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica Quim. Acta*. 2008;606: 135-50.
- Zhuang Z, Xu X, Wang Y, Wang Y, Huang F, Lin Z. Treatment of nanowaste via fast crystal growth: with recycling of nano-SnO₂ from electroplating sludge as a study case. *J. Hazard. Mater*. 2012;211-212: 414-9.

Acknowledgements: The authors acknowledge the valuable collaboration of all technicians and managers from State of São Paulo Environmental Company and the collaboration of Limeira's water and sewage company (Odebrecht Ambiental). We are grateful to Prof. Dr. Rodolfo Andrade de Gouveia Vilela for the collaboration at the beginning of this work and Matheus Angelini (Scholarship student of CNPq Scientific Initiation) for the aid with samples digestion. We would like to thank the intermediation of GAEMA (Special Action Group for the Environment Defense of the Public Prosecution Office of the State of São Paulo).

Table 1. Median, Minimum, Maximum and 75th percentile values of quantified Potentially Toxic Elements (PTEs) in sanitary sewage compared with permissible values sets by State of São Paulo decree

PTE	Sanitary samples (mg L ⁻¹)				State of São Paulo decree* (mg L ⁻¹)	
	Median	Minimum	Maximum	75 th percentile	article 18^a	article 19A^b
Cu	0.06	<0.02	4.24	0.0808	1.00	1.50
Ni	<0.02	<0.02	1.34	0.0354	2.00	2.00
Zn	0.15	<0.02	6.16	0.1993	5.00	5.00
Cr-VI	0.12	0.0093	1.0	0.1676	0.1	0.5

* São Paulo, 1976

^a maximum concentration permitted in liquid effluents to be discharged into water bodies.

^b maximum concentration permitted in liquid effluents to be discharged into sewage treatment networks.

Table 2. Number and percentage of sanitary sewage samples above the 75th percentile for Cr-VI and Cu and associations (Odds Ratio) between results above the 75th percentile and Total Organic Carbon (TOC) values, campaigns and areas

Variables	Potentially Toxic Elements (PTEs)					
	Cr-VI			Cu		
	> 75 th percentile n(%)	OR (CI95%) p	OR adj. (CI 95%) ^a p	> 75 th percentile n(%)	OR (CI95%) p	OR adj. (CI 95%) ^a p
TOC						
80 mg L ⁻¹	7 (8.43)	1	1	11 (13.25)	1	1
160 mg L ⁻¹	74 (23.49)	3.33 (1.47-7.55) 0.004*	3.31 (1.45-7.53) 0.004*	68 (21.59)	1.8 (0.9-3.59) 0.094	1.44 (0.69-2.97) 0.329
290 mg L ⁻¹	54 (38.03)	6.66 (2.86-15.51) <0.05*	6.86 (2.84-16.57) <0.05*	56 (39.44)	4.26 (2.08-8.74) <0.05*	2.12 (0.98-4.61) 0.057
Campaigns						
May/Jun	60 (22.2)	1	1	28 (10.37)	1	1
Oct/Nov	75(27.8)	1.35 (0.91-1.99) 0.137	0.91 (0.59-1.41) 0.686	107 (39.63)	5.6 (3.58-8.99) <0.05*	4.83 (2.97-7.85) <0.05*
Area						
Industrial	14 (19.44)	1	1	22 (30.56)	1	1
Families working with jewelry	100 (25.25)	1.4 (0.75-2.62) 0.293	1.35 (0.71-2.56) 0.361	97 (24.49)	0.74 (0.42-1.28) 0.279	0.68 (0.38-1.23) 0.206
No industrial/ no jewelry activity	21 (29.17)	1.71 (0.13-0.43) 0.176	1.54 (0.69-3.39) 0.285	16 (22.22)	0.65 (0.31-1.37) 0.258	0.57 (0.26-1.28) 0.175

* Significant difference between groups (p<0.05).

^a adjusted values for TOC concentration, campaign and areas.

Table 3. Number and percentage of sanitary sewage samples above the 75th percentile for Zn and Ni and associations (Odds Ratio) between results above the 75th percentile and Total Organic Carbon (TOC) values, campaigns and areas

Variables	Potentially Toxic Elements (PTEs)					
	Zn			Ni		
	> 75 th percentile n(%)	OR (CI95%) p	OR adj. (CI 95%) ^a p	> 75 th percentile n(%)	OR (CI95%) p	OR adj. (CI 95%) ^a p
TOC						
80 mg L ⁻¹	15 (18.07)	1	1	13 (15.66)	1	1
160 mg L ⁻¹	60 (19.05)	1.07 (0.57-1.99) 0.840	0.94 (0.49-1.80) 0.855	70 (22.22)	1.53 (0.8-2.94) 0.193	0.76 (0.31-1.88) 0.556
290 mg L ⁻¹	60 (42.25)	3.32 (1.73-6.39) <0.05*	2.40 (1.19-4.86) 0.015*	52 (36.62)	3.11 (1.57-6.16) 0.001*	0.62 (0.25-1.57) 0.317
Campaigns						
May / Jun	43 (15.93)	1	1	2 (0.74)	#	#
Oct / Nov	92 (34.07)	2.73 (1.81-4.12) <0.05*	2.09 (1.33-3.27) 0.001*	133 (49.26)	#	#
Area						
Industrial	28 (38.89)	1	1	23 (31.94)	1	1
Families working with jewelry	88 (22.22)	0.45 (0.26-0.76) 0.003*	0.4 (0.23-0.7) 0.001*	97 (24.49)	0.69 (0.4-1.19) 0.185	0.57 (0.28-1.17) 0.124
No industrial/no jewelry activity	19 (26.39)	0.56 (0.28-1.14) 0.111	0.52 (0.25-1.11) 0.090	15 (20.83)	0.56 (0.26-1.19) 0.133	0.44 (0.17-1.12) 0.084

* Significant difference between groups (p<0.05).

^a adjusted values for TOC concentration, campaign and areas.

values were not presented considering the low number of samples (n=2) above the 75th percentile

Table 4. Mean and Standard Deviation of Potentially Toxic Elements (PTEs) in raw and treated sewage from AS and Tatu Wastewaters Treatment plants (WWT) in Limeira-SP, Brazil

PTE	AS WWT (mg/L)			TATU WWT (mg/L)			Total (mg/L)		
	Raw	Treated	P	Raw	Treated	p	Raw	Treated	P
Cr-VI	0.09 ± 0.05	0.02 ± 0.02	0.010*	0.06 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.006*	0.07 ± 0.04	0.02 ± 0.02	0.0002*
Cu	0.67 ± 1.08	0.08 ± 0.03	0.037*	2.86 ± 2.46	1.05 ± 0.39	0.149	1.77 ± 2.14	0.57 ± 0.57	0.106
Zn	0.88 ± 1.06	0.18 ± 0.11	0.055	0.99 ± 0.67	0.62 ± 0.35	0.262	0.93 ± 0.85	0.4 ± 0.34	0.065
Ni	0.12 ± 0.21	0.05 ± 0.02	0.408	0.33 ± 0.19	0.20 ± 0.12	0.201	0.22 ± 0.23	0.12 ± 0.12	0.171

* significant difference between groups (p<0.05).

Table 5. Mean and Standard Deviation of Potentially Toxic Elements (PTEs) in sewage sludge from Limeira – SP, Brazil and maximum permitted concentration in sewage sludge or by-products (mg kg⁻¹, dry matter) for use in agriculture in USA, EU, Canada and Brazil

PTE	Legislation				Limeira		
	USA ^a	EU ^b	Canada ^c	Brazil ^d	Mean	SD	CI
Arsenic	41	-	75	41	2.9	1.1	2.2 - 3.6
Cadmium	39	20 to 40	20	39	7.6	4.8	4.5 - 10.6
Lead	300	750 to 1200	500	300	73	18	62 - 85
Copper	1500	1000 to 1750	-	1500	4772	987	4145 - 5399
Total Chromium	-	-	-	1000	133	16	122 - 143
Mercury	17	16 to 25	5	17	0.74	0.13	0.66 - 0.83
Nickel	420	300 to 400	180	420	173	72	128 - 219
Zinc	2800	2500 to 4000	1850	2800	2704	464	2409 - 2999
Tin					77	14	68 - 85

a) Law 40 CFR 503.13. Table 3:Pollutant Concentrations

b) EU Council Directive 86/278/EEC

c) T-4- 93 -Standards for Metals in Fertilizers and Supplements, 1997

d) CONAMA Resolution 375/2006

Figure 1. Location of sanitary sewage collection in each manhole from three different areas of Limeira – SP, Brazil.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados mostram que as concentrações de EPTs no esgoto sanitário líquido são baixas, provavelmente, pelo efeito da diluição. Para a maioria das amostras, os resultados ficaram abaixo do limite de detecção do método e, majoritariamente, abaixo das concentrações máximas permitidas para efluentes líquidos lançados na rede de esgoto. Embora os resultados estejam abaixo do limite permitido pela legislação, a presença de elementos potencialmente tóxicos na rede de esgoto sanitário, ainda que em baixas concentrações, não é esperada nas cidades e, portanto, não elimina o risco de contaminação ambiental. A heterogeneidade dos resultados, observados em dias aleatórios, indica a natureza esporádica do descarte sanitário de EPTs. O fato de não ter sido encontrada diferença entre as três áreas e cromo hexavalente, cobre, níquel e zinco terem sido quantificados pode ser um indicador do descarte informal domiciliar de EPTs no efluente.

As diferenças encontradas entre as concentrações de EPTs nas ETEs demonstram a importância das diferentes etapas de tratamento para aumento da eficiência na eliminação de poluentes. Embora os efluentes tratados sejam despejados no Ribeirão Tatu (Classe 4), é importante lembrar que este ribeirão deságua no Rio Piracicaba, o qual abastece outros os municípios e, se for contaminado, pode provocar um problema de saúde pública.

A presença de Zinco e Cobre em concentrações elevadas no lodo impossibilitaria sua utilização na agricultura sem um tratamento prévio e adequado. Além disso, a presença de EPTs no lodo exige a destinação adequada desse resíduo. A disposição desse resíduo em aterros sanitários deve ser controlada e fiscalizada para que danos ambientais, como a infiltração desses elementos no solo, por meio do chorume, e posterior contaminação dos lençóis freáticos, seja evitada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS COMPLEMENTARES

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004; 2004.
- Åkesson A, Julin B, Wolk A. Long-term dietary cadmium intake and postmenopausal endometrial cancer incidence: a population-based prospective cohort study. *Cancer Res*, 2008;68:6435–6441. doi:10.1158/0008-5472.CAN-08-0329 PMID:18676869.
- ALJ - Associação Limeirense de Joias [internet]. Limeira – A capital da Joia Folheada; 2014 [acesso em 05 abr. 2015]. Disponível em: http://www.alj.org.br/site/noticia_detalhes.php?ID_Noticia=756.
- ALOSP [internet]. Brookfield conclui compra da Odebrecht Ambiental. 27 abril 2017. [acesso em: 30 mai 2017]. Disponível em: <http://alosp.com.br/brookfield-conclui-compra-da-odebrecht-ambiental/>.
- ANVISA [internet]. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Nota conjunta da Anvisa e Senacon sobre cádmio em bijuterias da China. 25 jun 2015. [acesso em: 28 mai 2017]. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/nota-conjunta-da-anvisa-e-senacon-sobre-cadmio-em-bijuterias-da-china/219201/pop_up?_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_viewMode=print&_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_languageId=pt_BR.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Lead. Atlanta, Georgia. August 2007.
- Azevedo FA, Chasin AAM, organizadores. Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo: Atheneu, 2003.
- Beaumont JJ, Sedman RM, Reynolds SD, Sherman CD, Li LH, Howd RA et al. Cancer mortality in a Chinese population exposed to hexavalent chromium in drinking water. *Epidemiology*, 2008;19:12–23. doi:10.1097/EDE.0b013e31815cea4c.
- Brasil. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 13 fev 1998.
- Brasil. Portaria 43 INMETRO, DE 22 de janeiro de 2016. Inmetro limita a concentração máxima de Cádmio e Chumbo em bijuterias vendidas no País. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 26 jan 2016.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental [internet]. Bijuterias: Série P+L. Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo; 2005 [acesso em 05 abr. 2015]. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/downloads/bijuterias.pdf>.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Guia Nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Agência Nacional de Águas, Ministério do meio Ambiente, Brasília – DF; 2011.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (BR). Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2016. Governo do Estado de São Paulo: Secretária do Meio Ambiente. Available in: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-e-relatorios/>. Accessed: 08 July 2017.
- Chandra S, Chauhan LKS, Murthy RC, Saxena PN, Pande PN, Gupta SK. Comparative biomonitoring of leachates from hazardous solid waste of two industries using *Allium* test. *Sci. Total Environ*. 2005;347:46–52.
- Cole P, Rodu B. Epidemiologic studies of chrome and cancer mortality: a series of meta-analyses. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2005;43:225–231. doi:10.1016/j.yrtph.2005.06.009.

- DeForest DK, Brix KV, Adams WJ. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicol.* 2007;84:236-46.
- Derisio JC. Introdução ao controle da poluição ambiental. 2 ed. São Paulo (SP): Signus Editora; 2000.
- Fernandes C, Fontaínhas-Fernandes A, Cabral D, Salgado MA. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Liza saliens* from Esmoriz-Paramos lagoon, Portugal. *Environ. Monit. Assess.* 2008;136:267-75.
- Ferreira MAL. Estudo dos riscos à saúde do trabalhador e ao meio ambiente na produção de joias e bijuterias de Limeira - SP. [dissertação]. Piracicaba: Universidade Metodista de Piracicaba; 2005.
- Figueiredo, VCN. Morbidades referidas por trabalhadoras que produzem joias folheadas em Limeira, SP, *Rev. bras. Saúde Ocup.* 2011;36(124):247-57.
- Gonzales M, Shah V, Bobelu A, Qualls C, Natachu K, Bobelu J, Jamon E, Neha D, Paine S, Zager P. Concentrations of Surface-Dust Metals in Native American Jewelry-Making Homes in Zuni Pueblo, New Mexico. *Archives Environ Health.* 2004, 59(5):245-9.
- Grimm NB, Foster D, Groffman P, Grove JM, Hopkinson CS, Nadelhoffer KJ, Pataki DE, Peters DPC. The changing landscape: ecosystem responses to urbanization and pollution across climatic and societal gradients. *Frontiers Ecol Environ* 2008;6:264-272.
- Grimsrud TK, Berge SR, Haldorsen T, Andersen A. Can lung cancer risk among nickel refinery workers be explained by occupational exposures other than nickel? *Epidemiology*, 2005;16:146-154. doi:10.1097/01.ede.0000152902.48916.d7.
- Grimsrud TK, Peto J. Persisting risk of nickel related lung cancer and nasal cancer among Clydach refiners. *Occup Environ Med*, 2006;63:365-366. doi:10.1136/oem.2005.026336.
- Grover IS, Kaur S. Genotoxicity of wastewater samples from sewage and industrial effluent detected by the *Allium* root anaphase aberration and micronucleus assays. *Mutat. Res.* 1999;426:183-8.
- Gul N, Khan S, Khan A, Ahmad SS. Mercury health effects among the workers extracting gold from carpets and dusted clays through amalgamation and roasting processes. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2015 Nov;22(22):17965-74. doi: 10.1007/s11356-015-4952-2.
- Hu J, Mao Y, White K. Renal cell carcinoma and occupational exposure to chemicals in Canada. *Occup Med (Lond)*, 2002;52:157-164. doi:10.1093/occmed/52.3.157.
- IARC. International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs – Mercury and mercury compounds. 1993. V 58: 239-345.
- Jenkins RL, Benjamin JS, Marvin LS, Rodger B, Lo MP, Huang RT. Metals removal and recovery from municipal sludge; *J. Water Pollut. Control Fed.* 1981;53(1), 25-23.
- Jha AN. Genotoxicological studies in aquatic organisms: an overview. *Mutat. Res.* 2004;552:1-17.
- Kellen E, Zeegers MP, Hond ED, Buntinx F. Blood cadmium may be associated with bladder carcinogenesis: the Belgian case-control study on bladder cancer. *Cancer Detect Prev*, 2007;31: 77-82. doi:10.1016/j.cdp.2006.12.001.
- Kim E, Jun YR, Jo HJ, Shim SB, Jung J. Toxicity identification in metal plating effluent: Implications in establishing effluent discharge limits using bioassays in Korea. *Marine Pollution Bulletin.* 2008;57:637-644.
- Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A, Christensen TH. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2002;32(4):297-336.
- Kozlov M, Zvereva E, Zverev V. Impacts of point polluters on terrestrial biota. *Environ Pollut* 2009;15:1-14.

- Lacorte LEC, Vilela RAG, Silva RC, Chiesa AM, Tulio ES, Franco RR, Bravo ES. Os nos da rede para erradicação do trabalho infanto-juvenil na produção de joias e bijuterias em Limeira – SP. *Rev. Bras. Saúde Ocup.* 2013;38(128):199-215.
- Liaw J, Marshall G, Yuan Y, Ferreccio C, Steinmaus C, Smith AH. Increased child-hood liver cancer mortality and arsenic in drinking water in northern Chile. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 2008;17:1982–1987. doi:10.1158/1055-9965.EPI-07-2816.
- Lubin JH, Moore LE, Fraumeni JF Jr, Cantor KP. Respiratory cancer and inhaled inorganic arsenic in copper smelters workers: a linear relationship with cumulative exposure that increases with concentration. *Environ Health Perspect*, 2008;116:1661–1665. doi:10.1289/ehp.11515.
- Luque-Almagro VM, Moreno-Vivián C, Roldán MD. Biodegradation of cyanide wastes from mining and jewellery industries. *Curr Opin Biotechnol.* 2016;38:9-13. doi: 10.1016/j.copbio.2015.12.004.
- Majer AP, Petti MAV, Corbisier TN, Ribeiro AP, Theophilo CYS, Ferreira PAL, Figueira RCL. Bioaccumulation of potentially toxic trace elements in benthic organisms of Admiralty Bay (King George Island, Antarctica). *Mar. pollut. bull.* 2014;79:321-5.
- Marshall G, Ferreccio C, Yuan Y, Bates MN, Steinmaus C, Selvin S, Liaw J, Smith AH. Fifty-year study of lung and bladder cancer mortality in Chile related to arsenic in drinking water. *J Natl Cancer Inst*, 2007;99: 920–928. doi:10.1093/jnci/djm004.
- Markiewicz B, Komorowicz I, Sajnog A, Belter M, Baralkiewicz D. Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS–technique establishing metrological traceability: A review since 2000. *Talanta.* 2015; 132:814–828.
- Matis KA, Zouboulis AI, Gallios GP, Erwe T, Blocher C. Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites, *Chemosphere.* 2004;55:65–72.
- McElroy JA, Shafer MM, Trentham-Dietz A, Hampton JM, Newcomb PA. Cadmium exposure and breast cancer risk. *J Natl Cancer Inst*, 2006;98:869–873. doi:10.1093/jnci/djj233.
- Mishra S, Dwivedi SP, Singh RB. A Review on Epigenetic Effect of Heavy Metal Carcinogens on Human Health. *The Open Nutraceuticals Journal*, 2010;3:188-193. doi: 10.2174/1876396001003010188.
- Moraes DSL, Jordão BQ. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. *Rev. Saúde Pública.* 2002;36(3):370-4.
- Mucci JLN. Serviços de coleta, tratamento e destinação final de esgotos. In: Giatti LL, organizador. *Fundamentos da Saúde Ambiental*. Manaus (AM): Editora da Universidade Federal do Amazonas; 2009. p 59-79.
- Needleman HL, Bellinger D. 2001. Studies of lead exposure and the developing central nervous system: A reply to Kaufman. *Arch Clin Neuropsychol* 16:359-374.
- Odebrecht Ambiental [internet] Seu esgoto: Processos de Tratamento; 2014a [acesso em 11 abr. 2015]. Disponível em: <http://www.odebrechtambiental.com/limeira/agua-e-esgoto/seu-esgoto/seu-esgoto-processos-de-tratamento/>.
- Odebrecht Ambiental [internet] Seu esgoto: O que fazemos; 2014b [acesso em 11 abr 2015]. Disponível em: <http://www.odebrechtambiental.com/limeira/agua-e-esgoto/seu-esgoto/>.
- Olajire AA, Bello MO, Abdul-Hammed M, Olabemiwo OM. Comparative evaluation of EDTA, pyridine and acetic acid for the assessment of available heavy metals from domestic and industrial sludge. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 2006;3(4):341-9.
- Olympio KPK, Gonçalves C, Günther WM, Bechara EJ. 2009. Neurotoxicity and aggressiveness triggered by low-level lead in children: a review. *Rev. Panam. Salud Pública* 3(26):266-275.

- Öztürk M, Özözen G, Minareci O, Minareci E. Determination of heavy metals in fish, water and sediments of Avsar Dam lake in Turkey. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2009;6(2):73-80.
- Pesch B, Haerting J, Ranft U, Klimpel A, Oelschlägel B, Schill W. Occupational risk factors for renal cell carcinoma: agent-specific results from a case-control study in Germany. MURC Study Group. Multicenter urothelial and renal cancer study. *Int J Epidemiol*, 2000;29:1014–1024. doi:10.1093/ije/29.6.1014.
- Portal de Notícias G1. Gaema e Limeira assinam TAC para melhorias no tratamento de esgoto [internet]. Do G1 Piracicaba e Região; 2016 [atualizado em 05 jan 2016; acesso em 11 maio 2017]. Disponível em: <http://g1.globo.com/sp/piracicaba-regiao/noticia/2016/01/gaema-e-limeira-assinam-tac-para-melhorias-no-tratamento-de-esgoto.html>
- Qiu YW, Yu KF, Zhang G, Wang WX. Accumulation and partitioning of seven trace metals in mangroves and sediment cores from three estuarine wetlands of Hainan Island, China. *J. Hazard. Mater.* 2011;190:631-8.
- Rivara MI, Cebrián M, Corey G, Hernández M, Romieu I. Cancer risk in an arsenic-contaminated area of Chile. *Toxicol Ind Health*, 1997;13: 321–338.
- São Paulo (Estado). Decreto N. 8.468, de 8 de setembro de 1976. Regulamento da lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. *Diário Oficial do Estado de São Paulo*.
- Sisinno CL, Moreira JC. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. *Cad. Saúde Publ.* 1996;12(4):515-23.
- Smith AH, Marshall G, Yuan Y, Ferreccio C, Liaw J, von Ehrenstein O, et al. Increased mortality from lung cancer and bronchiectasis in young adults after exposure to arsenic in utero and in early childhood. *Environ Health Perspect*, 2006;114:1293–1296. doi:10.1289/ehp.8832.
- Soares SRA, Bernardes RS, Cordeiro-Netto OM. Relações entre saneamento, saúde pública e meio ambiente: elementos para formulação de um modelo de planejamento em saneamento. *Cad. Saúde Pública*. 2002;18(6):1713-24.
- Tack FMG. International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET). *Chemosphere*. 2017;185:94-5.
- Tsai SM, Wang TN, Ko YC. Mortality for certain diseases in areas with high levels of arsenic in drinking water. *Arch Environ Health*, 1999;54:186–193. doi:10.1080/00039899909602258.
- UNEP. United Nations Environment Programme [internet]. Closing an Open Dumpsite and Shifting from open Dumping to controlled dumping and to sanitary land filling; 2005 [Acesso em 11 abr 2015]. Disponível em: http://www.unep.or.jp/ietc/Publications/spc/SPC_Training-Module.pdf.
- Vilela RAG, Ferreira MAL. Nem tudo brilha na produção de joias de Limeira – SP. *Rev. Produção*. 2008;18(1):183-94.
- Yılmaz S, Türe M, Sadıkoğlu M, Duran A. Determination of total Cr in wastewaters of Cr electroplating factories in the I. organize industry region (Kayseri, Turkey) by ICP-AES. *Environ Monit Assess*. 2010;167:235–242.

ANEXO I – Deliberação CPG para defesa em forma de artigo.**Deliberação da CPG em sua sessão 9ª/2008 de 05/06/2008****Diretrizes para outra forma de apresentação de Tese e Dissertação dos Programas de Pós Graduação da Faculdade de Saúde Pública da USP**

- A Dissertação de Mestrado deve incluir, no mínimo, um manuscrito resultante do seu projeto de pesquisa de mestrado, submetido ou publicado em periódico arbitrado por pares, no período de sua matrícula no Programa.
- A Tese de Doutorado deve incluir, no mínimo, três manuscritos resultantes do seu projeto de pesquisa de doutorado, sendo que um deles não deve ter sido submetido ou publicado em periódico ou capítulo de livro. Os outros dois artigos devem ter sido submetidos ou publicados em periódicos ou capítulos de livro arbitrados por pares, no período de sua matrícula no Programa.
- São considerados como manuscritos: periódicos ou capítulos de livros. Em todos os manuscritos o candidato a Mestre ou Doutor deverá ser o primeiro autor.
- As Teses e Dissertações devem incluir obrigatoriamente:

Apresentação: descrição da estrutura do trabalho

I. Introdução: texto que sistematize o conhecimento existente e justifique o trabalho realizado.

II. Objetivos

III. Metodologia: descrição das definições, procedimentos e técnicas adotados para a realização do trabalho, não contempladas nos manuscritos apresentados.

IV. Resultados e discussão: onde serão inseridos os manuscritos que apresentam os resultados e discussão correspondente do trabalho realizado que permitam as conclusões e considerações finais.

V. Conclusões ou considerações finais: em que as contribuições do trabalho sejam sintetizadas.

VI. Referências bibliográficas: utilizadas no trabalho

VII. Anexos

- Os manuscritos devem ser formatados segundo as normas para publicação dos periódicos ou obras a que serão submetidos ou publicados.
- As referências bibliográficas devem ser apresentadas ao final de cada capítulo e, quando não se referirem aos manuscritos apresentados, devem seguir as normas gerais do Guia de Teses da FSP.

*Prof. Dr. Arlindo Philippi Jr.
Presidente da CPG*

**ANEXO II – Acordo de responsabilidade firmado com a Odebrecht Ambiental
acordado via e-mail e declaração assinada**

De: "Presidencia - SAAE Limeira" <presidencia@saelimeira.com.br>

Para: fjsalles@usp.br, tecnico@saelimeira.com.br

Cc: "Kelly Olympio" <kellypko@usp.br>, lbortolan@odebrecht.com, csouza@odebrecht.com

Enviadas: Sexta-feira, 12 de Fevereiro de 2016 13:39:55

Assunto: Re: Fwd: mapa tubulações esgoto

Prezada Sra. Fernanda, boa tarde!

Temos conhecimento do trabalho de mestrado que está realizando e iremos apoiar no que for necessário, mas como órgão fiscalizador da concessionária de água e esgoto de Limeira temos a obrigação de controlar e manter a ordem na emissão de documentação a pessoas e entidades fora do nosso município, por se tratar de documentação interna e em alguns casos com dados extremamente sigilosos. Por isso solicito apenas que nos encaminhe, podendo ser neste e-mail, uma declaração de responsabilidade em papel timbrado da Universidade contendo seu nome e identificação acadêmica, e ainda "se responsabilizando pelo mapa da rede de esgoto deste município que deverá ficar sob sua responsabilidade e que não serão divulgados e nem fornecidos, em hipótese alguma, a terceiros.

Assim que recebermos a declaração, disponibilizaremos o mapa solicitado.

Qualquer duvida estou a disposição.

Eng. Osmar da Silva Junior
Presidente

Av. Dr. Alberto Ferreira, 179 - Centro
Limeira - São Paulo - CEP: 13480-074

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Saúde Pública
DEPARTAMENTO DE SAÚDE AMBIENTAL
Av. Dr. Arnaldo, 715 - CEP: 01246-904 –
São Paulo – SP

Fone: 3061-7712, 3061-7883 Fax: 3061-7732

e-mail: hsa@fsp.usp.br

DECLARAÇÃO

Eu, Fernanda Junqueira Salles, portadora do RG 36.270.356-5, aluna de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública da Faculdade de Saúde Pública, da Universidade de São Paulo, declaro me responsabilizar pelo mapa da rede de esgoto do município de Limeira – SP, o qual estará sob minha guarda exclusivamente para desenvolvimento de dissertação de mestrado com o título "Avaliação da presença de Elementos Potencialmente Tóxicos decorrentes da produção de joias e bijuterias na rede de esgoto sanitário de Limeira - SP".

Estou ciente de que não posso divulgar e nem fornecer as informações contidas no mapa para terceiros, assim como não devo reproduzir cópias do mesmo.

Atenciosamente.

Fernanda J. Salles

Fernanda Junqueira Salles

ANEXO III- Carta de colaboração da CETESB

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

São Paulo, 29 de julho de 2015.

Declaro estar ciente da minha participação no projeto de pesquisa "Avaliação da presença de Elementos Potencialmente Tóxicos decorrentes da produção de joias e bijuterias na rede de esgoto de Limeira - SP", a ser apresentado à FAPESP para solicitação de bolsa de Mestrado para a aluna Fernanda Junqueira Salles.

Minha participação se dará, principalmente, na supervisão durante o desenvolvimento de metodologias analíticas para as determinações de metais e semi-metais empregando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, além da coordenação das análises químicas das amostras do projeto previstas para serem processadas neste Laboratório do Setor de Química Inorgânica da CETESB.

Atenciosamente,

Francisco Jorge Ferreira
Gerente do Setor de
Química Inorgânica
Reg. 91.5757-7 - CRQ 6110/2014

Ms. Qui. Francisco Jorge Ferreira
Setor de Química Inorgânica - CETESB
Gerente

Informações Curriculares seguindo a PORT/CPG/03/08

Autora

Fernanda Junqueira Salles

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/5083647069508238>

Última atualização do currículo em 16/03/2017

Mestranda em Saúde Pública pela Faculdade de Saúde Pública da USP. Bacharelada em Ciências Biológicas pela Universidade de Taubaté. Áreas de atuação: Saúde Ambiental, Monitoramento ambiental, Mutagênese ambiental e toxicologia. **(Texto informado pelo autor)**

Identificação

Nome	Fernanda Junqueira Salles
Nome em citações bibliográficas	SALLES, F. J.; SALLES, FERNANDA JUNQUEIRA

Endereço

Formação acadêmica/titulação

2015	<p>Mestrado em andamento em Saúde Pública. Faculdade de Saúde Pública da USP, FSP, Brasil. Título: Avaliação da presença de Elementos Potencialmente Tóxicos decorrentes da produção de joias e bijuterias na rede de esgoto doméstico de Limeira - SP, Orientador: Kelly Polido Kaneshiro Olympio. Coorientador: Wanderley da Silva Paganini. Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil. Palavras-chave: toxicidade; metais; esgoto; contaminação. Grande área: Ciências da Saúde</p>
2010 - 2014	<p>Graduação em Ciências Biológicas. Universidade de Taubaté, UNITAU, Brasil. Título: AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO JAGUARI E RIBEIRÃO LAVAPÉS, BRAGANÇA PAULISTA ? SP, POR MEIO DO TESTE Allium cepa. Orientador: Agnes Barbério. Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.</p>

Orientadora

Kelly Polido Kaneshiro Olympio

Endereço para acessar este CV: <http://lattes.cnpq.br/5138426222420186>

Última atualização do currículo em 18/07/2017

Kelly Polido Kaneshiro Olympio é Professora Doutora do Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo. Graduada em Odontologia pela FOA-UNESP (2000), Especialista em Odontologia em Saúde Coletiva pela APCD-Bauru (2002), Mestre em Odontologia em Saúde Coletiva pela FOBUSP (2005) e Doutora em Saúde Pública pela FSP-USP (2009). Concluiu Pós-Doutorado pela Universidade de São Paulo, financiado pelo PNPd-CAPES (Departamento de Ciências Biológicas, FOB-USP, 2010-2011) e PósDoutorado financiado pela FAPESP (Departamento de Epidemiologia, FSP-USP, 2012-2013). Membro associado da Society of Toxicology (SOT). Autora ou co-autora de 1 livro, 1 capítulo da publicação "Health in the Americas" (PAHO/WHO, 2012), 35 artigos publicados em periódicos nacionais e internacionais e diversos resumos de anais de congressos científicos. Citação e/ou entrevistas em artigos e veículos de divulgação como a Agência FAPESP, Agência USP de Notícias, Projeto Audioteca FSP-USP/Bireme, Rede TV, Revista Mente e Cérebro entre outros. Tem interesse científico e projetos em andamento nas áreas da Toxicologia Ambiental e Ocupacional, Epidemiologia Ambiental, Saúde do Trabalhador e Saúde Ambiental, priorizando o estudo do expossoma humano. Tem experiência em Odontologia Preventiva, Epidemiologia, Metodologia, Saúde e Ambiente, Toxicologia de metais e do flúor. (Texto informado pelo autor)

Identificação

Nome

Kelly Polido Kaneshiro Olympio

Nome em citações bibliográficas OLYMPIO, K. P. K.;Olympio, K.;Olympio, K.P.;Olympio, Kelly Polido Kaneshiro;Olympio, Kelly P.K.

Endereço

Endereço Profissional

Universidade de São Paulo, Faculdade de Saúde Pública, Departamento de Saúde Ambiental.
Av. Dr. Arnaldo, 715, Segundo Andar, Saúde do Trabalhador Pinheiros
01246904 - São Paulo, SP - Brasil
Telefone: (11) 30617121
URL da Homepage: <http://www.fsp.usp.br>

Formação acadêmica/titulação

2005 - 2009

Doutorado em Saúde Pública (Conceito CAPES 6).
Universidade de São Paulo, USP, Brasil.
Título: Exposição a chumbo e comportamento anti-social em adolescentes, Ano de obtenção: 2009.
Orientador: Wanda Maria Risso Günther.
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.