

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA
IEI - Divisão de Engenharia Civil



Luiz Eduardo Dias Bezerra Filho

Estudo da contaminação de águas potáveis por poluentes
emergentes

Orientador: Prof. Dr. Marcelo De Julio

Trabalho de Graduação
Novembro de 2014

Civil

Luiz Eduardo Dias Bezerra Filho

Estudo da contaminação de águas potáveis por poluentes emergentes

Orientador

Prof. Dr. Marcelo De Julio (ITA)

Relator

Prof. Dr. Wilson Cabral de Sousa Júnior (ITA)

Engenharia Civil-Aeronáutica

SÃO JOSÉ DOS CAMPOS

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

Bezerra Filho, Luiz Eduardo Dias

Estudo da contaminação de águas potáveis por poluentes emergentes/Luiz Eduardo Dias Bezerra Filho. São José dos Campos, 2014.

Número de folhas no formato 149f.

Trabalho de Graduação – Engenharia Civil-Aeronáutica – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2014. Orientador: Prof. Dr. Marcelo De Julio

1. Saneamento; 2. Poluentes emergentes; 3. Desreguladores endócrinos; 4. Ecotoxicologia; 5. Processos Oxidativos Avançados; 6. Membranas

I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Estudo da contaminação de águas potáveis por poluentes emergentes

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BEZERRA FILHO, Luiz Eduardo Dias. **Estudo da contaminação de águas potáveis por poluentes emergentes**. 2014. 149 f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Luiz Eduardo Dias Bezerra Filho

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo da contaminação de águas potáveis por poluentes emergentes

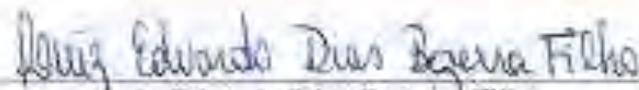
TIPO DO TRABALHO/ANO: Graduação / 2014

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias deste trabalho de graduação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de graduação pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

Luiz Eduardo Dias Bezerra Filho
Rua José da Costa Neto, 100 – Bairro de Lourdes
Fortaleza – CE – Brasil. CEP: 60177-495

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POTÁVEIS POR POLUENTES
EMERGENTES**

Essa publicação foi aceita como Relatório Final de Trabalho de Graduação


Luiz Eduardo Dias Bezerra Filho
Autor


Prof. Dr. Marcelo De Julio (ITA)
Orientador


Prof. Ph.D. Eliseu Lacerda Neto (ITA)
Coordenador do Curso de Engenharia Civil-Aeronáutica

São José dos Campos, 26 de novembro de 2014

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha família,
razão de tudo,
alicerce inabalável,
pela qual sempre vale a pena persistir um pouco mais.

Agradecimentos

Ao seu Luiz, por ter me inspirado a ser absolutamente tudo o que sou. À dona Lorena, por me mostrar que o amor não tem limites. Ao André, por nunca me deixar faltar música e companhia à vida. Aos três, por me mostrarem que não existe distância que me afaste de casa.

À Samantha, por todo o tempo ao meu lado, por todo o apoio, por todo o amor. Por me ensinar a procurar a felicidade no lugar certo. Por me fazer não querer se desfazer dessa felicidade jamais.

Aos amigos de ITA, por alegrar os cinco anos de H8 e por suavizar os cinco anos de faculdade.

Ao professor Marcelo, pela constante disponibilidade, por compartilhar as próprias experiências profissionais e por todo o esmero demonstrado desde os tempos de IC.

Aos bons professores do ITA, por dedicarem parte de suas vidas às de seus alunos.

A Deus, por iluminar meu caminho até aqui.

Citação

“Mude suas opiniões, mantenha seus princípios.

Troque suas folhas, mantenha suas raízes.”

Victor Hugo.

RESUMO

Poluentes emergentes são contaminantes que ocorrem a concentrações vestigiais no ambiente (na ordem de ng.L^{-1}) e que, por terem sido detectados recentemente, são suspeitos de causarem efeitos maléficos à saúde humana e às comunidades animais e vegetais, porém sem evidências irrefutáveis disso. Este Trabalho de Graduação aborda a contaminação de mananciais e de redes de abastecimento de água potável por poluentes emergentes. Realiza-se uma vasta revisão de literatura para: listar os principais contaminantes emergentes conhecidos; colher evidências mundiais dos efeitos ecotoxicológicos provocados por poluentes emergentes (inclusive interferências hormonais) na saúde de populações humanas e animais; elencar e detalhar meios modernos de detecção analítica desses contaminantes, e; elencar e detalhar as principais tecnologias avançadas de tratamento adequadas à remoção de poluentes emergentes. As conclusões finais deste trabalho são que, disseminados em águas potáveis e em corpos hídricos de todo mundo (inclusive do Brasil), os poluentes emergentes ameaçam a saúde pública e, por isso, requerem atenção e tratamentos com urgência. Mesmo economicamente, atesta-se que tecnologias avançadas de remoção são compatíveis com a realidade dos grandes centros urbanos brasileiros, especialmente a Região Metropolitana de São Paulo: além de mananciais gravemente contaminados, a situação de São Paulo se agrava com a escassez hídrica que enfrenta, exigindo ainda mais cautela com a qualidade das águas potáveis veiculadas à população.

Palavras-chave: Saneamento, poluentes emergentes, desreguladores endócrinos, ecotoxicologia, Processos Oxidativos Avançados, membranas.

ABSTRACT

Emerging pollutants are contaminants that occur at trace concentrations in the environment (at levels of ng.L^{-1}) and which, having been recently detected, are suspected of causing harm to human health and to animal communities, although there is almost any irrefutable evidence of it. This graduation work addresses the contamination of water sources and drinking water supply by emerging pollutants. An extensive literature review is carried out in order to: list the most known emerging contaminants; gather global evidence of ecotoxicological effects caused by emerging pollutants (including hormonal interference) on the health of human and animal populations; list and detail analytical modern ways of detecting these contaminants, and; list and detail the most suitable advanced treatment technologies for removal of emerging pollutants. The final conclusions from this work are that emerging pollutants threaten the public health by being widespread in drinking water and in water bodies around the world (including Brazil), and therefore they require urgent attention and treatment. Even economically, it is true that advanced removal technologies are compatible with the reality of the largest urban centers, especially the Metropolitan Region of São Paulo: besides critically contaminated fountains, São Paulo's situation gets worse due to an ongoing water shortage, requiring even more caution to the quality of drinking water conveyed to the population.

Key words: Sanitation, emerging pollutants, endocrine disruptors, ecotoxicology, Advanced Oxidation Processes, membranes.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação espacial do índice de atendimento urbano por rede de água, segundo municípios da Federação. (Fonte: Ministério das Cidades, 2013)	17
Figura 2: Representação espacial do índice de atendimento urbano por rede coletora de esgotos, segundo municípios da Federação. (Fonte: Ministério das Cidades, 2013)	18
Figura 3: Crescimento anual absoluto de receita da indústria farmacêutica dos Estados Unidos (2001 a 2010). Fonte: IMS Health, 2011.	24
Figura 4: Ritmo de crescimento anual percentual de receita da indústria farmacêutica dos Estados Unidos (2001 a 2010). Fonte: IMS Health, 2011.	24
Figura 5: Crescimento anual da produção absoluta de medicamentos nos EUA de 2005 a 2010. Unidades orais (à esquerda) são pílulas, cápsulas e medicamentos de via oral. Unidades injetáveis (à direita) são vacinas e medicamentos por infusão. Fonte: IMS Health, 2010.	25
Figura 6: Gasto mundial com medicamentos e crescimento de 2007 a 2017. Fonte: IMS Health, 2013.	25
Figura 7: Crescimento global do consumo de fármacos por grupos econômicos. A partir de 2013, trata-se de extrapolação temporal. Notam-se efeitos evidentes da crise econômica europeia de 2012. Fonte: IMS Health, 2013.....	26
Figura 8: Crescimento global do consumo de fármacos por principais pólos de demanda, em termos absolutos e relativos. O acrônimo EU5 faz referência aos países: Alemanha, Reino Unido, França, Itália e Espanha. Fonte: IMS Health, 2013.....	26
Figura 9: Exposição de peixes-zebra a estrogênio, hormônio feminino presente em produtos farmacêuticos diversos. Fonte: Adaptado de Holbech et al. (2006).....	43
Figura 10: Padrões de incidência do câncer de testículos no norte da Europa. Incidência por 100 mil habitantes, de acordo com ano de diagnóstico e país. Fonte: Richiardi et al., 2004.	44
Figura 11: Mapa de intensidade mostrando a incidência (por 100 mil habitantes) de câncer testicular no norte da Europa, 1989-1994. As cores mais quentes indicam a incidência mais intensa da doença. Fonte: Finnish Cancer Registry, 2014.....	44
Figura 12: Mapa de intensidade mostrando a incidência (por 100 mil habitantes) de câncer testicular no norte da Europa, 2004-2010. As cores mais quentes indicam a incidência mais intensa da doença. Fonte: Finnish Cancer Registry, 2014.....	44
Figura 13: Faixas de aplicação da GC e HPLC para determinação de poluentes emergentes, com base nas propriedades físico-químicas de volatilidade e polaridade. Fonte: Giger, 2009.	48
Figura 14: Cartucho tradicional de SPE, suas partes e as principais etapas no processo de extração. Fonte: Macedo, 2012.	50
Figura 15: Esquema da Microextração em Fase Sólida (SPME). Fonte: Caldas et al., 2011.	53
Figura 16: Esquema da Extração Sortiva em Barra Magnética (SBSE). Fonte: Caldas et al., 2011.....	54
Figura 17: Esquema das etapas envolvidas no método de extração QuEChERS. Fonte: Macedo (2012).....	55
Figura 18: Esquemática do processo de GC. Fonte: Adaptado de Ferreira, 2011.....	57
Figura 19: Descrição básica do espectrômetro de massa. Fonte: adaptado de Oliveira (2010).	59
Figura 20: Representação do funcionamento de um equipamento de GC-MS/MS. Fonte: Kitson, Larse e McEwen, 1996.....	59
Figura 21: Representação esquemática do DAD. Fonte: Macedo, 2012.	62
Figura 22: Representação das diferenças básicas entre membranas porosas e densas. Fonte: Habert et al. (2006)	67
Figura 23: Modos de escoamento sobre sistemas de tratamento por membranas. Fonte: Habert et al., 2006.....	69
Figura 24: Sistema completo de membranas para escoamento frontal (dead-end). Fonte: Peig (2011).....	70
Figura 25: Sistema completo de membranas para escoamento tangencial (cross-flow). Fonte: Peig (2011)	70
Figura 26: Modelo de estação de MBR, com principais componentes referenciados. Fonte: Mazzonetto, 2012 .	73
Figura 27: Modelo esquemático com principais etapas de tratamento do MBR. Fonte: Mazzonetto, 2012.....	73

Figura 28: Configuração 3x2 de membranas de OI para dessalinização. Fonte: Adaptado de Duranceau e Taylor (2011)	76
Figura 29: Configuração em dois passos de membranas de OI para remoção de contaminantes persistentes. Fonte: Adaptado de Duranceau e Taylor (2011).....	76
Figura 30: Representação da zona de contato de efluentes com gás ozônio. Fonte: adaptado de Singer e Reckhow (2011)	82
Figura 31: Degradação de PPCPs presentes em águas superficiais a partir de POA (O ₃ associado a H ₂ O ₂). A ordenada faz alusão à taxa de degradação, razão entre as concentrações final (C) e inicial (CO) para cada contaminante. Fonte: Pisarenko et al. (2012).	86
Figura 32: Sequência de mineralização da estrona por cada POA aplicado, conforme legenda. Fonte: Sarkar et al. (2014)	96
Figura 33: Degradação da estrogenicidade em matriz com estrona por POAs indicados na legenda. Fonte: Sarkar et al. (2014).....	97

Lista de Tabelas

Tabela 1: Níveis de atendimento com água e esgotos, segundo região geográfica e Brasil.	17
Tabela 2: Caracterização dos sistemas nacionais de água e esgoto conforme SNIS de 2011, segundo informação selecionada.	19
Tabela 3: Ocorrência de contaminantes emergentes, segundo pesquisadores de diversas localidades do mundo.	27
Tabela 4: Eficiência de remoção de poluentes emergentes em tratamentos convencionais em ETEs.....	28
Tabela 5: Faixas de eficiência na remoção de fármacos segundo modalidades de tratamento convencional.....	33
Tabela 6: Classes de contaminantes emergentes segundo seus usos.	34
Tabela 7: Características dos sistemas de SPE comum e SPE on-line, segundo parâmetros de desempenho variados.	52
Tabela 8: Relação dos detectores mais comuns para uso acoplado com GC.....	58
Tabela 9: Resumo dos limites de detecção encontrados para os respectivos analitos, em estudo de Lourenço (2013).	60
Tabela 10: Métodos de tratamento de efluentes com membranas, características e particularidades.....	65
Tabela 11: Comparação qualitativa entre MBR e método aeróbio convencional, em relação a indicadores de desempenho intervenientes.....	72
Tabela 12: Potencial padrão de redução (E ^o _{red}) para semirreações comuns em tratamento de águas, a 25 °C.	80
Tabela 13: Concentração residual de triclosan após 1 hora de reação e com diferentes dosagens de H ₂ O ₂ (triclosan a 10 mg.L ⁻¹ , Fe ³⁺ a 1 mg.L ⁻¹ , 25 °C).	91
Tabela 14: Lista sumária de classes e exemplos de DBPs.....	94
Tabela 15: Consumo elétrico e custos de operação e manutenção de POAs aplicados à degradação de estrona.	104
Tabela 16: Estrutura tarifária do fornecimento de serviços de água e esgoto vigente na RMSP.....	107

Lista de símbolos, abreviaturas e siglas

BPA	Bisfenol A
C8	Coluna de gel de sílica octil-silano
C18	Coluna de gel de sílica octadecil-silano
CAS	Chemical Abstract Service
CCL	Contaminant Candidate List
COT	Carbono Orgânico Total
DAD	Detecção por Arranjo de Diodos
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DEET	N,N-dimetilmetatoluamida
DIBP	Di-isso-butil-ftalato
DIDP	Di-iso-decil-ftalato
DBP	Subprodutos de desinfecção
DOP	Di-octil-ftalato
ECD	Detector por Captura de Elétrons
EDC	Composto Disruptor Endócrino
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETAR	Estação de Tratamento de Água de Reúso
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FDA	U.S. Food and Drug Administration
FID	Detector de Ionização por Chama
GC	Cromatografia Gasosa
GC – MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa
GC – MS ⁿ	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria Tandem de Massa
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HPLC – MS	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrômetro de Massa
HPLC – MS ⁿ	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria Tandem de Massa
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
K _{ow}	Coefficiente de distribuição octanol/água
LLE	Extração Líquido-Líquido
MBR	Biorreator com membranas
MF	Microfiltração

MS	Espectrômetro de Massa
NF	Nanofiltração
NPD	Detector por Nitrogênio-Fósforo
OMS	Organização Mundial da Saúde
OI	Osmose Inversa
PBB	Bifenila polibromada
PBDE	Éter difenílico polibromado
PCB	Bifenila policlorada
PDMS	Polimetilsiloxano
PMHS	Polimetilhidrossiloxano
POA	Processo Oxidativo Avançado
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PPCP	Fármacos e produtos de higiene pessoal
QuEChERS	Extração rápida, fácil, barata, efetiva, robusta e segura
RP	Fase Reversa
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SBSE	Extração Sortiva em Barra Magnética
SPE	Extração em Fase Sólida
SPME	Microextração em Fase Sólida
THM	Trihalometano
TCD	Detector por Condutividade Térmica
UF	Ultrafiltração
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
USGS	Agência de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos
UV	Ultravioleta (radiação)
VMP	Valor Máximo Permitido

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	21
3 FUNDAMENTOS E DEFINIÇÕES	22
4 ECOTOXICOLOGIA DE POLUENTES EMERGENTES	36
4.1 Evidências de interferência em sistemas reprodutivos femininos	37
4.1.1 Casos em animais selvagens.....	37
4.1.2 Puberdade feminina.....	38
4.1.3 Baixa fertilidade e adversidades na gravidez	39
4.1.4 Menopausa.....	40
4.1.5 Outras anomalias no sistema reprodutivo feminino	41
4.2 Evidências de interferência em sistemas reprodutivos masculinos	41
4.2.1 Casos em animais selvagens.....	41
4.2.2 Câncer de testículos.....	43
4.2.3 Sêmen masculino de baixa qualidade.....	45
4.2.4 Decréscimo de níveis de testosterona.....	46
5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES	47
5.1 Critérios para escolha de métodos cromatográficos.....	48
5.2 Métodos de extração.....	49
5.2.1 Extração em Fase Sólida (SPE).....	49
5.2.2 Microextração em Fase Sólida (SPME)	53
5.2.3 Extração Sortiva em Barra Magnética (SBSE).....	54
5.2.4 Método de extração QuEChERS	55
5.3 Métodos cromatográficos e limites de detecção.....	56
5.3.1 Cromatografia Gasosa (GC).....	57
5.3.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa (GC-MS).....	58
5.3.3 Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC)	60
5.4 Propriedades físico-químicas dos analitos e interferências	62
6 TRATAMENTO E REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES.....	64
6.1 Tratamento com membranas	65
6.1.1 Tipos, materiais e características das membranas	66
6.1.2 Modos de escoamento: frontal e tangencial	68
6.1.3 Vantagens e desvantagens nas tecnologias com membranas	70
6.1.4 Biorreatores com membrana (MBR).....	72
6.1.5 Nanofiltração e Osmose Inversa.....	75
6.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados (POA).....	79
6.2.1 Tratamento com ozônio molecular (O ₃) em meio básico	82
6.2.2 Tratamento com ozônio (O ₃) e peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	85

6.2.3 Tratamento com ozônio (O ₃) e radiação UV	87
6.2.4 Tratamento com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) e radiação UV.....	88
6.2.5 Tratamento com processo Fenton.....	89
6.2.6 Tratamento com processo Foto-Fenton	92
6.2.7 Subprodutos e intermediários de POA: ressalvas e cautelas	92
7 TRATAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES E A REALIDADE BRASILEIRA	100
7.1 As disparidades socioeconômicas no Brasil.....	100
7.2 O caso da Região Metropolitana de São Paulo	102
7.3 Análise dos custos de Processos Oxidativos Avançados.....	103
7.4 Análise dos custos de tratamentos com membranas: Osmose Inversa	105
7.5 Comparação com custos de tratamentos convencionais	106
8 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	109
9 REFERÊNCIAS	111
10 ANEXOS.....	140
10.1 Anexo 1: Principais poluentes emergentes classificados como PPCPs.....	140
10.2 Anexo 2: Principais poluentes emergentes e interferentes endócrinos.....	141
10.3 Anexo 3: CCL3 (poluentes químicos).....	142

1 INTRODUÇÃO

Apesar de sua abundância no planeta, a água é certamente o recurso natural mais precioso de que se dispõe. Sua importância está ligada a praticamente todas as necessidades humanas, à manutenção do balanço energético e à própria biodiversidade da Terra. Entende-se que, se a qualidade ambiental é a base para a preservação da vida das futuras gerações, atenção especial deve ser dada à preservação dos corpos hídricos, já que a água é a substância que sustenta e permite a estruturação da sociedade humana (Reis Filho et al., 2007).

Nesse sentido, muito ainda há de ser feito. O despreparo com o manejo de água e esgoto, sobretudo em regiões subdesenvolvidas, favorece a contaminação de mananciais e consequente veiculação de doenças hídricas. Segundo a OMS (2007), 1,8 milhão de pessoas (principalmente crianças) morrem anualmente por causa de doenças gastrointestinais, propagadas pela falta de água tratada. Os agentes biológicos patogênicos que interferem na saúde humana são, em sua maioria, bactérias, vírus, protozoários e helmintos (OMS, 2011). Tal déficit eminente em saneamento básico traz consequências graves em termos de saúde pública, meio ambiente e cidadania (Teixeira e Pungirum, 2005).

No Brasil, o cenário do saneamento básico ainda é alarmante, sobretudo nas áreas periféricas dos grandes centros urbanos e nas zonas rurais, onde se concentra a população mais pobre (Junior e Paganini, 2009). Dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (Ministério das Cidades, 2013) referentes a 2011 apontam que, naquele ano, as redes públicas de abastecimento com água potável alcançavam 82,4% da população brasileira total, percentual que sobe para 93,0% considerando apenas zonas urbanas. De qualquer modo, segundo estimativas populacionais do IBGE para 2011, isso representa 33,9 milhões de brasileiros sem acesso à rede pública de água tratada.

A coleta de esgotos, por sua vez, alcançava 48,1% da população total, subindo para 55,5% nas zonas urbanas. Segundo as mesmas estimativas populacionais do IBGE para 2011, tal percentual é traduzido em 99,8 milhões de brasileiros sem acesso a redes de coleta. A situação do esgotamento sanitário nacional tende a ser ainda mais preocupante porque, além da carência de redes de coleta, o índice de tratamento de esgotos gerados é ainda mais débil, representando apenas 37,5% do volume de esgoto gerado no País. É um retrato fiel de como a universalização de saneamento ainda é uma meta distante da realidade nacional.

Todos esses dados, complementados segundo referências a cada região geográfica do Brasil, são apresentados na Tabela 1.

Diversos são os fatores responsáveis pelo déficit dos serviços de água e esgoto no País. Dentre eles, podem ser mencionadas a fragmentação de políticas públicas, a carência de instrumentos de regulamentação e regulação (Nascimento e Heller, 2005), a falta de profissionais qualificados, a ausência de planejamento apropriado e continuado e a própria insuficiência e má aplicação de recursos públicos (Junior e Paganini, 2009). De fato, verifica-se que as políticas de saneamento básico são bem mais efetivas, tanto para água como para esgotos, na região Sudeste, sobretudo em São Paulo e em Minas Gerais. São exatamente esses dois estados os que têm realizado investimentos mais significativos na área de saneamento, conforme o próprio SNIS de 2011. Evidências inequívocas disso são também fornecidas pelas Figuras 1 e 2, que apresentam a distribuição espacial dos índices de atendimento urbano de rede de água e da rede coletora de esgotos, segundo os municípios da Federação.

Tabela 1: Níveis de atendimento com água e esgotos, segundo região geográfica e Brasil.

Região	Índice de atendimento com rede (%)				Índice de esgotos gerados tratados (%)
	Água		Coleta de esgotos		
	Total	Urbano	Total	Urbano	Total
Norte	54,6	67,9	9,6	11,8	12,7
Nordeste	71,2	89,4	21,3	28,4	30,1
Sudeste	91,5	96,7	73,8	78,8	41,2
Sul	88,2	96,8	36,2	42,0	34,6
Centro-Oeste	87,3	96,0	47,5	52,0	44,0
Brasil	82,4	93,0	48,1	55,5	37,5

Fonte: Ministério das Cidades, 2013.

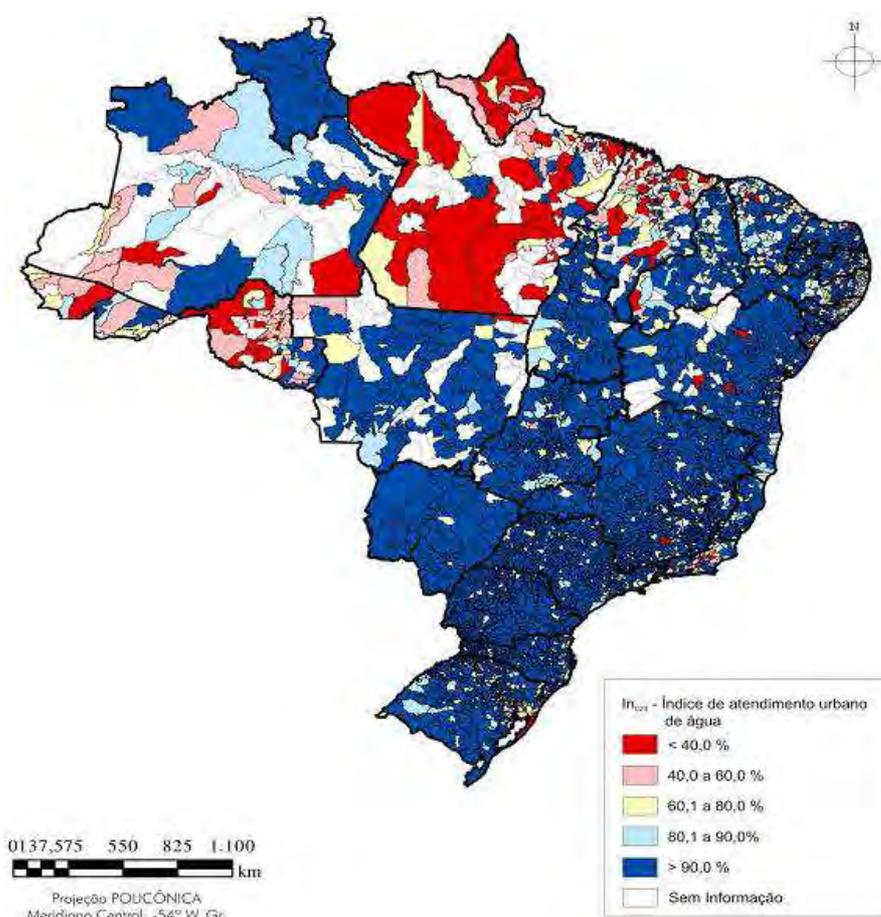


Figura 1: Representação espacial do índice de atendimento urbano por rede de água, segundo municípios da Federação. (Fonte: Ministério das Cidades, 2013)

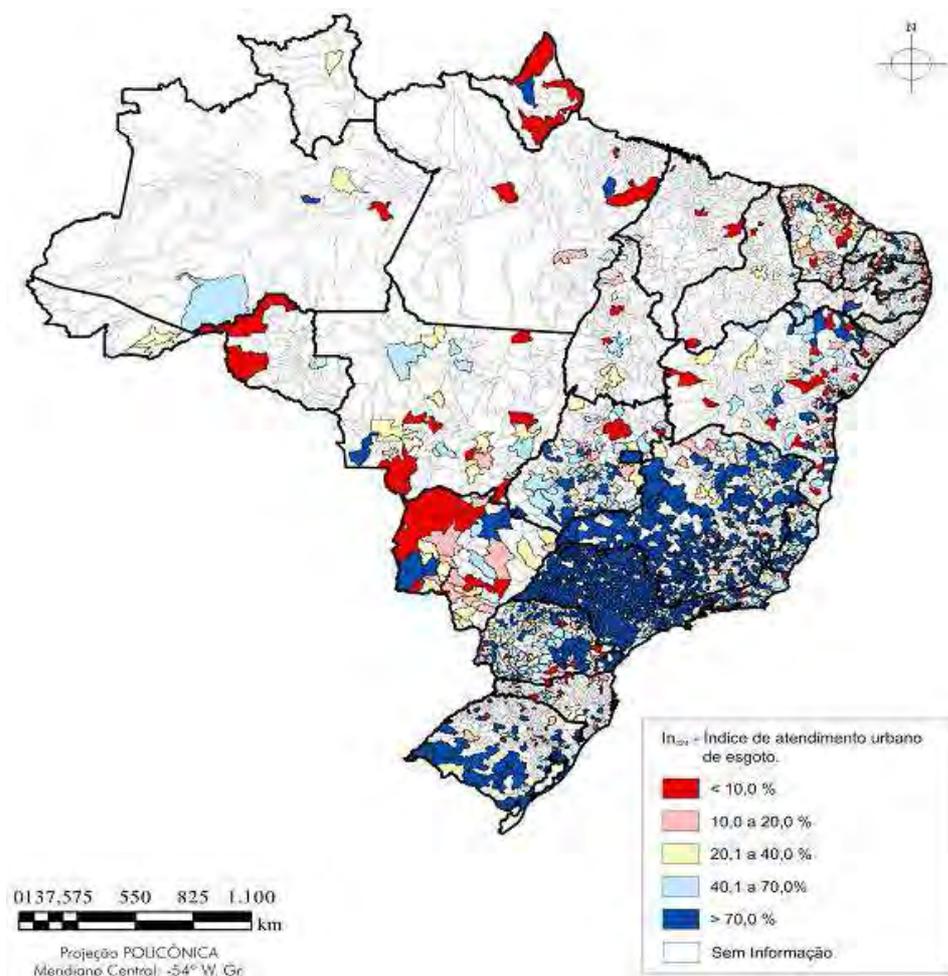


Figura 2: Representação espacial do índice de atendimento urbano por rede coletora de esgotos, segundo municípios da Federação. (Fonte: Ministério das Cidades, 2013)

Contudo, há registros nacionais de que o sistema de saneamento brasileiro vem crescendo e apresentando melhorias recentes.

De 2010 para 2011, segundo dados do IBGE, a população brasileira cresceu de 190,8 milhões para 192,4 milhões, um aumento relativo de 0,8%. Nesse mesmo período, o próprio relatório do SNIS aponta que houve acréscimo de 1,4 milhão de ligações d'água (acrécimo de 3,1% em relação à quantidade de 2010) e de 8,8 mil quilômetros de redes de água (acrécimo de 1,7% no mesmo período). Quanto aos volumes, verificou-se aumento de 400,5 milhões de metros cúbicos na produção de água (mais 2,7%) e 244,4 milhões no volume de água consumido.

Já em relação aos sistemas de esgotamento sanitário, na mesma passagem de 2010 para 2011, houve acréscimo de 1,3 milhão de ligações (acrécimo de 5,6%) e de 6,6 mil quilômetros de redes (3,0%). Em relação ao volume de esgoto coletado, o aumento foi de 83,9 milhões (2,7%). O único parâmetro que não superou nem acompanhou o salto populacional foi o volume de esgotos tratados no Brasil: com mais 9,7 milhões de metros cúbicos tratados entre 2010 e 2011, tem-se acréscimo de apenas 0,3% em relação ao dado de 2010, portanto inferior à taxa de crescimento populacional (0,8%). A Tabela 2 apresenta a caracterização global dos sistemas de saneamento brasileiros feita para o ano de 2011, na ocasião de confecção do último SNIS. Trata-se da última coletânea de dados minimamente confiáveis para referência de projetos e análises científicas sobre esses sistemas.

Tabela 2: Caracterização dos sistemas nacionais de água e esgoto conforme SNIS de 2011, segundo informação selecionada.

Informação	Unidade	Valor
Quantidade de ligações de água	unid.	46.337.321
Extensão da rede de água	km	519.024
Volume de água produzido	mil m ³	15.423.936
Volume de água consumido	mil m ³	9.355.778
Quantidade de ligações de esgotos	unid.	23.739.726
Extensão da rede de esgotos	km	231.352
Volume de esgoto coletado	mil m ³	4.726.248
Volume de esgoto tratado	mil m ³	3.207.947

Fonte: Ministério das Cidades, 2013.

O crescimento do alcance do saneamento básico brasileiro é um fator que tem diminuído significativamente a exposição da população a patógenos de veiculação hídrica. Nesse contexto, é certo que a redução de enfermidades pelo acesso à água tratada está diretamente relacionada aos processos de desinfecção.

Di Bernardo e Dantas (2005) definem a desinfecção como uma inativação de microrganismos patogênicos presentes na água, sendo utilizados agentes químicos ou não. O processo de cloração é o mais difundido no Brasil e no mundo (tanto para água quanto para esgoto), dado que a opção de uso do cloro como agente desinfetante envolve: custo razoável de aquisição, concentrações rápida e facilmente determináveis, larga literatura para estudos de referência, presença residual na rede de distribuição e confiabilidade. A cloração, portanto, representa um benefício indiscutível à saúde humana, dada a capacidade do cloro de destruir ou inativar a maioria dos patógenos transmitidos pela água, a exemplo dos coliformes termotolerantes (Santos e Gouveia, 2011).

O ponto é que hoje se sabe que a desinfecção convencional com cloro gera subprodutos potencialmente carcinogênicos, como os trihalometanos (THM), após interações com substâncias húmicas (material orgânico). Ainda, mesmo com sua eficácia, a cloração é seletiva e não destrói todas as formas vivas, existindo certos patógenos que não são inativados após a cloração de efluentes. Fregonesi et al. (2012) apontam o caso dos protozoários *Cryptosporidium* e *Giardia*, cujos cistos são resistentes aos processos de cloração (em condições usuais de dosagem e de tempo de contato) e aumento de temperatura, permanecendo viáveis no ambiente. Um episódio marcante relacionado ao *Cryptosporidium* foi a epidemia de Milwaukee, em 1994, nos EUA. A contaminação hídrica atingiu cerca de 50% dos usuários do sistema de água municipal, causando 403.000 contaminações e 104 óbitos (MacKenzie et al., 1994). Trata-se da maior epidemia de doenças veiculadas pela água na história dos EUA.

O problema ganha ainda maiores proporções quando consideradas certas substâncias orgânicas refratárias, também imunes a processos convencionais de tratamento. Historicamente, compostos como fenóis de cadeia substituídas, solventes clorados não biodegradáveis, subprodutos farmacêuticos, pesticidas e surfactantes são substâncias reconhecidas por sua difícil remoção da água (Esplugas et al., 2007). Segundo a OMS (2013), o uso cotidiano desses compostos artificiais é indispensável, apesar das evidências de que podem interferir no sistema endócrino (hormonal) de uma variedade de espécies aquáticas, notadamente peixes e anfíbios, e mesmo no sistema endócrino humano.

Trata-se de uma nova classe de contaminantes químicos, os poluentes emergentes. Essa denominação se aplica não por terem sido descobertos recentemente, mas por serem substâncias potencialmente nocivas, cujos efeitos ao organismo humano ou ao ambiente ainda são pouco (ou nada) conhecidos. Isso significa que os contaminantes emergentes ainda não estão regulamentados em legislação vigente ou que estão atualmente em processo de catalogação (Barceló, 2003). As substâncias mencionadas anteriormente, denominados compostos disruptores endócrinos (do inglês *endocrine disrupting compounds*, ou EDC), são um subgrupo de poluentes emergentes.

As primeiras evidências de seres vivos atingidos por supostos EDC's foram observadas no início da década de 1980, em três fenômenos distintos. Na região dos Grandes Lagos (América do Norte), notaram-se características femininas em machos de aves coloniais expostos ao praguicida organoclorado DDT. Na Flórida (EUA), o mesmo ocorreu com populações de jacarés que habitavam o lago Apopka (SETAC, 2000). Por fim, na Europa, pescadores britânicos constataram a ocorrência de características sexuais anormais (intersexo e hermafroditismo) em comunidades de peixes que habitavam uma lagoa a jusante do ponto de descarga de uma ETE (Sweeting, 1981).

Hoje, portanto, o desafio brasileiro na área de saneamento envolve duas etapas: a universalização do tratamento convencional de água e esgoto para as parcelas mais carentes da população (sujeitas à precariedade das periferias e comunidades rurais) e, em seguida, a remoção e tratamento de compostos emergentes. Isso porque, oriundos dos efluentes industriais e urbanos, os poluentes emergentes podem contaminar corpos hídricos, driblar sistemas de tratamento em estações convencionais (tanto de esgoto como de água) e recircular nas redes de abastecimento público. Na verdade, em cidades e regiões brasileiras mais desenvolvidas (como a Região Metropolitana de São Paulo), essa segunda etapa já deve ser encarada como o desafio atual, haja vista o alcance já abrangente das redes públicas de saneamento e principalmente o descarte intenso de rejeitos, efluentes e contaminantes. Não raramente, tais contaminantes são hormonalmente ativos e, mesmo em um nível baixíssimo de concentração (traços a ng.L^{-1}), podem interferir no funcionamento do sistema endócrino de organismos humanos e aquáticos, causando anomalias reprodutivas e outros efeitos adversos (Beraldo, 2012). Desse modo, consistem num risco bastante iminente de novas doenças hídricas, retomando a antiga preocupação da sociedade brasileira de, desprevenida, sofrer surtos e epidemias.

2 OBJETIVOS

O trabalho em questão objetiva ser uma completa e abrangente revisão de literatura e do estado da arte em poluentes emergentes. Primeiro passo nesse sentido é dado com a listagem dos principais contaminantes emergentes e desreguladores endócrinos de que se tem conhecimento científico. Dada a inexistência de dados oficiais, regulamentações e até legislações sobre o assunto (mesmo nos órgãos mundiais de maior importância em saneamento), trata-se de uma meta vanguardista, sobretudo em nível nacional. Acompanhando a relação desses poluentes emergentes, espera-se separá-los e descrevê-los segundo suas origens e classes preponderantes.

Em seguida, o trabalho inclui a pesquisa de casos e análise dos efeitos ecotoxicológicos de poluentes emergentes sobre os seres constituintes de ecossistemas (comunidades de animais, incluindo o homem). Prioriza-se, neste âmbito, a coleta de dados referentes à ocorrência de anomalias hormonais em seres de hábitat aquático (como comunidades de moluscos, peixes, anfíbios e répteis), bem como de indícios da incidência crescente de doenças humanas em regiões com maior atividade urbano-industrial.

Finalmente, busca-se relacionar e elencar os meios modernos de detecção analítica desses contaminantes, bem como as tecnologias aplicáveis para remoção de poluentes emergentes em nível mundial. Desde que se trata de um campo tecnológico complexo e recente, pretende-se realizar uma análise de compatibilidade desses métodos avançados de detecção e de tratamento com a realidade tecnológica e socioeconômica brasileira, inclusive inserindo-os no contexto de escassez hídrica verificado na Região Metropolitana de São Paulo, ao longo do ano de elaboração deste trabalho.

3 FUNDAMENTOS E DEFINIÇÕES

Atualmente, um foco eminente das comunidades científica e regulatória relaciona-se à presença de um grupo de contaminantes de interesse recente, denominados de contaminantes emergentes. Uma definição aceita é a de que são substâncias cuja ocorrência ou relevância no ambiente foi constatada recentemente, sendo que seus efeitos sobre a saúde humana e sobre o ambiente permanecem incertos (Santana, 2013). Consequência direta dessa incerteza e da falta de dados apurados sobre poluentes emergentes é que as legislações ambientais brasileiras (e mesmo as mundiais) ainda não os contemplam. Os compostos emergentes podem ser candidatos a futuras regulamentações dependendo dos estudos que forem sendo feitos sobre sua ecotoxicidade (Verlicchi et al., 2010). Hoje, portanto, a regulamentação que guia o tratamento desses compostos ainda é bem incipiente.

Outra definição é dada pela Agência de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos (USGS, do inglês United States Geological Survey), instituto de pesquisa com participação científica intensa na área de poluentes emergentes:

Um poluente emergente é uma substância química, de ocorrência natural ou antrópica, ou qualquer microrganismo que não é normalmente controlado no meio, mas que tem potencial para entrar no ambiente e causar efeitos adversos ecológicos e (ou) sobre a saúde humana, sendo esses efeitos conhecidos ou suspeitos (USGS, 2012. Página eletrônica. Disponível em <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index>)

Uma terceira definição é passível de ser citada, tanto pela importância de sua fonte quanto pela abrangência dada às legislações pertinentes. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês United States Environmental Protection Agency) define:

Contaminante emergente é um composto químico ou material caracterizado por uma suspeita, potencial ou real ameaça à saúde humana e (ou) ao meio ambiente, ou caracterizado pela escassa publicação de padrões de potabilidade. Um contaminante pode também ser declarado emergente devido à descoberta de uma nova fonte ou uma nova rota de transmissão ao homem (USEPA, 2014. Página eletrônica. Disponível em http://www.epa.gov/fedfac/documents/emerging_contaminants).

Essas definições não caracterizam, necessariamente, os poluentes emergentes como substâncias de produção recente. De fato, boa parte desses poluentes são produtos de higiene pessoal e fármacos, incluindo analgésicos, anti-inflamatórios, contraceptivos, antibióticos, reguladores lipídicos e outros. Inclusive, nesse sentido, a USEPA sugere uma denominação alternativa aos contaminantes emergentes: contaminantes de preocupação emergente (USEPA, 2014). Assim, fica mais evidente que o real problema concerne à falta de informação e às detecções em níveis nocivos desses poluentes em corpos hídricos, não à época de sintetização desses compostos.

Para evidenciar a falta de conhecimento ecotoxicológico acerca de certas substâncias e para confrontar o lapso entre produção industrial (compostos químicos) e produção científica (estudos), Mello-da-Silva e Fruchtingarten (2005) situam, ainda na década de 2000, a abrangência dos testes ecotoxicológicos em relação ao montante de substâncias químicas produzidas para uso intensivo:

[...] em torno de 85.000 agentes químicos são produzidos e utilizados nos países mais industrializados, dos quais 2.800 são considerados de alto volume de produção (acima de 500.000 kg por ano). Menos de 45% desses foram submetidos a testes

toxicológicos básicos, e menos de 10% foram estudados quanto a efeitos tóxicos sobre organismos em desenvolvimento. (Mello-da-Silva e Fruchtengarten, 2005, p. 206).

Por sua vez, pesquisadores do Laboratório de Química Ambiental (LQA) da Unicamp corroboram a citação anterior. Sodré et al (2007) constataram que,   época da investiga o feita, “em países industrializados, tais como os Estados Unidos e Japão, cerca de 100.000 compostos são produzidos deliberadamente e utilizados para diversos fins. Apenas nos Estados Unidos são registrados de 1200 a 1500 substâncias químicas por ano”.

Os compostos farmacêuticos, grupo que abrange quantidade representativa de poluentes emergentes, são substâncias que vêm sendo utilizadas há décadas, tanto na medicina humana quanto na veterinária. Somente na União Europeia, há indica es de que cerca de 3000 fármacos diferentes são consumidos regularmente (Tambosi, 2008).

O preocupante é que, logicamente, após serem administrados de acordo com sua fun o, os fármacos são total ou parcialmente metabolizados e excretados pelo organismo, sobretudo pelas fezes e urina, em quantidades variadas (Radjenovic et al., 2007). Mulroy (2001) situa que um percentual em torno de 50 e 90% de uma dosagem de um fármaco é excretado inalterado e persiste no ambiente, sendo que nem todos são passíveis de serem degradados química ou biologicamente. Contribui também, para a presença de fármacos nos dejetos domésticos, o descarte indevido na rede de coleta de medicamentos não utilizados, prática igualmente passível de ocorrer em unidades hospitalares e industriais.

Os antibióticos, classe de substâncias particularmente usadas para tratamento de humanos e animais infeccionados por bactérias e fungos, são compostos particularmente banalizados no mundo. Os alemães, por exemplo, consomem anualmente 400 toneladas de antibióticos, dos quais dois terços são parcialmente metabolizados e excretados nos sistemas de esgotos como via de emissão (Gartiser et al., 2007). Na China, as estatísticas indicam que mais de 70% das drogas prescritas são antibióticos (Gulkowska et al., 2007). Segundo Xiao e Li (2013), a produ o estimada de antibióticos nesse período correspondia a 210 mil toneladas de medicamentos, dos quais 97 mil toneladas (cerca de 46%) eram direcionadas a aplica es em rebanhos de suínos e aves, principalmente. Isso repercute em riscos maiores de contamina o das áreas rurais do país, além das zonas urbanas. Nos Estados Unidos, a produ o de antibióticos para aplica o na pecuária também é significativa: segundo a Food and Drug Administration (FDA, 2009), esse valor chega a quase 80% da produ o nacional. Em termos absolutos, trata-se de 13 mil toneladas aplicadas nos rebanhos, de um total de 16,3 mil toneladas de antibióticos sintetizados.

Generalizando para outros fármacos, além de antibióticos, há pesquisas relacionadas à produ o e ao crescimento da indústria farmacêutica em geral, tanto a norte-americana quanto a global. Segundo o IMS Institute for Healthcare Informatics (2011), a receita anual no mercado dos EUA praticamente dobrou de 2001 a 2010, passando de US\$172 bilhões para US\$307 bilhões (Figura 3). Observa-se, porém, que esse crescimento vem ocorrendo a taxas cada vez menores (Figura 4).



Figura 3: Crescimento anual absoluto de receita da indústria farmacêutica dos Estados Unidos (2001 a 2010).
Fonte: IMS Health, 2011.

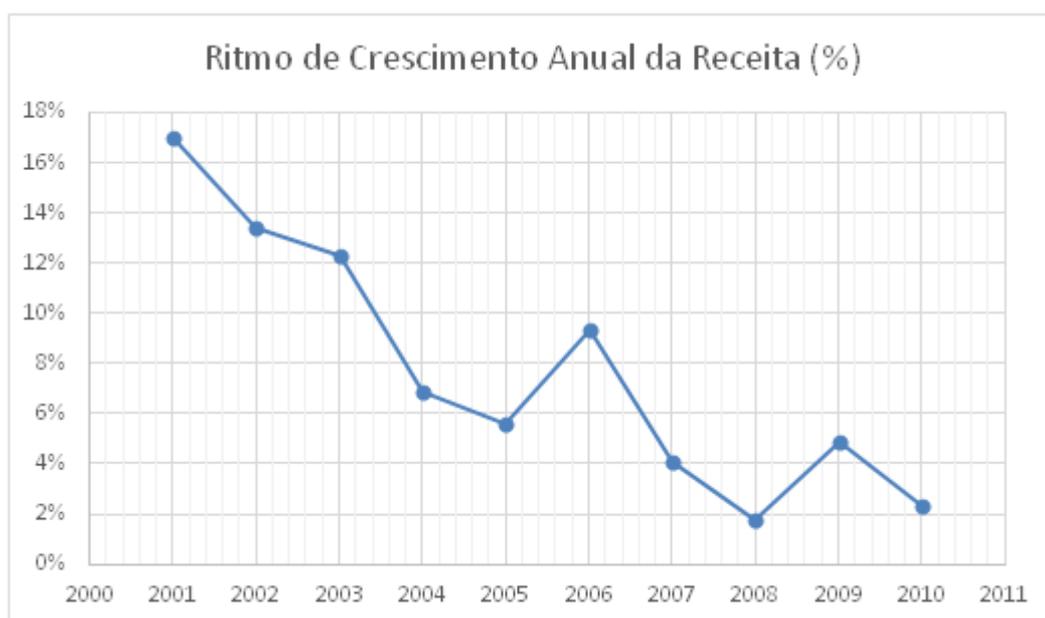


Figura 4: Ritmo de crescimento anual percentual de receita da indústria farmacêutica dos Estados Unidos (2001 a 2010). Fonte: IMS Health, 2011.

A mesma pesquisa aponta o volume de medicamentos comercializados entre 2005 e 2010 nos EUA, conforme Figura 5. Nota-se também um crescimento a taxas cada vez menores. A quantidade absoluta é uma indicação ainda mais realista do enorme montante de produtos farmacêuticos sintetizados e, conseqüentemente, descartados. Considerando a persistência e dificuldade de remoção de boa parte dos compostos ativos em medicamentos, há um alto potencial de contaminação de corpos d'água envolvido, sobretudo os receptores de efluentes domésticos e industriais em grandes cidades.

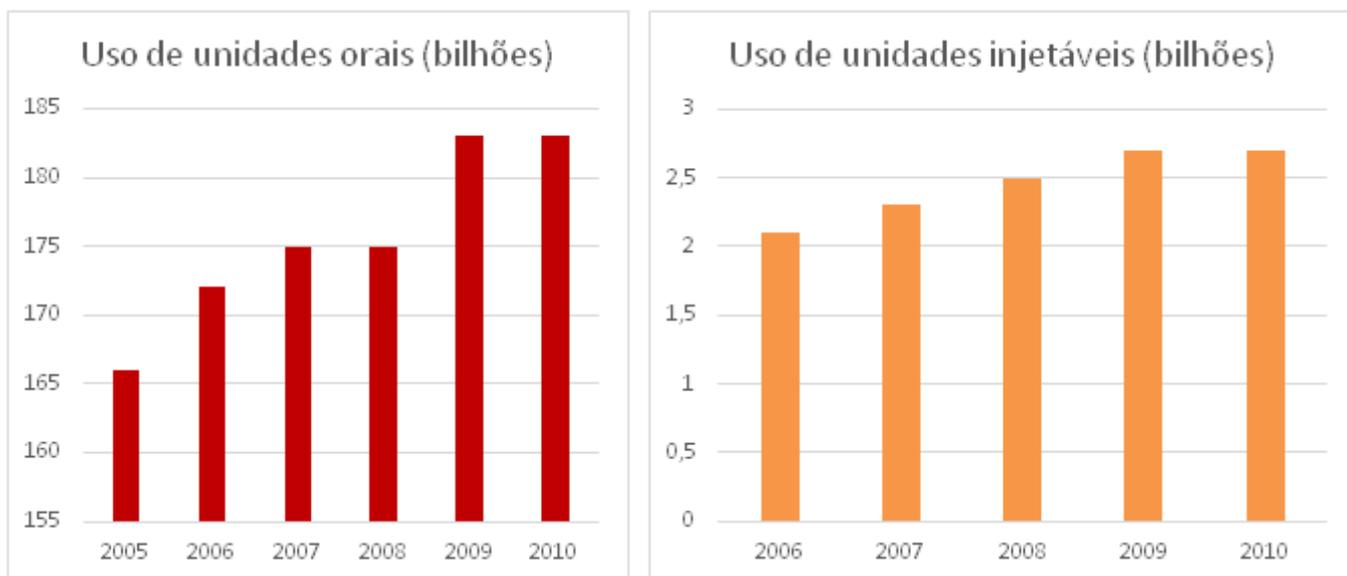


Figura 5: Crescimento anual da produção absoluta de medicamentos nos EUA de 2005 a 2010. Unidades orais (à esquerda) são pílulas, cápsulas e medicamentos de via oral. Unidades injetáveis (à direita) são vacinas e medicamentos por infusão. Fonte: IMS Health, 2010.

Em pesquisa posterior, o mesmo IMS Institute for Healthcare Informatics avança e analisa a indústria farmacêutica mundial. Em 2013, coletaram-se dados relativos ao consumo e gastos globais com medicamentos e foram feitas extrapolações e previsões de crescimento de demanda até 2017. Segundo o documento, espera-se que, em 2014, o mercado de fármacos já irá exceder o valor de US\$1 trilhão pela primeira vez, evoluindo para até US\$1,2 trilhão no ano de 2017 (IMS Health, 2013). É o que mostra a Figura 6 a seguir.

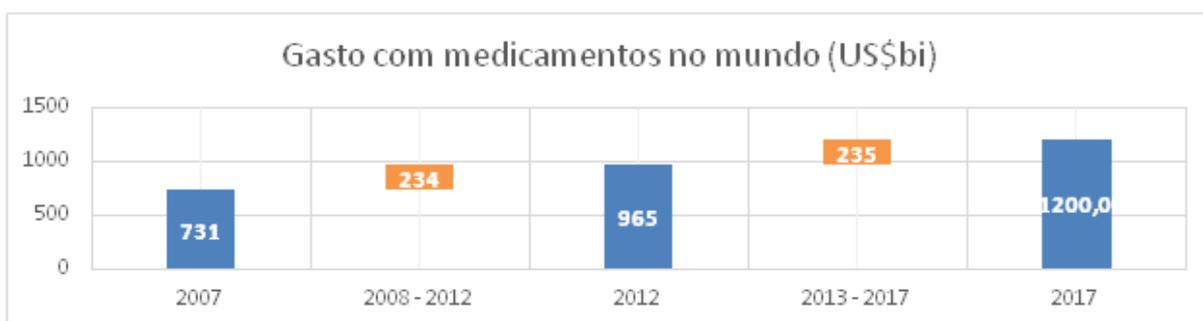


Figura 6: Gasto mundial com medicamentos e crescimento de 2007 a 2017. Fonte: IMS Health, 2013.

Um levantamento complementar foi feito para analisar a distribuição desse aumento de demanda entre os países. De 2013 em diante, nota-se participação maciça de países emergentes no consumo de medicamentos, como se verifica na Figura 7. O grupo emergente é impulsionado pela China, com sua grande população residente e representativa produção agropecuária.

A distribuição geográfica do crescimento em consumo de medicamentos é ainda mais fragmentada na Figura 8, permitindo conclusões mais realistas acerca da concentração de demanda no mercado farmacêutico mundial.

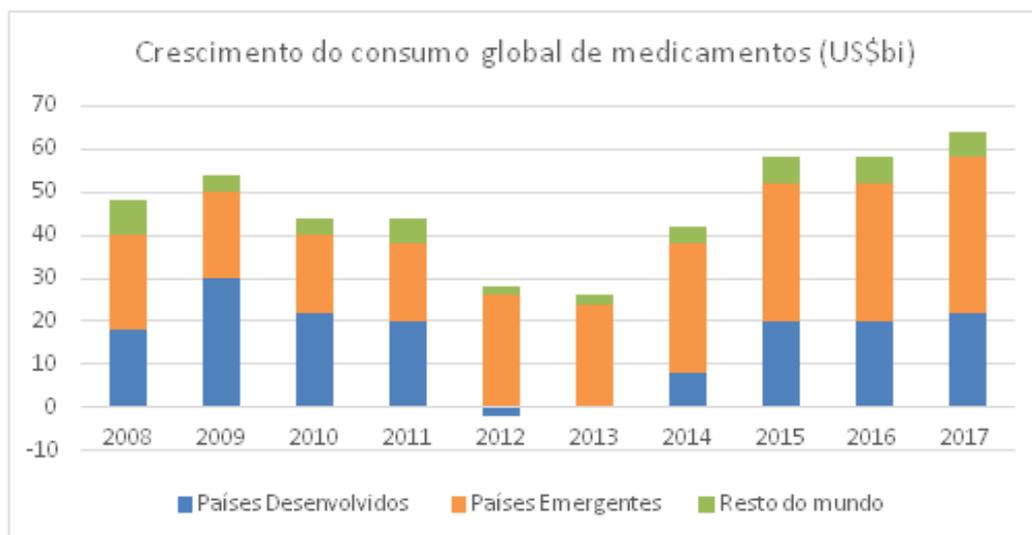


Figura 7: Crescimento global do consumo de fármacos por grupos econômicos. A partir de 2013, trata-se de extrapolação temporal. Notam-se efeitos evidentes da crise econômica europeia de 2012. Fonte: IMS Health, 2013.

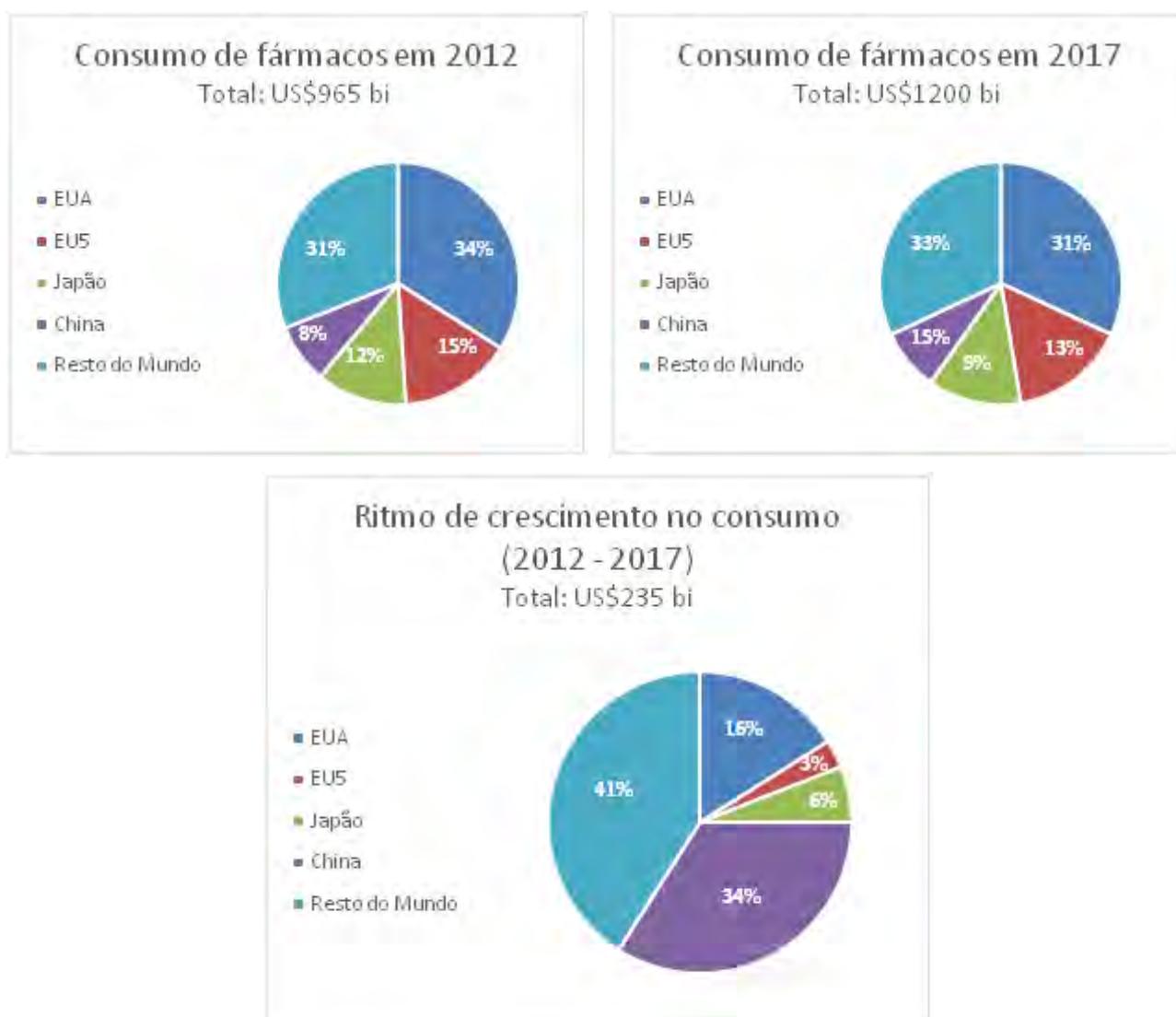


Figura 8: Crescimento global do consumo de fármacos por principais pólos de demanda, em termos absolutos e relativos. O acrônimo EU5 faz referência aos países: Alemanha, Reino Unido, França, Itália e Espanha. Fonte: IMS Health, 2013.

Como se percebe, a produção técnica e científica de bibliografia estadunidense referente à área farmacêutica é considerável. Isso oferece um panorama bastante fidedigno da produção e do consumo de fármacos naquele país. Logicamente, trata-se de um modo viável e apropriado para acompanhar a evolução das concentrações de poluentes emergentes nos rios, lagos e reservatórios norte-americanos, alternativa que é mais restrita no Brasil e em outros países de atividade científica ainda incipiente.

De qualquer modo, é possível reunir bons trabalhos e resultados satisfatórios em pesquisas de detecção de poluentes emergentes pelo mundo. Em verdade, há trabalhos que remontam à década de 70, como a constatação da presença de ácido clofíbrico em concentrações de 0,8 a 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em águas residuárias tratadas nos EUA (Garrison et al., 1976). Na década de 80, precisamente em 1981, fármacos foram encontrados em concentrações próxima a de 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em rios no Reino Unido (Richardson e Bowron, 1985) e dois compostos anti-inflamatórios, ibuprofeno e naproxeno, foram detectados em amostras de redes de esgoto do Canadá (Rogers et al., 1986).

Até então, os procedimentos de detecção tanto eram pouco disseminados pelo mundo (concentrando-se nos países mais desenvolvidos) como possuíam eficiência técnica limitada. Mesmo os equipamentos mais apurados não tinham percepção suficiente para acusar concentrações inferiores a $\mu\text{g.L}^{-1}$. Desse modo, o desenvolvimento mundial da literatura em contaminantes emergentes está estreitamente relacionado ao avanço das técnicas de detecção até concentrações nanométricas, dado que é a faixa mais comum de ocorrência dos poluentes emergentes. Há 15, 20 anos, esses eram valores muito difíceis de serem medidos, mas hoje se pode falar deles com sobriedade e também propriedade (Jardim, 2013). Em alguns casos, se garantidas condições ideais, o uso de detectores específicos pode apontar quantidades da ordem de picogramas (10^{-12} g.L^{-1}), como aponta Lourenço (2013). Assim, nos últimos anos, o conhecimento acerca da ocorrência ambiental de poluentes emergentes tem aumentado, sendo inclusive amplamente aceito que a principal fonte desses contaminantes são os efluentes de ETEs (Andreozzi et al., 2003; Fent et al., 2006), incapazes de removê-los dos esgotos domésticos e industriais. A Tabela 3 retrata alguns exemplos de contaminantes emergentes detectados recentemente, em águas superficiais de todo o mundo.

Tabela 3: Ocorrência de contaminantes emergentes, segundo pesquisadores de diversas localidades do mundo.

Contaminante	Uso	Concentração máxima (ng.L^{-1})	Referência	Tipo de corpo d'água	Local
Cafeína	Estimulante	7,8	Kurissery et al., 2012	Lago	Canadá
		16,1	Weigel et al., 2002	Mar	Alemanha
BPA	Plastificante	1760	Sodré et al., 2007	Rio	Brasil
		14	Kuch e Ballschmitter, 2001	Rio	Alemanha
17 α -etinilestradiol	Anticoncepcional	831	Kolpin et al., 2002	Rio	EUA
Atrazina	Herbicida	460	Glassmeyer et al., 2005	Rio	EUA
Estrona	Anticoncepcional	22	Rodriguez-Mozaz et al., 2004	Rio	Espanha
DEET	Repelente de insetos	69	Kim et al., 2007	Rio	Coréia do Sul
Triclosan	Antisséptico	35	Matamoros et al., 2012	Rio	Dinamarca

Contaminante	Uso	Concentração máxima (ng.L ⁻¹)	Referência	Tipo de corpo d'água	Local
Amoxicilina	Antibiótico	17	Locatelli et al., 2011	Rio	Brasil
Diclofenaco	Anti-inflamatório	266	Spongberg et al., 2011	Rio	Costa Rica
		115	Montagner e Jardim, 2011	Rio	Brasil
		150	Zhao et al. (2009)	Rio	China
		55	Vieno et al. (2007)	Rio	Finlândia
		219	Radjenovic et al. (2008)	Aquífero	Espanha
Diazepam	Antidepressivo	90	Valcárcel et al., 2011	Rio	Espanha
Acetaminofeno	Analgésico	70	Wang et al., 2011	Rio	EUA
Atenolol	Anti-hipertensivo	690	Kim et al., 2009	Rio	Coreia do Sul

Fonte: adaptado de Rigobello, 2012 e Santana, 2013.

No Brasil, as pesquisas iniciais de detecção de fármacos em corpos hídricos foram realizadas no Rio de Janeiro, constatando a presença de hormônios e anti-inflamatórios nos esgotos e em efluentes de ETEs fluminenses (Stumpf et al., 1999; Ternes et al., 1999). Comparando afluente e efluente das estações, o estudo serviu justamente para examinar a eficiência de tratamentos convencionais na remoção de compostos emergentes.

Os resultados dessa pesquisa, complementados e atualizados por outros dados de trabalhos com enfoque similar, são apresentados na Tabela 4. De fato, vale ressaltar a maior incidência, nos últimos anos e em várias regiões do mundo, de tais estudos com análise de contaminantes emergentes em afluentes e efluentes de ETEs. Comparando-os, é possível concluir que as eficiências de remoção são variáveis, de acordo com a localização da pesquisa. Parte-se, portanto, da premissa que essas eficácias decorrem da conjugação de fatores próprios de cada ETE, como método de tratamento empregado, temperatura ambiente, tempo de detenção hidráulica e vazão de operação.

Tabela 4: Eficiência de remoção de poluentes emergentes em tratamentos convencionais em ETEs.

Poluente (classe)	Local	Nível e método de tratamento	Presença no afluente (ng.L ⁻¹)	Presença no efluente (ng.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Referência
Ácido acetil-salicílico (anti-inflamatório)	Japão	Prim/Sec: LA	470-19400	13-100	90-100	Nakada et al. (2006)
Ácido clofíbrico (regulador lipídico)	Reino Unido	Prim/Sec: LA Desinf.: RUV	338-651	< 20 (LOD)	91	Roberts e Thomas (2006)
	Brasil	Prim/Sec: LA	1000	[680-880]	15-34	Stumpf et al. (1999)

Poluente (classe)	Local	Nível e método de tratamento	Presença no afluente (ng.L ⁻¹)	Presença no efluente (ng.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Referência
Ácido clofíbrico (regulador lipídico)	Suíça	Prim/Sec/Terc: LA e FB	100-350	100-350	0	Taxe-Wuersch et al. (2005)
	Alemanha	Prim/Sec/Terc: TA e LS	n.r.	n.r.	51	Ternes (1998)
Ácido fenofíbrico (regulador lipídico)	Brasil	Prim/Sec: LA	[440]	[220-400]	6-45	Stumpf et al. (1999)
	Alemanha	Prim/Sec/Terc: TA	n.r.	n.r.	64	Ternes (1998)
Acetaminofeno (analgésico)	Reino Unido	Prim/Sec/Terc: LA	[2000-3000]	[100-500]	91-93	Jones et al. (2007)
	Reino Unido	Prim/Sec: LA Desinf.: RUV	5529-69570	< 20 (LOD)	100	Roberts e Thomas (2006)
Bezafibrato (regulador lipídico)	Áustria	Prim/Sec/Terc: LA	1550-7600	< 10 (LOD) - 4800	34-100	Clara et al. (2005)
	Brasil	Prim/Sec: LA	[1180]	[600-840]	27-50	Stumpf et al. (1999)
	Alemanha	Prim/Sec/Terc: TA e LS	n.r.	n.r.	83	Ternes (1998)
Carbamazepina (antiepiléptico)	Áustria	Prim/Sec/Terc: LA	[750-1750]	[950-1500]	0-20	Clara et al. (2004)
	Áustria	Prim/Sec/Terc: LA	325-1850	465-1594	0-14	Clara et al. (2005)
	Japão	Prim/Sec: LA	20-300	10-200	<45	Nakada et al. (2006)
	Espanha	Prim/Sec: LA	40-2150	20-1290	6-25	Santos et al. (2007)
	Alemanha	Prim/Sec/Terc: TA e LS	n.r.	n.r.	7	Ternes (1998)
Cetoprofeno (anti-inflamatório)	Finlândia	Prim/Sec/Terc: LA	2000	0-1250	51-100	Lindqvist et al. (2005)
	Japão	Prim/Sec: LA	100-300	60-200	0-80	Nakada et al. (2006)
	Espanha	Prim/Sec: LA	20-2510	10-1500	38-67	Santos et al. (2007)

Poluente (classe)	Local	Nível e método de tratamento	Presença no afluente (ng.L ⁻¹)	Presença no efluente (ng.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Referência
Cetoprofeno (anti-inflamatório)	Brasil	Prim/Sec: LA	[550]	[180-300]	48-69	Stumpf et al. (1999)
	Suíça	Prim/Sec/Terc: LA e FB	250-430	150-240	8-53	Taxe-Wuersch et al. (2005)
Diclofenaco (anti-inflamatório)	Áustria	Prim/Sec/Terc: LA	905-4114	780-1680	7-63	Clara et al. (2005)
	Alemanha	-	3000	2500	17	Heberer (2002)
	Finlândia	Prim/Sec/Terc: LA	350	170-350	9-60	Lindqvist et al. (2005)
	Reino Unido	Prim/Sec: LA Desinf.: RUV	901-1036	261-598	71	Roberts e Thomas (2006)
	Suíça	Prim/Sec/Terc: LA e FB	400-1900	400-1900	0	Taxe-Wuersch et al. (2005)
	Alemanha	Prim/Sec/Terc: TA e LS	n.r.	n.r.	69	Ternes (1998)
Eritromicina (antibiótico)	Estados Unidos	Prim/Sec: LA e TA	70-1200	0-300	43,8-100	Karthikeyan e Meyer (2006)
	Reino Unido	Prim/Sec: LA Desinf.: RUV	71-141	145-290	79	Roberts e Thomas (2006)
Genfibrozila (regulador lipídico)	Brasil	Prim/Sec: LA	[300]	[180-280]	16-46	Stumpf et al. (1999)
Ibuprofeno (anti-inflamatório)	Espanha	Prim/Sec: LA	2600-5700	910-2100	60-70	Carballa et al. (2004)
	Áustria	Prim/Sec/Terc: LA	1200-2679	0-2400	0-100	Clara et al. (2005)
	Finlândia	Prim/Sec/Terc: LA	13100	0-3800	78-100	Lindqvist et al. (2005)
	Japão	Prim/Sec: LA	300-1000	1-200	90-100	Nakada et al. (2006)
	Espanha	Prim/Sec: LA	12130-373110	800-48224	88-93	Santos et al. (2007)
	Suíça	Prim/Sec/Terc: LA e FB	2000-3000	600-800	53-79	Taxe-Wuersch et al. (2005)

Poluente (classe)	Local	Nível e método de tratamento	Presença no afluente (ng.L ⁻¹)	Presença no efluente (ng.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Referência
Metoprolol (β-bloqueador)	Alemanha	Prim/Sec/Terc: TA e LS	n.r.	n.r.	83	Ternes (1998)
Naproxeno (anti-inflamatório)	Espanha	Prim/Sec: LA	1800-4600	800-2600	40-55	Carballa et al. (2004)
	Finlândia	Prim/Sec/Terc: LA	4900	150-1900	55-98	Lindqvist et al. (2005)
	Japão	Prim/Sec: LA	30-300	10-200	0-80	Nakada et al. (2006)
	Espanha	Prim/Sec: LA	1100-27400	220-4280	40-90	Santos et al. (2007)
	Brasil	Prim/Sec: LA	[600]	[100-540]	15-78	Stumpf et al. (1999)
	Alemanha	Prim/Sec/Terc: TA	n.r.	n.r.	66	Ternes (1998)
Norfloxacina (antibiótico)	China e Hong Kong	Prim/Sec: LA	110-460	85-320	5-78	Gulkowska et al. (2008)
Ofloxacina (antibiótico)	Estados Unidos	Prim/Sec/Terc: LA	470	110	77	Brown et al. (2006)
Propranolol (β-bloqueador)	Alemanha	Prim/Sec/Terc: TA e LS	n.r.	n.r.	96	Ternes (1998)
Roxitromicina (antibiótico)	Áustria	Prim/Sec/Terc: LA	25-117	36-69	27-44	Clara et al. (2005)
	Suíça	Prim/Sec/Terc: LA	10-40	n.r.	15-23	Göbel et al. (2007)
Sulfametoxazol (antibiótico)	Estados Unidos	Prim/Sec/Terc: LA	390-1000	310	20	Brown et al. (2006)
	Espanha	Prim/Sec: LA	600	200	67	Carballa et al. (2004)
	Áustria	Prim/Sec/Terc: LA	24-145	0-91	32-66	Clara et al. (2005)
	Suíça	Prim/Sec/Terc: LA	230-570	n.r.	50-65	Göbel et al. (2007)
	Estados Unidos	Prim/Sec: LA e TA	130-1250	0-370	17,8-100	Karthikeyan e Meyer (2006)
Tetraciclina (antibiótico)	China e Hong Kong	Prim/Sec: LA	96-1300	180-620	7-73	Gulkowska et al. (2008)

Poluente (classe)	Local	Nível e método de tratamento	Presença no afluente (ng.L ⁻¹)	Presença no efluente (ng.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	Referência
Tetraciclina (antibiótico)	Estados Unidos	Prim/Sec: LA e TA	270-1200	0-370	67,9-100	Karthikeyan e Meyer (2006)
Trimetoprima (antibiótico)	Estados Unidos	Prim/Sec/Terc: LA	590-1400	180	69	Brown et al. (2006)
	China e Hong Kong	Prim/Sec: LA	120-320	120-230	62	Gulkowska et al. (2008)
	Estados Unidos	Prim/Sec: LA e TA	50-1300	0-550	50-100	Karthikeyan e Meyer (2006)
	Reino Unido	Prim/Sec: LA Desinf.: RUV	213-300	218-322	3	Roberts e Thomas (2006)

Dados em colchetes são estimados.

Fonte: adaptado de Tambosi (2008).

LOD é o limite de detecção do método empregado.

LA é tratamento por lodos ativados

TA e LS é tratamento por tanque de aeração seguido por lagoa de sedimentação.

FB é tratamento por filtros biológicos

n.r.: não reportado.

Cabe mencionar que a validade dos resultados anteriores é atestada para cada caso de análise, havendo, portanto, variação intrínseca de eficiência segundo o método de remoção convencional empregado. Em outras palavras, de acordo com o método (filtro biológico, lodos ativados, aplicação de carvão ativado e até pré-oxidação), a eficiência pode variar bruscamente dentro das faixas apresentadas, indicando a necessidade persistente de apuração da eficiência para cada planta de tratamento, considerando suas particularidades e fatores locais intervenientes.

Em alguns casos, como nos estudos de Clara et al. (2004, 2005) sobre a carbamazepina e o bezafibrato, verifica-se até que tal eficiência é negativa, ou seja, há mais poluente no efluente que no afluente. Na verdade, verifica-se que isso decorre da flutuação diária da concentração do poluente na rede coletora que, associada a fatores como o tempo de retenção hidráulica da ETE, tende a produzir efluente com concentrações de contaminante em menor amplitude. Ou seja, o poluente é ocasionalmente eliminado no receptor final em concentração mediana, superior à mínima detectada, porém menor que a máxima.

Desse modo, complementam-se os dados anteriores com os da Tabela 5. Nela, são apresentadas faixas de eficiência de remoção de fármacos (entre eles, anti-inflamatórios, hormônios, analgésicos e antibióticos) de acordo o método convencional de tratamento empregado. Trata-se de um levantamento feito pela OMS (2013) na ocasião de estudo para análise da presença de compostos farmacêuticos em águas de distribuição.

Tabela 5: Faixas de eficiência na remoção de fármacos segundo modalidades de tratamento convencional.

Método de tratamento	Faixa de eficiência (%)	Fonte de água	Área estudada	Referência
Lodos ativados	11 - 99	Esgoto bruto	Austrália	Watkinson, Murby & Costanzo (2007)
	7 - 100	Esgoto primário	Europa, Japão	DWI (2007)
	<20 - 80	Esgoto primário	França	Gabet-Giraud et al. (2010)
	8 - 98	Não especificado	Brasil, Europa, Japão	Ziylan & Ince (2011)
Filtro biológico	6 - 71	Esgoto primário	Europa	DWI (2007)
Decantação primária	3 - 45	Não especificado	Brasil, Europa, Japão	Ziylan & Ince (2011)
Coagulação, decantação e filtração	5 - 36	Não especificado	Brasil, Europa, Japão	Ziylan & Ince (2011)
Filtro de areia em sequência a lodos ativados	0 - 99	Efluente de lodos ativados	Brasil, Europa, Japão	Ziylan & Ince (2011)

Fonte: OMS, 2013.

A pesquisa de poluentes emergentes, apesar de recente e relativamente pouco desenvolvida, já apresenta certa taxionomia e organização. Conforme as próprias **Tabela 3** Tabelas 3 e 4, percebe-se a presença de fármacos e também de outros produtos, que constituem classes distintas nessa organização. Na realidade, não existe uma classificação única e formal dessas substâncias investigadas. Ao contrário, muitas das classificações observadas são propostas por diferentes autores, podendo ser em função de alguma característica em comum, como os Poluentes Orgânicos Persistentes (conhecidos pelo acrônimo POP), em função do uso de cada substância, como o caso dos fármacos e produtos de higiene pessoal (PPCP, do inglês pharmaceutical and personal care products), ou em função de suas formas de atuação e efeitos nos seres vivos, como os interferentes endócrinos (Santana, 2013). Especificamente quanto aos interferentes (ou disruptores) endócrinos, a USEPA define que é:

Um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento (USEPA, 2014. Página eletrônica. Disponível em <http://www.epa.gov/endo/pubs/edsparchive/2-3attac.htm>).

A Tabela 6 mostra a separação mais aceita hoje segundo os usos de contaminantes emergentes. A classificação de interferentes endócrinos é independente dessa separação, inclusive abrangendo simultaneamente compostos de diferentes grupos (como fármacos e pesticidas).

Tabela 6: Classes de contaminantes emergentes segundo seus usos.

Classe	Exemplo de substâncias	Uso
Fármacos	Cafeína	Estimulante
	Atenolol	Anti-hipertensivo
	Carbamapexina	Antiepilético
	Codeína	Analgésico
	Fluoxetina	Antidepressivo
	Amoxicilina	Antibiótico
Produtos de higiene pessoal (PPCP)	DEET	Repelente de insetos
	Triclosan	Agente microbiano
	Isoborneol	Fragrância
	Galaxolide	Fragrância
Hormônios	Estrona	Hormônio reprodutivo
	Estradiol	Hormônio reprodutivo
	Estriol	Hormônio reprodutivo
	Progesterona	Hormônio reprodutivo
	Dietilestilbestrol	Antineoplásico
	Levonorgestrel	Anticoncepcional
	Mestranol	Anticoncepcional
	Testosterona	Hormônio reprodutivo
Plastificantes	Bisfenol A	Plastificante
	Dietilftalato	Plastificante
	Di-2-etilxilftalato	Plastificante
Pesticidas	Metolacoloro	Herbicida
	Atrazina	Herbicida
Surfactantes não iônicos	Nonilfenol	Surfactante
	Octilfenol	Surfactante

Fonte: adaptado de Santana (2013).

Logicamente, não há registro completo e definitivo de quais substâncias químicas são consideradas poluentes emergentes. Intrínseca à própria definição, há uma incerteza de quais espécies já foram constatadas e quais ainda não o foram. Entretanto, intenta-se listar do modo mais completo possível, nos Anexos 1 e 2, quais contaminantes emergentes adequam-se às classificações anteriores. Assim, no “Anexo 1: Principais poluentes emergentes classificados como PPCPs”, há uma lista mais abrangente de diversas substâncias PPCP consideradas poluentes emergentes. O mesmo é feito no “Anexo 2: Principais poluentes emergentes e interferentes endócrinos”, mas listando então os interferentes endócrinos. Trata-se de compilações feitas com base em estudos diferentes, visando a uma contextualização maior e, ao mesmo tempo, concisa.

Nesse sentido, uma listagem de destacada importância é a Lista de Contaminantes Candidatos (CCL, do inglês Contaminant Candidate List) elaborada periodicamente pela USEPA. Trata-se de uma lista de contaminantes que, atualmente, não são abordados em nenhum documento regulatório relativo a tratamento e distribuição de água potável nos EUA e que, no entanto, são passíveis de atingir o

sistema público de abastecimento e causar danos potenciais à população (USEPA, 2014). Dessa forma, a CCL inclui, entre outros, pesticidas, subprodutos de desinfecção, produtos químicos comercializados por indústrias e pelo varejo, fármacos. Atualmente em sua 3ª edição (CCL3, divulgada em 2009), a relação inclui 104 substâncias químicas que, por definição, podem ser consideradas contaminantes emergentes (já que carecem de informações sólidas e regulamentação). Tais substâncias são listadas no “Anexo 3: CCL3 (poluentes químicos)”, complementando o trabalho de identificar e relacionar possíveis poluentes emergentes em circulação nos corpos d’água do mundo.

4 ECOTOXICOLOGIA DE POLUENTES EMERGENTES

Nesta etapa, empreende-se uma pesquisa e análise da presença dos poluentes emergentes, já listados, em diversas partes do mundo e ainda dos seus possíveis efeitos ecotoxicológicos (sobretudo endócrinos) sob as populações em geral. Essa predominante incerteza, quanto à definição de quais efeitos estão atrelados a quais substâncias, é procedente na medida em que pouco se tem de evidências irrefutáveis (mesmo em nível mundial) dessas relações causa-efeito e pela atenção recente dada a esses contaminantes, conforme atestado por Jardim (2013) em entrevista. Agrava essa situação o fato de que tais evidências, já escassas, normalmente consideram pesquisas da análise individual de contaminantes, sem levar em conta o efeito simultâneo de vários poluentes misturados numa matriz mais complexa, como águas de mananciais ou efluentes de estações de tratamento. Tal fenômeno, denominado “efeito coquetel”, evidencia ainda mais o desconhecimento sobre a ecotoxicologia desses compostos emergentes.

Em âmbito global, a OMS (2013) situa que até o início do século XXI as informações acerca dos interferentes endócrinos eram muito escassas, a não ser sobre os POPs: bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas e o DDT. Tais substâncias foram alvos de medidas pró-eliminação aprovadas pelos países participantes da Convenção de Estocolmo, em 2001. De qualquer modo, os dados sobre os POPs eram concentrados nos países mais desenvolvidos, de forma que a desinformação era clara em lugares que não a Europa Ocidental, a América do Norte e o Japão.

Porém, durante essa última década e após a Conferência de Estocolmo, a produção científica sobre os poluentes emergentes tem se intensificado, focando nos seus impactos sobre as saúdes humana e selvagem. Publicações, por exemplo, da Sociedade de Endocrinologia (Diamanti-Kandarakis et al., 2009), da Comissão Europeia (Kortenkamp et al., 2011) e da Agência Ambiental Europeia (2012), que mostram a complexidade da temática dos poluentes emergentes e a inserem na problemática socioambiental. Skakkebaek (2011) reporta também que certas sociedades acadêmicas europeias na área de Endocrinologia Pediátrica consentem na participação dos disruptores endócrinos e de seus efeitos nesse campo de estudo, afetando a saúde e o desenvolvimento de crianças e demandando ação imediata (OMS, 2013).

Essas preocupações não são inesperadas e são até plausíveis, dada o desconhecimento da sociedade científica sobre os efeitos na biota de grande parte das substâncias que existem. Segundo os dados da Chemical Abstract Service (CAS), organização que é autoridade mundial em catalogação científica de substâncias, existem mais de 88 milhões de compostos orgânicos e inorgânicos no planeta. Desse total, 65,5 milhões estão disponíveis comercialmente à sociedade. Contudo, o banco de dados aponta que apenas 310 mil substâncias são devidamente regulamentadas por pelo menos um organismo científico nacional ou internacional (CAS, 2014), sendo seus efeitos minimamente estudados e conhecidos. Esse lapso evidente entre produção industrial e produção científica é preocupante, na medida em que expõe o desconhecimento sobre os efeitos colaterais da maioria das substâncias a que se tem acesso hoje.

Para agravar ainda mais essa situação, outro número ilustra bem o avanço em termos de monitoramento dos contaminantes emergentes. Segundo a OMS (2013), suspeita-se de que 800 compostos são capazes de interferir na atividade de receptores hormonais ou na síntese e conversão de hormônios dos organismos vivos. Desse total, porém, somente uma pequena fração de compostos tem sido investigada, induzindo a uma irrelevante quantidade as substâncias desreguladoras endócrinas reconhecidas. Produtos de uso comercial, por exemplo, em sua vasta maioria, carecem de informações

sobre efeitos ecotoxicológicos adversos, contribuindo para o aumento de incerteza e dos riscos químicos e hormonais envolvendo a produção e o consumo moderno.

As suspeitas de interferência hormonal que recaem em contaminantes de corpos d'água e de outras matrizes de transmissão devem-se a certos fenômenos observados nas últimas décadas, como a velocidade no aumento de incidência de doenças endócrinas. Nesse sentido, qualquer explicação plausível já não se sustenta no argumento de que apenas fatores genéticos estão envolvidos. É o caso de jovens com sêmen de fertilidade baixa e com problemas de disfunção em órgãos sexuais, crianças com desordens neurológicas associadas a disrupções na tireoide, taxas globais alarmantes de casos de câncer (nos ovários, seios, endométrio, próstata, testículos ou tireoide) e meninas com desenvolvimento precoce das glândulas mamárias, o que consiste inclusive em um dos fatores de risco para o desenvolvimento de câncer nos seios (OMS, 2013).

Essa mesma noção de que a exposição a determinados compostos pode contribuir para a disfunção hormonal e intoxicação de humanos e outros animais é corroborada por estudos de campo e de laboratório. Há evidências de períodos de maior sensibilidade do sistema endócrino, como o estágio de desenvolvimento embrionário e a puberdade. Neles, a exposição a desreguladores endócrinos pode gerar efeitos proeminentes, às vezes imediatamente perceptíveis (como em anomalias pós-natais) ou não, quando são induzidas mudanças, complicações e incidência de doenças durante a vida tardia do indivíduo (OMS, 2013). Isso tudo é o que se pretende evidenciar com base nos fatos e estudos apresentados nesta seção do presente trabalho, mostrando os impactos negativos dos poluentes emergentes sobre o crescimento e sobre a reprodução de populações diversas.

Parte dos contaminantes, sobretudo os POP's, após maior controle e redução de exposição a seres vivos, repercutiram em resultados benéficos na recuperação de grupos populacionais previamente atingidos (Meeker & Hauser, 2010; Olsson et al., 1994; O'Hara & Becker, 2003; Dietz et al., 2013). Isso é um sinal de em que direção devem ser movidos os esforços de proteção ambiental: governos e órgãos ambientais diversos precisam proteger as populações da exposição aos poluentes emergentes mais prováveis, listados na seção anterior deste trabalho.

4.1 Evidências de interferência em sistemas reprodutivos femininos

4.1.1 Casos em animais selvagens

Altas concentrações de contaminantes orgânicos lipofílicos (como PCB's, pesticidas organoclorados e retardantes de chama bromados) já foram detectadas em certos mamíferos marinhos. Em populações de focas cinzentas (*Halichoerus grypus*) do mar Báltico, por exemplo, o declínio de indivíduos durante os anos de 1950 foi mais tarde relacionado a esses compostos (Olsson et al., 1994). Além disso, a redução de até 60% no número de fêmeas grávidas, entre as focas aneladas (*Phoca hispida*) da baía de Bótnia, também no mar Báltico, foi atribuída à contaminação das águas dessa baía pela pesada carga de PCB's. Por fim, além desses efeitos, foram descobertas disfunções nos órgãos reprodutivos femininos em ambas as espécies de focas da região mencionadas, o que foi reportado por Bäcklin et al. (2003).

Com o intuito de testar a validade da contaminação química supostamente envolvendo essas comunidades de focas, O'Hara e Becker (2003) empreenderam novo estudo com as focas cinzentas a partir de um dado período em que a concentração de organoclorados nas águas da baía passaram a diminuir. Esse declínio do poluente no habitat marinho repercutiu na redução de complicações uterinas nas fêmeas e subsequente aumento de gestações entre elas. Tal observação fortaleceu o vínculo entre causas e efeitos concernentes à interferência endócrina em mamíferos marinhos.

Outras evidências, descritas de forma menos minuciosa, porém devidamente referenciadas, foram constatadas nos seguintes casos:

- Declínio abrupto da população juvenil de jacarés norte-americanos, num grupo de animais afetados por pesticidas organoclorados, concomitante com anomalias na morfofisiologia dos ovários nas fêmeas (Guillette e Moore, 2006);
- Interferência hormonal na capacidade reprodutiva de uma variedade de espécies de pássaros, associadas a altas concentrações e exposição a POP's, por exemplo, pela ingestão de peixes contaminados (Bosveld e Van Den Berg, 2002);
- Fertilidade reduzida, alterações na idade de maturação sexual e reprodutiva, em certas populações de peixe que habitam corpos d'água receptores dos efluentes de tratamento de esgotos (Tyler e Jobling, 2008);
- Masculinização de caracóis fêmeas, expostas ao anti-incrustante tributiltin (TBT), resultando em crescente esterilidade na população afetada e consequente declínio populacional (Galante-Oliveira et al., 2011).

4.1.2 Puberdade feminina

A puberdade humana tem estágios diferenciados de desenvolvimento nas mulheres. O início ocorre com o desenvolvimento de seios, seguido do aparecimento de pelos pubianos e, em cerca de dois anos, a primeira menstruação (menarca). A idade média de menstruação de meninas nas últimas décadas tem sido 13 anos, enquanto que, há alguns séculos, a menstruação só ocorria em média aos 17 anos (Aksglaede et al., 2009). Essa diferença é, de certa forma, bem explicada pelas mudanças entre as sociedades dessas distintas épocas, sobretudo em termos de saúde e de nutrição. Porém, outros fatos recentes, como o rápido aumento da proporção de meninas que desenvolvem seios precocemente, entre 7 e 8 anos (Parent et al., 2003), desacreditam a hipótese de que a variabilidade genética é o único interferente envolvido. Outros estudos acompanharam os casos de desenvolvimento precoce de seios nos EUA (Biro et al., 2010) e na Europa (Aksglaede et al., 2008).

Em relação à variabilidade genética, Parent et al. (2003) atribui a ela até 86% da variância da idade de início da puberdade. Inclusive, há indícios de que até a obesidade mórbida infantil, mais comum entre crianças das gerações modernas, possui certa influência no início da atividade menstrual (Bau et al., 2009). Entretanto, novamente se questiona se tais fatores são os únicos em questão, sugerindo-se que, mesmo em conjunto, os dois não são suficientes para explicar o início da menstruação a idades tenras e que há fatores externos e ambientais envolvidos (Aksglaede et al., 2009; Mouritsen et al., 2010).

Ao atingir certo estágio de desenvolvimento neural, o sistema nervoso central humano é capaz de secretar uma série de hormônios e, através deles, comandar as gônadas (testículos e ovários) para sintetizarem os hormônios sexuais (estrógenos ou andrógenos). São esses últimos que induzem as características sexuais perceptíveis em homens e mulheres, como crescimento dos pêlos, alterações na voz, desenvolvimento de seios, entre outros. Acredita-se que os mencionados fatores externos e ambientais que interferem no trato hormonal do organismo possam afetar o circuito neural que ativa as gônadas, o que implica em efeitos de ativação precoce ou tardia da puberdade. Outra possibilidade é afetar diretamente as funções sexuais, seja como hormônio agonista, imitando o hormônio natural e manifestando mais ou menos intensamente efeitos similares, ou como hormônio antagonista, inibindo o hormônio natural e reduzindo sua atividade e seus efeitos (OMS, 2013).

Entre estudos com animais, há consistentes evidências experimentais de estudos com roedores e primatas. Apesar de certas diferenças no trato endócrino quanto ao início da fase humana de

puberdade, verifica-se que certos compostos, como fármacos com atividade estrógena, chumbo, DDT, DDE e dioxinas tendem a causar os mesmo tipos de efeitos entre as espécies. Em fêmeas de ratos, a exposição a estrogênios sintéticos (dioxinas) causa modificações na abertura vaginal (Buck Louis et al., 2008). Nesses animais, constata-se ainda que há os mesmos períodos de sensibilidade que se suspeita para o ser humano, nos quais há maior apassivamento sob a influência de atividade estrogênica (Rasier et al., 2006):

- Períodos pré e pós-natais do desenvolvimento reprodutivo;
- Período pré-natal de diferenciação cerebral, e;
- Período pré-pubertal de desenvolvimento cerebral.

4.1.3 Baixa fertilidade e adversidades na gravidez

Boivin et al. (2007) citam o dado de que, em países desenvolvidos, entre 3,5 e 16,7% dos casais apresentam impossibilidade de procriação. O mesmo dado, em países em desenvolvimento, é mais moderado: entre 6,9 a 9,3%.

Outra anomalia similar, que é a frequência de partos prematuros, tem apresentado um aumento acelerado nas últimas duas décadas. Nos EUA, aumentou em mais de 30% desde 1981, e cerca de 8% desde 1990 (Institute of Medicine, 2007; Martin et al., 2009).

Terceira evidência de interferência hormonal relacionada à gravidez é a taxa de nascidos com baixo peso. Tal índice define baixo peso pós-natal como abaixo de 2,5 kg e engloba crianças que tiveram partos prematuros ou que, mesmo tendo parto de duração adequada, apresentaram complicações no interior do útero da mãe e conseqüente crescimento indevido. Desde 1990, nos EUA, esse índice teve um aumento percentual de 16% em apenas 14 anos. Em 2004, alcançou-se um total de 8,1% de nascimentos com bebês de pouca massa corpórea (Hamilton et al., 2005).

Conforme apresentado, todas essas três séries de dados, relativas em boa parte aos EUA, expõem uma situação de ordem social e de saúde pública indesejável, que não pode ser explicada apenas por argumentos como alta incidência de nascimentos múltiplos, uso abusivo da inseminação artificial, procedimentos médicos inadequados ou qualquer razão associada a fatores demográficos (Donahue et al., 2010). Além disso, é curiosa a disparidade racial e socioeconômica em termos de nascidos prematuros ou com baixo peso pós-natal, com comunidades afro-americanas carentes dos EUA apresentando sempre maior incidência nessas taxas. Isso pode ser interpretado como um indício de que condições socioeconômicas, indiretamente ligadas ao maior ou menor grau de exposição a contaminantes de origem urbano-industrial, podem influenciar na fertilidade e capacidade de reprodução do homem (Hamilton et al., 2005).

Dados de investigações similares no Reino Unido e nos países escandinavos apresentam situações similares e, assim como nos EUA, suportam a hipótese de que apenas mudanças demográficas ou de ordem médica não explicam satisfatoriamente a questão. Inclusive, insinuam a influência de fatores sociais externos na manifestação de partos prematuros, como moradias em péssimo estado ou superlotadas, tabagismo, consumo de álcool e drogas e mesmo ingestão demasiada de gorduras (Morken et al., 2008; Beck et al., 2010; Niedhammer et al., 2011).

Também em países desenvolvidos, estudos sobre a atividade de desregulação endócrina apontam que a interferência no ciclo menstrual pode se dar por vários mecanismos, sobretudo envolvendo a dinâmica hormonal dos ciclos de menstruação e de preparação do útero durante a gestação. Efeitos suspeitos nos ciclos menstruais são a irregularidade (mais ou menos duradouros), mudanças na duração da hemorragia e o aumento de dor (Mendola e Buck Louis, 2010). Durante a gravidez, suspeita-se que tal interferência pode gerar as já mencionadas dificuldades na gestação: partos

prematureos ou complicações no crescimento intrauterino. Em instância mais grave, abortos espontâneos também estão associados.

Em animais mamíferos, notadamente nos roedores, o equilíbrio endócrino e consequente nível apropriado de hormônios sexuais fazem-se importantes para preservar a reprodutibilidade e para regular o ciclo estral desses animais. Esse balanço pode ser perturbado pela exposição a estrogênio, andrógenos, progesterona e pela alteração da expressão de receptores hormonais estrógenos (Ortega et al., 2009). Em termos de poluentes emergentes, tal função pode ser exercida por vários pesticidas, entre eles a atrazina, o lindano e o hexaclorobenzeno. Inclusive, compostos organoclorados são fortemente associados à interrupção do ciclo estral em roedores, interferindo na síntese ou atuação hormonal no organismo (OMS, 2013).

De modo geral, quanto aos estudos feitos sobre esses interferentes, eles tentam abranger uma gama variada de contaminantes e tipos de exposição e, ainda, em nível mundial. É de se esperar, portanto, que os efeitos reportados sejam bastante diversificados. Em parte, justifica-se isso pelo fato de tais efeitos serem constatados após a exposição a uma mistura de contaminantes (raramente uma matriz será pura e carregará consigo apenas o poluente sob estudo). Logo, devido ao efeito coquetel, compostos secundários podem potencializar ou retardar os sintomas esperados.

De qualquer modo, efeitos individuais de poluentes puderam ser constatados nos últimos anos. Por exemplo, ciclos menstruais mais breves foram observados entre operárias de indústrias de baterias com chumbo (Tang e Zhu, 2003) em mulheres expostas a águas com cloro-dibromo-metano (Windham et al., 2003) ou expostas a DDT (IPCS, 2011). Por outro lado, ciclos menstruais mais prolongados estão associados à exposição a dioxinas (Eskenazi et al., 2007), a pesticidas de atividade endócrina (Farr et al., 2004), à elevada dosagem de PCBs (Cooper et al., 2005) ou ao trabalho dentro de indústria de semicondutores (Hsieh et al., 2005). Ainda, entre esses estudos citados, alguns constataram relações entre os contaminantes citados e outras desordens menstruais, como hemorragias anômalas, dor intensa e avanço de ciclos inteiros (Tang e Zhu, 2003; Farr et al., 2004; Cooper et al., 2005).

No Brasil, noticia-se o caso de contaminação por chumbo ocorrido em Bauru, São Paulo, e consequente acometimento de uma comunidade local. Em funcionamento irregular desde 1985, uma indústria de baterias com chumbo contribuiu para a poluição do ar (emissão de fragmentos com óxidos e sulfatos de chumbo) e do solo (deposição de chumbo metálico) nas imediações da unidade fabril. Com isso, em 2002, a indústria foi devidamente autuada pela CETESB após constatação de concentrações vinte vezes maiores de chumbo no ar do interior de residências próximas e de níveis de chumbo no sangue acima do máximo recomendado em 314 das 853 crianças residindo a 1 km da empresa (Itani et al., 2008). As crianças são foco de atenção por serem mais vulneráveis aos efeitos do chumbo, em razão de: estarem em processo de crescimento, com órgãos e sistema nervoso ainda em desenvolvimento; haver maior consumo de poluente por quilograma de massa corpórea; apresentarem maior taxa de absorção de chumbo pelo organismo que adultos, e; terem o hábito de levarem objetos sujos à boca com frequência (Capellini et al., 2008). Além disso, para o caso de grávidas, suspeita-se de interferência no desenvolvimento do feto, com evidências de que o chumbo atravessa livremente a placenta, resultando em exposição contínua e gradual ao feto durante a gravidez (USEPA, 2008).

4.1.4 Menopausa

Há alguns poucos estudos relacionados à avaliar a proximidade entre exposição a certos poluentes químicos e seus efeitos sobre a menopausa feminina. É o caso dos estudiosos que analisam o contato de mulheres com PCB's e possíveis repercussões na idade de início da menopausa (Yu et al., 2000;

Blanck et al., 2004; Cooper et al., 2005). Em nenhum deles, porém, consegue-se estabelecer correlações irrefutáveis ou de perceber consequências plausíveis dessa exposição.

Por outro lado, outras pesquisas tiveram êxito em relacionar o contato com DDT e DDE ou com dioxinas (pesticidas) e a ocorrência da menopausa em idades mais tenras (Akkina et al., 2004; Eskenazi et al., 2005; IPCS, 2011). Porém, segundo Farr et al. (2006), esse resultado contrasta diretamente com outras análises envolvendo o DDT, nas quais se conclui que ele interfere no início da menopausa e que o atribui a idades mais avançadas. Novamente, não há evidências ou garantias suficientes para que se estabeleça um consenso a respeito da interferência hormonal provocada pelo DDT, de modo similar ao que ocorre com outros poluentes.

4.1.5 Outras anomalias no sistema reprodutivo feminino

A exposição a poluentes emergentes e desreguladores endócrinos é associada, por alguns estudiosos, a outras adversidades na saúde gestacional e sexual das mulheres: aborto espontâneo, pré-eclâmpsia (situação em que a gestante desenvolve hipertensão e excreta proteínas pela urina), dificuldade de desenvolvimento intrauterino (Slama e Cordier, 2010). Quanto ao aborto espontâneo, há evidência suficiente de que o contato, durante o período pré-natal, com chumbo e com éteres glicólicos aumentam o risco da ocorrência desse problema. Outros poluentes estão também relacionados, mas em um nível menor de suspeita, como mercúrio, cádmio, DDT e DDE (Slama e Cordier, 2010; IPCS, 2011).

Sobre as adversidades associadas à limitação no desenvolvimento do feto, boa parte das evidências são limitadas, o que inclui pesquisas de exposição a metais, PCB's, DDT e DDE. Apesar disso, há forte suspeita de que tais adversidades têm relação à incidência de compostos químicos perfluorados, capazes de interferir no desenvolvimento embrionário humano (Slama e Cordier, 2010).

Outros estudos envolvem a avaliação da relação entre contato com ftalatos e duração do período de gestação. É o caso de um estudo que apresenta a hipótese de que o bisfenol A (ou BPA) é capaz de afetar os desdobramentos naturais e estágios da gravidez (Ranjit et al., 2010). Outra avaliação foi feita simultaneamente na Cidade do México, consistindo numa amostragem de pequenas proporções, mas que indicou uma correlação entre BPA e partos prematuros (Cantonwine, 2010). Apesar da convergência desses estudos, outros autores apresentam conclusões distintas, com parte dos estudos indicando o aumento e outra parte indicando a redução desse tempo de gestação. Esse é o motivo pelo qual a comunidade científica continua buscando evidências epidemiológicas irrefutáveis, já que com os escassos resultados que se possui hoje é bem precipitado definir os mecanismos de desregulação entre os contaminantes emergentes estudados e os efeitos endócrinos atípicos verificados (OMS, 2013).

4.2 Evidências de interferência em sistemas reprodutivos masculinos

4.2.1 Casos em animais selvagens

Desordens no sistema reprodutivo masculino de animais são abundantes na literatura internacional, com evidências fortes de demasculinização e até de feminilização em espécies variadas (de peixes a mamíferos) devido a interferentes endócrinos.

Um estudo recente por Bellingham et al. (2012) apresentou o caso de ovelhas contaminadas por lodos de esgoto tratados para reaproveitamento em pastagens. Como se sabe, os efluentes de estações de tratamento de esgoto são extremamente suspeitos de conter poluentes emergentes de risco, o que

inclui também os resíduos sólidos (lodo). A pesquisa apresenta que, de 12 ovelhas estudadas, 5 mostraram sinais de anormalidade na espermatogênese, com redução abrupta das células germinativas de seus testículos.

Outra situação de preocupação ambiental atinge ursos polares. Comunidades que habitam a região da Groelândia têm sido monitoradas por pesquisadores nas três últimas décadas (de 1983 a 2010) e manifestam certos sintomas de desordem reprodutiva (Dietz et al, 2013). Acredita-se que tais anomalias tenham ligação com a bioacumulação de POP's em seus tecidos, como os PCB's. Segundo Sonne et al. (2006), uma análise dos órgãos reprodutivos de 55 desses ursos polares habitantes da Groelândia revelou correlações negativas entre o tamanho dos testículos, o comprimento do pênis, o peso do animal e a concentração de poluentes organohalogenados. Tais sintomas, conforme os autores, podem indicar uma ameaça à capacidade reprodutiva das comunidades de urso contaminadas, com efeitos sobre a qualidade fértil de esperma e mesmo a quantidade produzida pelos machos das espécies. Adicionalmente, outro estudo também envolvendo ursos polares foi realizado na região de Svalbard, na Noruega (Oskam et al., 2003), também indicando relação entre exposição a poluentes organoclorados e os níveis de testosterona no sangue dos ursos sob estudo. A região norueguesa mencionada é, segundo os pesquisadores, particularmente contaminada por tais substâncias organocloradas, daí o objetivo do estudo feito.

Outras evidências, descritas de forma menos minuciosa, porém devidamente referenciadas, foram constatadas nos seguintes casos:

- Redução no tamanho médio do pênis, mudanças na estrutura de testículos e redução do nível de testosterona em machos de jacarés norte-americanos. A exposição a pesticidas (DDT e DDE) devido à contaminação acidental de um afluente do Lago Apopka, na Flórida, gerou esses efeitos, observados nos anos de 1980 (Guillette et al., 2000);
- Traços de tecidos ovarianos em testículos de pássaros machos. Observado em uma colônia de andorinhas (*Sterna hirundo*) de Bird Island, Massachussets (EUA), essa condição nítida de intersexo ou hermafroditismo foi associada a exposição de ovos em desenvolvimento a organoclorados e dioxinas (Hart et al., 1998);
- Relações entre intensa carga de disruptores endócrinos e níveis de testosterona reduzidos em ovos de pássaros selvagens. A espécie em que tal efeito foi constatado é a gaiivota-hiperbórea (*Larus hyperboreus*), natural de regiões árticas como a Islândia, a Noruega e a Sibéria russa (Verboven et al., 2008);
- Intersexo observado em espécies de sapos e anfíbios. A razão atribuída é o contato com vários pesticidas interferentes, oriundos de áreas com forte atividade agrícola (McCoy et al., 2008);
- Intersexo em moluscos bivalves (*Scrobicularia plana*) habitantes de estuários de rios do Reino Unido. Foram constatadas taxas de intesexo entre 17 de 23 populações pesquisadas, com grau de até 20% dos indivíduos afetados (Chesman e Langston, 2006);
- Feminização de peixes macho vivendo a jusante de estações de tratamento de esgoto. Evidência frequente em muitas localidades do mundo, como Canadá e Suécia, o fenômeno inclui redução de níveis de testosterona, inutilização da genitália externa e dificuldades extremas de reprodução (Cheek, 2006).

Especificamente sobre o caso de interferência endócrina sobre peixes e o consequente aparecimento de características femininas (intersexo), um estudo em laboratório realizado por Holbech et al. (2006) fornece uma base fundamental para situar a capacidade de atuação de um desregulador endócrino. Simulando a carga hormonal recebida por peixes-zebra (*Danio rerio*) habitando águas que recebem efluentes de tratamento de esgoto, inclusive com cargas de fármacos anticoncepcionais e hormônios, os pesquisadores submeteram um grupo desses peixes (inicialmente, 50% de machos e

50% de fêmeas, aproximadamente) a uma carga de estrogênio. A conclusão a que se chegou é que traços desse hormônio a ng.L^{-1} são suficientes para feminizar os peixes macho, conforme a Figura 9.

A uma conclusão similar chegou o trabalho empreendido por Kidd et al. (2007), no Canadá. A pesquisa envolveu investigar a feminização de uma população de peixes em um lago natural de Ontário, após submetê-la a uma completa e contínua exposição de 7 anos ao hormônio sintético 17α - 17α -etinilestradiol. Procurou-se manter a concentração nas águas sob estudo a uma taxa pequena e vestigial (entre 5 e 6 ng.L^{-1}), porém mais ou menos constante, de modo a simular bem as condições predominantes em corpos d'água receptores de hormônios estrógenos. Verificou-se, ao final do período de estudo, que a exposição crônica dos peixes do lago ao hormônio causou a feminização dos peixes da espécie *Pimephales promelas*. Esse fenômeno foi evidenciado pela síntese de vitelogenina pelos machos, uma proteína originalmente produzida por peixes fêmea durante a maturação dos ovócitos.

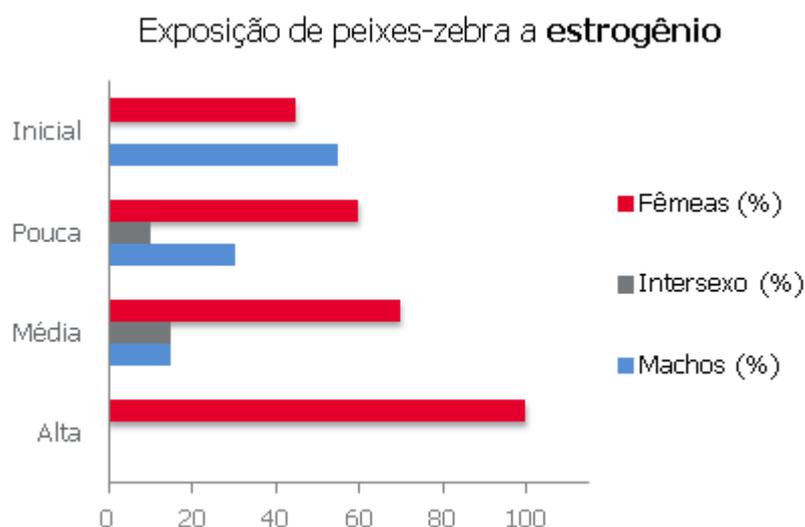


Figura 9: Exposição de peixes-zebra a estrogênio, hormônio feminino presente em produtos farmacêuticos diversos. Fonte: Adaptado de Holbech et al. (2006).

4.2.2 Câncer de testículos

É perceptível e alarmante, em países que já apresentavam casos de câncer de testículos desde meados do século XX (e que, portanto, podem servir para análises comparativas), o avanço da quantidade de homens acometidos por essa doença. Conforme apresentam as Figuras 10, 11 e 12, há países em que o aumento é expressivo (sobretudo na Escandinávia), atingindo taxas de 400% de crescimento (OMS, 2013).



Figura 10: Padrões de incidência do câncer de testículos no norte da Europa. Incidência por 100 mil habitantes, de acordo com ano de diagnóstico e país. Fonte: Richiardi et al., 2004.

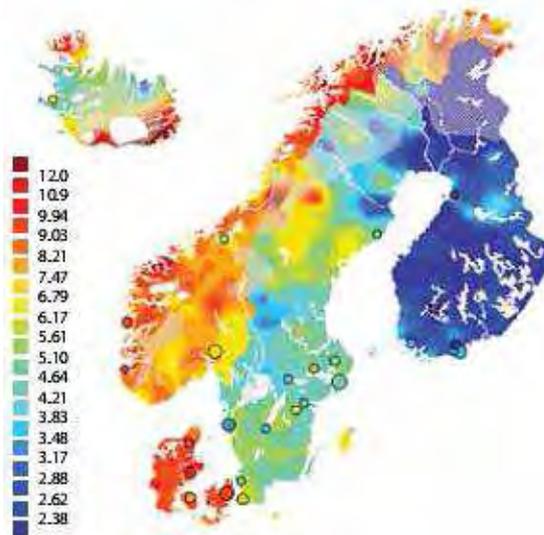


Figura 11: Mapa de intensidade mostrando a incidência (por 100 mil habitantes) de câncer testicular no norte da Europa, 1989-1994. As cores mais quentes indicam a incidência mais intensa da doença. Fonte: Finnish Cancer Registry, 2014.

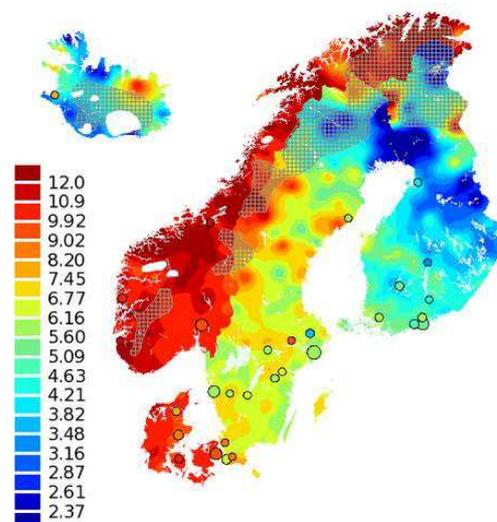


Figura 12: Mapa de intensidade mostrando a incidência (por 100 mil habitantes) de câncer testicular no norte da Europa, 2004-2010. As cores mais quentes indicam a incidência mais intensa da doença. Fonte: Finnish Cancer Registry, 2014.

Além disso, verificam-se diferenças claras na ocorrência de câncer de testículos entre países distintos do globo. As maiores incidências são observadas nos países com população caucasiana e com alta atividade industrial e/ou agrícola: Suíça, Dinamarca e Nova Zelândia. Recentemente, altas taxas de casos de câncer de testículos foram documentadas na Noruega (Jacobsen et al., 2006) e no Chile (Chia et al., 2010), diversificando um pouco os padrões mais comuns até então. Eminentemente, as menores incidências são constatadas em países de população asiática preponderante (Bray et al., 2006), ou com larga faixa de população miscigenada, tanto que afro-americanos, por exemplo, apresentam incidência desse câncer muito inferior a caucasianos vivendo na mesma região (OMS, 2013). Portanto, essas são evidências fortes de que, apesar da sugestiva participação de causas externas no desenvolvimento do câncer de testículo, fatores de suscetibilidade genética também têm claro envolvimento oncológico.

Os mais prováveis mecanismos que relacionam a interferência endócrina com o surgimento do câncer de testículos envolvem a fase de desenvolvimento embrionário, já que se assume que as células precursoras do câncer têm origem pré-natal (Rajpert-De Meyts, 2006). Assim, a hipótese preponderante é a de que o nível hormonal materno está associado ao desenvolvimento dessa patologia no filho, ideia que foi primeiramente apresentada ainda no final dos anos 1970 (Henderson et al., 1979). Estudos mais modernos apontam que, de fato, a exposição materna a estrógenos sintéticos (dietilestilbestrol) durante a gravidez aumenta levemente o risco de o filho apresentar o câncer de testículo estudado (Strohsnitter et al., 2001). Em complemento, um estudo epidemiológico simplificado (Hardell et al., 2006) descobriu que a exposição da mãe gestante a cargas de POP's também contribui como um fator de risco para o desenvolvimento desse câncer, embora a pesquisa não tenha conseguido relacionar essa doença a um contato pós-natal do bebê com esses poluentes persistentes.

4.2.3 Sêmen masculino de baixa qualidade

Uma análise temporal feita sobre um total de 61 artigos, publicados entre 1938 e 1991, e abrangendo uma expressiva amostra de quase 15 mil homens indica o declínio na qualidade do esperma humano ao longo dos anos (Carlsen et al., 1992). Uma análise seguinte expandiu os dados e a mesma conclusão para um total de 101 artigos (Swan et al., 2000). Observa-se, entretanto, que a questão da redução de qualidade fértil observada no sêmen humano, bem como as controvérsias relacionadas a esse fato, permanecem sob contínua investigação (Skakkebaek et al., 2011).

De fato, como teste à hipótese de que houve real deterioração na capacidade fértil do sêmen masculino, pesquisadores escandinavos, alemães, espanhóis e japoneses seguem estudando ativamente amostras masculinas representativas de seus respectivos países. O consenso atual é o de que uma proporção significativa de jovens tem esperma de qualidade inferior ao que pode ser considerado compatível com uma boa fertilidade, mesmo considerando as eventuais diferenças geográficas e demográficas entre tais estudos (Jorgensen et al., 2012). Para se ter ideia mais precisa, uma contagem menor do que 40 milhões de espermatozoides por mL já pode ser associada à baixa qualidade reprodutiva, e Skakkebaek (2010) constatou grupos populacionais com 20 a 40% de jovens dentro desse nível de infertilidade.

De qualquer modo, em relação a essa deficiência em fertilidade, é importante conhecer até que ponto o aumento do uso de técnicas de reprodução assistida e das taxas de problemas na saúde reprodutiva masculina estão associados a apenas fatores sociais (involuntariamente ou não), ou então ao aumento da esterilidade no homem (Hvistendahl, 2011). Esse conhecimento ganha importância até na medida em que o problema da qualidade do esperma pode estar relacionado como precursor ou

como consequência de outras enfermidades. É o caso da relação evidente, como expõem Petersen et al. (1999), dessa baixa fertilidade do sêmen com o câncer de testículos, referenciado anteriormente.

Evidências da participação de disruptores endócrinos nessa enfermidade são polêmicas e alvo de pesquisas, algumas até sem resultados conclusivos. No entanto, não é esse o caso dos estudos de Ravnborg et al. (2011), que conseguiram estabelecer relação entre a baixa contagem de espermatozoides em esperma humano e a exposição ao tabagismo (sobretudo durante o desenvolvimento do feto no útero, nos casos em que a mãe é fumante). Outros estudos modernos, em diversos países, apontam para efeitos prováveis dos POP's, compostos químicos persistentes, ftalatos, bisfenol A, DDT e DDE sobre as funções reprodutivas, porém com a dificuldade sempre frequente de analisar contaminantes isoladamente, já que as exposições a eles são contínuas e cotidianas, além da ocorrência do já mencionado efeito coquetel (Hauser, 2008; Meeker e Hauser, 2010; Li et al., 2011; IPCS, 2011).

Outra limitação recorrente das pesquisas modernas sobre o mau funcionamento do sistema genital masculino é, justamente, a intensa análise dos interferentes durante a fase adulta, porém escassa na infância e no período pré-natal. Uma positiva exceção foi o estudo sobre a influência de PCB's, durante a fase embrionária e ao longo do desenvolvimento corporal, para a fertilidade do sêmen de taiwaneses atingidos por uma contaminação alimentar em 1979, quando óleos comestíveis foram contaminados por PCB's. Guo et al. (2000) examinaram a saúde reprodutiva de homens cujas mães, na época grávidas, ingeriram os óleos contaminados e causaram a exposição dos fetos no útero a vestígios de PCB's. A conclusão foi que, de fato, os homens tiveram baixa qualidade fértil em seus espermatozoides. Efeitos similares foram constatados por Hsu et al. (2003) em outros homens que, sem relação com o incidente de 1979, consumiram óleos contaminados já na idade adulta.

4.2.4 Decréscimo de níveis de testosterona

Localizaram-se dois estudos de pesquisa populacional indicando um declínio nos níveis de testosterona em jovens. Ou seja, segundo eles, há indícios de que as gerações atuais têm predisposição a sintetizar menores quantidades de testosterona, comparado a jovens de gerações anteriores. Também, há indícios de que fatores associados à obesidade podem contribuir para a diminuição da concentração de testosterona na corrente sanguínea. Esses fatores isoladamente, entretanto, não são suficientes para explicar sozinhos os resultados de diferenças entre as gerações (Andersson et al., 2007; Travison et al., 2007).

5 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

Conforme apresentado, é evidente o risco ambiental e sanitário que os contaminantes emergentes representam para os seres vivos em geral. Sua presença em corpos d'água pode ter efeitos imprevisíveis sobre as populações da biosfera. Assim, no sentido da proteção da saúde humana e da manutenção das cadeias alimentares (sobretudo as de ecossistemas aquáticos), a identificação e quantificação desses poluentes emergentes constitui um importante passo para seu controle e efetivo domínio. De fato, tal detecção constitui a primeira etapa do processo de tomada de decisões para a preservação e proteção dos recursos hídricos.

A detecção de contaminantes emergentes em meios aquáticos somente é possível graças ao amplo desenvolvimento de técnicas de detecção e de sistemas cromatográficos. Segundo Macedo (2012) e Silva et al. (2008), os métodos físico-químicos de separação que se mostraram mais adequados e viáveis a partir dos anos de 1970 e 1980, sendo até hoje os mais utilizados, são exatamente a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC, do inglês High Performance Liquid Chromatography), seguida pela Cromatografia Gasosa (GC, do inglês Gas Chromatography). São sistemas de detecção que, acoplados a técnicas apropriadas de extração dos analitos sob estudo e com boas condições de aparelhagem técnica, permitem alcançar concentrações a traços de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (partes por bilhão, ou ppb), de ng.L^{-1} (partes por trilhão, ou ppt) e até de pg.L^{-1} (partes por quatrilhão, ou ppq) (Jardim; Lourenço, 2013).

Em verdade, foi exatamente esse progresso na instrumentação analítica nos últimos anos, aliado ao desenvolvimento de técnicas de extração mais robustas, que possibilitaram a detecção e identificação de novos compostos nessas faixas de concentração mais baixas. Isso contribuiu notoriamente para o entendimento moderno do problema da contaminação emergente no meio ambiente (Kuster et al., 2008; Sodr e et al., 2010). Houve um real estímulo para a investiga o de matrizes ambientais variadas: solos, sedimentos, emissões gasosas, amostras biológicas (urina, leite, sangue, tecidos), alimentos e até ovos de pássaros (Koester, 2005), porém com o predomínio da análise de matrizes aquosas (Richardson, 2009). Há de se considerar ainda que, mesmo no caso de amostras aquosas, a análise de poluentes emergentes na água pode ser bem complexa. Referindo-se particularmente a resíduos de agrotóxicos, Brondi e Lanças (2005) indicam que as detec es são difíceis de serem executadas, uma vez que esses compostos possuem diferentes propriedades físico-químicas, ocorrem em concentra es extremamente baixas e na presença de altas concentra es de compostos interferentes, presentes na matriz aquosa.

Segundo Da Silva e Collins (2011), em termos de substâncias alvo dessas análises (ou simplesmente "analitos"), os contaminantes emergentes que mais têm sido estudados, investigados e verificados pela comunidade científica são os princípios ativos de PPCP, sobretudo os que apresentam interferência hormonal. Isso se deve ao fato de que até as mais modernas esta es de tratamento de água e efluentes não apresentam processos de tratamento capazes de degrad -los ou eliminá-los completamente (tornando-os inócuos), em especial poluentes emergentes que apresentam alta solubilidade em água ou que são pouco degradáveis, como fármacos polares (Petrovic et al., 2005; Ghiselli e Jardim, 2007).

Os dois métodos de detec o mencionados, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e a Cromatografia Gasosa (GC), constituem técnicas cromatográficas bastante conhecidas e aplicadas em áreas correlatas   química ambiental. Cabe destacar que devem ser acompanhadas de uma fase prévia

de separação dos analitos, antes do método analítico propriamente dito, a qual pode ser feita com Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês Solid Phase Extraction), com Microextração em Fase Sólida (SPME, do inglês Solid Phase Micro Extraction), entre outros.

Também é determinante, para o alcance dos limites de detecção do método analítico empregado, o tipo de detector utilizado na cromatografia. São aplicáveis detectores universais como o Detector de Ionização por Chama (FID, do inglês Flame Ionization Detector), o Detector por Captura de Elétrons (ECD, do inglês Electron Capture Detector) ou mesmo os Espectrômetros de Massa (MS, do inglês Mass Spectrometry). Na verdade, a detecção com uso de MS tornou-se a mais utilizada devido aos excelentes limites de detecção (sobretudo quando utilizados mais MS em série, o chamado sistema em tandem) e às possibilidades de utilização de softwares de tratamento de dados com bibliotecas contendo milhares de espectros de massas para confirmação das estruturas dos compostos analisados (Da Silva e Collins, 2011). Este vem sendo o detector mais utilizado para determinação de poluentes orgânicos, voláteis ou semivoláteis, por GC (Azevedo et al., 2000).

5.1 Critérios para escolha de métodos cromatográficos

A análise de compostos químicos por GC ou por HPLC pode ser igualmente eficaz diante de certas condições experimentais, mas é crucial conhecer as situações analíticas em que um método é mais indicado que o outro. Nesse sentido, as características do analito em questão são determinantes, particularmente sua polaridade e sua volatilidade.

Diagramas de polaridade-volatilidade podem esquematizar de forma clara e intuitiva qual a técnica de separação a ser utilizada, dividindo os poluentes orgânicos de acordo com tais propriedades físico-químicas. A Figura 13 evidencia que compostos voláteis e lipofílicos constituem casos típicos de análise por GC. Por outro lado, contaminantes não voláteis, de polaridade mais alta e ainda de elevada instabilidade térmica são casos típicos de análise por HPLC (Giger, 2009; Da Silva e Collins, 2011). A zona de interface indica a faixa de aplicação em que ambos os métodos cromatográficos são a princípio compatíveis, sendo a análise passível de maior cautela para chegar a resultados conclusivos.

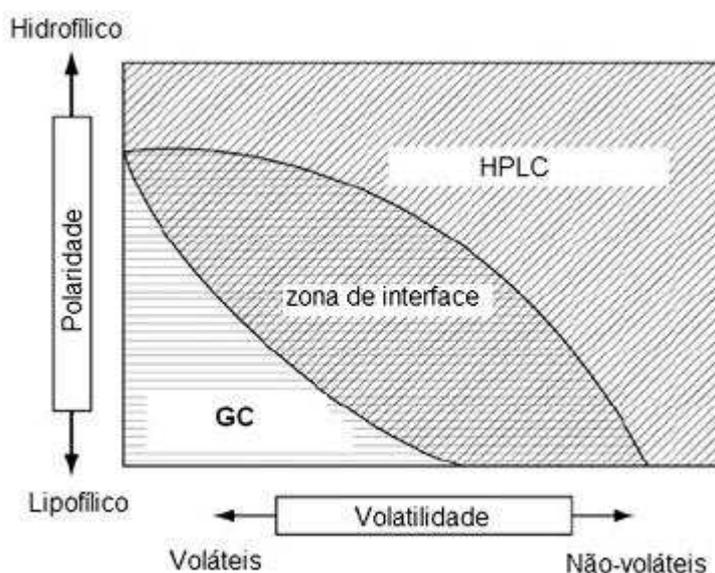


Figura 13: Faixas de aplicação da GC e HPLC para determinação de poluentes emergentes, com base nas propriedades físico-químicas de volatilidade e polaridade. Fonte: Giger, 2009.

5.2 Métodos de extração

A determinação analítica pelos métodos cromatográficos requerem, geralmente, um pré-tratamento da amostra a ser analisada. O objetivo dessa etapa prévia é, essencialmente, remover compostos interferentes da amostra sob estudo, os quais podem afetar a identificação e a quantificação dos analitos alvo. Desse modo, os métodos de extração são indispensáveis para promover o isolamento e a pré-concentração desses analitos, mitigando a obtenção de resultados de detecção falso-positivos, ou seja, de baixa confiabilidade.

Métodos tradicionais de preparo da amostra, tal como a Extração Líquido-Líquido (LLE, do inglês Liquid-Liquid Extraction), requerem grandes volumes de solventes orgânicos, apresentam custo elevado, são de difícil automação e trabalhosos (Pichon, 2000). Nesse sentido, novas técnicas que consomem menos tempo, são efetivas e requerem uma menor quantidade de solventes vêm sendo desenvolvidas e aplicadas para extração de contaminantes em amostras aquosas (Caldas et al., 2011). Dentre essas técnicas, destacam-se a SPE, a SPME, a Extração Sortiva em Barra Magnética (SBSE, do inglês Stir Bar Sorptive Extraction) e o método introduzido por Anastassiades et al. (2003), descrito como rápido, fácil, barato, efetivo, robusto e seguro e denominado por isso de QuEChERS (do inglês, Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe).

5.2.1 Extração em Fase Sólida (SPE)

Na SPE, introduzida, segundo Lanças (2004), em meados de 1970, os analitos contidos na matriz aquosa são retidos após passarem por um cartucho contendo um sorvente sólido, sendo um solvente orgânico utilizado posteriormente para eluir os analitos (Barrionuevo e Lanças, 2001). Seu uso passou a ser mais expressivo que o da técnica de extração até então empregada, a LLE, devido a numerosas vantagens em potencial: extração mais completa dos analitos, separação mais eficiente entre interferentes e analitos, redução do consumo de solventes orgânicos e da geração de resíduos, menos manipulações da amostra, remoção de partículas maiores e maior facilidade de automação (Majors e Slack, 1997; Macedo, 2012). Isso justifica a razão de, ainda hoje, ser um método de extração bastante empregado em diversas análises, especificamente para promover pré-concentração dos analitos, extração, lavagem do sorvente e estocagem. De acordo com Petrovic et al. (2005) e Hernandez et al. (2007), a SPE é atualmente a técnica mais empregada para amostras líquidas, como matrizes de águas superficiais e efluentes.

A disponibilização comercial da SPE ocorreu a partir de 1978, na forma de cartuchos descartáveis (Sabik et al., 2000). Em suma, é uma técnica de separação líquido-sólido, usualmente empregada com o propósito de isolar e concentrar analitos presentes em uma matriz complexa (Lanças, 2004), por exemplo, proveniente de corpos d'água contaminados por efluentes domésticos e industriais. Para tanto, é necessário o cartucho com um sorvente sólido de compatibilidade específica com o analito em questão, já que os sítios ativos desse sorvente irão reter o analito para posterior eluição com uma pequena quantidade de solvente orgânico igualmente adequado, a fim de remover os demais componentes da amostra (interferentes). Como alternativa, discos impregnados com sorventes podem ser empregados, em vez dos cartuchos (Fritz, 2000; Rial-Otero et al., 2007). A Figura 14 apresenta um cartucho tradicional de SPE, suas partes e um esquema representativo das etapas do processo de extração.

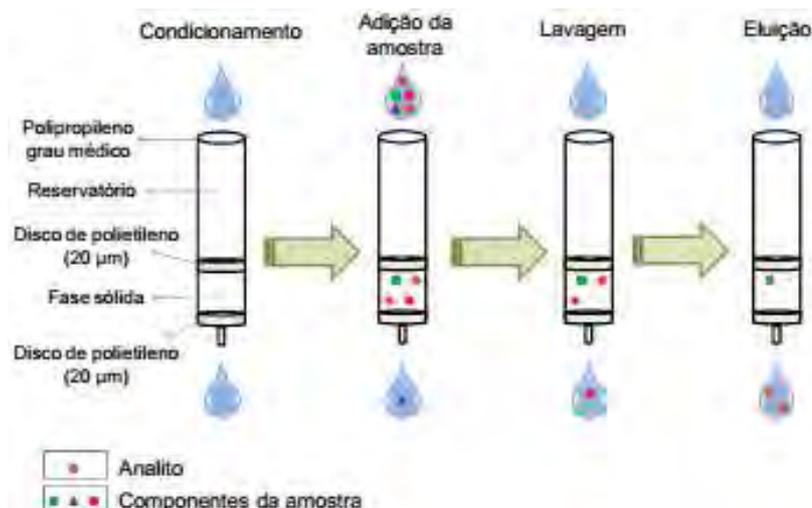


Figura 14: Cartucho tradicional de SPE, suas partes e as principais etapas no processo de extração. Fonte: Macedo, 2012.

Essas etapas são detalhadas e melhor referenciadas adiante, conforme Beraldo (2012). Nota-se o objetivo claro de isolar e concentrar os compostos de interesse dos que são apenas interferentes à detecção, sendo capazes de prejudicar tal análise.

- **Condicionamento.** Tem a finalidade de preparar o sorvente (material sólido de empacotamento do cartucho de SPE) com um solvente orgânico adequado, ativando seus sítios de adsorção do analito. Nesta etapa, é importante não deixar o adsorvente secar e deixar um certo volume em excesso, evitando assim a formação de caminhos preferenciais que poderiam prejudicar a recuperação dos analitos de interesse. De modo secundário, conforme apontado por Fritz (2000) e Lanças (2004), o condicionamento pode servir também para eluir alguma impureza presente no cartucho.
- **Adição da amostra.** Um volume predeterminado da amostra é aplicado sobre o cartucho de extração, obrigando seus componentes a percolarem pela fase sólida. O fluxo de passagem da amostra, controlado por pressão ou por um pequeno vácuo artificial (manifold), deve ser baixo para que os analitos fiquem retidos no sorvente.
- **Lavagem.** Trata-se da remoção dos componentes interferentes, etapa também denominada por alguns autores de clean up. Possui a função primordial de remover compostos secundários da matriz que ficaram retidos no sorvente, junto aos analitos, dada a iminente chance de interferência nos resultados do método de análise. Para isso, são utilizados solventes que tenham afinidade com os interferentes, mas que não possuam força de eluição suficiente para remover os analitos.
- **Eluição.** O objetivo é recuperar os compostos de interesse que permaneceram retidos na fase sólida do cartucho. A escolha de um solvente de eluição compatível com os analitos é de fundamental importância para o sucesso de sua detecção. Aqui, segundo Lanças (2004), é interessante garantir que a eluição de interferentes seja mínima, na situação de não terem sido eliminados totalmente na etapa anterior (caso de estarem muito retidos no sorvente).

Tanto a fase sólida como, conforme mencionado, os solventes de eluição, de clean up e de condicionamento devem considerar as informações de cada tipo de analito de interesse, a natureza da matriz e as especificidades das impurezas a serem eliminadas (Lanças, 2004). Citam-se as fases

sólidas de C8, C18, carbono grafitizado, resina trocadora iônica e materiais poliméricos (por exemplo, estireno divinilbenzeno, comercializado em cartuchos e discos) como as mais frequentemente utilizadas e referenciadas na literatura sobre SPE (D'Archivio et al., 2007).

Para, por exemplo, antibióticos, medicamentos antifúngicos e antiparasitários, de uso humano ou veterinário, Diaz-Cruz e Barceló (2006) mencionam a aplicação frequente de cartuchos com sorvente de copolímero divinilbenzeno e N-vinilpirrolidona que, por apresentarem características de interação mista hidrofílica-lipofílica, podem extrair analitos de média a alta polaridade.

Especificamente para a classe de poluentes dos agrotóxicos, El-Sheikh et al. (2008) buscam novos materiais que possam servir de fases sólidas de SPE, ampliando sua eficiência. Em seu estudo são comparados três diferentes sorventes: C18, carvão ativado e nanotubos de carbono. Os três sorventes foram verificados em termos de desempenho analítico, aplicação em matrizes aquosas, possível reuso do cartucho, capacidade de adsorção e o custo. A adsorção em cartuchos de nanotubos de carbono foi maior que os contendo carvão ativado e C18, que também apresentaram as usuais recuperações satisfatórias. Porém, os autores destacam que, na escolha do sorvente com melhor relação custo-benefício, o carvão ativado pode ser ainda a alternativa mais indicada.

Ainda para os agrotóxicos, a escolha do solvente de eluição está diretamente relacionada, entre outros parâmetros, com a polaridade do agrotóxico. Conforme relacionado por diversos autores e sumarizado também por Caldas et al. (2011), exemplos de solventes usados para essa classe são: acetonitrila, metanol, acetona, acetato de etila, hexano e as misturas de metanol-acetonitrila, acetato de etila-diclorometano, metanol-acetona e metanol-metil terbutil éter.

De fato, há ampla aceitação da utilização da SPE como método extrativo para análise de poluentes em corpos d'água. Conforme objetivo de estudo por Beraldo (2012), a SPE mostrou-se eficiente para possibilitar a detecção e quantificação por GC-MS dos fármacos nonilfenol e bisfenol A presentes em águas superficiais na cidade de Americana, SP. As recuperações obtidas pela extração, no estudo, variaram entre 97,6 e 102% para o nonilfenol e entre 89,24 e 93,85% para o bisfenol A.

Uma forma ainda mais promissora de uso da SPE é a chamada SPE on-line, ou SPE em linha. Trata-se de um acoplamento imediato da SPE normal a uma técnica analítica (GC ou HPLC) a ser empregada para a detecção dos analitos, logo em seguida à etapa de eluição, na extração. Desta forma, é garantida a passagem sequencial dos compostos de interesse da SPE para o método analítico propriamente dito, sem que o extrato necessite ser transferido manualmente do cartucho da SPE para o cromatógrafo (Lanças, 2004).

A SPE on-line mostra-se tão promissora principalmente devido à menor manipulação da amostra, em função da maior automatização de seu processo de preparo. Sem dúvida, isso reduz os riscos de contaminação, já que há um menor número de pessoas e etapas envolvidas. Também são reduzidos os tempos dedicados à análise dos analitos, dado que o sistema on-line pode trabalhar continuamente e realizar a extração simultânea de 4 ou 8 amostras (Rossi e Zhang, 2000; Pozo et al., 2006; Giger, 2009). Na verdade, verifica-se que o uso da automação aplicada à SPE está de fato aumentando com o tempo. Conforme expõem Kuster et al. (2008) e Da Silva e Collins (2011), hoje uma boa incidência de publicações apresentando a SPE automatizada para análises em várias aplicações da Química Analítica.

A Tabela 7 apresenta comparativamente os desempenhos da SPE comum e da SPE on-line em relação a vários aspectos concernentes ao uso do método para análise de compostos de interesse.

Tabela 7: Características dos sistemas de SPE comum e SPE on-line, segundo parâmetros de desempenho variados.

SPE on-line	SPE comum (off-line)
Análise de todo o extrato	Análise de uma alíquota do extrato
Pequenos volumes de amostra são suficientes para obter boa sensibilidade	São necessários volumes elevados de amostra
Efeitos de matriz; supressão iônica em espectrometrias de massas	Menor efeito matriz em espectrometrias de massas
Cartuchos reutilizáveis	Cartuchos descartáveis
Menor flexibilidade (a maioria dos sistemas não permite o uso combinado de cartuchos diferentes)	Extração em sequência e a possibilidade de usar combinações de diferentes cartuchos em série
Automatização e o mínimo de amostra, resultados com maior precisão e exatidão	Manipulação da amostra, possibilidade de contaminação, menor precisão e exatidão
Rápida eluição da amostra depois da pré-concentração, degradação mínima	Risco de degradação de alguns compostos (tempo de análise maior)
Consumo mínimo de solventes orgânicos	Consumo mais elevado de solventes orgânicos para a eluição
Nenhuma perda de analito por evaporação	Possível perda de analitos por evaporação
Ausência de extratos para verificação ou análise adicional	Podem ser executadas várias medidas com o mesmo extrato
Tempo de análise reduzido	Tempo de análise mais longo
Alto processamento (extração e análise de amostras em uma sucessão)	Disponibilidade de sistemas SPE portáteis para o uso no local da coleta
Sistema de custo mais elevado	Sistema de custo mais baixo

Fonte: adaptado de Rodriguez-Mozaz et al. (2007).

Outro detalhe a respeito da SPE é que, além de empregar cartuchos, pode variar utilizando o formato de discos (ou membrana carregada de partícula). Depois do cartucho, o disco é a modalidade de SPE mais utilizada, sendo comercializado desde meados dos anos 1990 e originalmente direcionado para a extração de compostos orgânicos de amostras aquosas (Choi et al., 2007). As vantagens e desvantagens de cada forma estão relacionadas ao número de amostras a serem processadas, à natureza e ao volume das amostras (Caldas et al., 2011).

Os discos empregados na SPE, de acordo com Queiroz et al. (2001), possuem 0,5 mm de espessura e diâmetros que variam de 47 a 90 mm, contendo cerca de 500 mg de sorvente. Portanto, esses discos têm relativamente uma grande área superficial (para espessuras pequenas), fato que justifica uma de suas maiores vantagens de aplicação: maior velocidade de extração. Outras vantagens ainda devido ao seu formato, em comparação aos cartuchos, são o leito mais homogêneo, pressões menores durante a aplicação da amostra e capacidade de reparar um volume maior da matriz de interesse (Lanças, 2004). Por outro lado, Caldas et al. (2011) menciona desvantagens que também devem ser consideradas, como a variação do desempenho entre produtos fornecidos por diferentes fabricantes e a variação entre os lotes produzidos. Ainda, menciona-se que, da mesma forma que com os cartuchos, os poros ativos dos discos podem ser obstruídos quando se extraem analitos oriundos de matrizes com macromoléculas ou material particulado. Nesses casos, aconselha-se filtrar as amostras aquosas antes da extração ou usar pré-filtros inertes (Queiroz, 2001).

Exemplo prático do uso de discos para a SPE foi o trabalho idealizado por Santos Neto e Siqueira (2005). O uso de discos de C18 culminou em uma SPE otimizada e validada para a extração de

agrotóxicos organofosforados em água. O preparo da amostra mostrou-se simples, rápido, eficiente, reprodutível e ainda consumiu volumes reduzidos de solvente orgânico.

5.2.2 Microextração em Fase Sólida (SPME)

Outra técnica de extração bastante empregada, a SPME foi proposta em 1989 por Arthur e Pawliszyn, conforme publicação dos próprios pesquisadores (1990). Trata-se do uso de uma fibra de sílica fundida envolvida com um filme polimérico. Depois de imersa na amostra analisada, essa fibra é capaz de sorver os analitos e encaminhá-los para a fase subsequente de detecção. A estrutura do aparato utilizado na SPME é indicada na Figura 15.



Figura 15: Esquema da Microextração em Fase Sólida (SPME). Fonte: Caldas et al., 2011.

Os analitos são sorvidos na fase extratora, ou estacionária, e depois dessorvidos no interior do cromatógrafo a gás ou na fase móvel do cromatógrafo a líquido (Rial-Otero et al., 2007). Nesse sentido, o procedimento mais comum é a dessorção térmica no interior do cromatógrafo a gás, que elimina completamente o uso de solventes orgânicos. Porém, tais solventes também constituem forma válida, embora menos desejável, para dessorção dos analitos de interesse, como é o caso da acetonitrila combinada em linha com a cromatografia líquida (Sánchez-Ortega, 2005; Beceiro-González et al., 2007).

Ainda relacionada ao uso de solventes orgânicos, a dessorção pode ocorrer de duas maneiras: dinâmica ou estática. A primeira refere-se a situações em que os analitos estão fracamente adsorvidos na fibra e a dessorção ocorre pela simples passagem da fase móvel. A segunda maneira, estática, diz respeito a quando os analitos estão fortemente adsorvidos no sorvente, caso em que a fibra é mergulhada na fase móvel (ou em solvente) por um período de tempo maior (Sánchez-Ortega, 2005).

A SPME apresenta como grande vantagem justamente a possibilidade do menor uso de solventes. Ainda, em comparação à SPE, podem ser obtidos tempos de extração reduzidos, bons resultados para uma ampla faixa de concentração e ainda certa adaptabilidade com vistas a uma maior automatização (Rial-Otero et al., 2004).

Uma alternativa ao SPME convencional foi aplicada, testada e validada por Campíns et al. (2010). A original haste com a fibra de sílica foi substituída pela SPME em tubo, na qual o material adsorvente reveste internamente um tubo muito fino, por onde é percolada a amostra com os analitos de interesse. O experimento foi concebido para análise de agrotóxicos em água, direcionando os

analitos, após a retenção, para equipamento de cromatografia líquida com Detecção por Arranjo de Diodos (DAD). A quantificação final chegou a faixas de detecção entre 8 e 200 ng.L⁻¹.

5.2.3 Extração Sortiva em Barra Magnética (SBSE)

Ainda mais recente que as duas técnicas extrativas anteriores, a SBSE foi proposta em 1999, no trabalho de Baltussen et al. (1999), inicialmente concebida para extrair e pré-concentrar compostos orgânicos de amostras aquosas. Baseia-se na extração sortiva dos analitos, ou seja, num mecanismo de extração fundamentado no equilíbrio de partição dos compostos de interesse entre a fase líquida e o sorvente (Barletta, 2010).

Para a extração sortiva mencionada, a SBSE utiliza um material polimérico que reveste uma camada de vidro e que, por sua vez, encerra uma barra magnética em seu interior (Caldas et al., 2011). Usualmente, o polímero empregado é o PDMS (polidimetilsiloxano) que, por ser altamente inerte, demonstra adsorção permanente superficial e reatividade irrelevantes (Baltussen et al., 1999). Isso o configura como uma recomendável fase de extração sortiva. A Figura 16 ilustra o aparato empregado nesse método extrativo.

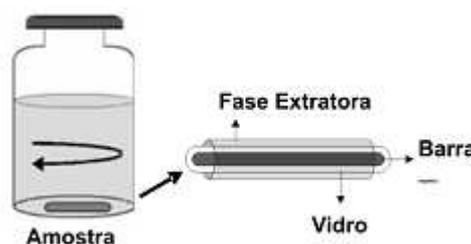


Figura 16: Esquema da Extração Sortiva em Barra Magnética (SBSE). Fonte: Caldas et al., 2011.

Dado que a SBSE é uma técnica de extração sortiva (e não exaustiva, como a SPE) e, por isso, decorre de um equilíbrio de partição, certa quantidade do analito sempre permanece na matriz aquosa. A quantificação dessa parcela (e, portanto, da taxa de recuperação do método) é factível quando são conhecidos o volume da fase líquida (amostra), o volume da fase extratora (PDMS) e o respectivo coeficiente de partição do analito entre as duas fases envolvidas (Chaves e Queiroz, 2008).

Especificamente para a combinação de fase líquida aquosa e fase de extração por PDMS, diversos estudos (David e Sandra, 2007; Chaves e Queiroz, 2008; Sanchez-Rojas et al., 2009; Barletta, 2010) apontam forte correlação entre tal coeficiente de partição e o coeficiente de distribuição octanol/água (K_{ow}) do analito de interesse. Em última análise, é isso que permite afirmar que a SBSE com o emprego de PDMS como fase extratora é altamente indicada para analitos apolares em matriz aquosa, já que têm K_{ow} mais elevados.

Por sua vez, para compostos alvo polares em fase aquosa, Chaves e Queiroz (2008) mencionam que novas tecnologias têm sido desenvolvidas, como é o caso do revestimento misto de PDMS e polimetilhidrossiloxano (PMHS). Conforme demonstrado por Liu et al. (2004), esse material misto foi capaz de, numa análise de hidrocarbonetos aromáticos (portanto, polares) em amostras aquosas, apresentar bons limites de quantificação em resposta, em torno de 0,18 a 20 ng.L⁻¹.

Em amostras não aquosas, as principais vantagens da sorção sobre o PDMS ainda estão relacionadas à inércia desse polímero, permitindo boas recuperações de grupos lábeis, polares ou reativos, e com o alto nível de conhecimento acerca dos mecanismos de retenção típicos do PDMS.

Tais características são fundamentais para a quantificação subsequente dos compostos vestigiais extraídos pelo método de SBSE (Caldas et al., 2011).

Adicionalmente, Lanças et al. (2009) publicaram uma ampla revisão sobre as aplicações e os desenvolvimentos da SBSE. No trabalho, destacam-se os fatores mais importantes que devem ser observados no desenvolvimento do método por SBSE, tais como tempo de extração, pH, força iônica da matriz, efeito de adição de solvente orgânico na matriz, aditivos, temperatura, agitação, entre outros parâmetros. Detalhando a importância do tempo de extração, como exemplo, tem-se que as evoluções sobre o método ocorrem normalmente com base nesse parâmetro: as condições ótimas são obtidas quando o aumento do tempo não proporciona melhoria na recuperação. Em referência à adição de solvente orgânico, tal como metanol, observa-se a supressão da adsorção de compostos fracamente polares nas superfícies de vidro e na matriz da amostra (Kawaguchi et al., 2006).

Por fim, desfaz-se a ideia de que a extração com SBSE só é compatível com a cromatografia gasosa, GC. Embora o método tenha sido mais amplamente utilizado em análises por GC, Caldas et al. (2011) defende que a dessorção com auxílio de um solvente amplia a gama de atuação da técnica, permitindo a extração sortiva de solutos não voláteis também e viabilizando assim a análise por cromatografia líquida, HPLC. Porém, recorre-se novamente ao uso de solventes orgânicos, o que aumenta as chances de contaminação da amostra de interesse (conforme discutido na seção da SPME).

5.2.4 Método de extração QuEChERS

Como já mencionado, esse método de preparo de amostras foi desenvolvido em 2003 por Anastassiades e colaboradores, que o descreveram como rápido, fácil, de baixo custo, efetivo, robusto e seguro (Anastassiades et al., 2003), o que justifica a sigla adotada, QuEChERS, derivada da língua inglesa.

Macedo (2012) descreve o processo como envolvendo a adição em um tubo de centrifuga de 10 g de amostra, 10 mL de acetonitrila, 4 g de $MgSO_4$ e 1 g de NaCl. Depois da centrifugação da mistura, é observada uma partição líquido-líquido entre a água presente na amostra e a acetonitrila, a qual ocorre devido à presença dos sais adicionados. Na segunda etapa do método, retira-se uma alíquota de 1 mL da fase sobrenadante (acetonitrila), adiciona-se mais 150 mg de $MgSO_4$ e 25 mg do adsorvente amina primária e secundária (PSA). A mistura, após nova centrifugação, pode ser finalmente deduzida de uma alíquota de 0,5 mL da fase líquida, a qual é injetada no sistema cromatográfico em questão. Todo esse processo de preparação para a extração QuEChERS é representado de forma clara na Figura 17.



Figura 17: Esquema das etapas envolvidas no método de extração QuEChERS. Fonte: Macedo (2012).

Conforme indicado na própria Figura 17, a segunda etapa do método é denominada SPE dispersiva, já que consiste na remoção da água residual (vestígio do equilíbrio de partição) e na etapa de clean-up da amostra, removendo alguns interferentes da matriz, de modo análogo ao que se passa com a SPE original.

De acordo com Anastassiades et al. (2003) e Lehotay (2005), algumas das vantagens apresentadas pelo método QuEChERS são: elevados valores de recuperação (avaliados em 85% para pesticidas) numa ampla faixa de polaridades e volatilidades, rapidez de análise (10 a 20 amostras em 30 a 40 minutos), pequeno consumo de solventes, geração de poucos resíduos, utilização de pouco material, robustez e baixo custo dos reagentes envolvidos. Todos esses aspectos põem o método QuEChERS como uma opção promissora entre outras tecnologias de extração mais tradicionais.

Mais recentemente, pesquisadores brasileiros também têm feito estudos envolvendo a validação e aplicação do método QuEChERS para extração e consequente análise de poluentes em amostras aquosas. Brondi et al. (2011) fizeram a análise de aplicabilidade do método para detecção de pesticidas (atrazina, fipronil e endosulfan) em corpos d'água. A técnica em questão foi sucessivamente validada, em termos de precisão, especificidade, linearidade e limites de detecção e quantificação. De fato, conseguiram-se recuperações para os três pesticidas extraídos entre 63 e 116%, com desvio padrão de até 12%. Os LOD, por sua vez, atingiram níveis de 2 a 3 µg/L. Ainda, o mesmo estudo aponta a pesquisa desses três pesticidas em amostras aquosas coletadas em corpo d'água localizado próximo a uma plantação de cana de açúcar, no interior paulista. Após aplicação do método QuEChERS, seguido de GC-MS (apenas um MS, em vez de mais em série), nenhum dos pesticidas estudados foi constatado, considerando os LOD atingidos pelo método (Brondi et al., 2011).

5.3 Métodos cromatográficos e limites de detecção

A cromatografia é um método de separação essencialmente físico-químico, já que se fundamenta na migração diferencial dos compostos presentes numa mistura, a matriz analisada. Essa migração diferencial manifesta-se em decorrência das diferentes interações dos componentes da mistura com as duas fases imiscíveis do processo, a fase móvel e a fase estacionária. A chave da separação, portanto, está na diferença de afinidade entre analito, fase estacionária e fase móvel.

Trata-se de uma técnica bastante versátil, justamente porque permite grande variedade de combinações entre essas duas fases, criando condições para a separação de uma gama considerável de substâncias. De acordo com Degani et al. (1998), a cromatografia é mesmo utilizada para numerosas aplicações, sobretudo envolvendo a separação dos componentes de uma mistura e subsequente identificação dos compostos de interesse. Essa identificação, por sua vez, é possível pela comparação com padrões de detecção previamente existentes. De fato, órgãos ambientais de grande representatividade mundial, como a USEPA, referenciam seus métodos oficiais para detecção e separação de poluentes emergentes com uso da cromatografia, devido aos bons limites de detecção alcançados, à robustez e à possibilidade de confirmação estrutural dos compostos analisados (Jacomini et al., 2009; USEPA, 2014).

Dos vários tipos de cromatografia conhecidos, é notável que os mais empregados em nível de pesquisa científica e mesmo em nível de produção industrial são a GC e a HPLC, conforme também atestado por Lourenço (2013).

5.3.1 Cromatografia Gasosa (GC)

O processo de separação por GC remonta aos anos de 1950. Sua invenção teve base nos trabalhos introdutórios dos ingleses Archer Martin e Anthony James sobre cromatografias por partição líquido-gás. Porém, a ideia de usar vapor como fase móvel na separação de compostos voláteis já tinha sido visionada pelo próprio Martin e Richard Synge, que, em trabalho conjunto, foram premiados com o prêmio Nobel em 1941. Sugeriram que, inevitavelmente, a separação de substâncias voláteis seria mais natural com uma fase móvel gasosa, em vez de líquida (Piantanida e Barron, 2014).

Essencialmente, a amostra sob análise, já depois da fase de extração, é inserida num injetor que se encontra ligado à coluna cromatográfica. Os analitos voláteis, então, são conduzidos por uma fase móvel gasosa (gás de arraste) e transportados ao longo da fase estacionária, sendo aí separados segundo seus pontos de ebulição e polaridade (Nogueira et al., 2006). A Figura 18 ilustra os componentes básicos de um equipamento de GC.

Lourenço (2013) cita que os gases mais usados como fase móvel são o hidrogênio, o hélio e o nitrogênio. A fase móvel deve satisfazer alguns requisitos fundamentais, como ter alto nível de pureza e boa inércia química. A decisão por qual gás utilizar, portanto, está diretamente relacionada com as vantagens e desvantagens de cada um, a saber: custos, rapidez de análise e segurança. Considerando todos esses fatores, o hélio é indicado como o gás mais propenso e também é o mais comumente utilizado (Harris, 2003).

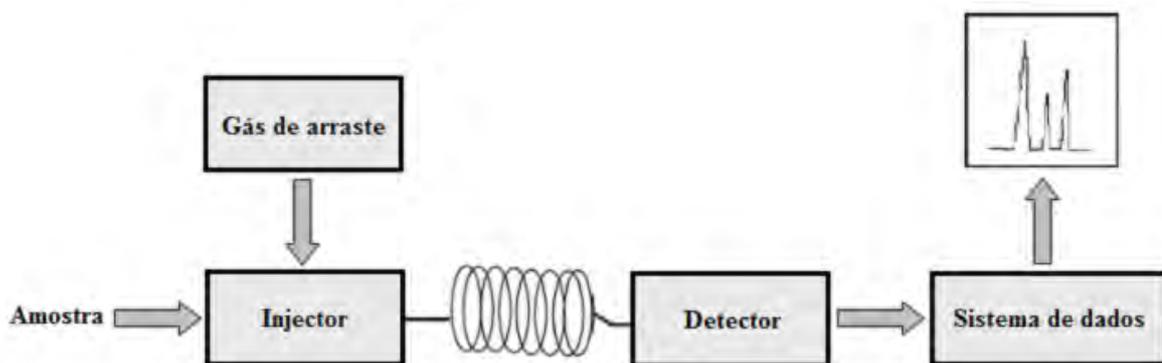


Figura 18: Esquematização do processo de GC. Fonte: Adaptado de Ferreira, 2011.

Quanto ao processo de injeção, é uma etapa bem célere operada por micro-seringas injetoras da amostra líquida numa câmara de vaporização. Em seguida, a mistura vaporizada passa por um liner inerte de vidro sinalizado (com função de direcionar o fluxo) e, em seguida, é verificada a entrada dos compostos injetados na coluna cromatográfica, onde irá ocorrer a separação (Harris, 2003).

Quanto à fase estacionária, inserida no interior da coluna cromatográfica, pode ser sólida ou líquida, empacotada ou capilar. Verifica-se que as mais utilizadas são, dentro dessa última classificação, as capilares, dadas as suas vantagens como maior eficiência e capacidade de separação com maior resolução. Evidentemente, a fase estacionária deve satisfazer certos critérios, do mesmo modo que a fase móvel, os quais induzem à GC mais próxima à ideal possível. É crucial, portanto, ter uma fase estacionária pouco volátil, com boa estabilidade térmica e inércia química (Skoog et al., 2002; Lourenço, 2013).

É importante destacar que, embora as interações com a fases estacionária e móvel possam influenciar o resultado da separação dos analitos, daí a necessidade de garantir inércia química, tais parâmetros são secundários no processo cromatográfico, que depende mais diretamente de dois outros fatores. O primeiro é o ponto de ebulição de cada analito de interesse. De fato, devido a isso, verifica-

se a regra geral de que compostos com caráter apolar são mais facilmente separáveis por fases apolares, enquanto que para compostos com caráter polar a separação é mais eficiente com fases polares. O segundo parâmetro, a temperatura em que se encontra a coluna, que deve ser firmemente controlada ou mantida isotérmica ou sob gradiente de temperatura ao longo do trajeto da fase móvel, conforme o que for mais indicado para a separação em questão (Skoog et al., 2002; Lourenço, 2013).

Finalmente, quanto ao detector que deve vir acoplado à coluna cromatográfica, é incumbida a ele a função de detectar os compostos de real interesse. A fim de proporcionar uma elevada sensibilidade ao nível da detecção vestigial de substâncias, o detector a ser selecionado para a GC deve originar limites de detecção baixos, ser estável e reprodutível e gerar uma resposta linear numa vasta gama de concentrações. Ainda, deve ser de fácil utilização e de reduzido tempo de resposta, independente do fluxo de entrada. Há classificações de quais detectores devem ser escolhidos de acordo com a aplicação desejada, sendo os mais comuns os indicados na Tabela 8 (Skoog et al., 2002; Grob e Barry, 2004).

Tabela 8: Relação dos detectores mais comuns para uso acoplado com GC.

Detector	Tipo de Detector	Aplicação
Ionização de Chama (FDI)	Universal	Análise de compostos com cadeias carbonadas
Condutividade Térmica (TCD)	Universal	Análise de compostos gasosos
Captura Eletrônica (ECD)	Seletivo	Compostos com elevada afinidade eletrônica
Nitrogênio-Fósforo (NPD)	Seletivo	Compostos contendo nitrogênio e/ou fósforo

Fonte: Skoog et al., 2002.

Porém, talvez o mais comum detector aplicado em conjunto com a GC é o espectrômetro de massa, MS. Lourenço (2013) qualifica o equipamento como capaz de produzir dados qualitativos sobre os analitos de interesse após a separação da GC, fornecendo informações sobre o tempo de retenção do composto e seu espectro de massa. É desta conjugação que surge a combinação mais comum e eficiente na análise de contaminantes emergentes, a GC-MS.

5.3.2 Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massa (GC-MS)

A separação de componentes realizada pela GC pode ainda ser combinada com métodos mais precisos de detecção e quantificação, consistindo numa das razões que lhe atribuem o alto desempenho característico e o uso frequente como técnica analítica. Como já mencionado, é nesse âmbito que o MS adquire importância: une a alta seletividade e eficiência de separação da GC com suas capacidades típicas de prover informações estruturais sobre os analitos e ampliar a eficiência de seletividade do método cromatográfico.

Conforme resume Bergo (2007), o MS é um aparelho constituído por: uma fonte de íons, necessária para ocorrer a ionização dos analitos; uma câmara analisadora (filtro de massa), para promover a separação dos íons recém criados de acordo com a relação carga/massa, e; um detector, para mensurar os sinais elétricos referentes às cargas iônicas. A Figura 19 ilustra essas etapas básicas que constituem o espectrômetro de massa.

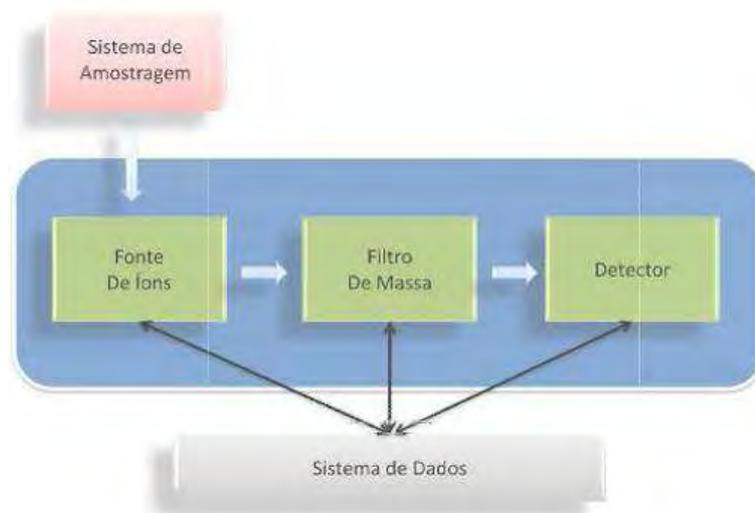


Figura 19: Descrição básica do espectrômetro de massa. Fonte: adaptado de Oliveira (2010).

Na verdade, como já citado, Da Silva e Collins (2011) mencionam que a detecção com uso de MS tornou-se a mais utilizada devido aos excelentes limites de detecção, sobretudo quando utilizados dois MS em série. É nesse caso, inclusive, que se conseguem faixas de detecção na ordem de grandeza de ng.L^{-1} , até de pg.L^{-1} . Segundo Lourenço (2013), a GC-MS/MS, ou espectrometria de massa em tandem, é normalmente utilizada como forma de confirmar a identificação de compostos, sendo que atualmente tem sido utilizada até para quantificação de fármacos e drogas de origem lícita ou ilícita, com finalidade clínica ou forense. O principal fator limitante de seu uso, entretanto, é o elevado custo e complexidade de operação do sistema acoplado. Uma representação esquemática da GC-MS/MS seguida das indicações de cada etapa é apresentada na Figura 20.

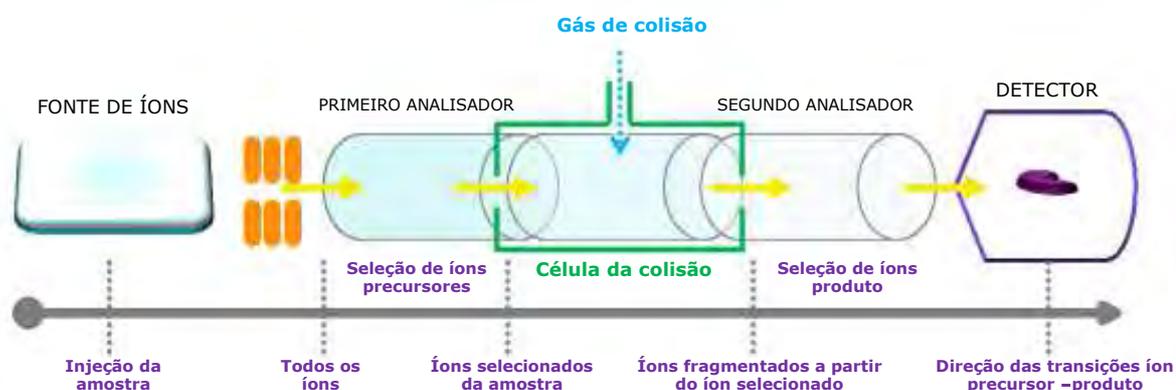


Figura 20: Representação do funcionamento de um equipamento de GC-MS/MS. Fonte: Kitson, Larse e McEwen, 1996.

A espectrometria de massa em tandem é uma técnica que, em vez de utilizar apenas um analisador de massa para separar íons de mesma razão entre massa e carga (m/z), carga essa gerada pela fonte de ionização, utiliza pelo menos dois analisadores. O primeiro deles (Q1) funciona como filtro de massa, usado para selecionar os íons precursores, ou íons pai. O segundo analisador (Q2) é capaz de estabelecer uma relação entre íons pai, provenientes de Q1, e os íons gerados a partir de fragmentação induzida com auxílio de um gás inerte de colisão. Trata-se dos chamados íons filho.

Com tudo isso, o MS/MS consegue uma separação de melhor desempenho e, conseqüentemente, atingir níveis de detecção bastante reduzidos (Moliner, 2008).

A vantagem do sistema CG-MS/MS, portanto, é a possibilidade de se estender a técnica analítica para além do íon precursor. Com a segunda unidade analisadora acoplada, é possível monitorar os fragmentos gerados desse íon, os íons filho, o que se revela de extrema importância analítica. Os íons filho, diante de uma matriz complexa de componentes, são capazes de fornecer informações inequívocas a respeito da presença do composto de interesse, num grau ainda mais avançado do que seria detectável apenas pela análise com o primeiro espectrômetro apenas.

As faixas de detecção atingidas pela CG-MS/MS são conclusivamente impressionantes e vanguardistas. A título de exemplo, Lourenço (2013) empreendeu pesquisa no sentido de detectar poluentes emergentes (psicóticos selecionados) numa matriz aquosa, alegando justamente a falta de métodos eficazes para análise simples e com sensibilidade para quantificar, em águas superficiais e residuais e em amostras complexas, fármacos com concentrações na ordem de ng.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$. Nessa pesquisa, empregando o sistema de CG-MS/MS, foram obtidas, para os fármacos relacionados na Tabela 9, os respectivos limites de detecção para cada analito.

Tabela 9: Resumo dos limites de detecção encontrados para os respectivos analitos, em estudo de Lourenço (2013).

Analito	Limite de detecção (ng.mL^{-1})
Levomepromazina	1
Clozapina	1
Haloperidol	0,2
Olanzapina	0,4
Clorpromazina	1
Quetiapina	1
Ciamemazina	1

Fonte: Lourenço, 2013

Ainda, Hespanhol (2014) endossa a proposição da CG-MS/MS como método confiável para a detecção de elementos traços, no sentido de que constitui metodologia adequada de avaliação para que não ocorram falsos resultados. Os limites de detecção, garantidas boas condições de operação e equipamento analítico, podem chegar à faixa de 0,05 a 2,4 ng.L^{-1} (Chang et al., 2009).

5.3.3 Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC)

A HPLC, assim como a GC, vem normalmente precedida de uma técnica de extração, responsável por realizar um clean up na matriz original (amostra complexa) e por isolar os analitos de interesse. Assim, a HPLC é responsável por identificar e quantificar tais substâncias investigadas.

Essa técnica, em termos de etapas, possui muita similaridade com o já descrito método de GC. Os princípios e objetivos de cada parte do processo guardam a mesma essência. De fato, Silva (2012) define:

A HPLC emprega uma fase móvel líquida, a qual é bombeada por uma bomba de alta pressão e atua como carregador da amostra, fazendo-a percorrer uma coluna cromatográfica revestida internamente pela fase estacionária. A separação ocorre pelas diferentes interações dos componentes da amostra com a fase móvel e com a fase que

reveste a coluna, ocorrendo diversos tipos de mecanismos e resultando em diferentes graus de migração para cada composto (Silva, 2012, p. 20).

Assim, constata-se que a única diferença realmente notável entre a GC e a HPLC é a troca de fases entre uma e outra.

As fases estacionárias mais utilizadas na HPLC para separação de compostos orgânicos são do tipo fase reversa (ou RP, do inglês *reversed phase*), ou seja, fases estacionárias preparadas para reter compostos orgânicos. Dessa forma, trata-se de fases constituídas por substâncias de baixa polaridade, com base de sílica e radicais octil (C₈) ou radicais octadecil (C₁₈). A estratégia de HPLC com RP pode ser utilizada para, por exemplo, separar β-bloqueadores, penicilinas, sulfonamidas e outros antibióticos, todos compostos pouco polares (Petrovic et al., 2005; Hernandez et al., 2007).

Sendo assim, em consistência com a RP-HPLC, as fases móveis indicadas para a separação de componentes numa mistura complexa são líquidos de polaridade neutra a elevada. Misturas de metanol e água ou acetonitrila e água são empregadas com certa frequência, sendo ajustadas quanto à força cromatográfica e seletividade da fase móvel até se obter resolução suficiente para que ocorra a separação dos picos cromatográficos, priorizando minimizar o tempo de análise. Tal ajuste pode ocorrer pela adição de modificadores que alteram o pH (ácido fórmico ou acetato de amônio), favorecendo as interações de analitos com a fase móvel ou com a fase estacionária (Da Silva e Collins, 2011).

Uma vantagem consistente da HPLC é a adequação a boa parte dos compostos orgânicos. Já que esse método cromatográfico não é limitado pela instabilidade térmica dos analitos (como é a GC) e ainda é bem indicada para substâncias de baixa volatilidade, boa parte das classes de compostos orgânicos pode ser separada utilizando essa técnica eficiente e de análise rápida (Jardim et al., 2006).

Em relação aos aparelhos de detecção empregados em conjunto com a HPLC, é mais uma vez notória a presença dos espectrômetros de massa, sobretudo em série (MS/MS), a exemplo de como já explicado para a GC, chegando até às mesmas faixas de limite de detecção: na ordem de grandeza de ng.L⁻¹, até de pg.L⁻¹. Defende-se também a aplicação do sistema HPLC-MS/MS pelo fato de a USEPA indicá-lo como método oficial em uma série de aplicações em separação e detecção (Da Silva e Collins, 2011; USEPA, 2014).

Entretanto, outros detectores tem ganhado importância nos últimos anos. Detectores por fluorescência, que apresentam menor custo que o MS, também foram empregados para detectar a presença de medicamentos veterinários em amostras de leite bovino (Kolberg, 2009). Detectores de absorção espectrofotométrica na faixa do ultravioleta, ou detectores por UV, têm sido indicados por publicações recentes para determinação de antibióticos em efluentes hospitalares (Kumar et al., 2008) e também de antibióticos em efluentes domésticos (Aguilar-Arteaga et al., 2010). No caso específico desses detectores, um tipo dele é frequentemente citado, o detector por arranjo de diodo (DAD, do inglês *Diode Array Detector*). Conforme Jardim et al. (2006), ele se baseia na absorção da luz ultravioleta ou visível pelos componentes da amostra, quando submetidos a uma radiação eletromagnética, assim como os fotômetros e espectrofotômetros, também utilizados como detectores em HPLC. No DAD, toda a luz da fonte passa pela cela do detector, sendo a luz transmitida dispersa por uma grade holográfica e os comprimentos de onda resultantes focalizados sobre uma série de 256 a 1024 fotodiodos enfileirados.

Um esquema ilustrativo do DAD é apresentado na Figura 21.

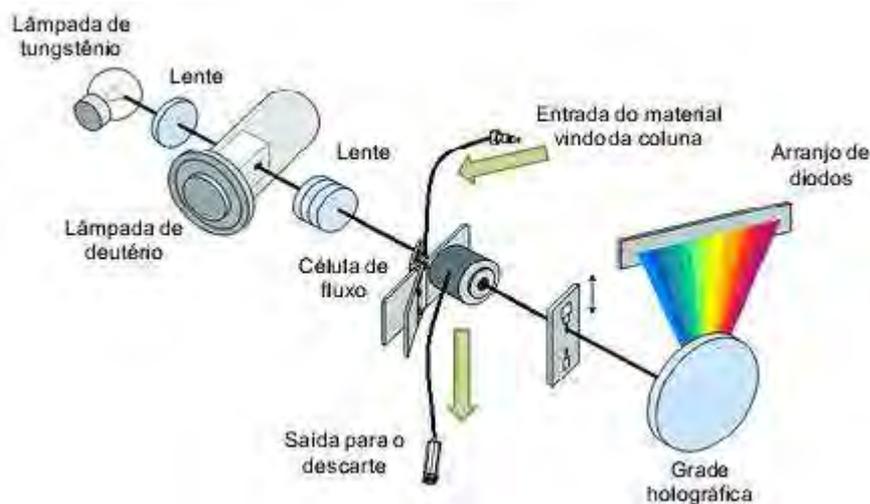


Figura 21: Representação esquemática do DAD. Fonte: Macedo, 2012.

Ainda conforme cita Jardim et al. (2006), algumas vantagens apresentadas pelo sistema de HPLC-DAD são as seguintes:

- Obtenção de espectros tridimensionais, apresentando absorbância, comprimento de onda e tempo de retenção;
- Possibilidade de eliminação de picos interferentes pela seleção do comprimento de onda de máxima absorbância para cada analito;
- Possibilidade de obter e armazenar espectros de absorção para cada pico durante a análise cromatográfica, o que constitui um dado adicional para a identificação do analito, por comparação com um padrão ou com uma biblioteca de espectros;
- Detecção simultânea de dois comprimentos de onda, que permite determinar a pureza do pico.

5.4 Propriedades físico-químicas dos analitos e interferências

Válido tanto para as análises por GC quanto por HPLC, o conhecimento das propriedades físico-químicas dos analitos é de extrema importância para evitar problemas de quantificação, os quais podem estar relacionados a reações secundárias, a impurezas ou degradações na estrutura de separação (fase móvel ou fase estacionária) durante a aplicação do método analítico (Da Silva e Collins, 2011).

Por exemplo, certos antibióticos (tetraciclina) podem interagir de modo irreversível com íons metálicos residuais presentes nos sorventes de cartuchos de SPE a base de sílica e radicais C_8 ou C_{18} . Tal problema é facilmente contornável se a fase sólida for substituída por um sorvente polimérico (Hernandez et al., 2007).

A solubilidade dos analitos na matriz original, no solvente de eluição da extração e na fase móvel a ser utilizada, também deve ser cuidadosamente considerada. Há fármacos que formam complexos lipofílicos, insolúveis em água, na presença de íons alcalinos. Ou ainda, as penicilinas sofrem desagregações em sua estrutura caso sejam solubilizadas em metanol, devendo-se prepará-las em outros solventes compatíveis, como a acetonitrila (Hernandez et al., 2007).

Em relação à detecção por MS, a faixa de pH de operação pode influenciar certos analitos a sofrerem algum tipo de fragmentação característica. É o caso da eritromicina, outro antibiótico, que em solução ácida apresenta perda de massa correspondente à perda de uma molécula de água de sua estrutura molecular. De fato, o pH da amostra é um parâmetro fundamental a ser controlado para a

determinação de componentes vestigiais, já que determina a forma química do analito em solução e, consequentemente, interfere no preparo para a extração. Assim, fármacos emergentes de características ácidas, como analgésicos e anti-inflamatórios (diclofenaco, ácido acetil-salicílico, entre outros), ou de características básicas, como anti-epilépticos e outros analgésicos (carbamazepina, morfina, entre outros) necessitam do ajuste de pH da fase móvel segundo o pKa de cada composto de interesse. Ainda, para se evitar imprevistos com variação inesperada de pH em detecções por MS, recomenda-se até elaborar soluções tampão (Hernandez et al., 2007).

6 TRATAMENTO E REMOÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES

A partir do desenvolvimento das técnicas de detecção apresentadas e consequente avaliação de poluentes emergentes em matrizes aquosas de todo o mundo, é coerente a preocupação em como viabilizar práticas e tecnologias para a remoção desses contaminantes, sobretudo os de suspeita de interferência endócrina. Em tese, a maneira mais eficiente de não encontrá-los e eliminá-los do meio ambiente seria não produzi-los. Tais poluentes têm, contudo, onipresença no cotidiano das sociedades, de modo que a humanidade precisa evoluir muito para poder prescindir desses compostos.

Apesar da diversidade de poluentes emergentes lançados em corpos d'água, sendo aqui inerente a abrangência de várias classes orgânicas e inorgânicas, há consenso científico de que a maior fonte de contaminantes emergentes são os efluentes de ETE. A esse respeito, as concentrações finais de poluentes e suas eficiências de eliminação em ETE convencionais dependem, geralmente, de dois processos distintos: adsorção em sólidos suspensos (tendo como destino final o lodo de esgoto) e biodegradação (Tambosi, 2008). A ocorrência de um mecanismo ou de outro é intrínseca a cada poluente, especificamente a propriedades como hidrofobicidade (lipofilicidade), interações eletrostáticas, alta ou baixa volatilidade e, frequentemente, biodegradabilidade (Rigobello, 2012). De todo modo, compreender tais processos é essencial para situar a eficácia da estação e, se for o caso, para prover soluções complementares e/ou alternativas.

Uma primeira aproximação é analisar poluentes segundo sua acidez. Substâncias com caráter ácido, como os anti-inflamatórios ibuprofeno, diclofenaco e ácido acetil-salicílico, têm pouca tendência de adsorção no lodo e, em pH neutro, ocorrem prioritariamente na fase dissolvida do efluente. Para esses poluentes, o processo de biodegradação (aeróbio ou anaeróbio) é considerado o mais importante em sua eliminação de águas sob tratamento (Tambosi, 2008). Sendo assim, é passível de aumentar a eficiência de remoção com a elevação do tempo de retenção hidráulica e da idade do lodo, no caso de tratamento convencional por lodos ativados. Porém, em certos casos, somente essa medida ainda não garante níveis satisfatórios de remoção: Metcalfe et al. (2003) reportaram que, para compostos com baixo índice de biodegradabilidade, como a carbamazepina, a remoção por lodos ativados é ineficaz (independente do tempo de retenção hidráulica de operação) e elimina quantidades normalmente muito baixas, menores que 10%.

Por sua vez, substâncias com caráter básico e anfótero podem adsorver significativamente no lodo, como ocorre com o hormônio sintético 17α -etinilestradiol, presente em anticoncepcionais (Tambosi, 2008). De fato, em pesquisa sobre esse hormônio, Ternes et al. (2002) constataram concentrações dele a 17 ng.g^{-1} em lodos de uma ETE na Alemanha. Nesse caso, a remoção completa desses compostos envolve o correto manuseio e descarte do lodo, que carregará consigo tais contaminantes emergentes, de ecotoxicologia e adversidades pouco conhecidas.

Logicamente, a adsorção de poluentes emergentes no lodo demandará ainda mais cautela nos seus procedimentos usuais de destinação: o descarte em aterros sanitários e a aplicação na agropecuária. Em aterros, há de se ter mais atenção com a chance da infiltração de chorume no solo e da nova acumulação dos contaminantes, dessa vez em águas subterrâneas. Na agropecuária, embora a aplicação de lodo em solos e pastagens seja o procedimento tipicamente recomendado para esse resíduo, uma eventual e iminente contaminação de animais e alimentos tornaria essa opção de destinação do lodo ainda mais danosa, maléfica e, portanto, inviável. Ratifica-se, portanto, a necessidade dos devidos cuidados para o descarte responsável do lodo de estações de tratamento.

O fato é que, conforme apontado na própria seção introdutória deste trabalho, especificamente na Tabela 4

Tabela 4, os métodos convencionais de tratamento têm sim certa eficácia nessa remoção. Porém, nota-se que ela está demasiadamente atrelada a cada contaminante e às condições regionais de cada ETE (método de tratamento empregado, a temperatura ambiente, o tempo de detenção hidráulica e a qualidade da operação). Portanto, já que os sistemas atuais são pouco efetivos e demasiadamente sujeitos a fatores externos, buscam-se processos de tratamento de água e efluentes mais factuais, incisivos e universais, capazes de responder bem às variações temporais e espaciais das reservas hídricas do mundo e assegurar remoção satisfatória de poluentes emergentes. Tal busca converge para a adoção de tecnologias avançadas de tratamento, nomeadamente o uso de membranas (destacando-se o MBR seguido de Osmose Inversa para tratamento de efluentes de ETE) ou o uso de Processos Oxidativos Avançados (POA).

6.1 Tratamento com membranas

A prática de utilizar membranas para o tratamento de efluentes é bastante eficaz, se comparada a tratamentos biológicos e métodos mais convencionais. Essencialmente, citam-se três aplicações consagradas para os processos de tratamento com uso de membranas:

- Dessalinização de águas marinhas e salobras (Khawaji et al., 2008);
- Extração, purificação e recuperação de produtos industriais (Armoa e Jafelicci Jr, 2011);
- Saneamento municipal e industrial.

No que se refere ao tratamento de efluentes, as membranas são comumente empregadas em processos que têm a diferença de pressão como força motriz: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI). A Tabela 10 apresenta sumariamente as características e diferenças de cada método. Menciona-se também (na Tabela inclusive) a possibilidade de empregar operação a vácuo em aplicações de Microfiltração, uma alternativa às convencionais aplicações sob gradiente de pressão.

Tabela 10: Métodos de tratamento de efluentes com membranas, características e particularidades.

Processo	Pressão (bar)	Diâmetro dos poros (nm)	Componentes removidos
Microfiltração	0,1 a 2,0	100 – 1000	Sólidos suspensos, bactérias, protozoários, helmintos, algas, fungos e cistos.
Microfiltração (à vácuo)	-0,2 a -0,9		
Ultrafiltração	1,0 a 5,0	10 – 100	Além dos de MF, macromoléculas, vírus, proteínas.
Nanofiltração	5 a 20	1 – 10	Micropoluentes orgânicos e inorgânicos, íons divalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2+} , CO_3^{2+})
Osmose Inversa	10 a 100	0,1 – 1	Além dos de NF, íons monovalentes (Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^-)

Fonte: Adaptado de Ortega (2012), Duranceau e Taylor (2011), Asano et al. (2007), Ferreira Filho (2006), Tchobanoglous et al. (2003), Mulder (1997).

Historicamente, o tratamento com membranas permaneceu por anos como um método pouco econômico, o que por esse período o subjugou ao âmbito acadêmico. Nas duas últimas décadas, porém, nota-se uma redução clara nos custos dos tratamentos com membrana em geral, o que se explica essencialmente por dois avanços tecnológicos desde os anos 1990: o desenvolvimento de membranas de maior eficiência e vida útil, e o uso de dispositivos para reaproveitamento de energia em tratamentos a altas pressões, como os casos de dessalinização e de certos processos para tratamento de efluentes (Manth et al., 2003; Khawaji et al., 2008). Em relação a esses processos, porém, é importante ratificar a necessidade de evolução em testes de integridade das membranas, tornando-os mais rápidos, seguros e confiáveis.

No tratamento com membranas, o elevado consumo de energia elétrica é um problema eminente. Especificamente em plantas dessalinizadoras que empregam a Osmose Inversa, tal fator sozinho pode representar até 40% dos custos totais de operação dos sistemas (Cipollina et al., 2005). É evidente, portanto, a importância do reaproveitamento de energia para a redução de custos. Trata-se de dispositivos mecânicos (bombas ou turbinas) que, conectados à saída do rejeito pressurizado da Osmose Inversa, convertem tal pressão de ejeção do líquido em energia elétrica, reaplicada ao sistema. Isso possibilita que uma estação dessalinizadora com consumo usual de energia entre 6 e 8 kWh.m⁻³ (sem reaproveitamento de energia) baixe tal faixa para algo entre 4 e 5 kWh.m⁻³ (com reaproveitamento de energia), valores que podem reduzir ainda mais conforme o avanço dos dispositivos atuais e o investimento do operador (Khawaji et al., 2008).

Economia igualmente substancial pode ser obtida a partir da melhoria e do desenvolvimento de membranas. Enquanto o consumo energético responde por até 40% dos custos de operação, gastos com manutenção (envolvendo tipicamente o sistema de membranas) pode atingir cerca de 50% (Cipollina et al., 2005). Dessa forma, são bastante importantes e desejáveis progressos relacionados ao aumento da resistência à compressão e à colmatação, ao aumento de vida útil, à passagem do fluxo e à retenção de sólidos (Khawaji et al., 2008).

A repercussão final desses dois avanços é na diminuição do custo do m³ de água tratada. Por exemplo, a estação dessalinizadora de Ashkelon, em Israel (uma das maiores do país e do mundo), produz 110 milhões de metros cúbicos por ano a custo total de apenas US\$0,527/m³ (Sauvet-Goichon, 2007).

Em termos práticos, tal evolução tecnológica justifica o aumento de competitividade dos tratamentos com uso de membranas em práticas dessalinizadoras e, por extensão, como tecnologia para usos com outras finalidades, como o tratamento de efluentes. Além disso, Lautenschlager et al. (2009) acrescentam que o uso de membranas no tratamento de efluentes tem expandido significativamente em função da maior restrição dos padrões de emissão para lançamento de efluentes em corpos receptores e rede de coleta de esgotos, da própria escassez de mananciais e, com ela, da necessidade de implantação de programas de conservação e reúso de água.

6.1.1 Tipos, materiais e características das membranas

Uma definição breve para uma membrana é como uma barreira que separa duas fases e que, por ser permissível, restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases adjacentes (Habert et al., 2006). É importante frisar que a seletividade de uma membrana é um processo prioritamente físico, não ocorrendo transformação química ou biológica durante a operação de separação (apenas no caso da Osmose Inversa há exceção, alguns autores não classificam sua operação como puramente física por envolver a superação da pressão osmótica). Ao mesmo tempo, é exatamente essa seleção que lhe confere as características essenciais para separar,

fracionar, concentrar ou purificar soluções (Engel, 2011), a exemplo do que ocorre nas técnicas de tratamento de efluentes.

Antes de definir mecanismos de funcionamento e de detalhar a retenção de poluentes nas membranas aplicáveis ao tratamento de efluentes, é necessário definir seus dois tipos principais. A comunidade científica distingue as membranas porosas e as densas. Tal classificação refere-se à porosidade superficial da membrana, sendo um tipo ou outro definido de acordo com o objetivo do tratamento em questão (Schleicher, 2013). Do mesmo modo, conforme a membrana escolhida, determinados mecanismos de transporte predominam diante de outros.

As membranas porosas, normalmente associadas à MF e à UF, são dotadas de poros (ou aberturas) ao longo de sua superfície, distribuídos de maneira discreta. Dessa maneira, o transporte convectivo do líquido permeado através da barreira e a seletividade dos solutos ocorrem fundamentalmente pela diferença de tamanho entre as partículas e os poros da membrana (exclusão por tamanho). Já as membranas densas, geralmente associadas à NF e principalmente à OI, são aquelas em que se considera não haver porosidade discreta em sua superfície. Nesse caso, o mecanismo de transporte predominante entre os componentes da solução envolve a sorção, a dissolução e a difusão através do material que constitui tais membranas (Pertile, 2013; Schleicher, 2013). A Figura 22 esquematiza ambos os tipos de membrana e ilustra a diferença básica entre os mecanismos de transporte predominantes em cada uma. Formas geométricas na imagem (círculos e triângulos) representam as diversas partículas presentes no líquido permeado.

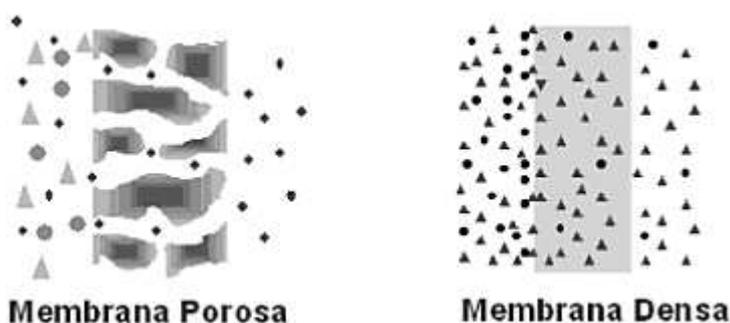


Figura 22: Representação das diferenças básicas entre membranas porosas e densas. Fonte: Habert et al. (2006)

Para as membranas porosas, devido ao transporte convectivo pela fase fluida, parâmetros de natureza morfológica são decisivos para caracterizá-las: espessura, porosidade superficial e, no caso de membranas anisotrópicas, distribuição do tamanho dos poros na direção do fluxo (Pertile, 2013). Para as membranas densas, a que se associam processos de transporte do tipo difusivo, são relevantes a composição da membrana, as características físico-químicas do material (normalmente polimérico) que a constitui e sua interação (eletrostática) com as substâncias a serem retidas (Bellona et al., 2004).

Independente do tipo de membrana utilizada, uma força motriz é sempre necessária para gerar diferença de potencial e definir o sentido do fluxo através da membrana. Conforme já mencionado, no que concerne aos métodos de tratamento de efluentes, as técnicas normalmente empregadas usam a diferença de pressão como força motriz.

Quanto aos materiais comumente empregados, surgem duas macroclassificações para membranas, as orgânicas e as inorgânicas. Dentro do primeiro grupo, são produzidas membranas a partir de materiais poliméricos, como: poliácridonitrila, polipropileno, polifluoreto de vinilideno, acetato de celulose, polisulfona e polietersulfona. Devido à alta força intermolecular ocasionada pelo processo de

polimerização, tais membranas apresentam boa coesão e, conseqüentemente, boas propriedades mecânicas (Pertile, 2013; Schleicher, 2013).

Entre membranas derivadas de materiais inorgânicos, destaca-se o uso de material metálico e cerâmico. O uso de metais se justifica pela boa resistência mecânica, condutividade eletrostática e plasticidade, conseqüências das interações metálicas entre seus átomos. Metais comumente usados (puros ou formando ligas com outros metais) são o paládio, o molibdênio e a prata. Materiais cerâmicos são bastante atrativos de acordo com as condições de operação, sobretudo se o meio apresenta elevada temperatura ou agressividade química. Os óxidos de silício, alumínio e titânio são os mais utilizados (Pertile, 2013; Schleicher, 2013). Especificamente no âmbito de tratamento de água, o uso de membranas cerâmicas tem se intensificado nos últimos anos devido a vantagens-chave, como boa seletividade, resistência à temperatura, alta hidrofiliabilidade e a própria estabilidade química e mecânica (Zhang et al., 2013).

Apresentadas essas características e diferenciações preliminares, a diretriz básica de como proceder quanto à decisão do tipo de membrana é, logicamente, o tipo de tratamento, contaminantes alvo e o grau de pureza do efluente que se pretende atingir. Outros fatores igualmente importantes nessa tomada de decisão são: custos, facilidade de colmatção, tipo de lavagem a ser empregada e espaço físico disponível em planta (Schleicher, 2013).

6.1.2 Modos de escoamento: frontal e tangencial

Finalmente, é preciso ainda definir os dois tipos de escoamento a que os sistemas de membrana geralmente estão sujeitos. Tais disposições repercutem diretamente na configuração das unidades de tratamento, na vazão de permeado obtida e em diversos parâmetros operacionais (distância entre ciclos de lavagem, ocorrência de incrustações na membrana, vida útil da membrana). As duas disposições básicas em questão são o modo frontal convencional (ou dead-end filtration) e o tangencial (ou cross-flow filtration).

No primeiro tipo, a solução tratada tem escoamento frontal, com direção perpendicular à membrana. Segundo Habert et al. (2006), o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão, são retidos e se acumulam na superfície da membrana. Trata-se de um modo de operação fundamentalmente transiente, uma vez que a concentração do soluto próximo à membrana aumenta com o tempo.

Ainda de acordo com Habert et al. (2006), na filtração em escoamento tangencial a solução ou suspensão escoam paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente a ela. Esse tipo de escoamento limita o acúmulo de material retido sobre a membrana, tornando possível uma operação do sistema em condições de regime estabelecido (estacionário). A Figura 23 diferencia bem os dois tipos de escoamento, bem como os fluxos que podem ser estabelecidos entre permeados mediante um ou outro caso.

A diferença de fluxo de permeado constatado tanto num modo de escoamento quanto no outro é explicado pelo fenômeno da polarização de concentração, o qual é inerente a qualquer tecnologia que envolva a seletividade de membranas. Segundo descrevem Habert et al. (2006), com o fluxo de permeado pela membrana (tanto frontal como tangencial), haverá o acúmulo de espécies retidas na sua superfície, acúmulo esse que gera um movimento difusivo do soluto no sentido de ele retornar ao seio da solução. Na operação frontal, apesar desse fenômeno, a tendência predominante é o aumento da concentração de soluto retido na membrana, pela própria direção do escoamento. Com isso, gera-se uma resistência crescente ao fluxo do permeado, caracterizando um processo transiente. Por outro lado, no escoamento tangencial, há um equilíbrio entre concentração, difusão e arraste pela solução. O

resultado é um perfil constante de concentração de soluto, na superfície da membrana (Schleicher, 2013). Isso é o que justifica a perda inicial de fluxo permeado da filtração tangencial, na Figura 23, sendo o regime permanente de fluxo estabelecido logo em seguida. A tal fenômeno de acumulação de espécies retidas dá-se o nome de polarização da concentração.

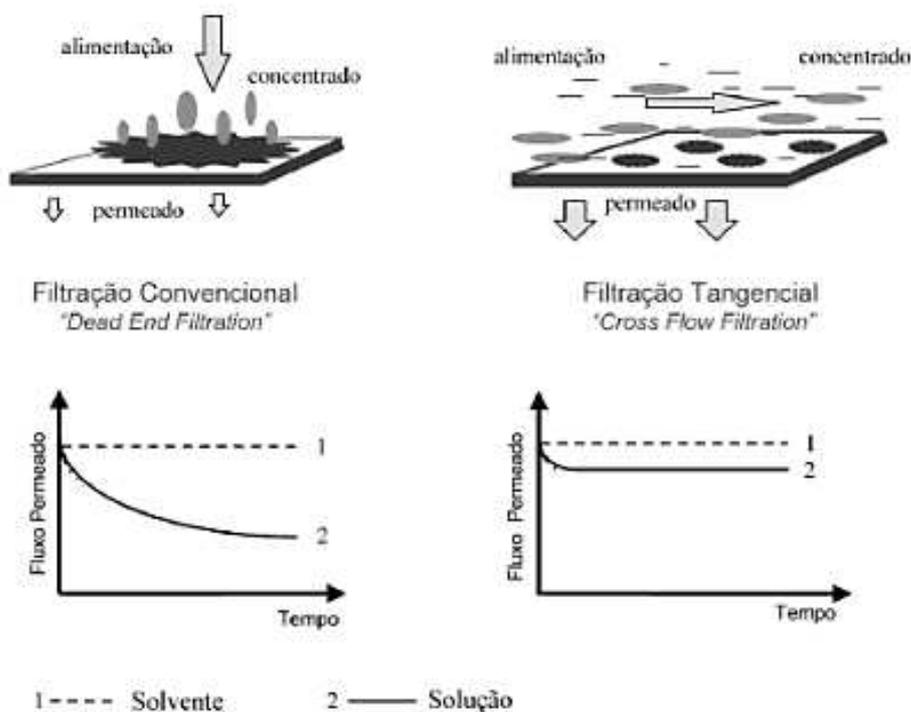


Figura 23: Modos de escoamento sobre sistemas de tratamento por membranas. Fonte: Habert et al., 2006

A escolha pelo escoamento frontal ou tangencial repercute na configuração geral do sistema de tratamento por membranas. Por exemplo, já que há acumulação intensa de material particulado nas membranas de um processo por fluxo frontal, essa operação ocorre a bateladas (ciclos) e requer paradas específicas para a lavagem e a remoção dos incrustantes (Munir e Hashsham, 2006), além de aparatos específicos para a retenção do permeado e para a retirada do volume residual retido na membrana, o retentado (Tsibranska e Tytkowski, 2013). É diferente num sistema tangencial, cuja operação é predominantemente contínua (a não ser em paradas discretas para manutenção) e em que haverá um fluxo rejeitado (concentrado) que poderá inclusive ser recirculado, com o intuito de aumentar a eficiência de operação (Sauvet-Goichon, 2007). A Figura 24 representa um conjunto de membranas empregado tipicamente para fluxo frontal (sem recirculação), enquanto a Figura 25 apresenta um sistema de fluxo tangencial, com os equipamentos e conexões envolvidos (com recirculação).

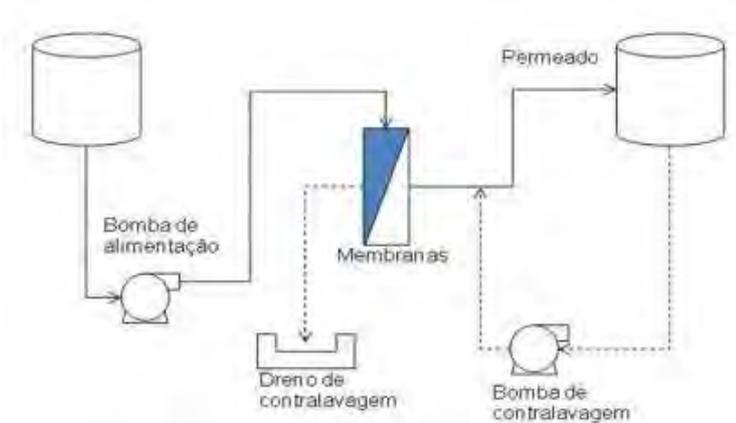


Figura 24: Sistema completo de membranas para escoamento frontal (dead-end). Fonte: Peig (2011)

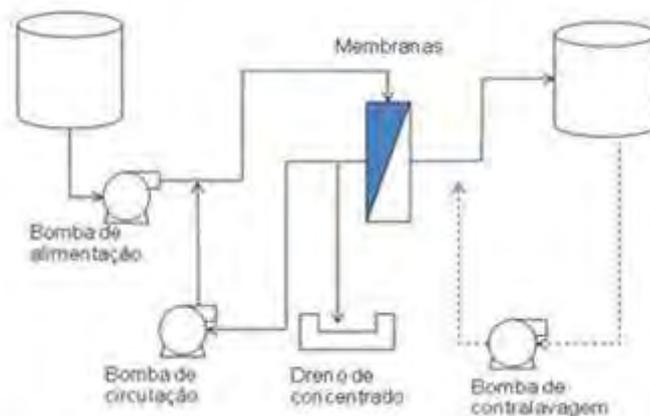


Figura 25: Sistema completo de membranas para escoamento tangencial (cross-flow). Fonte: Peig (2011)

6.1.3 Vantagens e desvantagens nas tecnologias com membranas

Conforme mencionado na parte introdutória desta seção do trabalho, a tecnologia de membranas aplicada ao tratamento de efluentes é um campo relativamente recente e, por isso, ainda encontra adversidades que inviabilizam uma adoção mais irrestrita e deliberada (sobretudo em estações de larga escala). Logo, é ainda muito pertinente a pesquisa e desenvolvimento de membranas com melhor performance e de custos reduzidos (Baker, 2010).

Contudo, é inquestionável o avanço que se observa no âmbito do tratamento de efluentes industriais, no qual o uso de membranas encontra aplicações diversas (Armoa e Jafelicci Jr, 2011). Nesse sentido, Pabby e Sastre (2013) elencam as seguintes vantagens como as principais:

- Tratamento eficaz de efluentes, adequando-os para fins industriais diversos;
- Melhor que processos convencionais em aspectos associados à menor demanda por área em planta e à maior independência de fatores externos (temperatura);
- Processos com membranas são ambientalmente benignos;
- Tecnologias e maquinário envolvidos são de fácil operação e não demandam tanta qualificação de funcionários;
- Oferecem grande flexibilidade nos sistemas projetados, ou seja, são capazes de responder bem a variações e picos de poluição verificados no afluente;

- Com toda tecnologia e investimentos, conseguem geralmente reverter em economia ao cliente final, garantindo a viabilidade econômica do tratamento.

Com um viés mais técnico e qualitativo, Lin et al. (2013) comparam diretamente o desempenho de um tratamento aeróbio convencional (como lodos ativados) e o de um processo com membranas, especificamente o MBR. Tal quadro comparativo é apresentado mais adiante, na seção 6.1.4, específica dessa técnica de tratamento.

Engel (2011) complementa as vantagens já discutidas e cita outros três benefícios qualitativos:

- O processo com membranas é facilmente adaptável e combinado com outros processos;
- O aumento da escala da planta é viável e fácil de ser realizado, dado que os sistemas são geralmente modulares.

Por outro lado, Engel (2011) contextualiza ainda algumas das desvantagens atuais de técnicas com aplicação de membranas, entraves significativos para o seu avanço comercial:

- Baixo tempo de vida útil das membranas, que, em contato com compostos e ambientes de elevada agressividade, está sujeita à perda de integridade e de desempenho. Dado que tais falhas podem conduzir à contaminação do efluente final, a troca preventiva de membranas acaba sendo frequente;
- Possibilidade de mecanismos que levam à colmatação (fouling) da membrana, como a ocorrência de polarização por concentração e o acúmulo de biofilme;
- Dificuldade de conjugar alta seletividade e alta produção de permeado simultaneamente.

A esses empecilhos, acrescentam-se a necessidade de testes de integridade das membranas rápidos, fáceis e confiáveis e a própria necessidade de se reduzir ainda mais o custo de aquisição das membranas. Ainda, são necessárias melhorias na redução e no reaproveitamento do rejeito dos tratamentos com membranas. No caso de processos de dessalinização, por exemplo, tal rejeito pode variar de 20% (tratamento de águas salobras) a 50% (tratamento de águas marinhas) (Lokiec, 2008; Peig e Ramos, 2010).

Tal emissão elevada de rejeitos concentrados, mais que uma adversidade operacional, consiste em questão de preocupação ambiental. O tratamento de membranas exige discussão efetiva a respeito do desafio de o que fazer com o rejeito, tendo a prerrogativa de mitigar impactos ambientais e garantir um descarte seguro. Nesse sentido, Cooley et al. (2006) chamam atenção para o fato de que, além de sais e minerais (no caso de dessalinização), o rejeito do tratamento de membranas acumula todo o material retido, incluindo poluentes e contaminantes químicos. Portanto, os autores apontam para a necessidade de estudos que balizem e identifiquem, sumariamente:

- Que compostos estão presentes no concentrado, em cada planta ou estação considerada?;
- Como monitorá-los, manuseá-los e mitigar os riscos ecotoxicológicos envolvidos?;
- Como os instrumentos regulatórios (estaduais e federais) devem proceder quanto à regulação e proteção dos ecossistemas e da saúde pública? e;
- Em que circunstâncias é possível o reaproveitamento do concentrado?

Suh et al. (2013) chamam atenção para a maléfica influência do consumo energético das tecnologias de membrana na matriz de custos do método. Exemplificando com o MBR, os autores reconhecem o ganho de competitividade dessa tecnologia nos últimos 15 anos, apesar de ainda

permanecer mais cara do que processos convencionais, como o de lodos ativados. Nisso, a energia requerida para a operação do MBR é determinante, já que chega a ser de duas a quatro vezes superior à demandada por um processo de lodos ativados (Cornel et al., 2003). Justifica-se esse alto consumo de energia elétrica, entre outros fatores, pela necessidade de aeração contínua e prolongada das membranas, não só para prover condição aeróbia para a digestão biológica, mas também para a limpeza da membrana (Verrecht et al., 2008), evitando o fenômeno de incrustação, ou fouling.

O fouling repercute intensamente na vida útil da membrana. É definido como a deposição de partículas retidas, colóides, emulsões, suspensões, macromoléculas, entre outros, dentro ou sobre a superfície da membrana (porosa). Isso ocasiona adsorção de partículas na membrana, bloqueio de poros, formação de película, acréscimo na pressão osmótica e dificuldade na transferência de massa e variação na rejeição de solutos. O fouling pode ser reversível, caso em que pode ser removido por ciclos de limpeza química ou mecânica. Caso contrário, é considerado irreversível (Engel, 2011).

6.1.4 Biorreatores com membrana (MBR)

A prática equivalente à MF e inclusive à UF em tratamento de efluentes é o processo a que se refere como biorreatores com membrana (MBR, do inglês Membrane Biorreactor). A ressalva se justifica porque, antes da filtração propriamente dita, o efluente deve passar por uma etapa de tratamento preliminar e primário, logicamente, para a retirada de sólidos grosseiros do esgoto e, em seguida, por algum processo de tratamento biológico convencional, normalmente similar ao de lodos ativados. Somente então se combina uma tecnologia de separação física, as membranas tipicamente porosas de MF ou de UF.

A utilização de uma membrana como processo de separação (barreira física) é extremamente válida aqui porque permite aumentar a concentração de microrganismos no biorreator, aumentar a idade do lodo biológico e melhorar a qualidade da água tratada sem depender do processo de sedimentação gravitacional do lodo (Chiemchaisri e Yamamoto, 1994). Por isso, é viável e aconselhável a substituição de decantadores secundários em ETE, antes sob operação com lodos ativados, por sistemas de MBR, dada sua capacidade de produzir efluentes de aspecto clarificado e com valores satisfatórios de remoção de contaminantes e de patógenos, como cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* (Hespanhol, 2014).

A Tabela 11 retoma o quadro comparativo elaborado por Lin et al. (2013), já mencionado na seção 6.1.3 deste trabalho. Novamente, trata-se de uma comparação qualitativa do MBR com um método de tratamento biológico aeróbio convencional, como o de lodos ativados.

Tabela 11: Comparação qualitativa entre MBR e método aeróbio convencional, em relação a indicadores de desempenho intervenientes.

Parâmetro	Tratamento aeróbio convencional com lodos ativados	MBR
Eficiência em remoção de carga orgânica	Alta	Alta
Qualidade do efluente	Alta	Excelente
Produção de lodo	Alta	Alta a moderada
Área requerida para operação	Alta	Baixa
Retenção de biomassa	Baixa a moderada	Total
Tempo para início de operação (start up)	2 a 4 semanas	Menos de 1 semana

Fonte: Adaptado de Lin et al. (2013).

A seguir, a Figura 26 apresenta um modelo esquemático e ilustrativo de um sistema completo de MBR, com suas partes devidamente referenciadas na legenda da imagem.

Em sequência, a Figura 27 representa, de forma direta e simplificada, as etapas envolvidas num sistema com tecnologia MBR. É importante ressaltar que, apesar de tal imagem dissociar os processos de tratamento biológico e de filtração por membranas, os cassetes de membranas estão inseridos no reator biológico e, portanto, são processos que ocorrem simultaneamente e no mesmo espaço físico. A distinção na Figura 27, porém, persiste com coerência dado que, embora concomitantes, são diferentes etapas de tratamento.

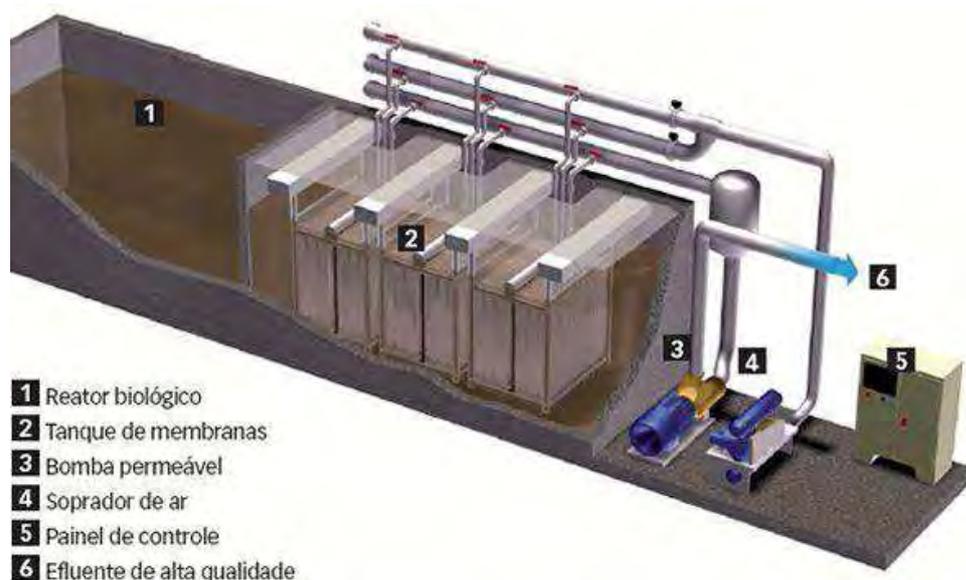


Figura 26: Modelo de estação de MBR, com principais componentes referenciados. Fonte: Mazzonetto, 2012

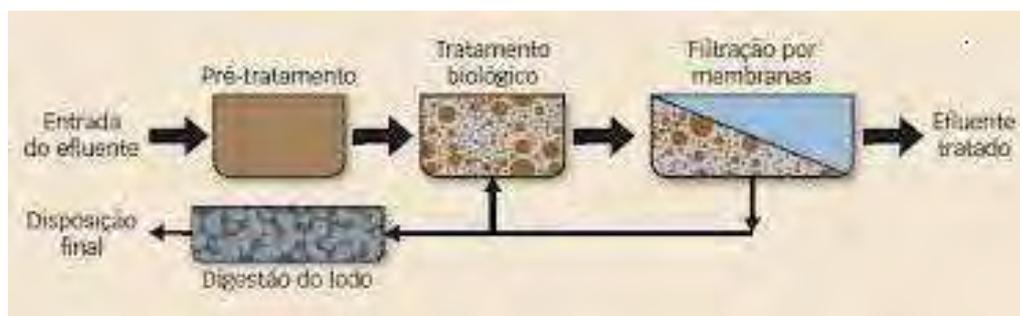


Figura 27: Modelo esquemático com principais etapas de tratamento do MBR. Fonte: Mazzonetto, 2012.

Devido à seletividade dentro do biorreator, diz-se que o MBR aplicado ao uso em plantas de tratamento de efluentes é de fracionamento: garantir a retenção de culturas bacterianas e de compostos de alta massa molecular (incluindo-se aqui macropoluentes) é a essência desse MBR. A formação de flocos biológicos pode ser controlada segundo os ciclos de lavagem do biorreator, o que permite autonomia para manter o sistema biológico operando com idade de lodo elevada. Uma grande vantagem disso é que, segundo García Gomez et al. (2011), ao se manter uma baixa relação DBO – microrganismo, a escassa carga orgânica disponível leva as comunidades bacterianas a digerir compostos orgânicos de pouca biodegradabilidade. O resultado final é uma baixa taxa de geração de lodo, se comparado o MBR a outros métodos tradicionais de tratamento biológico aeróbio (Chiemchaisri e Yamamoto, 1994).

Para macromoléculas (orgânicas e poluentes), os mecanismos de remoção nos MBR são similares aos de tratamentos biológicos convencionais: adsorção no lodo e biodegradação, além da própria retenção física na membrana (Tambosi, 2008). As fibras ocas de membrana porosa são normalmente constituídas de material orgânico polimérico, de suficiente resistência mecânica e química.

As diferenças básicas quanto ao uso de MF ou de UF para a membrana no biorreator decorrem dos tamanhos dos poros e de suas capacidades de retenção. Pela própria Tabela 10, é sabido que a UF tem maior vantagem na remoção de patógenos e compostos orgânicos de alto peso molecular. Por outro lado, membranas de UF estão mais propensas ao acúmulo de substâncias e à inevitável colmatação (fouling), que prejudica a eficácia do processo. Apesar de tal efeito sobre as fibras ser atenuado pela fricção de bolhas de ar e de sólidos suspensos, devem-se prever ciclos periódicos de limpeza química, física e também a retrolavagem do biorreator (Lautenschlager et al., 2009). Seguidas essas recomendações, é bastante viável o funcionamento de MBR por MF ou mesmo por UF, inclusive com a imersão direta das membranas no biorreator. O resultado final é um sistema compacto, robusto e eficaz, que beneficia a aplicação em estações de médio e grande porte, consumindo relativamente pouca energia: de 0,2 a 0,4 kWh/m³ de filtrado (Côté e Thompson, 2000).

Desse modo, vislumbram-se áreas promissoras para a aplicação da tecnologia de MBR. Em tratamento de efluentes municipais, a técnica é economicamente atrativa em áreas urbanas com restrição de terras ou alto custo de espaço adicional. É viável e atraente também para a remoção de nitrato da água potável. Estudos em bancada sobre a desnitrificação em águas subterrânea e potável por sistemas de MBR apontam para elevadas eficiências de remoção, atingindo patamares de até 98,5% (Fonseca et al., 2000). Na verdade, o sistema está se viabilizando economicamente até em função da escassez hídrica que atinge grandes centros urbanos (vide o caso da Região Metropolitana de São Paulo). O sistema de MBR permite a produção de água de reúso com qualidade compatível para fins urbanos não potáveis, sendo essa exatamente uma das soluções possíveis para a crise hídrica. Iniciativas desse tipo vêm sendo frequentemente constatadas e adotadas no setor privado, sobretudo em indústrias e em grandes consumidores de água (como shopping centers e centros empresariais).

Especificamente para a remoção de fármacos e poluentes emergentes, alguns estudos reportam a eficiência do MBR. Kim et al. (2007) analisaram a eficiência de uma planta piloto de MBR em tratamento de esgoto municipal e obtiveram remoção de 99% para os anti-inflamatórios acetaminofeno e ibuprofeno. Porém, para outras drogas como eritromicina, naproxeno, diclofenaco e carbamazepina, o MBR não foi tão efetivo em reduzir as concentrações no efluente.

Kimura et al. (2005) compararam o desempenho de lodos ativados e de MBR no tratamento de efluentes domésticos, com foco na concentração de produtos farmacêuticos no efluente. Concluíram que a eficiência de remoção de fármacos foi maior em MBR do que em lodos ativados convencional em relação a certas substâncias, como cetoprofeno, ácido mefenâmico e naproxeno. Entretanto, ainda é um método bem seletivo, dada a constatação dos autores de que não houve melhoras significativas com relação a fármacos contendo anéis aromáticos ou cloro em sua composição molecular. Tais substâncias requerem métodos de tratamento mais efetivos, como a NF ou a OR, conforme resultados de Radjenovic et al. (2008), apresentados na seção 6.1.5 deste trabalho.

Bernhard et al. (2006), em estudo que visava à mesma comparação entre MBR e lodos ativados, confirmaram a deficiência do processo convencional em remover carbamazepina e outros contaminantes emergentes pouco degradáveis. Quanto ao MBR, atestaram que é bem mais indicado para a remoção de compostos pobremente biodegradáveis, como diclofenaco e ácido clofíbrico.

Outro aspecto relativo ao tratamento por MBR foi abordado por Quintana et al. (2005) em pesquisa sobre a degradação de fármacos e os metabólitos formados. O estudo revelou que a atividade microbiana pode gerar subprodutos dependendo do substrato, como no caso dos fármacos cetoprofeno

(apenas 30% foi devidamente mineralizado), naproxeno e ibuprofeno. Nesses casos, recomendam-se pesquisas subsequentes para reconhecimento das novas substâncias formadas. A pesquisa não detectou subprodutos da degradação do diclofenaco, sugerindo completa mineralização ou inadequação do método de detecção de metabólitos escolhido, o HPLC –MS.

Em síntese, é conclusivo que, quando razões econômicas não limitam a aplicação de MBR em ETEs municipais e industriais, essa tecnologia pode ser uma solução ótima para a obtenção de efluentes com menor carga orgânica e, nesse sentido, menos nocivos ao meio ambiente. Porém, não há garantias de rendimento ótimo para o tratamento e remoção de uma gama ampla de contaminantes emergentes, como não raramente ocorre em matrizes aquosas complexas, sobretudo em regiões urbanas. O MBR continua a apresentar, mesmo que em menor grau, a vulnerabilidade dos processos convencionais de ter eficiências variáveis de remoção, segundo as características de cada poluente.

Assim, solução recorrente e apropriada, nesse quesito, é aplicar o MBR como tratamento prévio para processos de NF ou OI, com fins de obter efluente final de alta qualidade, apropriado para reúso e livre de contaminantes (Yang et al., 2006). Quando o MBR é aplicado, sobretudo com membranas de UF, para servir de pré-tratamento à OI, pressões mais baixas são verificadas nas membranas sob osmose e os intervalos de limpeza são maiores do que quando se utiliza MF ou nenhum método prévio (Kim et al., 2002). Na prática, as membranas de NF/OI são barreiras eficazes para a rejeição de contaminantes específicos e persistentes, enquanto as membranas de MF/UF são mais genéricas e promovem remoção de substâncias com propriedades comuns bem definidas (Snyder et al., 2007).

Contudo, é importante evidenciar desde já que, em cada etapa de separação física mencionada nessa sequência, haverá produção de rejeito. É lógico considerar que, se as membranas removerão do efluente filtrado os poluentes emergentes oriundos da matriz original, tais contaminantes estarão presentes nos rejeitos (salmoura) de cada etapa. Isso induz a necessidade de atenção e, mais ainda, da decisão de qual seria uma aplicação viável ou o encaminhamento mais correto para tais rejeitos.

6.1.5 Nanofiltração e Osmose Inversa

A Osmose Inversa consiste no transporte de solvente através de uma membrana densa, semipermeável, devido à aplicação de uma diferença pressão igual ou superior à pressão osmótica do sistema (Pertile, 2013). Visivelmente, é um processo que opera a pressões elevadas, sendo específico para processos de remoção e tratamento complexos, como remoção de sais dissolvidos, de matéria orgânica de baixa massa molar e, eventualmente, de contaminantes emergentes vestigiais. Por sua vez, as membranas de nanofiltração podem ser vistas como membranas de osmose mais abertas, operando basicamente sob os mesmos mecanismos de transporte (o já mencionado modelo solução-difusão de membranas densas), mas sob pressões menores (Goncharuk et al., 2011).

Conforme a própria Tabela 10, a faixa de pressões em que a NF e principalmente a OI opera é extensa e, normalmente, envolve pressões elevadas. Na verdade, para o caso da OI, a única restrição é que a pressão de operação seja igual ou superior à pressão osmótica do meio sob tratamento, de modo a haver fluxo nas membranas. É evidente aqui que, quanto maior a pressão aplicada (em relação à osmótica), maior o fluxo de permeado, por outro lado, maior o consumo de energia elétrica. Em suma, está envolvida uma relação de custo e benefício: a pressão aplicada deve ser tal que concilie o maior fluxo possível de permeado ao menor custo unitário (por m³ de permeado) já acessível.

As configurações dos sistemas de nanofiltração ou Osmose Inversa dependem estreitamente das finalidades de tratamento. Pode ser interessante submeter o efluente a unidades de membranas em série, a fim de maximizar o volume de permeado e reter os solutos no menor volume de concentrado possível (caso da dessalinização e tratamentos industriais). Pode também ser atraente a opção de

submeter o primeiro permeado a membranas subsequentes, assegurando-lhe um grau ainda mais elevado de pureza (caso da remoção de contaminantes persistentes e tratamentos hospitalares). A Figura 28 representa a configuração do primeiro tipo, e a Figura 29 apresenta a do segundo tipo.

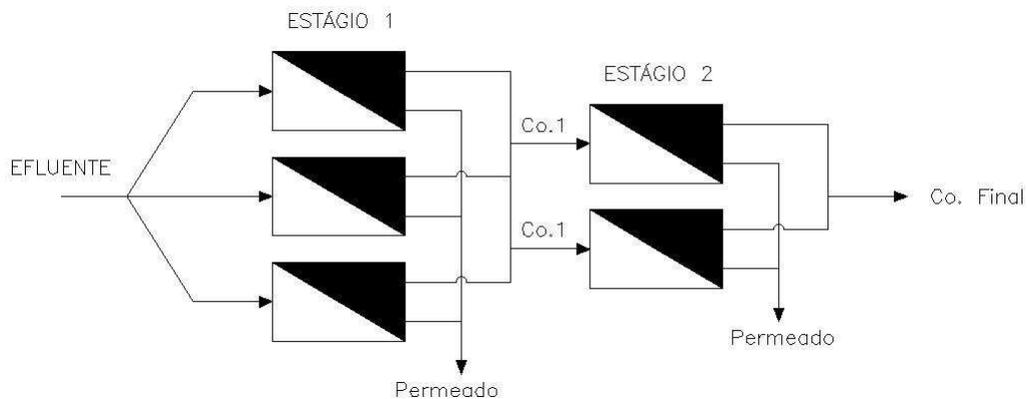


Figura 28: Configuração 3x2 de membranas de OI para dessalinização. Fonte: Adaptado de Duranceau e Taylor (2011)

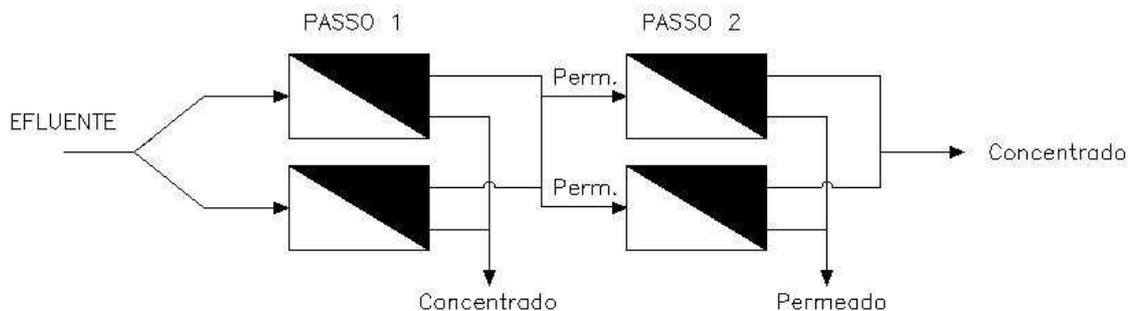


Figura 29: Configuração em dois passos de membranas de OI para remoção de contaminantes persistentes. Fonte: Adaptado de Duranceau e Taylor (2011)

A NF é utilizada, entre outras finalidades, para a remoção de subprodutos de desinfecção e de substâncias precursoras, no âmbito do tratamento de água. Por sua vez, a OI é tipicamente aplicada na remoção de substâncias dissolvidas em água. A princípio, a aplicação de OI era direcionada ao tratamento de águas salobras e marinhas, mas se diversificou dado o potencial de rejeição dessa técnica a compostos orgânicos sintéticos, aqui se abrangendo muitos dos poluentes emergentes discutidos neste trabalho. Ao final desta seção, em momento mais oportuno, são apresentados exemplos e casos da literatura de poluentes emergentes rejeitados por NF/ OI (seguidos de suas respectivas taxas de rejeição). Porém, apenas a título de breve ilustração da eficácia dessas técnicas, Asano et al. (2007) reportam o sucesso das membranas na remoção do pesticida atrazina, disruptor hormonal e POP: membranas de NF conseguem rejeitar um percentual de 85 a 90% da atrazina presente na matriz original; membranas de OI, em comparação, chegam a rejeitar de 90 a 96% do mesmo pesticida.

Entre os compostos efetivamente removidos por NF e OI, Duranceau e Taylor (2011) mencionam: metais, cloretos, fluoretos, sulfatos, nitratos e cianetos (inorgânicos); matéria orgânica natural, trihalometanos, ácido haloacético, subprodutos de desinfecção, surfactantes e contaminantes emergentes em geral (orgânicos). Quanto a patógenos, tais métodos de alta pressão também têm alta eficiência, porém não são tipicamente empregados com esse propósito, devido à incrustação de biofilme nas membranas e consequente perda de desempenho conforme o tempo de operação. Surge aqui a necessidade de um pré-tratamento de efluentes antes da NF ou da OI, geralmente sendo

escolhida a associação com o MBR (no caso de tratamento de esgotos) ou com o próprio método de tratamento convencional (no caso de tratamento de água para abastecimento). Tal decisão repercute em redução de custos ao projeto a médio e longo prazos, com a minimização de problemas operacionais: as membranas porosas do MBR retêm boa parte do material biológico, evitando bioacumulação subsequencial nas membranas densas (Duranceau e Taylor, 2011).

Apesar de tamanha eficácia no tratamento, os mecanismos de transporte predominantes nas membranas densas não são inteiramente conhecidos, diferentemente dos modelos convectivos das membranas porosas (dependem essencialmente da porosidade). Segundo Bellona et al. (2004), a rejeição de solutos orgânicos por membranas de NF e OI é resultado de uma interação complexa entre retenção física (peneiramento), interações eletrostáticas (entre solutos e membrana), efeitos do solvente (matriz) sobre a membrana e propriedades diversas tanto da membrana quanto dos solutos. Desses mecanismos, o peneiramento é o mais bem compreendido; no restante, persiste certa incerteza, o que dá margem à ocorrência de resultados inesperados.

Para solutos orgânicos, incluindo-se aqui uma gama significativa de poluentes emergentes (como fármacos e hormônios), Schleicher (2013) afirma que são de interesse principal as propriedades de:

- Variações de geometria e massa molecular;
- Hidrofobicidade (ou hidrofiliçidade);
- Grau de ionização ou acidez (pKa).

O mesmo autor define ainda que, em relação às membranas de uso no sistema de tratamento de OI ou NF, as seguintes características interferem na eficácia do tratamento:

- Massa Molecular de Corte, que é a massa da menor molécula rejeitada em 90% pela membrana, segundo a definição de Van der Bruggen et al. (1999);
- Diâmetro médio dos poros e rugosidade da membrana;
- Carga superficial da membrana, para um pH fixo.

Ainda segundo Schleicher (2013), parâmetros igualmente interferentes na aplicabilidade do tratamento com membranas são os que dizem respeito à matriz (solução) e à operação do sistema de tratamento:

- Matéria orgânica em solução: pode gerar interações eletrostáticas com solutos, adsorção de compostos hidrofóbicos e causa acúmulo de biofilme na membrana;
- Cátions bivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}): neutralizam as cargas de membranas negativas, reduzindo a rejeição de compostos iônicos também negativos;
- Velocidade tangencial: quanto maior, menor a concentração de polaridade e a incrustação de partículas, causando efeito positivo sobre a rejeição da membrana;
- Ciclos de lavagem: remoção de partículas incrustadas, efeito positivo sobre a rejeição;
- Diferença de pressão sobre a membrana: quanto maior, mais intensa a compactação da membrana e menor sua capacidade de rejeição (supondo não haver a devida lavagem).

Em relação especificamente a fármacos e a poluentes emergentes, alguns estudos reportam a eficiência da NF e da OI, inclusive comparando-a com outros métodos de tratamento.

Bodzek e Dudziak (2006), por exemplo, analisaram a capacidade de remoção de compostos estrogênicos naturais (estrone, estradiol e estriol) e hormônios sintéticos similares (17α -etinilestradiol,

mestranol, dietilestilbestrol) presente em amostras aquosas laboratoriais. Comparações foram feitas de acordo com a técnica empregada: coagulação apenas, NF apenas e coagulação seguida de nanofiltração. No primeiro cenário, removeram-se de 5 a 40% dos compostos; no segundo, o percentual sobe para de 60 a 90%. Porém, quando associados os dois métodos no terceiro cenário, foram observadas remoções ainda maiores, sempre entre 80 e 100%. Foram empregadas membranas de poliamida na NF, operação sob fluxo tangencial e matriz de água deionizada com ácidos húmicos.

Kim et al. (2007) também avançam nesse sentido, situando que, enquanto processos convencionais de tratamento são relativamente ineficientes para remoção de compostos emergentes, NF e OI são muito superiores, sobretudo se acoplados à sequência do MBR. A pesquisa que fizeram relaciona 26 micropoluentes, entre fármacos e hormônios, encontrados nas águas superficiais da Coreia do Sul, bem como apresenta sua eficiência de remoção por NF e OI: para todos os compostos, os padrões de rejeição detectados foram sempre superiores a 95%.

Radjenovic et al. (2008) seguem a mesma linha da pesquisa anterior ao mostrar a eficiência de uma ETA da Espanha que, com sistemas aplicados mistos de NF e OI, provê 720 m³.h⁻¹ de água tratada para uma população de 50 mil habitantes. O trabalho consistiu em avaliar a remoção de fármacos mais persistentes, com cloro ou anéis benzênicos em suas estruturas moleculares: cetoprofeno, diclofenaco, sulfametoxazol, carbamazepina, acetaminofeno, entre outros. Os resultados foram satisfatórios, com rejeição reportada de mais de 95% para os três primeiros compostos, mais de 85% para a carbamazepina e intermediária para o acetaminofeno, entre 44,8 e 73%. Interessante também é a constatação dos autores de que parte considerável de rejeitos dos fármacos estudados foram detectados nas salmouras (concentrado) de NF e OI, em concentrações da ordem de µg.L⁻¹. Assim, é preciso atenção e cautela quanto ao descarte, aos riscos e às implicações ambientais desses rejeitos.

Há pesquisas feitas com foco sobre a influência da matéria orgânica dissolvida na matriz sobre o desempenho dos processos com membranas. Comerton et al. (2009) investigaram a rejeição de cinco contaminantes emergentes (incluindo estrona, acetaminofeno e carbamazepina) por membranas de poliamida (aplicadas à NF) em três diferentes matrizes: uma composta por água deionizada, outra por efluente secundário de ETE e a terceira proveniente de uma fonte natural, o lago Ontário, no Canadá. A fonte deionizada foi a que teve a menor eficiência de remoção dos compostos, o que sugere que a matéria orgânica presente nas outras matrizes teve influência positiva sobre a retenção da estrona e outros contaminantes na NF. Inclusive, os autores destacaram que, quando presentes, cátions bivalentes como o cálcio (Ca²⁺) interferiram na remoção dos compostos, pelo decréscimo de interações entre a matéria orgânica e os contaminantes.

Em outro estudo, acerca da influência de matéria orgânica na matriz para a rejeição de poluentes orgânicos emergentes, Yangali-Quintanilla et al. (2009) analisaram suas interações com hormônios como estrona e 17β-estradiol, dentre outras 12 substâncias, e duas membranas distintas (de poliamida, com tamanhos de poro diferentes, aplicadas à NF). Na pesquisa, é estabelecida a hipótese de que, para compostos com hidrofiliçidade neutra (é o caso dos hormônios citados), o mecanismo de transporte é fundamentado por adsorção, pelo menos até que haja certa saturação na membrana. A presença de matéria orgânica provoca aumento de rejeição na membrana mais aberta, dado que há interação dessa matéria com os hormônios, o que acaba por dificultar a difusão deles pela membrana aberta. Pouca diferença, no entanto, foi constatada na membrana mais fechada (há efeito estérico com ou sem matéria orgânica).

Além de matéria orgânica, outros parâmetros relacionados ao transporte de substâncias pelas membranas de tratamento foram pesquisados.

Especificamente quanto ao tipo de membrana, Nghiem et al. (2002) analisaram a performance de oito membranas diferentes de NF/ OI na rejeição de estrona. Todas as membranas apresentam tendência à adsorção de traços do hormônio e à alta retenção inicial, mas se verificou que, em membranas mais abertas, os sítios de adsorção saturam com algum tempo e vestígios do hormônio podem penetrar e perpassar a membrana. Nas mais fechadas, tal possibilidade é minimizada, com a adsorção de estrona ocorrendo apenas na superfície da membrana. Portanto, elas têm maior potencial de rejeição desse contaminante estudado.

Kimura et al. (2004) investigaram a rejeição de disruptores endócrinos neutros (sem cargas, como carbamazepina, bisfenol-A e 17β -estradiol) por duas membranas de OI, uma de poliamida (XLE) e outra de acetato de celulose (SC-3100). Conclusões foram que a primeira geralmente apresentou melhor rejeição que a segunda, porém sem nenhuma retenção completa: a rejeição na XLE foi de 57 a 91% e, na SC-3100, reportou-se que era muito dependente da polaridade dos contaminantes. Os autores verificaram também que a adoção da Massa Molecular de Corte não representa um bom critério para prever com precisão a eficiência de membranas de OI para remover os EDCs analisados, visto que apresentam propriedades bem distintas dos compostos que normalmente se empregam para determinar tal Massa de Corte. Em conclusão, os próprios pesquisadores mencionam que o mecanismo primário de rejeição em membranas de NF/OI varia conforme o material da membrana, as propriedades físico-químicas dos compostos alvo e outros fatores diversos. O domínio maior desses mecanismos certamente irá conduzir ao desenvolvimento de novos métodos e materiais para ampliar a eficiência do tratamento de poluentes emergentes por membranas.

6.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados (POA)

Além das tecnologias de membranas, cujo princípio de atuação é geralmente físico (em especial para MF e UF), outras formas avançadas de tratamento de efluentes com o objetivo de eliminar compostos emergentes persistentes estão sob desenvolvimento. É o caso dos Processos Oxidativos Avançados, usualmente referenciados pelo acrônimo POA, que causam a degradação química de poluentes.

Os POA são essencialmente definidos como as reações químicas que, durante o tratamento de águas e efluentes, produzem os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie química altamente reativa e não seletiva. A eficácia do método consiste exatamente na força oxidativa desses radicais, que atacam e degradam a matéria orgânica dissolvida, inclusive podendo mineralizá-la (ao menos parcialmente). Reporta-se o sucesso dessa técnica no tratamento de contaminantes emergentes, sobretudo fármacos (Shemer et al., 2006; Gebhardt e Schroder, 2007), e no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose (Tambosi et al., 2006) e até na indústria de couros (Schrank et al., 2005).

Segundo Tambosi (2008), os POA representam um excelente processo para a eliminação de poluentes orgânicos na água, que são refratários aos tratamentos biológicos convencionais, podendo inclusive atingir elevada mineralização. Rosenfeldt e Linden (2004) endossam essa observação e apresentam os POA como métodos para a degradação de poluentes vestigiais que, a princípio, não seriam oxidados completamente por oxidantes convencionais, e incluem aqui disruptores endócrinos. Finalmente, Asano et al. (2007) situam a importância dos POA para a proteção do meio ambiente e da saúde pública das comunidades, uma vez que a eliminação de contaminantes emergentes pode reduzir os riscos ambientais associados a eles, especialmente em práticas de reúso potável indireto.

A literatura (Asano et al., 2007; Pimentel, 2008; Singer e Reckhow, 2011) situa que a semirreação química de redução do ($\bullet\text{OH}$) tem um dos maiores potenciais eletroquímicos de redução (E°_{red}) de que se tem notícia. Isso ilustra bem a força química oxidativa dessa espécie e lhe atribui inclusive boa

capacidade desinfetante, embora não propicie concentrações residuais significativas, devido à reatividade elevada (o radical hidroxila tem tempo de meia vida de milissegundos). Entre as técnicas de oxidação e desinfecção empregadas em tratamento de águas, o processo com grupos ($\bullet\text{OH}$) é o que tem a ação química (oxidativa) mais intensa, conforme Tabela 12.

Tabela 12: Potencial padrão de redução (E°_{red}) para semirreações comuns em tratamento de águas, a 25 °C.

Oxidante	Semirreação de redução	E°_{red} (V)
Radical hidroxila	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,59
Ferrato	$\frac{1}{3} \text{FeO}_4^{2-} + \frac{5}{3} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{3} \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$	2,07
Ozônio	$\frac{1}{2} \text{O}_{3(\text{aq})} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_{3(\text{aq})} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	2,04
Peróxido de hidrogênio	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,78
Permanganato	$\frac{1}{3} \text{MnO}_4^- + \frac{4}{3} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{3} \text{MnO}_2(s) + \frac{2}{3} \text{H}_2\text{O}$	1,68
Ácido hipocloroso	$\frac{1}{3} \text{HOCl} + \frac{1}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,49
Monocloramina	$\frac{1}{2} \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{NH}_4^+$	1,40
Dicloramina	$\frac{1}{4} \text{NHCl}_2 + \frac{3}{4} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \frac{1}{4} \text{NH}_4^+$	1,34
Ácido hipobromoso	$\frac{1}{2} \text{HOBr} + \frac{1}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Br}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,33
Oxigênio	$\frac{1}{4} \text{O}_{2(\text{aq})} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,27
Dióxido de cloro (meio ácido)	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$	1,95
Ácido hipoiódoso	$\frac{1}{3} \text{HOI} + \frac{1}{2} \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,98
Íon hipoclorito	$\frac{1}{2} \text{OCl}^- + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,90

Fonte: Adaptado de Jardim e Canela (2004) e Singer e Reckhow (2011)

Tambosi (2008) sumariza uma série de vantagens da aplicação dos POA, das quais se citam:

- Podem mineralizar o poluente e não somente transferi-lo de fase;
- São muito usados para a degradação de compostos refratários, transformando-os em compostos menores e biodegradáveis;
- Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Têm forte poder oxidante, com rápida cinética de reação;
- São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar subprodutos, se condições e quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem relativamente menos energia, acarretando economia;
- Possibilitam tratamento in situ.

Ainda, as técnicas de POA ganham força pela pouca produção de resíduos ou lodo. Segundo essa perspectiva, tais processos consistem numa tecnologia mais sustentável de tratamento, que não exige preocupações decorrentes de pós-tratamento ou de disposição final de resíduos. Portanto, é uma opção mais limpa, na medida em que atende às crescentes exigências das legislações e, seguindo a premissa de melhoria da qualidade ambiental, de eficiência no uso de recursos e da política de desenvolvimento sustentável (Da Silva e Jardim, 2006).

Porém, Di Bernardo e Dantas (2005) contrapõem tais vantagens com alguns dos problemas e desafios de se empregar POA em estações de tratamento em geral. Segundo os autores:

- Por ser um oxidante forte, o contato dos reagentes químicos com os operadores é perigoso, exigindo mão de obra bastante capacitada e experiente;
- Compostos como o H_2O_2 podem ser armazenados na planta de tratamento, mas sua qualidade deteriora mesmo quando corretamente armazenado, o que repercute em custos de operação elevados;
- Compostos como o O_3 devem ser sintetizados no momento de uso, devido à sua instabilidade, o que também repercute em custos de operação elevados;
- Os POA não produzem concentração residual mensurável, impedindo seu uso pleno como desinfetante (geralmente, associam-se a ele dosagens de outro desinfetante).

Outra desvantagem importante é que, caso não haja mineralização do composto original, apenas degradação deste em outras substâncias secundárias, é provável que ocorra a formação de compostos intermediários, também tóxicos. Dessa desvantagem decorre ainda um problema complementar: os ocasionais subprodutos gerados, além de não serem plenamente conhecidos, são passíveis de apresentarem efeitos ecotoxicológicos até mais intensos e prejudiciais que os dos compostos primitivos. Fundamentam essa observação os fatos demonstrados: por Di Bernardo e Dantas (2005) com os organoclorados (subprodutos da cloração de águas com matéria orgânica, revelaram-se carcinogênicos); por Andreozzi et al. (2008), a respeito da decomposição térmica ou química do etilparation (pesticida) em compostos mais tóxicos, e; por Rodriguez et al. (2011), a respeito da decomposição química da nicotina em mistura de intermediários até quinze vezes mais tóxica que a original. Por mais que, com outros poluentes, a degradação não seja seguida de aumento da toxicidade do efluente (os antibióticos sulfametoxazol e clortetraciclina, segundo Kim et al., 2008; os herbicidas mesotriona e sulcotriona, segundo Jovic et al., 2013, e; do hormônio estrona, segundo Sarkar et al., 2014), é preciso atenção com a possibilidade de, conforme os fatos apresentados, constatar-se aumento da toxicidade na formação de subprodutos após a oxidação avançada.

A instabilidade característica do grupo ($\bullet OH$) tem efeitos cinéticos importantes sobre sua reatividade. De acordo com a análise comparativa de Singer e Reckhow (2011) acerca das constantes de velocidade das reações de oxidação de O_3 e de ($\bullet OH$) sobre contaminantes específicos, percebe-se que tal constante é sempre superior por algumas ordens de grandeza para os radicais hidroxila, indicando reações mais bruscas. Em casos como a oxidação da carbamazepina e do diclofenaco, a constante de velocidade é 10^4 vezes maior. Para atrazina, carbofurano, e geosmina, chega a ser até 10^9 vezes superior, o que dá uma noção da diferença de reatividade. Essa é a razão pela qual a ($\bullet OH$) é considerada não seletiva, já que é capaz de promover ataques oxidativos muito mais intensos a uma gama maior de substâncias que outros conhecidos agentes oxidantes, como o H_2O_2 e o próprio O_3 (Tambosi, 2008).

As técnicas atuais de POA, para sintetizar os radicais ($\bullet OH$), valem-se de caminhos diversos. Os principais mecanismos disponíveis hoje envolvem, conforme Pimentel (2008):

- Ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2);
- Ozônio (O_3) e radiação UV;
- Radiação UV e peróxido de hidrogênio (H_2O_2);
- Íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sistema conhecido como Processo Fenton;
- Radiação UV, íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sistema conhecido como Processo Foto-Fenton;

- Dióxido de titânio (TiO₂), oxigênio (O₂) e radiação UV;
- Dióxido de titânio (TiO₂), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e radiação UV;
- Água (H₂O) e Ultrassom;
- Oxidação eletroquímica de água (H₂O) com catalisador de íons Fe²⁺, sistema conhecido como Eletro-Fenton.

A seguir, procede-se uma abordagem mais detalhada dos cinco primeiros POA listados acima. O motivo dessa seleção é explanar, ao nível e escopo deste trabalho, os processos que são entendidos e aplicados em maior escala e que consistem, sobretudo, nos mais interessantes e importantes do ponto de vista da realidade nacional, conforme atesta o próprio Pimentel (2008).

6.2.1 Tratamento com ozônio molecular (O₃) em meio básico

A rigor, embora a aplicação de ozônio molecular para tratamento de águas e efluentes seja uma técnica oxidativa consagrada, ela não é considerada um POA. A razão para isso é que, isoladamente, o ozônio não propicia a formação de radicais ([•]OH). Porém, garantidos certos tipos de pré-tratamento, mesmo a ozonização apresenta eficiência consistente e desejável na eliminação de patógenos e até de poluentes químicos emergentes, tanto em ETA (Huber et al., 2003) como em ETE (Ternes et al., 2003). Mais ainda, garantida a condição operacional de pH básico durante a aplicação de O₃, é observada com sucesso a geração de radicais ([•]OH). Desse modo, a ozonização em meio básico, com pH entre 8 e 10, transforma-se em um POA de eficácia satisfatória (Tchobanoglous et al., 2003).

A geração de ozônio para aplicação em efluentes deve ser feita in loco, dada a instabilidade natural do gás. Uma vez produzido, a mistura gasosa rica em oxigênio e ozônio é passada às águas em tratamento por difusores ou aeradores, numa câmara de contato onde o ozônio possa ser absorvido pelo efluente (conforme Figura 30).

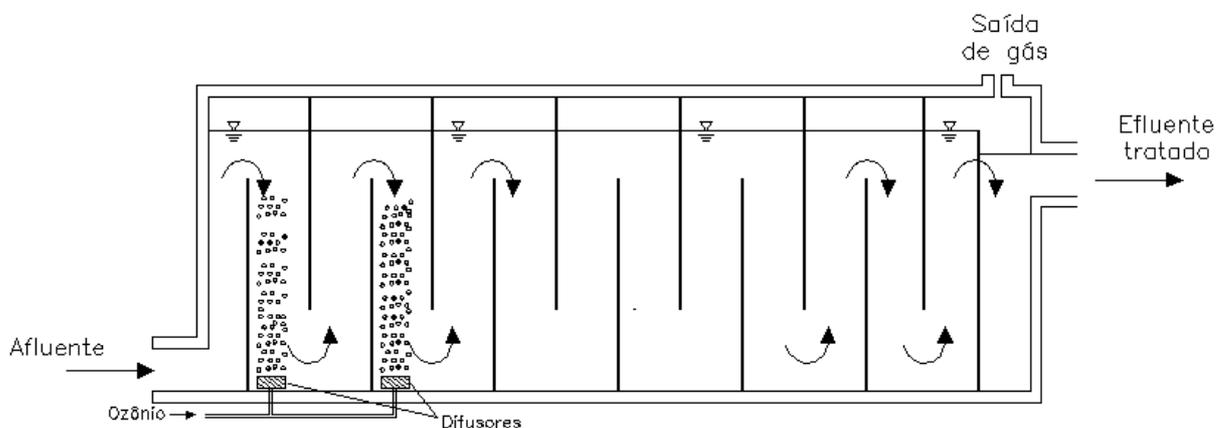
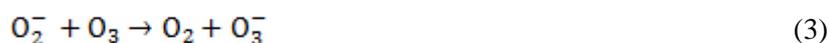


Figura 30: Representação da zona de contato de efluentes com gás ozônio. Fonte: adaptado de Singer e Reckhow (2011)

Segundo Singer e Reckhow (2011), o gás ozônio, mesmo em solução aquosa, ainda é muito reativo. Tal reatividade depende bastante da própria matriz aquosa, de material orgânico naturalmente dissolvido e, sobretudo, do pH do meio. Sendo elevado, tal pH pode desencadear o processo espontâneo de decomposição do ozônio, que é a autodecomposição do O₃. Trata-se de uma sequência de reações em cadeia, liberando vários radicais no meio, entre eles o grupo ([•]OH), conferindo o grau de POA ao método da ozonização em meio básico. O radical hidroxila, portanto, é sintetizado naturalmente em meio alcalino, a partir da decomposição do ozônio.

As principais etapas da autodecomposição do ozônio em meio de pH alcalino são apresentadas nas Equações de 1 a 6 (Singer e Reckhow, 2011):



Dado que a Equação 6 apresenta a reação do radical hidroxila com a própria molécula de ozônio, justifica-se a reação ser em cadeia e autocatalítica (Singer e Reckhow, 2011).

É conclusivo, também, o fato de que a aplicação de O_3 para o tratamento de efluentes contendo contaminantes não necessariamente implica na atuação apenas de ozônio molecular. Mesmo em meio básico, por outro lado, não é garantida a atuação apenas de radicais hidroxila. Pela própria reatividade e autodecomposição de O_3 em ($\bullet\text{OH}$), é difícil atribuir quais reações ocorrem devido a um ou ao outro (Elovitz et al., 2000). Acredita-se que há participação intrínseca do radical hidroxila em boa parte das práticas de ozonólise, a não ser em casos desfavoráveis à ocorrência da autodecomposição descrita pelas Equações de 1 a 6, notadamente meios aquosos com pH baixo. Independente de qual mecanismo é predominante, fato é que há remoções significativas tanto pelo ozônio molecular quanto por meio de sua autodecomposição de O_3 em radicais hidroxila (Singer e Reckhow, 2011; Sarkar et al, 2014).

Para tratamento de efluentes residuários, Huber et al. (2005) afirmam que doses usuais de O_3 entre 5 e 15 mg.L^{-1} (em meio neutro) foram suficientes para a degradação completa de uma diversidade considerável de fármacos, enquanto que, para tratamento de água, as doses usuais de O_3 de 1 a 3 mg.L^{-1} podem não surtir efeito completo, oxidando fármacos apenas parcialmente e permitindo a presença de substâncias ainda biologicamente ativas na água pós-tratamento (substâncias que, como já mencionado, são frequentemente até mais tóxicas que as originais). Porém, o ganho nessa oxidação parcial é justamente tornar alguns dos compostos orgânicos mais facilmente biodegradáveis (menor massa molecular) e passíveis de serem removidos biologicamente, como na camada biológica de filtros lentos ou no biofilme formado em colunas de adsorção de carvão ativado granular (Di Bernardo e Dantas, 2005).

Quanto à ação oxidativa e eliminação de poluentes emergentes, há considerável produção bibliográfica acerca da atuação do ozônio como oxidante. Por exemplo, Adams et al. (2002) demonstraram a capacidade do O_3 de remover, num pH igual a 7,5, traços dos antibióticos carbadox e trimetoprima a 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Foram reportadas taxas de degradação superiores a 95% aplicando-se ozonização por 90 segundos e a uma vazão de 0,3 mg.L^{-1} de O_3 . Ikehata et al. (2006), por sua vez, afirmam que antibióticos da classe sulfonamida, como o sulfametoxazol, são facilmente degradados por ozonização. Ternes et al. (2003) apresentaram evidências de que uma dosagem de 5 mg.L^{-1} de O_3 poderia eliminar com eficiência sulfametoxazol a uma concentração de 620 ng.L^{-1} , presente em efluente municipal com tratamentos biológicos (pH medido em 7,2).

Para complementar os resultados dentro do grupo de fármacos, mas agora analisando a eficácia do ozônio como POA, comenta-se o sucesso superior na degradação do antibiótico roxitromicina com o aumento de pH. A princípio, a roxitromicina já é efetivamente removida pelo ozônio a pH neutro, conforme atestado na literatura (Ternes et al., 2003; Huber et al., 2005). Porém, de acordo com

observações de Ikehata et al. (2006), ajustando o pH do meio para 8,8, a degradação da roxitromicina torna-se ainda mais brusca, conduzida por um mecanismo cuja constante de velocidade é quase 100 vezes superior à do mecanismo da ozonização (a pH neutro). Tal mecanismo sustenta-se na formação de radicais ($\bullet\text{OH}$) e, portanto, é conveniente para demonstrar a força oxidativa do O_3 como POA.

Ainda como complemento, tal aumento de pH e conseqüente efeito de majoração da degradação de fármacos é reportado para hormônios (17α -etinilestradiol), anti-epiléticos (carbamazepina), antibióticos (além da roxitromicina, o próprio sulfametoxazol) e anti-inflamatórios (diclofenaco). São verificadas taxas de remoção superiores a 90% em tais casos e tempo de meia-vida ínfimos, menores que 0,5 segundo (Huber et al., 2003; 2005; Ikehata et al., 2006).

A busca de mecanismos capazes de prever e explicar a atuação da ozonólise, segundo o substrato em questão, é pertinente. Chang et al. (2009) expressam plena convicção de que a estrutura química do interferente endócrino de interesse interfere na eficiência de eliminação, qualquer que seja o POA empregado. Desse modo, reportam-se compostos orgânicos que apresentam boa resistência à oxidação por ozônio molecular. É o caso de substâncias com pouco ou nenhum anel aromático, como a atrazina, que apresenta taxas de degradação menores que 60%. Nesse caso particular, volta-se à questão da constante de velocidade na oxidação por grupos ($\bullet\text{OH}$) ser 10^9 vezes superior, preconizando que sua eliminação será mais efetiva com a autodecomposição do O_3 ou, se mais conveniente, por algum outro POA, que não envolva especificamente o ozônio molecular. Por outro lado, compostos com anéis aromáticos, como o bisfenol-A, têm percentual de eliminação bastante elevado diante da ozonólise, já que os radicais ($\bullet\text{OH}$) atacam diretamente os anéis benzênicos, degradando o contaminante e inclusive propiciando sua mineralização a taxas elevadas, de até $93,9\% \pm 0,6\%$ (Xavier, 2011).

Sobre o ozônio molecular, há evidências expressivas de que sua oxidação seletiva é pronunciada sobre grupos com concentração eletrofílica: anéis aromáticos, ligações insaturadas e grupos doadores de elétrons, como a amina (Von Gunten, 2003; Huber et al., 2004). Sendo assim, são previsíveis situações de alta remoção de poluentes emergentes sem, contudo, envolver os mecanismos de decomposição do O_3 , que formam os radicais ($\bullet\text{OH}$). A literatura expõe os casos da carbamazepina e do diclofenaco, efetivamente degradados (concentrações vestigiais inferiores a 5% da inicial, desconsiderando aqui os subprodutos gerados) por O_3 com doses de apenas $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (Ternes et al., 2002; Huber et al., 2003). Outros fármacos, como o atenolol e o metoprolol, são degradados a taxas mais modestas, deixando concentração vestigial próximas a 30%, com doses aplicadas de O_3 já a 5 mg.L^{-1} (Ternes et al., 2003). Todavia, há casos de fármacos (como o ibuprofeno) que são pouco suscetíveis à degradação por O_3 , cabendo de fato ao grupo ($\bullet\text{OH}$), muito menos seletivo, desempenhar tal oxidação (Vieno et al., 2007).

É importante destacar que, se tais taxas de degradação são atribuídas, nas condições citadas, ao ozônio em sua forma molecular, é provável haver aumento considerável de rendimento na aplicação prática do O_3 como POA, a pH elevado. Considerando a seletividade irrelevante dos grupos ($\bullet\text{OH}$), a tendência geral é se ter um efeito oxidativo ainda mais proeminente, na prática. É uma das conclusões a que chega a pesquisa de Huber et al. (2005), analisando o poluente iopromida, um poluente usado na indústria fotográfica como contraste. As reações diretas desse contaminante com o O_3 molecular são muito lentas e, por isso, ineficientes, com desprezíveis graus de degradação da iopromida. Porém, com dosagens de O_3 a 5 mg.L^{-1} , conseguiu-se ainda verificar que houve taxas de degradação do poluente próximas a 60%, devido provavelmente à oxidação por radicais ($\bullet\text{OH}$). Apesar de pouco satisfatória, tal taxa pode ser aumentada, prevendo condições mais severas de oxidação: o aumento de pH ou, ainda mais apropriado, a adição de substâncias e métodos sinérgicos, como o H_2O_2 ou a radiação UV.

6.2.2 Tratamento com ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

A adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ao O₃ consiste em meio interessante para intensificar a síntese de radicais ([•]OH) sem, contudo, depender da alcalinidade do meio (Asano et al., 2007). Trata-se de um método consagrado e conhecido como peroxônio, marcante pelo efeito de sinergia entre as duas espécies oxidantes.

Além da vantagem de ter maior liberdade em relação ao pH do meio reacional, Crittenden et al. (2005) citam, como ponto favorável da associação de O₃ a H₂O₂, a aptidão a produzir grupos ([•]OH) sem a utilização de radiação UV. Assim, evita-se o emprego de equipamento dispendioso (lâmpadas que necessitam reparos e manutenção constante) e ainda surge a possibilidade de tratar águas com certa turbidez, caso em que a transmitância de radiação UV pela fase líquida é baixa (dificultaria tanto a absorção quanto a fotólise por parte dos raios UV). Por outro lado, os mesmos autores elencam determinadas desvantagens da técnica de sinergia entre O₃ e H₂O₂:

- A produção de O₃ precisa ser eficiente e com poucas perdas, sob pena de impactar o tratamento e seu custo de operação;
- Necessidade de prever fuga e remoção do ozônio gasoso;
- Dificuldade de se determinar e manter as dosagens estequiométricas de O₃ e H₂O₂;
- O processo ocasiona aumento da acidez do meio (redução de pH).

Nota-se que o peróxido acelera o mecanismo de decomposição do ozônio, visto que a molécula de H₂O₂ se dissocia no íon hidroperóxido (HO₂⁻), segundo a Equação 7 (Singer e Reckhow, 2011). Essa Equação justifica inclusive a redução do pH no meio reacional:



O íon hidroperóxido, por sua vez, reage com ozônio molecular e produz o íon superóxido (O₂⁻), além de radical hidroxila e oxigênio molecular, de acordo com a Equação 8 (Singer e Reckhow, 2011):



Chegando a esse estágio, tanto o radical ([•]OH) quanto o íon superóxido participam da autodecomposição do ozônio, nas Equações de 3 a 6, propagando o efeito da reação em cadeia. O detalhe importante é que, como as reações expressas nas Equações 7 e 8 tendem a ser apreciavelmente mais rápidas que a da Equação 1, o uso conjunto de O₃ com H₂O₂ tende a ser um método muito mais efetivo na síntese de radicais ([•]OH), propiciando desempenho mais significativo na oxidação de contaminantes emergentes e patógenos em meio aquoso (Singer e Reckhow, 2011).

Prova disso é fornecida pelas análises da degradação de três compostos orgânicos aromáticos e outros cinco alifáticos (todos presentes nas CCL 1 e 2 da USEPA e alguns ainda contemplados na CCL 3 do Anexo 3) pelo POA de O₃ a pH alcalino e pelo POA de O₃ e H₂O₂ (Chen et al., 2006). Entre os aromáticos (grupo em que foram estudados o bromobenzeno e o 1,2,4-trimetilbenzeno), houve completa degradação por O₃ a pH 8,2 após apenas 8 minutos de reação. Resultados de igual robustez foram declarados para o POA de O₃ e H₂O₂. Em contraste, a análise dos compostos alifáticos (grupo em que foram analisados o 1,1,2,2-tetracloroetano e o 1,3-dicloropropano) apresentou taxas de degradação insatisfatórias na ozonização a pH elevado: boa parte ficou abaixo de 20%. Nesse ponto, o desempenho do O₃ junto ao H₂O₂ mostrou-se evidentemente superior: quando aplicado esse POA aos mesmos compostos alifáticos, as taxas de degradação melhoraram significativamente: boa parte ficou acima de 80%, sendo que o 1,3-dicloropropano teve degradação completa a doses de O₃ de 10 mg.L⁻¹.

Em relação a outros poluentes emergentes, especificamente ao grupo dos PPCPs, Pisarenko et al. (2012) empreendem nova pesquisa para comparar a força oxidativa do POA de O_3 e H_2O_2 . Foram analisados: dois retardantes de chama (TCEP e TCPP), um fármaco tranquilizante (meprobamato), um anticonvulsivo (primidona), dois antiepilépticos (fenitoína e carbamazepina), um pesticida (atrazina), um antibiótico (trimetoprima) e um beta bloqueador (atenolol). As taxas de degradação observadas por ocasião da exposição de tais poluentes emergentes a um sistema de O_3 associado a H_2O_2 são mostradas na Figura 31, a qual permite afirmar que a oxidação foi efetiva (mesmo a baixas doses de aplicação de O_3) para a maioria dos PPCP, à exceção dos dois retardantes de chama, cujos graus de degradação foram baixos e incipientes.

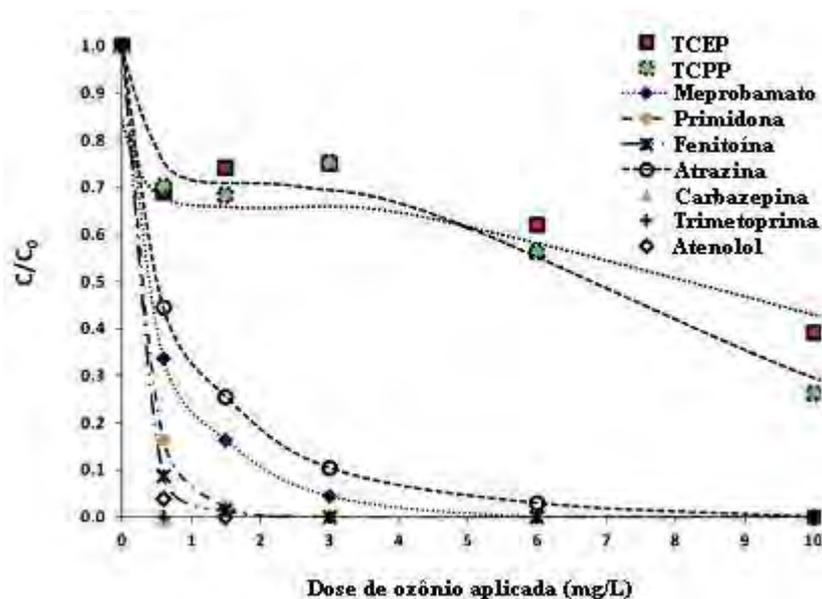


Figura 31: Degradação de PPCPs presentes em águas superficiais a partir de POA (O_3 associado a H_2O_2). A ordenada faz alusão à taxa de degradação, razão entre as concentrações final (C) e inicial (C_0) para cada contaminante. Fonte: Pisarenko et al. (2012).

É conclusivo, portanto, que o POA em questão tem eficiência boa, mas não ideal: além de permitir a passagem de poluentes residuais pelo crivo do tratamento oxidativo, reitera-se a questão de ter sido verificada a degradação (em lugar da mineralização), dando margem à formação e à contaminação do efluente tratado por compostos intermediários, de ecotoxicidades provavelmente superiores à dos compostos originais.

Contextualizando melhor, Pisarenko et al. (2012) apresentam evidências de aumento da formação direta de N-nitrosodimetilamina (NDMA) a partir da oxidação incompleta da dimetilamina (DMA), processo secundário verificado sobretudo em POAs que empregam O_3 . Na medida em que a NDMA é substância intermediária tóxica, inclusive presente na CCL 3 (Anexo 3), é de extrema importância conceber outras formas e mecanismos que possibilitem a eliminação desse contaminante, sobretudo quando ao efluente do tratamento oxidativo estão envolvidas aplicações de reúso (direto ou indireto). Uma opção de tratamento conveniente, nesse caso, é selecionar outro POA capaz de remover os contaminantes-alvo sem incidir na formação de NDMA (ou que possa eliminar a DMA precursora). É exatamente uma das vantagens do POA que se fundamenta na associação entre H_2O_2 e UV, sem a presença, portanto, do ozônio (será apresentado na seção 6.2.4).

6.2.3 Tratamento com ozônio (O₃) e radiação UV

A radiação ultravioleta (UV) compreende a parte do espectro eletromagnético entre a faixa da luz visível e dos raios-X. Quanto aos comprimentos de onda, variam entre 100 e 400 nm.

Por estarem em frequências de onda maiores que a luz visível, a radiação UV tem fótons consideravelmente mais energéticos. Isso é essencial para tais ondas poderem desempenhar o mecanismo de fotólise direta: reações fotoquímicas que provocam alterações nas ligações moleculares e, conseqüentemente, a decomposição de certos compostos. Assim, a energia associada à radiação UV é adequada para realizar a ruptura de ligações químicas em determinadas moléculas (Gromboni, 2008).

A fotólise direta, se aplica da a moléculas de água, pode romper ligações hidrogênio-oxigênio e sintetizar radicais ([•]OH). Por esse lado, teria aplicação direta como POA no tratamento de efluentes, porém verifica-se que as condições operacionais necessárias para essa fotólise direta não são tão simples. É mais vantajoso, por exemplo, a aplicação da radiação UV em processos que envolvem a geração do radical hidroxila (Legrini et al., 1993), resultando em processos fotoquímicos ou fotocatalíticos com incremento à eficiência de reagentes como o O₃. Xavier (2011) ressalta que é possível o emprego até mesmo da radiação UV emitida pelo sol nessas reações fotocatalíticas e processos de degradação (com redução óbvia dos custos de tratamento), embora com uma série de limitações operacionais e de desempenho.

Sendo assim, o processo oxidativo de ozônio associado à radiação UV envolve três mecanismos de degradação simultâneos: a fotólise direta, a ozonização e a oxidação por radicais hidroxila. A questão chave aqui é que o mecanismo de produção de radicais ([•]OH) é amplificado pela radiação UV, já que a atuação da fotólise direta não se restringe só ao substrato, mas principalmente às próprias moléculas de O₃. Logo, em meio aquoso, tem-se a reação proposta na Equação 9 (Asano et al., 2007):



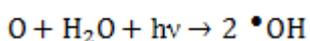
Ou seja, a radiação UV propicia a formação de peróxido de hidrogênio. A partir da Equação 9, tem-se toda a sequência de mecanismos já descrita com as Equações 7 e 8. Inclusive, com a síntese do peróxido e a exposição dessas moléculas à radiação, outra reação de fotólise direta pode ocorrer, conforme Equação 10 (Singer e Reckhow, 2011):



Essencialmente, trata-se de mais um mecanismo para intensificar a produção de radicais hidroxila ([•]OH). As duas últimas equações químicas são fundamentais para justificar o efeito sinérgico que se verifica na associação de ozônio molecular O₃ e radiação UV.

Sobre a perspectiva de se adicionar H₂O₂ como reagente externo ao POA envolvendo O₃ e radiação UV ozonólise, aqui também se pode valer do mesmo princípio. O acréscimo do peróxido permite uma cinética de reação mais favorável, na medida em que o radical ([•]OH) poderá ser produzido em quantidades ainda mais elevadas do que nos processos anteriores e também pela oxidação dos contaminantes a partir da fotólise direta e da atuação do H₂O₂ (Xavier, 2011).

Outro mecanismo passível de ocorrer mediante essas associações de POA é a fotólise do ozônio isoladamente. Legrini et al. (1993) defendem que, se a lâmpada de radiação UV conseguir emitir ondas de comprimentos menores que 310 nm, tal fotólise pode ocorrer. As Equações 11 e 12 mostram tal mecanismo, em que, a princípio, oxigênio molecular é sintetizado e, em seguida, reage rapidamente com a água, formando novos radicais ([•]OH).





O fato é que a combinação desses processos é quimicamente bem agressiva e, em termos de oxidação de poluentes emergentes, consiste uma tecnologia bastante eficaz. É o que ilustra a pesquisa de Rivas et al. (2012) a respeito da associação entre vários agentes oxidantes avançados, entre eles o O₃ e a radiação UV (com comprimento de onda de 313 nm). Buscou-se avaliar os efeitos sinérgicos entre tais reagentes, quando utilizados para a remoção de nove fármacos em matriz aquosa (entre eles, sulfametoxazol, cafeína e acetaminofeno). Conforme reportaram os autores, a fotólise simples e a ozonização também simples, após exposição isolada e prolongada por 120 minutos, levaram a uma mineralização de 25% e 30% do carbono orgânico total presente na amostra de fármacos. Porém, devido à fotodegradação do ozônio (Equações 11 e 12), a combinação de O₃ e radiação UV aumentou a geração de radicais ($\bullet OH$) e, conseqüentemente, a remoção de carbono orgânico total (mineralização) aumentou para valores próximos a 85%.

Uma observação final que se faz aqui é que, como em qualquer processo envolvendo radiação UV, o desgaste das lâmpadas emissoras de radiação, seus custos de aquisição e de substituição e os gastos decorrentes de consumo energético são importantes considerações a serem feitas no projeto de sistemas segundo esse POA (Asano et al., 2007).

6.2.4 Tratamento com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e radiação UV

Apesar de terem desempenho muito superior quando associados ao ozônio, o peróxido de hidrogênio e a radiação UV podem constituir um POA de êxitos apreciáveis, sobretudo porque existe efeito sinérgico entre eles. Ou seja, o processo combinado entre H₂O₂ e UV é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, devido à maior síntese de radicais ($\bullet OH$) (Tambosi, 2008).

De acordo com Legrini et al. (1993), o mecanismo mais aceito para justificar a produção de grupos ($\bullet OH$) por esse processo é representado pela Equação 10, já exposta anteriormente. Nota-se claramente a razão de o desempenho aqui ser inferior ao dos métodos que empregam O₃: enquanto a produção dos radicais ($\bullet OH$) tem na Equação 10 sua principal fonte, os métodos oxidativos avançados com O₃, radiação UV e H₂O₂ têm outros mecanismos envolvidos, sendo que a Equação 10 é uma dessas reações, mas não a única. Por outro lado, trata-se de um POA que, justamente por não envolver O₃ em seus mecanismos oxidativos, é capaz de degradar contaminantes evitando a formação de subprodutos e intermediários tóxicos já conhecidos, como é o caso da NDMA (conforme seção 6.2.2). Trata-se de uma das vantagens desse POA, de acordo com Pisarenko et al. (2012), embora possam existir outros subprodutos envolvidos que, também tóxicos e desconhecidos, carecem de atenção.

Outra desvantagem importante é o fato de serem requeridas elevadas concentrações de H₂O₂ e dosagens altas de luz UV para se ter uma produção desejável de radicais ($\bullet OH$), dado que o peróxido não apresenta alta absorvância e, por isso, a absorvância da própria matriz aquosa pode interferir no processo. Para amenizar tal interferência, Asano et al. (2007) sugerem que o H₂O₂ e a radiação UV podem ser oxidantes mais incisivos mediante aumento de pH, especialmente se a matriz aquosa apresenta alta absorvância de luz UV. Tudo isso são pontos a serem considerados no estabelecimento dos parâmetros de projeto e na rotina de operação do POA, já que falhas pequenas podem ocasionar o descarte em excesso de H₂O₂ residual, o mau aproveitamento da luz UV emitida e, como de praxe, o desgaste e manutenção exacerbada das lâmpadas emissoras de radiação UV (Crittenden et al., 2006).

Condições importantes de serem mencionadas é que, conforme lembra Tambosi (2008), a estabilidade do peróxido de hidrogênio varia em função do pH e da temperatura. Sob altas temperaturas e pH alcalino, há o favorecimento de sua decomposição, prejudicando o mecanismo de produção de ($\bullet OH$). Ainda, cita-se o caso desfavorável de meio com excesso de H₂O₂ e com elevado

teor de ($\bullet\text{OH}$), situação em que podem ocorrer reações secundárias e competitivas para a inibição da oxidação avançada. Tais reações são apresentadas nas Equações de 13 a 15 (Tambosi, 2008).



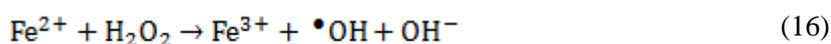
Nota-se que, sobretudo nas Equações 13 e 14, os radicais ($\bullet\text{OH}$) são diretamente consumidos por reagentes ou intermediários do mecanismo, evidenciando que a probabilidade e a atividade de oxidação sobre os substratos irão decrescer. Em todo caso, é mais um motivo para ser prevista uma quantidade ótima de H_2O_2 , a fim de evitar a ocorrência dessas reações secundárias.

Destaca-se que o POA de uso conjunto de H_2O_2 e UV é um dos mais antigos, tendo sido usado com êxito na degradação de contaminantes emergentes presentes em águas e efluentes. De fato, a literatura acadêmica reporta alguns casos de degradação química por meio desse POA de radiação UV com H_2O_2 . Andreozzi et al. (2003) empregaram tal método e ainda compararam a uma oxidação por ozonização (pH neutro a 7,0), ambos aplicados à oxidação de amostras com acetaminofeno (ou paracetamol). Dos dois modos, obtiveram-se boas taxas de oxidação e degradação do analgésico (já que houve identificação de ampla gama de compostos intermediários derivados do fármaco original). Em suma, os autores empregaram O_3 a uma taxa de 72 g.h^{-1} em matrizes de pH 2,0 e 7,0, com acetaminofeno a 750 mg.L^{-1} de concentração. O poluente foi inteiramente degradado já com 20 minutos de reação (observou-se alguma mineralização). Por sua vez, utilizando 170 mg.L^{-1} de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e pH em torno de 5,5, uma segunda mistura com acetaminofeno a $1,51 \text{ mg.L}^{-1}$ apresentou degradação de até 90% (observou-se alguma mineralização). A conclusão aponta para uma boa eficácia dos dois métodos, sobretudo do POA sinérgico entre H_2O_2 e radiação UV, no que tange à degradação total do acetaminofeno. Os autores verificaram que as reduções do teor de carbono orgânico total (COT) nas duas situações (parâmetro indicativo de mineralização) foram de 30% no método do O_3 e de 40% no método de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Tais percentuais, por outro lado, indicam que a maior parte da concentração inicial de paracetamol derivou-se em formas intermediárias (com potenciais malefícios ecotoxicológicos) que permaneceram na matriz aquosa, atestando a ação incompleta das oxidações envolvidas.

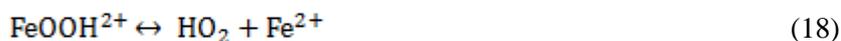
Experimento semelhante foi desenvolvido por Vogna et al. (2004), dessa vez com o analgésico diclofenaco. Nas condições de estudo, tanto a ozonização como a associação de H_2O_2 e UV propiciaram bons níveis de degradação do fármaco. Após um período de tratamento de 90 minutos, o ozônio assegurou conversão de 100% do cloro presente na estrutura molecular de diclofenaco em íons cloreto, além de uma mineralização total de 32% do contaminante. O POA envolvendo H_2O_2 e UV, por sua vez, proporcionou, no mesmo tempo de reação, conversão de 52% do cloro do diclofenaco em íons cloreto e uma mineralização total de 39% do fármaco.

6.2.5 Tratamento com processo Fenton

O processo Fenton fundamenta-se na geração de radicais hidroxila pela degradação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), a qual ocorre predominantemente em meio ácido (Walling e Kato, 1971). O termo Fenton é usado como referência a esse método por ter sido esse o nome do cientista que o observou pela primeira vez, em 1894 (Tambosi, 2008). O mecanismo básico da reação de síntese dos grupos ($\bullet\text{OH}$) é representado pela Equação 16:



A princípio, os radicais hidroxila são gerados apenas a partir do íon ferroso (Fe^{2+}), mas íons férricos (Fe^{3+}) também podem propiciar a formação de radicais hidroxila segundo um mecanismo reacional secundário, comumente referida como processo Fenton modificado. Tal sequência é expressa pelas Equações 17 a 19 (Tambosi, 2008).



Nas Equações 18 e 19, fica claro porque o método propicia a síntese de radicais ($\cdot\text{OH}$): com a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e com H_2O_2 disponível, obtêm-se todas as condições iniciais para a ocorrência da reação da Equação 16.

Uma das vantagens mais notórias do processo Fenton é sua simplicidade operacional, o que se deve ao seu caráter homogêneo e, particularmente quanto aos reagentes, à facilidade de obtenção e experiência de manuseio (Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2 são substâncias de domínio operacional bem maior do que as de outros POA). Contudo, Asano et al. (2007) deixam evidente o ponto negativo do método de requerer o meio ácido para que o POA ocorra. É desejável e ideal ter o pH em 2,5 ou, ao menos, menor que 4,0. Para viabilizar isso, é feita dosagem de ácido, o que confere tanto uma certa periculosidade à operação quanto aumento de custos com reagentes e, principalmente, com os investimentos necessários para revestir e proteger a estação da acidez do meio. Sem esse revestimento, o concreto dos reatores (ou outro material construtivo empregado) é passível de sofrer corrosão.

A utilização do processo Fenton tem recebido boa atenção pela produção científica e industrial, inclusive com aplicações práticas no tratamento de efluentes da indústria de couros (Schrank et al., 2005) e da indústria de papel e celulose (Tambosi et al., 2006). De Julio (2009) também expõe razões para esse ganho de eminência:

- Há preocupação com o aumento de concentração de matéria orgânica nos mananciais de abastecimento, sendo as substâncias húmicas uma de suas constituintes; a degradação delas pelo Processo de Fenton é eficiente e não sujeita o efluente tratado a metabólitos desagradáveis, como os organoclorados;
- Uma vantagem de utilização do reagente de Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2) no tratamento de águas de abastecimento decorre da possibilidade de se ter a pré-oxidação e a coagulação com os mesmos reagentes, ou seja, íons férrico (Fe^{3+}) ou ferroso (Fe^{2+});
- Com o reagente de Fenton não há a possibilidade de formação dos indesejáveis compostos halogenados durante o processo de pré-oxidação, desde que a água bruta não possua agentes precursores específicos, como compostos de bromo e iodo; e
- Como um POA, o processo de Fenton é capaz de remover com eficácia matéria orgânica recalcitrante, habilidade que não é verificada nos sais de ferro e de alumínio normalmente empregados como coagulantes no tratamento de águas de abastecimento.

Na mesma pesquisa em que citam tais benefícios envolvendo o processo de Fenton, De Julio et al. (2009) evidenciam o efeito benéfico que a associação de íons ferrosos com o H_2O_2 tem sobre a remoção de cor em uma mistura aquosa laboratorial preparada com a adição de substâncias húmicas. Na ocasião, os pesquisadores verificam que, após ensaios de pré-oxidação, coagulação, floculação, flotação e filtração em escala de bancada, a remoção de cor aplicando-se apenas H_2O_2 apresenta

eficiência máxima de 18%; aplicando-se apenas íons Fe^{2+} (dosagem de 60 mg.L^{-1}), tal eficiência atinge até 34%; porém, aplicando-se os dois oxidantes simultaneamente, atingiu-se eficiência máxima de remoção de cor aparente em 68% (diminuindo a dosagem de Fe^{2+} para 15 mg.L^{-1}). A sinergia entre os dois reagentes é clara.

Em relação a poluentes emergentes, Munoz et al. (2012) atestam a eficácia do processo de Fenton ao analisar a degradação de amostras com triclosan, substância escolhida como representativa dos antibióticos devido ao seu vasto uso em PPCPs (especialmente nas últimas duas décadas), por ser refratário aos tratamentos biológicos convencionais e por demonstrar alta toxicidade. Partindo de uma amostra com 10 mg.L^{-1} de triclosan e de uma mistura de reagentes de Fenton com 1 mg.L^{-1} de Fe^{3+} (seguindo portanto o mecanismo das Equações 17 a 19), pH ajustado a 3,0 com adição de ácido nítrico e H_2O_2 a uma concentração de 25 mg.L^{-1} (determinada pela estequiometria do mecanismo), obteve-se uma degradação praticamente completa do triclosan em menos de uma hora a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e em 20 minutos a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Mais que isso, manipulando a dosagem de H_2O_2 em torno da quantidade estequiométrica, os autores mostram que a concentração residual de triclosan diminui muito pouco em relação à redução do H_2O_2 aplicado à reação, conforme Tabela 13. Finalmente, cabe destacar que, prolongando a reação de oxidação por Fenton, os intermediários da degradação formam ácidos orgânicos passíveis de mineralização (à exceção do ácido oxálico). Mesmo sem tal desdobramento da reação, os autores perceberam que a toxicidade no meio reacional diminui abruptamente, mais de 95% em 15 minutos a $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Isso é explicado, sobretudo, pela eliminação do triclosan, que se mostra muito mais tóxico que seus intermediários.

Tabela 13: Concentração residual de triclosan após 1 hora de reação e com diferentes dosagens de H_2O_2 (triclosan a 10 mg.L^{-1} , Fe^{3+} a 1 mg.L^{-1} , $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

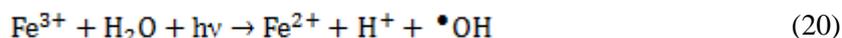
Dosagem de H_2O_2 (percentual da quantidade estequiométrica calculada)	Concentração residual de triclosan (ng.L^{-1})
20	2991
40	138
60	102
80	63
100	25

Fonte: Munoz et al. (2012)

Apesar de observada com o triclosan, tal redução de toxicidade mesmo desacompanhada da completa mineralização da substância não é frequente com outros contaminantes. De fato, Rodriguez et al. (2011) investigaram a oxidação de poluentes emergentes com a nicotina como composto alvo. Reações de Fenton foram aplicadas a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, com Fe^{2+} a 10 mg.L^{-1} e H_2O_2 a doses de 5%, 25%, 100% e 200% da quantidade teoricamente necessária para a completa mineralização. A conclusão é que, apesar de a nicotina ser praticamente toda degradada em minutos, até diante de baixas concentrações de H_2O_2 (25% da quantidade estequiométrica), parte irrisória é mineralizada. Ainda, os intermediários produzidos a partir da nicotina são bastante tóxicos, até mais que a própria nicotina: a análise chega a indicar que, para o estágio de reação com 80% de nicotina degradada, mas com apenas 10% de remoção de COT, a toxicidade do meio reacional chega a ser 15 vezes superior à da matriz inicial. É prova contundente de que uma oxidação incompleta da nicotina pode ser mais prejudicial do que mesmo benéfica, cabendo análise e acompanhamento mais aprofundados do mecanismo reacional e dos subprodutos gerados por cada poluente específico.

6.2.6 Tratamento com processo Foto-Fenton

Assim como ocorre com os POA previamente detalhados, o processo Fenton permite adaptações com vias de ganhar poder oxidante, mesmo que sob certa renúncia de sua facilidade operacional. Durigan et al. (2012) citam, nesse sentido, o processo foto-Fenton, que incorpora radiação (ultravioleta ou visível) à reação original da Equação 16, a fim de potencializar a formação de radicais ($\bullet\text{OH}$). O mecanismo envolvido no processo foto-Fenton é apresentado na Equação 20 (Durigan et al., 2012):



Vale ressaltar que, devido mais uma vez à associação de radiação (consequentemente, de fotólise) e de H_2O_2 , a Equação 10 configura-se como um mecanismo secundário verificado no processo foto-Fenton (Durigan et al., 2012).

Quanto à eliminação de poluentes emergentes, há evidências de que o processo de Fenton, apesar de normalmente aplicado em escala de bancada, permite bons níveis de degradação de fármacos (Rocha et al., 2009), estrogênios (Zhao et al., 2010) e cianotoxinas (Fang et al., 2011). Mais que isso, a degradação ainda é aparentemente ágil. Durigan et al. (2012) realizaram pesquisas sobre a eficiência do processo Fenton (com e sem radiação) na eliminação certos contaminantes emergentes, como o 17β -estradiol. Especificamente quanto ao processo sem radiação, processos de detecção por HPLC apontaram a degradação efetiva do hormônio dentro de 10 minutos de reação. Houve formação de subprodutos da oxidação, mas que puderam ser completamente mineralizados prolongando a reação por períodos maiores. Por sua vez, as reações de foto-Fenton permitiram degradação praticamente completa dos poluentes em questão nos mesmos 10 minutos, sendo que importante mineralização (constatada e medida pelo decréscimo no nível de COT da amostra) foi observada dentro de períodos da ordem de 20 minutos apenas. Isso evidenciou que, quando assistido por radiação UV apropriada, o processo de Fenton se mostra bem mais eficiente, permitindo não apenas a eficaz degradação de contaminantes persistentes, mas também uma subsequente mineralização dos intermediários de reação, possibilitando inocuação efetiva.

Porém, mais uma vez relembra-se a dependência dos POA com o substrato em questão, apesar de que tal defeito é sempre menos frequente e pronunciado na oxidação avançada que nos processos de tratamento convencionais. Xavier (2011) aponta para o caso do bisfenol-A, cuja degradação ocorre de maneira razoavelmente rápida, mas produzindo diversos subprodutos cuja mineralização requer um prolongamento considerável do tempo de tratamento. Um exemplo disso foi reportado por Katsumata et al. (2004) que, utilizando o método foto-Fenton, obtiveram a completa degradação de BPA a 10 mg.L^{-1} em apenas 9 minutos, mas a mineralização de 63% do COT ocorreu somente após 24 horas e, mantendo as mesmas condições da reação por mais 12 horas, atingiu-se uma mineralização de 87% do COT inicial, com radiação UV de intensidade $0,5 \text{ mW.cm}^{-2}$, na presença de $4.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2O_2 . Em pesquisa similar, Torres et al. (2007), a partir de cerca de $27,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de BPA, observaram somente após 180 minutos uma mineralização de 20% do COT, consistindo nova evidência de como um POA pode ser aplicável ou não, de acordo com a matriz aquosa em questão e com o contaminante que se pretende eliminar.

6.2.7 Subprodutos e intermediários de POA: ressalvas e cautelas

Até aqui, é clara a variedade de benefícios que os POA permitem ao tratamento de águas e efluentes residuários, sobretudo dentro do escopo da eliminação de poluentes emergentes. Os cinco métodos descritos nesse trabalho consolidam tal posição e confirmam a versatilidade de que se dispõe para a remoção de contaminantes diversos. Além disso, os POA representam estratégia para atingir a

mineralização do substrato (sob condições ótimas de reação) ou pelo menos uma degradação efetiva, inclusive de poluentes refratários a técnicas convencionais de tratamento (Asano et al., 2007).

No entanto, é evidente a necessidade de atenção quanto aos subprodutos gerados na oxidação de cada poluente de interesse. Conforme ostensivamente apresentado no decorrer desta seção do trabalho, as degradações de poluentes emergentes em intermediários e subprodutos de oxidação (quando não há mineralização total) pode até agravar as condições de ecotoxicidade do efluente tratado. Devido a isso, sugere-se que os benefícios específicos de cada POA sejam avaliados em análises de caso a caso, ou seja, de acordo com o poluente envolvido e com os ocasionais subprodutos decorrentes de uma oxidação incompleta (Singer e Reckhow, 2011).

Consistente banco de dados com subprodutos tóxicos e cancerígenos decorrentes do tratamento de efluentes começou a ser organizado a partir dos anos 1970, com a detecção de trihalometanos em água tratada após passar por desinfecção com cloro (Post et al., 2011). Desde então, muitas substâncias tóxicas aos seres vivos (trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilas) passaram a ser registradas quanto à presença em efluentes tratados, sendo chamados subprodutos de desinfecção, ou DBPs (do inglês, disinfection by-products). Nesse aspecto, mencionam-se os esforços da USEPA para implantar e corroborar medidas de proteção à saúde pública, resguardando-a dos DBPs, sobretudo os decorrentes de cloração. Em abril de 2006, foi aprovada regulamentação específica nos EUA, a Stage 2 DBP Rule. Segundo a própria USEPA (2006), trata-se de uma estratégia para reduzir casos potenciais de câncer e de riscos à saúde provocados pelos DBPs, focando na monitoração de redes de água tratada quanto a, principalmente, dois grupos de subprodutos: os trihalometanos (TTHM) e cinco ácidos haloacéticos (HAA5). Portanto, a regulamentação estadunidense move esforços para medir a concentração desses indicadores de toxicidade em pontos específicos das redes de abastecimento, enquadrando-as em VMPs previstos em lei.

Em complemento às publicações da USEPA, a própria OMS (2011) discorre sobre os principais DBPs conhecidos e sobre as estratégias básicas para a redução de concentração de DBPs na água tratada: remover compostos precursores (matéria orgânica natural) e estudar qual o oxidante com menor propensão a gerar subprodutos nas condições de tratamento são algumas delas. Inclusive, o guia em questão estabelece VMPs para os principais DBPs, como cloratos, cloritos, bromatos, clorofórmio, NDMA e outras substâncias de toxicidade elevadas, detectadas mundialmente.

Logicamente, é árduo o trabalho de listar todos os prováveis intermediários das reações que envolvem oxidação de efluentes por POA, sobretudo por causa da versatilidade de aplicação das técnicas oxidativas, por causa dos inúmeros contaminantes envolvidos e por considerar que o avanço das técnicas analíticas de detecção é recente. Ainda assim, a Tabela 14 oferece uma lista sumária de classes de DBPs, consistente com os registros acadêmicos das últimas décadas, inclusive citando subprodutos e intermediários reportados em outros estudos referenciados neste trabalho (como a NDMA). Trata-se de um vislumbre geral de quais substâncias são DBPs reconhecidamente nocivos e requerem cautela.

Frisa-se que tais listas de substâncias DBPs conhecidas estão em constante evolução. Os bancos de dados e subprodutos atuais devem ser continuamente alimentados à medida que são detectados novos intermediários em processos em estações de tratamento, sejam elas municipais ou industriais. Nesse sentido, Hisaindee et al. (2013) situam a importância de se conhecer os intermediários formados em tratamentos de efluentes industriais (especificamente, o caso das indústrias de corantes), dado que os métodos de detecção avançados são recentes e as substâncias manuseadas na indústria, perigosas (com subprodutos de oxidação potencialmente ainda mais tóxicos).

Tabela 14: Lista sumária de classes e exemplos de DBPs.

Classe de DBP	Exemplos de substâncias
Trihalometanos	Clorofórmio
	Bromodiclorometano
	Clorodibromometano
	Bromofórmio
Ácidos haloacéticos	Ácido monocloroacético
	Ácido dicloroacético
	Ácido dibromoacético
	Ácido tricloroacético
Halonitrometanos	Dibromonitrometano
	Tricloronitrometano
	Bromodicloronitrometano
	Dibromodicloronitrometano
Haloamidas	Cloroacetamida
	Bromoacetamida
	Tricloroacetamida
	Bromodicloroacetamida
Haloacetoneitrilas	Cloroacetoneitrila
	Bromoacetoneitrila
	Dicloroacetoneitrila
Nitrosaminas	NDMA
	N-Nitrosopiperidina
	N-Nitrosodifenilamina
Aldeídos	Formaldeído
	Acetaldeído
	Bromocloroacetaldeído
	Tricloroacetaldeído
Outros (íons)	Cloratos
	Bromatos
	Cloritos

Fonte: adaptado de Di Bernardo e Dantas (2005), Richardson et al. (2007), OMS (2011) e Post et al. (2011).

Reitera-se que o acompanhamento do mecanismo reacional de um POA e a detecção analítica de seus subprodutos é que fornecerá evidências irrefutáveis de quais substâncias estão envolvidas.

Contextualizando diretamente com os POA (sobretudo os explanados e detalhados neste trabalho, de uso mais difundido), um dos grandes desafios à sua larga aplicação no tratamento de águas é justamente a dificuldade de garantir a mineralização de moléculas orgânicas complexas da matriz. Tal progresso oxidativo é comumente quantificado pela redução do Carbono Orgânico Total (COT) da solução, parâmetro esse que depende essencialmente do tipo de estrutura molecular do poluente estudado e da força oxidativa do POA empregado (Sarkar et al., 2014). É necessário, portanto, que a

avaliação dessa redução de COT seja feita isoladamente para cada fator mencionado, isto é, fixando um poluente e variando as técnicas de oxidação avançada ou vice-versa.

Nesse sentido, Andreozzi et al. (2003) observam a mineralização proporcionada pela ação de um POA (aplicação de H_2O_2 com radiação UV) e da ozonólise (a pH baixo, portanto descaracterizando o POA da seção 6.2.1) sobre o ácido clofíbrico. Foi reportado que, com a combinação de H_2O_2 e radiação UV, houve degradação de 95% do ácido clofíbrico e apenas 10% de mineralização, num tempo de reação de 60 minutos e sob condições experimentais de: pH inicial de 5,0; concentração inicial de COT a 120 mg.L^{-1} ; concentração de H_2O_2 a 34 g.L^{-1} , e; substrato a uma concentração de 215 mg.L^{-1} . Trata-se de um rendimento baixo na inocuação do ácido clofíbrico, sobretudo para um POA. Justamente por isso, os autores contrapõem tais resultados com os da ozonização, reportando que tal técnica oxidativa apresentou rendimento superior, com 50% de ácido clofíbrico mineralizado após o mesmo tempo de reação de 60 minutos. As condições experimentais foram: pH inicial de 5,0; concentração inicial de COT a 180 mg.L^{-1} ; concentração de O_3 a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, e; substrato a uma concentração de 322 mg.L^{-1} . Ou seja, conclui-se que apesar de não ser POA, a oxidação por O_3 molecular surtiu efeitos mais incisivos para o caso específico do ácido clofíbrico, nas condições reacionais dadas. Isso reafirma a necessidade de se analisar, para cada poluente emergente, qual método oxidativo lhe é mais apropriado, no sentido de maximizar a mineralização e inocuação do contaminante inicial.

Experimento similar, porém bem mais abrangente e conclusivo, foi empreendido por Sarkar et al. (2014), cujo trabalho focou em determinar a eficiência da remoção de estrona (hormônio estrogênico natural) por POAs diversos: ozonização, radiação UV, peróxido de hidrogênio e suas combinações. Especificamente sobre a ozonização, tanto foi avaliada a atuação como POA sob pH elevado (aqui superior a 9, por questões de reações secundárias que, ocorrendo a pH 8, acabam por consumir parte dos radicais hidroxila liberados) quanto com a predominância da ação de O_3 molecular em pH 6,5. Coincidentemente, devido à natureza molecular da estrona, o O_3 apresentou forças oxidativas similares em ambos os processos. Enfim, os autores demonstram que, diante de concentrações de estrona variando de $3 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ a 5 mg.L^{-1} , há degradação rápida e completa dela por todos os POAs estudados, porém a mineralização dos intermediários formados (verificada pela redução de COT) é muito lenta, mal atingindo o percentual de 15%. Conforme apresentado na Figura 32, o caso de maior diminuição de COT ocorreu com o método que aglomera O_3 , UV e H_2O_2 . No outro extremo, a pior mineralização ocorreu com o uso isolado de radiação UV (comprimento de onda de 254 nm). As condições experimentais são fornecidas com detalhes no próprio artigo científico referenciado.

Esse resultado mostra que, a princípio, para o caso particular da estrona, nenhum método de tratamento avançado provê inocuação satisfatória do hormônio, nas concentrações dessa substância e dos reagentes empregados na análise (e das condições operacionais). Porém, Sarkar et al. (2014) fazem a ressalva de que isso pode estar relacionado ao tempo de reação, sendo necessário estender a oxidação avançada por mais horas (atribuindo custos mais elevados ao processo) com vias de obter a pretendida mineralização. Assim, em alguns dos experimentos realizados, foi prolongado o tempo de reação para muito além dos 60 minutos iniciais, com subsequente medição do COT. Foi visto que, para a ozonização (pH a 6,5 e O_3 à concentração de $1,31 \text{ mg.L}^{-1}$), o declínio no COT foi de 85% após 500 minutos (8,3 horas). Para o POA de radiação UV combinado a H_2O_2 , por sua vez, verificou-se mineralização de 65% do COT inicial para o mesmo tempo reacional de 500 minutos.

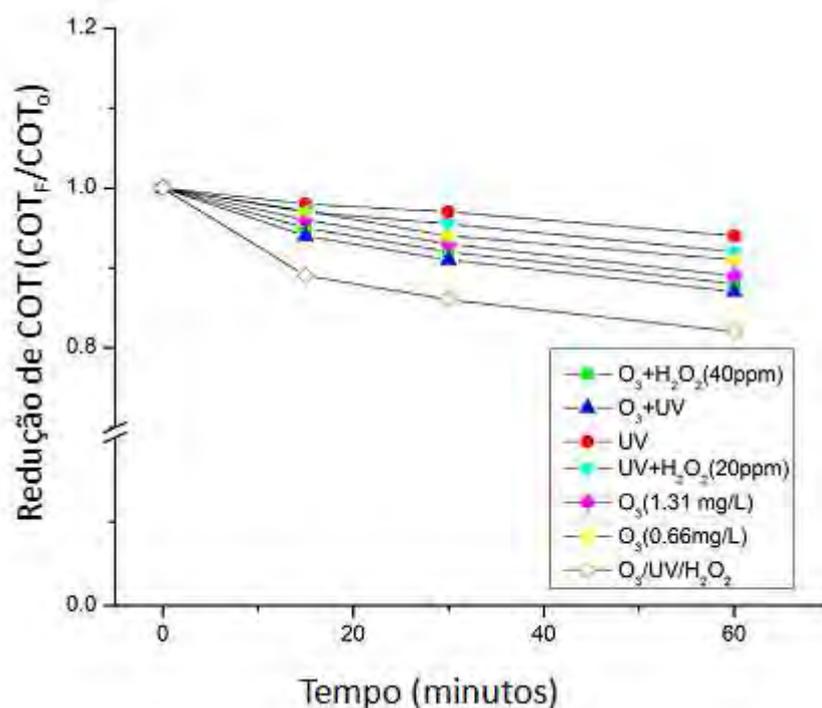


Figura 32: Sequência de mineralização da estrona por cada POA aplicado, conforme legenda. Fonte: Sarkar et al. (2014)

Ainda sobre os estudos de degradação da estrona, é importante ratificar que, por mais que a mineralização seja vagarosa e não ocorra a taxas apreciáveis, trata-se de um caso específico em que a degradação do hormônio por si só já reduz bastante a toxicidade (ou estrogenicidade) da matriz pós-oxidada. De fato, outro resultado importante dos estudos de Sarkar et al. (2014) foi perceber a boa remoção de estrogenicidade da matriz após os 60 minutos de tratamento pelos POAs considerados. De acordo com a Figura 33, tal índice foi reduzido de 60 a 100% conforme o POA aplicado, indicando que os intermediários formados têm efeito estrogênico inferior ao da estrona. Trata-se de efeito similar ao observado por Munoz et al. (2012) no tratamento de triclosan por reagentes de Fenton, conforme seção 6.2.4 deste trabalho. Na pesquisa, relatou-se em que há mineralização insatisfatória, mas que os intermediários formados também têm toxicidade menos pronunciada que o triclosan.

Uma análise crítica dos resultados da Figura 33 induz ao questionamento de o que leva a ozonização (mesmo a pH 6,5) ser o método mais efetivo na redução da estrogenicidade. Conforme já explicado na seção 6.2.1, sobre o ozônio molecular, há evidências expressivas de que sua oxidação é pronunciada sobre grupos com concentração eletrofílica, incluindo-se anéis aromáticos (Von Gunten, 2003). É exatamente à clivagem de grupos fenílicos da estrona (e de seus intermediários de oxidação) pelo O₃ que se atribui a forte redução da estrogenicidade: doses de O₃ usuais ao tratamento e desinfecção de águas em ETAs permitem redução significativa da atividade estrogênica, com ecotoxicidade até 200 vezes menor que na amostra contaminada inicial (Huber et al., 2004).

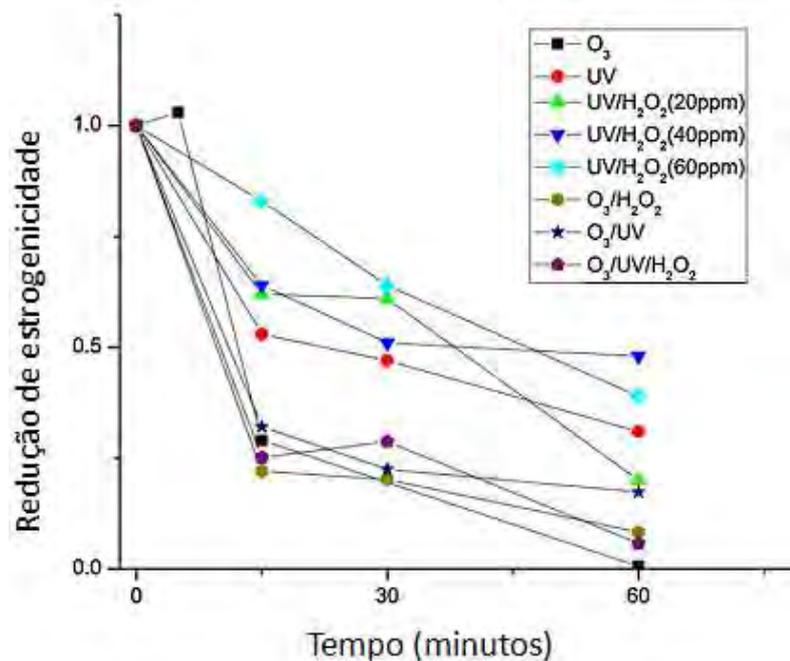


Figura 33: Degradação da estrogenicidade em matriz com estrona por POAs indicados na legenda. Fonte: Sarkar et al. (2014)

Desse modo, fica evidente a elevada capacidade oxidante do O₃, seja isolado ou combinado a outros oxidantes sinérgicos (H₂O₂ e raios UV). Mesmo em sua forma molecular e sem atuar como POA (meio ácido ou neutro), o O₃ apresenta força oxidativa relevante contra contaminantes recalcitrantes. Todos esses fatores configuram-no como um agente oxidante bastante consagrado e utilizado em estações de tratamento. E, exatamente por isso, faz-se alusão à ocasião em que o emprego de O₃ para tratamento de águas e efluentes é inapropriado: o caso de matrizes contaminadas pelo íon brometo (Br⁻) e iodeto.

Diferente de agentes oxidantes clorados, processos que usam o O₃ não geram subprodutos orgânicos halogenados quando aplicados na oxidação de águas contendo matéria orgânica natural. Isso é benéfico, por evitar a formação de trihalometanos, além de outros contaminantes potencialmente tóxicos. Entretanto, em contato com efluentes secundários de ETE, por exemplo, os métodos oxidativos que se empregam o O₃ desencadeiam a formação de intermediários bromados, como o íon bromato (BrO₃⁻), o bromofórmio, ácidos acéticos bromados, acetonitrilas bromadas. O íon brometo (Br⁻), nesses casos, atua como o íon precursor de tais subprodutos (Di Bernardo e Dantas, 2005; Kim et al., 2007).

Todos esses DBPs bromados apresentam toxicidade elevada: Kurokawa (1990), por exemplo, reportou evidências conclusivas de que, aplicado a animais de laboratório, o íon bromato (BrO₃⁻) tem alto potencial carcinogênico. Singer e Teckhow (2011) complementam tal observação ao afirmar que o íon bromato é carcinogênico ao ser humano e tem um VMP em corpos d'água regulamentado em 10 µg.L⁻¹. Por conta disso, Kim et al. (2007) defendem que é de extrema importância prever casos de eventual formação desses compostos bromados, sobretudo quando estão envolvidos os efluentes de ETAs e os efluentes de ETEs que, lançados no ambiente, são em seguida reaproveitados na forma de reúso indireto potável (em ambas as situações, os DBPs bromados podem ser veiculados à população via água de abastecimento). Os intermediários bromados, portanto, são altamente indesejáveis e consistem em entrave à aplicação segura de práticas de reúso.

Nesse contexto, a OMS (2011) apresenta algumas estratégias para minimizar a formação de DBPs bromados, sobretudo em casos de águas contaminadas por íons brometo (Br⁻). O caráter dessas

medidas é geral e passíveis de aplicação para quaisquer subprodutos, além dos bromados. São as seguintes:

- Mudar as condições reacionais do processo (incluindo remoção do íon precursor brometo antes da aplicação do O₃);
- Usar outro oxidante químico em vez do O₃, com menor propensão a produzir DBPs bromados;
- Usar agentes desinfetantes não químicos; e
- Remover os DBPs imediatamente após sua formação e antes da saída do efluente da estação de tratamento.

Entende-se que, apesar de as quatro estratégias apresentadas serem de fato eficazes à remoção de DBPs bromados, elas podem ser inviáveis em certos casos, como quando já se têm sistemas de tratamento por O₃ instalados e operantes (o custo de trocar o agente oxidante ou de mudar bruscamente as condições reacionais do processo pode ser impraticável). Assim, no tocante às instruções da OMS (2011), as três primeiras estratégias não são de simples execução e viabilização. Devido a isso, citam-se mais duas soluções que, oriundas da literatura acadêmica, consistem em saídas alternativas.

A primeira dessas soluções é que, segundo Asano et al. (2007) e Singer e Reckhow (2011), a concentração de íon brometo na matriz sob tratamento, bem como a concentração de COT (Carbono Orgânico Total) e o pH são determinantes para a quantidade de subproduto bromado formado. Por isso, alguns processos com O₃ foram projetados para minimizar a formação de bromatos pelo controle de pH (levemente ácido) ou adição de amônia (para converter o ácido hipobromoso gerado em intermediários menos tóxicos).

A segunda solução decorre de estudo empreendido por Kim et al. (2007) para descobrir as condições ótimas de ozonólise que permitissem a diminuição da estrogenicidade em efluentes de ETE, ao mesmo tempo em que controlando a formação de DBPs bromados. Os autores descobriram que, mantendo simples condições operacionais de dosagem de reagente, a atividade estrogênica era reduzida a 90% sem qualquer formação de bromatos ou outro subproduto bromado. Basicamente, foi feito um estudo cinético dos dois mecanismos envolvidos e, com isso, observou-se que a dosagem de O₃ lenta até que se atingisse O₃ dissolvido à concentração de 0,1 mg.L⁻¹ correspondia ao ponto ótimo desejado. Bastou, portanto, estudo detalhado das condições cinéticas das reações envolvidas.

Finalmente, é importante destacar ainda, entre as estratégias anteriores propostas pela OMS (2011), a quarta delas: remoção de DBPs in loco, antes da saída do efluente tratado da estação. Na prática, trata-se de uma opção bastante empregada em estações com risco de produção de intermediários de oxidação, sobretudo com auxílio de métodos e processo adsorvedores, destacando-se a aplicação da adsorção em carvão ativado.

Basicamente, o funcionamento do carvão ativado depende da ocorrência de interações de adsorção para reter as impurezas do efluente sob tratamento. Isso é possível graças a sua estrutura porosa, obtida após as etapas sequenciais de carbonização e de ativação do material bruto (usualmente, madeira ou carvão betuminoso). A qualidade adsortiva de uma peça de carvão ativado está, indubitavelmente, associada a fatores como a área superficial dos poros formados, a distribuição de tamanho dos poros e as características químicas da própria superfície do carvão ativado. Tais propriedades é que, por permitirem o estabelecimento de interações químicas, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals, atribuem ao carvão ativado a

capacidade de adsorver, em sua estrutura porosa, poluentes emergentes e DBPs que perpassam seu interior (Di Bernardo e Dantas, 2005).

O carvão ativado de fato configura como um adsorvente eficiente na remoção de uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos, sendo bastante aplicado em tratamento de águas e efluentes residuários (Rivera-Ultrilla et al., 2011). Particularmente quanto aos subprodutos e intermediários de oxidação, é usual se acoplar uma unidade de adsorção com carvão ativado em sequência à etapa oxidação, principalmente quando se faz uso de POA (do qual é esperada a formação de DBPs). Assim, dada a capacidade do carvão ativado de reter compostos intermediários, sua aplicação é apropriada à redução da ecotoxicidade do efluente final de tratamento (Rivera-Ultrilla et al., 2013).

Em verdade, essa capacidade adsorviva do carvão ativado é aplicada em escopo superior ao de apenas remover intermediários e DBPs de efluentes de POAs. Conforme Yu et al. (2008), a principal vantagem do uso de carvão ativado é justamente a possibilidade de remover traços de poluentes diversos, incluindo contaminantes emergentes não-degradados (fármacos, hormônios, PPCPs). Zhang e Zhou (2005), por exemplo, atestam o alto poder de adsorção do carvão ativado a hormônios estrogênicos, como a estrona e o 17 β -estradiol. Faz-se necessário ressaltar, porém, que a capacidade adsorviva do carvão ativado tem estreita relação com a composição da matriz aquosa. A presença exacerbada de matéria orgânica e de outras substâncias secundárias, por exemplo, provoca a diminuição das interações com os contaminantes-alvo, dado que os sítios ativos do carvão ativado são ocupados indevidamente pelos compostos interferentes. Isso evidencia que, em matrizes mais complexas, há certa competição pelos sítios de adsorção do material adsorvivo (Fukuhara et al., 2006).

Por fim, é essencial destacar a aplicação de carvão ativado tanto em sequência a unidades de tratamento com membrana quanto em sequência a unidades de oxidação por POA. Em membranas, a adsorção é útil para reter eventuais traços de contaminantes que ultrapassaram a membrana e permaneceram em concentrações vestigiais no permeado; em POAs, é útil por essa razão, pela capacidade de reter os subprodutos e intermediários de oxidação e também pela degradação do carbono orgânico biodegradável que eventualmente se forma e poderia servir de substrato para recrescimento de microrganismos na rede de distribuição.

Dada a preocupação central desta seção em identificar os métodos de remoção mais eficazes no tratamento de poluentes emergentes, faz-se seu encerramento indicando a melhor rota de tratamento aplicável, a mais segura e eficiente. Trata-se do emprego sequencial dos métodos de remoção apresentados: uma unidade de operação por membrana (da qual podem sair vestígios de contaminantes emergentes no permeado), seguida por uma unidade de Processo Oxidativo Avançado (oxida os poluentes residuais, mas permite a presença de intermediários e subprodutos de oxidação no efluente oxidado) que, finalmente, fica acoplada a uma unidade sequencial de carvão ativado (adsorve nos poros ativos os subprodutos e demais resquícios da oxidação). Após toda a pesquisa dedicada a esta seção, essa rota é eleita como a mais eficiente. No entanto, é notória sua complexidade e a necessidade de investimentos financeiros elevados, (é a rota de tratamento mais completa possível, considerando as tecnologias apresentadas), fatores que podem inviabilizá-la em boa parte dos projetos que visam à remoção de poluentes emergentes. Para o próprio direcionamento correto de membranas, é preciso haver um pré-tratamento, o qual corresponde usualmente aos sistemas convencionais de tratamento final. Ou seja, a sequência apresentada por si só é muito cara e requer uma evolução muito grande a partir das atuais técnicas usuais.

7 TRATAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES E A REALIDADE BRASILEIRA

Até este ponto do presente trabalho, foram apresentadas numerosas tecnologias avançadas, tanto para detecção analítica de contaminantes emergentes em matrizes aquosas quanto para seu tratamento e remoção dessas águas.

Conforme exposto na seção de objetivos deste documento, ambos esses campos tecnológicos são recentes, complexos, vanguardistas e, por assim dizer, inovadores. Logicamente, pelo alto grau de avanço tecnológico, pesquisas e qualificação envolvidas, ainda não se tratam de tecnologias amplamente aplicáveis em larga escala. Os aparatos e técnicas envolvidas na detecção de poluentes emergentes e no seu tratamento necessitam de investimentos e aportes de capital significativos para sua aplicação, sobretudo fora da escala laboratorial (em âmbito industrial ou municipal).

É devido a essa condição que, no tocante à realidade brasileira, é necessária uma análise específica da compatibilidade de tais técnicas de detecção e remoção de poluentes emergentes com as condições tecnológicas e socioeconômicas nacionais. Até que ponto, por exemplo, a aplicação de POAs ou de tratamento por membranas é viável em escala nacional, na totalidade dos municípios brasileiros, ou mesmo necessária? É o caso de inseri-las no cotidiano de cidades médias a pequenas, sem tanta atividade urbano-industrial? Mais que isso, até que ponto é lúcida a preocupação com poluentes emergentes no Brasil? Dada a carência nacional de infraestrutura em saneamento básico, com 48,1% da população brasileira (ou 99,8 milhões de pessoas) sem acesso sequer a redes de coleta de esgotos, é cabível dar atenção à problemática dos contaminantes emergentes, de urgência aparentemente menor?

Parte-se dessas perguntas para, nas seções seguintes, fornecer fundamentos para uma discussão a respeito da implantação e uso de tecnologias relacionadas aos poluentes emergentes. Responder a essas perguntas foge à imparcialidade e segue um padrão que tende ao subjetivismo. Desse modo, adiante ficarão naturalmente evidentes a análise e o posicionamento crítico do autor deste trabalho quanto à compatibilidade de tecnologias em questão.

7.1 As disparidades socioeconômicas no Brasil

O ponto de partida inevitável para a análise da aplicabilidade em larga escala no território nacional das tecnologias de detecção e de remoção de contaminantes emergentes relaciona-se à pluralidade socioeconômica brasileira. Em outras palavras, essa pluralidade é a existência de realidades financeiras e de qualidade de vida totalmente distintas e díspares dentro do país, o que constitui reflexo claro das desigualdades sociais que atingem a população brasileira.

Focalizando na área do saneamento, tal pluralidade manifesta-se, como mencionado previamente, na existência simultânea de brasileiros sem acesso a redes públicas de água tratada nem a redes de coleta de esgotos enquanto, na situação oposta, há brasileiros com acesso a ambas. As Figuras 1 e 2, bem como os dados do SNIS de 2011 (Ministério das Cidades, 2013), apresentados na parte introdutória deste trabalho, traduzem bem essas situações opostas, inclusive fornecendo subsídios e dados sobre como se comportam e se distribuem, no território nacional, essas desigualdades.

O ponto fundamental aqui é mostrar que, apesar de existirem localidades realmente carentes em termos de saneamento básico (sob condições precárias de atendimento por redes públicas de

abastecimento e de coleta de esgoto), há outras regiões em que o cenário predominante é o oposto (com melhores condições de atendimento por redes públicas de abastecimento, de coleta e de tratamento de esgoto). Não obstante, os maiores centros urbano-industriais do país (particularmente, São Paulo e Rio de Janeiro) encaixam-se nesse segundo padrão e, dada a maior emissão de substâncias poluentes e tóxicas no ambiente, decorrentes das intensas atividades antrópicas nesses centros, são principalmente eles os mais propensos a desenvolver patologias decorrentes da exposição a poluentes emergentes. Ora, dado que se falam aqui das maiores concentrações populacionais do Brasil (sobretudo, nas duas megalópoles citadas), a preocupação com o estudo, a análise, a detecção e a remoção de contaminantes emergentes das águas locais é extremamente cabível e lúcida sim. Ignorá-la é sinônimo de intransigência com a qualidade dos corpos d'água que abastecem esses núcleos urbanos, com o grau de tratamento aplicado às águas e efluentes de ETAs e ETEs, com a água tratada oferecida à população pela rede pública de abastecimento e, em última instância, com a saúde pública de milhões de brasileiros.

Para ilustrar a veracidade dessa colocação, Jardim (2013) apresenta evidências da concentração de cafeína nos mananciais abastecedores e nas águas tratadas servidas à população das vinte maiores capitais do Brasil. Entre os mananciais analisados, a Região Metropolitana de São Paulo aparece com os casos mais preocupantes de contaminação: a Represa Billings, por exemplo, conta com uma concentração de cafeína a $18,8 \mu\text{g.L}^{-1}$. Já entre as análises de águas tratadas e fornecidas à população pelas redes públicas, a situação mais preocupante foi detectada em Porto Alegre (com uma média de cafeína nas amostras coletadas na concentração de $2,257 \mu\text{g.L}^{-1}$), seguida por Campo Grande (concentração de 900 ng.L^{-1}) e por Cuiabá (concentração de 222 ng.L^{-1}). Como referência, em mananciais europeus bem protegidos contra lançamento de poluentes, o autor cita que é difícil de encontrar níveis de cafeína acima de 20 ng.L^{-1} .

O argumento exposto de que a aplicação de tecnologias para tratamento de poluentes emergentes é apropriada em regiões de melhor situação socioeconômica (aliada a uma intensa concentração populacional e de indústrias), logicamente, perde força em localidades com menor atividade urbano-industrial. De fato, não faz tanto sentido, a princípio, a implantação de tecnologias com membranas ou de POAs em cidades de médio e pequeno porte. Primeiramente, há uma questão financeira envolvida, sendo necessário considerar até que ponto se justifica o investimento em tecnologias dispendiosas e de ponta para o tratamento de águas brutas e servidas que, imagina-se, não possuem tanta concentração de poluentes emergentes. Em seguida, deve-se considerar que, sob certas condições operacionais especiais, foi visto que os próprios tratamentos convencionais podem proporcionar a remoção desses contaminantes emergentes. Não seria o caso, portanto, de adaptar à remoção de poluentes emergentes os tratamentos pré-existent nessas cidades de menor porte, em vez de insistir em implantar tecnologias esdrúxulas e em desarmonia com a realidade e as necessidades locais?

Logicamente, faz-se a ressalva de que análises e detecção mais minuciosas de contaminantes emergentes devem ser feitas em pequenos centros urbanos que, apesar da população diminuta, consistem em distritos industriais e, portanto, têm alta concentração de indústrias, ou, mesmo quando fora dos limites do município, há concentração industrial forte próxima e a montante do ponto de captação para abastecimento urbano de água. De fato, o ideal seria ter um sistema analítico e detector robusto, passível de aplicação em âmbito nacional, com vias a ter evidências inquestionáveis da alta ou baixa concentração de poluentes emergentes em cada cidade e, assim, permitir a conclusão racional de qual tipo de tratamento é o mais indicado para a região.

Por isso, em contexto geral, acredita-se que a aplicação de tecnologias avançadas de tratamento e remoção de poluentes emergentes (tecnologias com membranas, POAs e técnicas de adsorção com carvão ativado) não é viável hoje em escala nacional. Primeiro, porque ainda há regiões extremamente

carentes por infraestrutura de saneamento básico, sendo aqui sim uma falta de lucidez e de noção da realidade considerar, num primeiro momento, a inserção de tecnologias de tratamento avançadas. Segundo, porque há a questão citada de que, dependendo da localidade e das atividades urbano-industriais desenvolvidas na região, pode não haver tanta incidência ou contaminação de corpos d'água por contaminantes emergentes, sendo precipitado indicar tecnologias avançadas de tratamento para tal caso. Contudo, a aplicação das referidas tecnologias encontra respaldo e mesmo urgência em grandes centros urbanos e industriais, devendo ser seriamente consideradas para tais localidades.

7.2 O caso da Região Metropolitana de São Paulo

Seguindo o raciocínio apresentado, a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é um caso notório a se considerar. Com uma população total de 20,2 milhões de habitantes, correspondente à metade da população de todo o estado, encontra-se praticamente toda urbanizada: seu grau de urbanização gira em torno de 98,9% (SEADE, 2014). Além disso, a RMSP tem perfil industrial bastante arrojado. São Paulo é o principal polo industrial do estado e do país, abrangendo inclusive sede de indústrias tecnológicas de alto valor agregado (devido à disponibilidade de investimentos, recursos de pesquisa, mão de obra especializada e proximidade a enormes centros consumidores). Existe ainda aglomeração industrial importante nos municípios do ABC (como o Polo Petroquímico de Capuava, entre Santo André e Mauá, e o Polo Industrial de Sertãozinho, em Mauá) e em Osasco e Guarulhos (SEADE, 2009). Enfim, trata-se de um dos principais centros industriais da América Latina, com produção de riquezas em R\$178,8 bilhões no ano de 2011 (SEADE, 2014).

Esses dados permitem a conclusão de que, devido à intensidade urbano-industrial na RMSP, há incidência forte de produção de poluentes emergentes. Associa-se ainda a isso a falta de preparo dos atuais sistemas de tratamento em ETEs, que predominantemente seguem os ciclos convencionais. Em suma, a sintetização de contaminantes emergentes em larga escala, o alto consumo associado de PPCPs e fármacos pela população local e o despreparo em sua remoção contribuem para a contaminação dos corpos receptores e, potencialmente, das próprias fontes de abastecimento (sobretudo em casos de reúso indireto potável). Não à toa, Jardim (2013) verificou os níveis alarmantes de cafeína na Represa Billings já reportados (a concentrações de $18,8 \mu\text{g.L}^{-1}$), indicativo forte da presença de poluentes emergentes no manancial.

Agrava ainda esse cenário a atual situação de escassez hídrica na RMSP. Com a redução do volume de água disponível nos centros de reservação convencionais, a tendência imediata é buscar soluções e fontes alternativas de abastecimento. Sem a devida cautela e controle aprofundado da qualidade hídrica, podem ser veiculadas à população águas com teor prejudicial de contaminantes emergentes. Como exemplos possíveis, citam-se os casos de abastecimento via lençol freático (sem tratamento e licenciamento ambiental apropriados) ou mesmo em situações de reúso indireto de águas sem o devido tratamento. Essa última situação recebe atenção especial, dadas as inteqões recentemente divulgadas de o governo estadual investir em ETAR para abastecimento da RMSP (Revista Veja, 2014).

Mesmo considerando os sistemas de reservação usuais, é necessária atenção com o abaixamento nos níveis dos reservatórios e diminuição do volume reservado. Além da retirada de águas de pior qualidade e potabilidade (proveniente do denominado “volume morto”), a redução do nível nos mananciais pode influenciar em sua velocidade de saturação e, conseqüentemente, no aumento da concentração de contaminantes diversos (inclusive emergentes). A todos esses fatores passíveis de serem constatados na RMSP, soma-se a intensa concentração industrial da região, a qual sobrecarrega os sistemas de tratamento e, invariavelmente, ocasiona o lançamento de resíduos e subprodutos

industriais em corpos receptores. Essa consiste em fonte importante de poluentes emergentes, inclusive de desreguladores endócrinos.

Finalmente, é natural a conclusão de que, no tocante à aplicação de tecnologias tanto para a detecção quanto para o tratamento e remoção de poluentes emergentes, a RMSP é um exemplo de conglomerado urbano e industrial passível de recebê-las. Não só a condição socioeconômica, mas também a realidade tecnológica da RMSP são compatíveis com a adoção dessas técnicas para tratamento de poluentes emergentes e, mais que isso, sua situação ambiental (agravada pela crise hídrica do último ano) requer atenção imediata com a gestão dos contaminantes emergentes em corpos d'água. Assim, a RMSP consiste em um exemplo típico de região metropolitana brasileira onde a implementação de tais técnicas é viável, porém há certamente outros grandes núcleos urbanos (Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Porto Alegre, entre outros) em que, tanto pelo comprometimento dos atuais corpos hídricos de abastecimento (sendo a pesquisa de Jardim (2013) fundamental para ratificar tais contaminações) quanto pelo progresso urbano-industrial (ao qual está atrelado aumento da sintetização e do descarte de poluentes emergentes), merecem atenção e estudos mais detalhados.

7.3 Análise dos custos de Processos Oxidativos Avançados

Partindo para uma análise mais puramente econômica dos POA, faz-se alusão à complexidade da composição de custos de qualquer um dos métodos apresentados. A princípio, deve ser considerada uma infinidade de fatores, desde o investimento inicial de implantação na compra e instalação de maquinário para a estação, passando pelo treinamento da equipe de operação (necessitam de qualificação devido à periculosidade do manuseio dos reagentes e mesmo pelos POAs não serem tão difundidos) até, finalmente, a aquisição de reagentes e produtos químicos para o processo oxidativo.

Devido, portanto, à dificuldade de considerar todos esses parâmetros, de difícil obtenção pela literatura acadêmica e, sobretudo, à variabilidade de fatores de custo intervenientes a cada POA (alguns métodos necessitam elementos que inexistem em outros), tomou-se a decisão de balizar esta análise econômica pelos custos de operação e manutenção, sobretudo pelos gastos com consumo de energia elétrica. Trata-se de uma premissa minimamente realista, dado que, ao longo do tempo (anos) de operação, o investimento inicial em custos de implantação são progressivamente diluídos. O custo com consumo energético, por outro lado, é essencialmente constante, tornando-se parâmetro convincente para uma análise representativa de custos de cada POA.

Para permitir uma comparação ainda mais direta entre os custos de POAs distintos, baseou-se nos valores de consumo energético da degradação de um único poluente emergente específico (estrona). Dado que os mecanismos de atuação dos POAs dependem diretamente dos substratos e poluentes sob oxidação, a iniciativa de reduzir a análise de custos para o processo oxidativo de apenas um contaminante é benéfica e as comparações, de certa forma, são mais fidedignas. Finalmente, os custos energéticos são relativizados e referem-se sempre a volume unitário (1 m³), outra medida para facilitar a comparação direta entre os custos dos métodos. Foram analisados os que empregam ozonização, radiação UV, peróxido de hidrogênio e suas combinações.

Desse modo, para cada uma dessas combinações de POA, Sarkar et al. (2014) estimaram os custos de operação e manutenção envolvidos no processo de degradação da estrona, evidenciando os gastos com consumo energético por m³ de efluente tratado. Quanto às condições reacionais, é importante destacar que a ozonização foi avaliada tanto atuando como POA (sob pH elevado, aqui superior a 9, por questões de interferências secundárias que, ocorrendo a pH 8, consomem parte dos radicais hidroxila liberados) quanto com a predominância da ação de O₃ molecular em pH 6,5. Coincidentemente, devido à natureza específica da estrona, em ambas o O₃ apresentou força oxidativa

similar. Além disso, foram feitas análises com efluente contaminado por estrona a concentrações de 5 mg.L⁻¹, propositalmente elevadas para facilitar o controle no andamento dos processos oxidativos.

Evidenciadas as condições reacionais intervenientes, os resultados do estudo de custos de Sarkar et al. (2014) são apresentados na Tabela 15. Os custos obtidos são bem representativos para a situação reacional proposta (degradação de estrona), tanto do consumo elétrico em kWh.m³ para cada POA (na segunda coluna dessa Tabela) quanto do custo total de operação e manutenção (na terceira coluna dessa Tabela).

Tabela 15: Consumo elétrico e custos de operação e manutenção de POAs aplicados à degradação de estrona.

Processo Oxidativo Avançado (POA)	Consumo elétrico (kWh.m ³)	Custo de operação e manutenção (US\$ por m ³)	Custo de operação e manutenção (US\$ por g de estrona)
UV (254 nm)	14,16	2,25	0,45
UV/H ₂ O ₂ (20 mg.L ⁻¹)	10,92	1,76	0,35
UV/H ₂ O ₂ (40 mg.L ⁻¹)	9,79	1,58	0,32
UV/H ₂ O ₂ (60 mg.L ⁻¹)	8,53	1,39	0,28
O ₃ (1,31 mg.L ⁻¹)	224,64	0,09	0,018
O ₃ (0,65 mg.L ⁻¹)	246,72	0,08	0,017
O ₃ (0,3 mg.L ⁻¹)	268,32	0,08	0,017
O ₃ (1,31 mg.L ⁻¹) / UV	202,15	0,85	0,17
O ₃ (1,31 mg.L ⁻¹) / H ₂ O ₂ (20 mg.L ⁻¹)	212,52	0,09	0,018
O ₃ (1,31 mg.L ⁻¹) / UV / H ₂ O ₂ (20 mg.L ⁻¹)	166,39	0,72	0,14

Fonte: adaptado de Sarkar et al. (2014).

Essencialmente, para permitir uma interpretação clara dos dados, cabe discutir a respeito dos resultados obtidos em consumo energético e de sua importância para a composição final de custos de operação e manutenção.

Quanto aos gastos de energia na oxidação, pode-se observar que o POA mais econômico nesse sentido foi a associação de UV a H₂O₂ (em concentração de 60 mg.L⁻¹), o qual apresentou consumo de 8,53 kWh.m³ de efluente tratado. Por outro lado, o método mais dispendioso em termos energéticos foi o que envolveu a aplicação de O₃ sozinho (em concentração de 0,3 mg.L⁻¹), o qual apresentou consumo de 268 kWh.m³ de efluente tratado. Ou seja, considerando apenas o consumo de energia elétrica na operação, o método mais viável seria o POA de UV e H₂O₂, conforme Tabela 15.

Porém, em análise mais complexa que envolveu, além dos custos de operação (cujo parâmetro representativo foi o consumo energético), Sarkar et al. (2014) avançaram a análise econômica em direção aos custos também de manutenção. Tendo isso em mente, justificam-se os valores finais da terceira coluna (relativos já ao custo completo de operação e manutenção por m³ tratado) e, especialmente, o fato de o POA de UV e H₂O₂ (em concentração de 60 mg.L⁻¹) não ser mais o método de maior viabilidade financeira. Tal método, que teve um custo final (desconsiderando apenas gastos de implantação) estimado em US\$1,39 por m³, ultrapassou os custos calculados para os POAs de O₃ (em concentração de 0,3 e 0,65 mg.L⁻¹) que, estimado em US\$ 0,08 por m³, foram os dois menores entre os POAs analisados. A razão para essa alteração é atribuída ao fato de, conforme já mencionado na seção 6.2.2, as lâmpadas dos equipamentos de luz UV necessitarem de reparos e de manutenção constante, o que repercute substancialmente nos custos finais de operação desses sistemas. De fato, se

reparado atentamente, todos os POA com participação de radiação UV, segundo a Tabela 15, têm custos finais consideravelmente superiores aos que empregam apenas O_3 e H_2O_2 .

Portanto, com base nesse estudo prático e recente empreendido por Sarkar et al. (2014), obteve-se um parâmetro-base realista dos custos envolvidos na operação de POAs para tratamento de poluentes emergentes. Conclui-se aqui que tais custos podem realmente ser caros (como nos casos de uso de tecnologias por luz UV), mas diminuem substancialmente nas técnicas que envolvem o emprego de O_3 , com ou sem H_2O_2 .

7.4 Análise dos custos de tratamentos com membranas: Osmose Inversa

Do mesmo modo que na mensuração dos custos operacionais relativos aos POA (na seção anterior), para o tratamento com membranas, com vias à remoção de poluentes emergentes, também se faz alusão à complexidade de uma composição de custos. Novamente, estão envolvidos numerosos fatores econômicos: o investimento inicial de implantação, a compra de maquinário (membranas), a instalação dos equipamentos na estação, os gastos com a manutenção (limpezas e trocas) das membranas e, sobretudo, os gastos com consumo de energia na operação dos sistemas de membranas.

Especialmente para a Osmose Inversa, em que há a necessidade de operação com diferenças de pressão elevadíssimas (entre 10 e 100 bar, via de regra) para superar a pressão osmótica e obrigar fluxo de permeado em sentido contrário ao do gradiente natural, os custos operacionais com o consumo energético são preponderantes. Baseando-se em fatos já reportados na seção 6.1 deste trabalho, especificamente em plantas dessalinizadoras, a energia elétrica demandada por sistemas de Osmose Inversa pode representar até 40% dos custos totais de operação dos sistemas. Os outros 60% dividem-se entre o pré-tratamento, a aquisição de produtos químicos para limpeza das membranas e a manutenção das próprias membranas (Cipollina et al., 2005).

Tal fato justifica, por exemplo, a importância do reaproveitamento de energia de sistemas dessalinizadores de OI para a redução de seus custos. Há o desenvolvimento de dispositivos (bombas ou turbinas) capazes de converter em energia elétrica a energia mecânica oriunda da pressão de ejeção do permeado do sistema. O efeito final é uma redução do consumo usual de energia (entre 6 e 8 $kWh.m^{-3}$) para uma faixa de consumo entre 4 e 5 $kWh.m^{-3}$ (Khawaji et al., 2008). Em Israel, a usina dessalinizadora de Ashkelon tem consumo energético ainda menor, reportado em menos de 3,9 $kWh.m^{-3}$ (Sauvet-Goichon, 2007).

Quanto à pesquisa de custos em sistemas de membranas aplicados à remoção de poluentes emergentes, verificou-se uma dificuldade muito grande a respeito da disponibilidade de dados e referências. Por causa disso, tomou-se a decisão de balizar esta análise econômica pelos custos de operação e manutenção de sistemas por OI em usinas dessalinizadoras. Isso é devido à similaridade operacional dessa aplicação à de remoção de poluentes emergentes e, principalmente, à maior difusão e divulgação científica de dados de plantas dessalinizadoras. Ainda, o foco da análise de custos é, sobretudo, nos gastos com consumo de energia elétrica (de modo similar análogo ao feito com os POA). Trata-se de uma premissa minimamente realista, dado que, ao longo do tempo (anos) de operação, o investimento inicial em custos de implantação são progressivamente diluídos. O custo com consumo energético, por outro lado, é essencialmente constante, além de representar parcela considerável dos custos totais de operação dos sistemas de membranas (Cipollina et al., 2005).

Desse modo, cita-se novamente o caso da estação dessalinizadora de Ashkelon, em Israel. Em operação desde 2005, tal usina é uma das maiores do país e do mundo, produzindo 110 milhões de metros cúbicos por ano. Devido ao emprego de dispositivos economizadores de energia, o consumo

elétrico nominal máximo é reportado em menos de 3,9 kWh.m⁻³, fator que tem influência significativa no custo total de tratamento da água: apenas US\$0,527 por m³ (Sauvet-Goichon, 2007). Esse valor é referente apenas aos custos operacionais, sem incluir as despesas referentes aos custos de implantação da usina dessalinizadora e de pré-tratamento. Khawaji et al. (2008) complementam o caso de Ashkelon e citando o custo de produção da água na estação de Tampa Bay Seawater Desalination Plant, em Tampa, Flórida (EUA). Operando com módulos de OR, o custo operacional reportado para o tratamento de 94.600 m³ de água marinha por dia é de apenas US\$0,55 por m³.

7.5 Comparação com custos de tratamentos convencionais

Tendo obtido valores representativos dos custos operacionais e de manutenção das tecnologias avançadas com uso de membranas e de POAs, é desejável uma comparação direta com os custos de tratamentos convencionais para, finalmente, concluir sobre sua viabilidade econômica. Em resumo, os custos tomados como base (fundamentados, sobretudo, em gastos com consumo energético), relativos aos dois processos de tratamento e remoção de poluentes emergentes são:

- Para POAs: os custos designados na 3ª coluna da Tabela 15, expressos em US\$ por m³, e variando entre US\$0,08 e US\$2,25 por m³;
- Para tratamentos com uso de Osmose Inversa: os custos operacionais designados para o funcionamento das usinas dessalinizadoras de Ashkelon (Israel) e Tampa Bay Seawater Desalination Plant (EUA), variando entre US\$0,527 e US\$0,55 por m³.

Convertendo US\$1 para R\$2,596 (Banco Central do Brasil, 2014), essas faixas dizem respeito a, respectivamente, valores entre R\$0,21 e R\$5,84 por m³ tratado por POAs e valores entre R\$1,37 e R\$1,43 por m³ tratado por Osmose Inversa.

É importante destacar que os valores-base do custo de tratamentos por POA fazem alusão específica ao caso de efluente contaminado por estrona a 5 mg.L⁻¹ (sem pré-tratamento), conforme condições experimentais adotadas por Sarkar et al. (2014). Com isso, de acordo com variações na natureza e composição da matriz sob tratamento, a faixa de valores citada pode sofrer alterações. Porém, para efeito de comparação e da análise econômica deste trabalho, os dados obtidos são suficientemente realistas e apropriados, pois fornecem ordem de grandeza bastante precisa dos valores envolvidos nos custos de operação e manutenção dos sistemas de tratamento fundamentados em POAs.

Tais custos obtidos devem ser, a rigor, comparados com os custos referentes aos sistemas convencionais de tratamento em ETAs e ETEs brasileiras, a fim de verificar sua aplicabilidade financeira. Não se espera que os valores sejam coincidentes, dado que a eficácia dos tratamentos convencionais não é vasta e contempla predominantemente os critérios e diretrizes de qualidade regulamentados pela legislação brasileira (que não inclui contaminantes emergentes): cor, odor, turbidez, pH, sólidos suspensos totais (SST), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), entre outros. Por outro lado, não é desejável que haja um descompasso muito grande entre os custos dos tratamentos avançados e os dos convencionais, hipótese que inviabilizaria a adoção daqueles (mesmo considerando seu ganho em qualidade do efluente final).

Desse modo, os custos relativos à produção de água ou esgoto tratado (fundamentados também gastos operacionais e de manutenção dos sistemas), tomados para representar os métodos de tratamento comuns na maioria das estações de tratamento brasileiras, são:

- Para ETAs (tratamento em ciclo convencional): pertencentes à faixa de R\$0,20 a R\$0,27 por m³, conforme bibliografia nacional (Achon, 2008; Mierzwa et al., 2008);

- Para ETEs (tratamento por lodos ativados): pertencentes à faixa de R\$0,07 a R\$0,09 por m³, conforme bibliografia nacional (Sampaio e Gonçalves, 1999; Peleteiro e Almeida, 2014).

É bem verdade que os métodos convencionais apresentados compõem, no cenário da implantação de tecnologias avançadas no Brasil, os pré-tratamentos que lhe devem ser aplicados. Desse modo, não seriam substituídos, apenas complementados, algo similar ocorrendo com o custo total do sistema. Porém, a análise feita aqui serve para indicar a consonância dos valores, na mesma ordem de grandeza e com preços, apesar de superiores, dentro do esperado para tecnologias mais robustas e avançadas.

Uma abordagem comparativa menos rigorosa pode ser feita, a qual não envolve comparação direta entre custos de tratamentos por tecnologias avançadas e despesas de produção por métodos convencionais. Trata-se de análise feita entre os custos de POA e de tratamentos por membranas com a estrutura tarifária das concessionárias. Essa estrutura, apesar de incorporar outros parâmetros além dos custos operacionais (como as taxas de manutenção e estruturação das redes públicas de abastecimento e coleta, além do próprio lucro da concessionária), permite ainda manter certo realismo e coerência com os limites de aceitação econômica das tecnologias avançadas.

Sendo assim, utilizam-se como base comparativa as tarifas aplicadas ao fornecimento de água e à coleta de esgotos na RMSP. Especificamente, são apresentadas na Tabela 16 as tarifas referentes ao consumo residencial (social e normal), comercial (normal) e industrial. Tal abordagem permitirá, assim, enxergar em que casos a adoção de tecnologias avançadas para tratamento de efluentes é mais atraente: o interesse dos setores comercial e industrial, por exemplo, tende a ser maior que o do residencial, já que as tarifas aplicadas àqueles pela concessionária são bem elevadas.

Tabela 16: Estrutura tarifária do fornecimento de serviços de água e esgoto vigente na RMSP.

Classes de consumo (m ³ por mês)	Tarifa de água (R\$)	Tarifa de esgoto (R\$)
Residencial (social)		
0 a 10	5,70 / mês	5,70 / mês
11 a 20	0,99 / m ³	0,99 / m ³
21 a 30	3,48 / m ³	3,48 / m ³
31 a 50	4,97 / m ³	4,97 / m ³
Acima de 50	5,49 / m ³	5,49 / m ³
Residencial (normal)		
0 a 10	4,35 / mês	4,35 / mês
11 a 20	0,50 / m ³	0,50 / m ³
21 a 30	1,64 / m ³	1,64 / m ³
31 a 50	4,97 / m ³	4,97 / m ³
Acima de 50	5,49 / m ³	5,49 / m ³
Comercial (normal) e industrial		
0 a 10	33,78 / mês	33,78 / mês
11 a 20	6,57 / m ³	6,57 / m ³
21 a 50	12,59 / m ³	12,59 / m ³
Acima de 50	13,12 / m ³	13,12 / m ³

Fonte: adaptado de Sabesp (2013).

Apresentadas as bases comparativas para a análise de compatibilidade, é finalmente possível concluir que as faixas de custos operacionais relacionadas às técnicas de tratamento e remoção avançadas (entre R\$0,21 e R\$5,84 por m³ para POAs; entre R\$1,37 e R\$1,43 por m³ para Osmose Inversa) inserem-se bem nas realidades tecnológica e, principalmente, econômica do saneamento brasileiro. A comparação oferece conclusões ainda mais positivas quando consideradas as tarifas praticadas na RMSF e direcionada às indústrias e estabelecimentos comerciais: de fato, com taxas tão elevadas sendo cobradas por serviços tão imprescindíveis (fornecimento de água e coleta de esgoto), a adoção de tecnologias avançadas (POAs e tratamentos por membranas) tende a ser mais bem aceita nos setores privados e corporativos.

Finalizando a análise, menciona-se um fator de valor inegavelmente positivo, porém de difícil mensuração: as externalidades decorrentes dos benefícios com a melhoria dos serviços sanitários. Segundo relatório bastante recente da OMS (2014), para cada dólar investido em água e saneamento, devido à garantia de condições mínimas de higiene para as comunidades e à prevenção de doenças, economizam-se 4,3 dólares em média mundial referente a investimentos na área de saúde. E, como média global, esse número tende a aumentar vertiginosamente de acordo com a região em questão e pode chegar, em regiões mais pobres, atingir até 34 vezes o valor investido. Ainda, sob certas condições, se for considerada a economia por conta da disponibilidade de água potável, pode-se chegar à poupança de 60 vezes os investimentos iniciais (De Julio e Goes, 2011).

Enfim, a adoção de tais tecnologias em escala maior (além de apenas a industrial e a comercial), com o intuito da remoção de poluentes emergentes, deve considerar os benefícios da redução de problemas e enfermidades que, supostamente, estão relacionados a esses contaminantes. Por isso, expandindo a análise de viabilidade para além da simples análise de custos, verifica-se a adequação dessas tecnologias avançadas já no momento atual, com claros benefícios relacionados à melhoria do saneamento brasileiro (oferta de águas sem contaminação) e à salvaguarda da saúde pública da sociedade brasileira (reduzindo o risco de interferência endócrina ou outros males decorrentes de poluentes emergentes). Os benefícios, portanto, são evidentes e devem ser considerados para a implantação das tecnologias referidas.

8 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Sumariamente, conclui-se que os objetivos do presente Trabalho de Graduação foram alcançados. Foi feita uma listagem dos principais poluentes emergentes, bem como de suas classes e das definições mais consagradas. Em seguida, procedeu-se a extensa pesquisa e análise das evidências da presença de contaminantes emergentes em diversas localidades do mundo, destacando os efeitos ecotoxicológicos verificados tanto sobre comunidades de animais como sobre o ser humano. Sucesso similar foi obtido no levantamento e descrição das principais técnicas de detecção e de remoção de poluentes emergentes em matrizes aquosas. Considera-se ainda procedente e útil a análise de compatibilidade socioeconômica realizada, a qual permitiu a conclusão de que é possível sim conciliar tais tecnologias avançadas às necessidades brasileiras (destacando-se a situação da RMSP, sob severa estiagem).

Especificamente sobre o desenvolvimento das tecnologias de tratamento de poluentes emergentes, aponta-se para, em termos de membranas, as técnicas de NF e OI como mais indicadas. Logicamente, isso não exclui os métodos de MF e UF, já que estes são incorporados àquelas como pré-tratamento, ou seja, sugere-se a tendência de adoção conjunta desses sistemas. Em conclusão ao tratamento em si dos poluentes emergentes, verificam-se performances muito boas, via de regra com remoção de 80 a 100% dos contaminantes no permeado. Tal percentual, conforme os resultados apresentados, varia de acordo com o material da membrana, as propriedades físico-químicas dos compostos alvo e outros fatores diversos. O domínio maior desses mecanismos certamente irá conduzir ao desenvolvimento de novos métodos e materiais para ampliar a eficiência do tratamento de poluentes emergentes por membranas.

Sobre os POAs, eficiências igualmente satisfatórias são atingidas (destacam-se os métodos com aplicação de O₃, tanto por custos diminutos como por desempenho apreciável), porém com o risco de geração de subprodutos tóxicos. É nesse sentido que se conclui ser necessário o acoplamento de unidades adsorptivas (carvão ativado). Mais que isso, unindo-os às membranas, defende-se o emprego sequencial dos métodos de remoção apresentados, com uma unidade de tratamento por membrana seguida de outra por POA e, finalmente, uma unidade final de carvão ativado. Essa rota é conclusivamente a mais eficiente, apesar de sua complexidade e do investimento elevado. Enfim, a partir das técnicas convencionais de tratamento (que seriam aplicadas como o pré-tratamento dessa rota), é preciso evolução grande no sentido de reduzir os custos das tecnologias e mesmo de adquirir experiência tecnológica para a operação dos sistemas avançados acoplados.

Finalmente, consideram-se as evidências ecotoxicológicas apresentadas em todo o planeta, a estimativa de custos das tecnologias de tratamento de poluentes emergentes e a breve exposição sobre os benefícios envolvidos (até sob a conotação econômica da possibilidade de redução dos investimentos em saúde, dado o retorno do ganho em qualidade sanitária) para concluir quanto à necessidade imediata de implantação de estratégia anti poluentes emergentes. De fato, conclui-se que é possível e preciso avançar com velocidade na difusão e adoção dessas práticas no território brasileiro. Cita-se, novamente, o caso da RMSP (com todas as suas ineficiências e problemas ambientais) como provável ponto de partida nessa implementação, até pela urgência e gravidade da questão hídrica na região.

Como recomendação, menciona-se a necessidade de prosseguir com estudos, análises e esforços no sentido de difundir, baratear e popularizar as tecnologias avançadas de remoção dos poluentes emergentes. De fato, foram apontadas numerosas evidências da contaminação de corpos hídricos em todo o planeta, reflexo do avanço urbano-industrial da humanidade. Diante disso, tecnologias com o uso de membranas e de POAs deveriam ser imediatamente disseminadas pelo mundo, mas os altos

investimentos associados a essas técnicas representam sérios entraves a sua difusão. Portanto, é muito positiva a existência de mecanismos para a atual eliminação de poluentes emergentes, mas ainda há muito a se avançar no sentido de torná-los economicamente mais acessíveis.

Segunda recomendação é feita a caráter de ilustrar, embasar e estimular a adoção das técnicas de tratamento sob alusão: seria interessante um estudo a respeito dos benefícios a serem propiciados por um tratamento de águas direcionado à remoção efetiva de poluentes emergentes. Lógico que se trata de uma meta árdua, tanto porque a métrica para traduzir tais benefícios em redução de custos, redução de casos de enfermidades (doenças genéticas, câncer, disfunções em tireoide, entre outras) não é elementar. Mais que isso, há a carência de estudos e evidências, conforme apresentado, para atribuir certeza irrefutável da presença e ecotoxicologia de poluentes emergentes no planeta. Tudo isso mostra as dificuldades que o dimensionamento dos benefícios teria a frente e evidencia, também, a necessidade de se envolver esferas pública, privada e acadêmica em torno desse objetivo.

Terceira recomendação é fazer, da mesma forma que a respeito das estimativas de custos das tecnologias avançadas de tratamento (membranas e POAs), abordagem semelhante para as tecnologias avançadas de detecção. Ora, na medida em que há uma carência e um desconhecimento grande a respeito de dados sobre a contaminação dos corpos hídricos nacionais, seria muito significativa também a existência de um sistema nacional robusto para a análise de poluentes emergentes em matrizes aquosas (rios, lagos, aquíferos e reservatórios).

Finalmente, uma última recomendação diz respeito à necessidade de contemplação dos contaminantes emergentes em normas, regulamentos e padrões de potabilidade mundiais. Esse ponto é importante na medida em que, se não houver força normativa envolvida, dificilmente haverá aplicação prática e em larga escala dessas técnicas, de desenvolvimento recente. Com isso, chama-se a atenção para a necessidade de, concomitantemente à redução dos custos dos métodos de detecção e tratamento de poluentes emergentes, desenvolver-se mecanismos regulatórios e legislativos capazes de guiar e promover a rápida disseminação dessas tecnologias.

9 REFERÊNCIAS

ACHON, C. L. **Ecoeficiência de sistemas de tratamento de água à luz dos conceitos da ISO 14.001**. 227 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos. 2008.

ADAMS, C.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. **Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes**. Journal of Environmental Engineering, v. 128, n. 3, p. 253 – 260, 2002.

AGUILAR-ARTEAGA, K.; RODRIGUEZ, J.A.; MIRANDA, J.M; MEDINA, J.; BARRADO, E. **Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewaters by magnetic matrix solid phase dispersion-HPLC**. Talanta, v. 80, p. 1152 – 1157, 2010.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. **Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce**. Journal of the Association of Official Analytical Chemistry International, v. 86, p. 412 – 431, 2003.

ANDERSSON, A. M.; JENSEN, T. K.; JUUL, A.; PETERSEN, J. H.; JORGENSEN, T.; SKAKKEBAEK, N. E. **Secular decline in male testosterone and sex hormone binding globulin serum levels in Danish population surveys**. Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism, v. 92, n. 12, p. 4696 – 4705, 2007.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. **Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system**. Water Research, v. 37, p. 993 – 1004, 2003.

ANDREOZZI, R.; DI SOMMA, I.; POLLIO, I. ; PINTO, G. ; SANCHIRICO, R. **Toxicity of unwanted intermediates and products formed during accidental thermal decomposition of chemicals**. Journal of Hazardous Materials, v. 150, n. 2, p. 433 – 437, 2008.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. **Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid: a kinetic investigation**. Journal of Hazardous Materials, v. 103, p. 233 – 246, 2003.

AKKINA, J.; REIF, J.; KEEFE, T.; BACHAND, A. **Age at natural menopause and exposure to organochlorine pesticides in Hispanic women**. Journal of Toxicology and Environmental Health, v. 67, n. 18, p. 1407 – 1422, 2004.

AKSGLAEDE, L.; OLSEN, L. W.; SORENSEN, T. I. A.; JUUL, A. **Forty years trends in timing of pubertal growth spurt in 157.000 Danish school children**. PLoS One, v. 3, n. 7, 2008.

AKSGLAEDE, L.; JUUL, A.; OLSEN, L. W.; SORENSEN, T. I. A. **Age at puberty and the emerging obesity epidemic**. PLoS One, v. 4, n. 12, 2009.

ARMOA, M. H.; JAFELICCI Jr., M. **Princípios e aplicações de processos de separação por membranas inorgânicas**. Ciência e Tecnologia: FATEC – JB, v. 2, n. 1, p. 80 – 97, 2011.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. **Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers**. Analytical Chemistry, v. 62, n. 19, p. 2145 – 2148, 1990.

ASANO, T.; BURTON, F. L.; LEVERENZ, H. L.; TSUCHIHASHI, R.; TCHOBANOGLOUS, G. **Water Reuse: Issues, Technologies, and Applications**. 1ª edição, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA, 2007.

AZEVEDO, D. A.; LACORTE, S.; VINHAS, T.; VIANA, P.; BARCELÓ, D. **Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry**. Journal of Chromatography, v. 879, n. 1, p. 13 – 26, 2000.

BARCELÓ, D. **Emerging pollutants in water analysis**. Trends in Analytical Chemistry, v. 22, n. 10, p. 14 – 16, 2003.

BACKLIN, B. M.; ERIKSSON, L.; OLOVSSON, M. **Histology of uterine leiomyoma and occurrence in relation to reproductive activity in the Baltic Gray Seal (*Halichoerus grypus*)**. Veterinary Pathology, v. 40, n. 2, p. 175 – 180, 2003.

BAKER, R. W. **Research needs in the membrane separation industry: Looking back, looking forward**. Journal of Membrane Science, v. 362, n. 1 – 2, p. 134 – 136, 2010.

BALTUSSEN, E.; SANDRA, P.; DAVID, F.; CRAMERS, C. **Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles**. Journal of Microcolumn Separations, v. 11, n. 10, p. 737 – 747, 1999.

BANCO CENTRAL DO BRASIL. **Câmbio: dólar EUA (compra e venda)**. Disponível em: < <http://www.bcb.gov.br/pt-br/paginas/default.aspx> > Acesso realizado em 18/11/2014.

BARLETTA, J. Y. **Desenvolvimento e Aplicação de uma Nova Fase para Extração por Sorção em Barra de Agitação (SBSE)**. 84 f. Tese (Mestrado em Ciências. Área de concentração: Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos. 2010.

BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE) e Micro Extração em Fase Sólida (SPME) de piretroides em água**. Química Nova, v. 24, n. 2, p. 172 – 175, 2001.

BAU, A. M.; ERNERT, A.; SCHENK, L.; WIEGAND, S.; MARTUS, P.; GRUTERS, A.; KRUDE, H. **Is there a further acceleration in the age at onset of menarche? A cross-sectional study in 1840 school children focusing on age and bodyweight at the onset of menarche**. European Journal of Endocrinology, v. 160, n. 1, p. 107 – 113, 2009.

BECEIRO-GONZÁLEZ, E.; CONCHA-GRAÑA, E.; GUIMARAES, A.; GONÇALVES, C.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; ALPENDURABA, M. F. **Optimisation and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of different types of pesticides in**

water by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, v. 1141, n. 2, p. 165 – 173, 2007.

BELLINGHAM, M.; MCKINNELL, C.; FOWLER, P. A.; AMEZAGA, M. R.; ZHANG, Z.; RHIND, S. M.; COTINOT, C.; MANDON-PEPIN, B.; EVANS, N. P.; SHARPE, R. M. **Fetal and post-natal exposure of sheep to sewage sludge chemicals disrupts sperm production in adulthood in a subset of animals.** *International Journal of Andrology*, v. 35, n. 3, p. 317 – 329, 2012.

BERALDO, D. A. S. **Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de bisfenol A e nonilfenol em águas superficiais de Americana, SP.** 120 f. Tese (Mestrado em Química – Química Analítica) – Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte. 2007.

BERGO, P. L. S. **Desenvolvimento de um método de screening para anfetaminas em urina empregando EMI-MS com confirmação por GC-MS.** 61 f. Tese (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos. 2012.

BECK, S.; WOJDYLA, D.; SAY, L.; BETRAN, A. P.; ERIALDI, M.; REQUEJO, J. H.; RUBENS, C.; MENON, R.; VAN LOOK, P. F. **The worldwide incidence of preterm birth: a systematic review of maternal mortality and morbidity.** *Bulletin of the World Health Organization*, v. 88, n. 1, p. 31 – 38, 2010.

BELLONA, C.; DREWES, J. E.; XU, P.; AMY, G. **Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review.** *Water Research*, v. 38, n. 12, p. 2795 – 2809, 2004.

BIRO, F. M.; GALVEZ, M. P.; GREENSPAN, L. C.; SUCCOP, P. A.; VANGEEPURAM, N.; PINNEY, S. M.; TEITELBAUM, S.; WINDHAM, G. C.; KUSHI, L. H.; WOLFF, M. S. **Pubertal Assessment Method and Baseline Characteristics in a Mixed Longitudinal Study of Girls.** *Pediatrics*, v. 126, n. 3, p. 583 – 590, 2010.

BLANCK, H. M.; MARCUS, M.; TOLBERT, P. E.; SCHUCH, C.; RUBIN, C.; HENDERSON, A. K.; ZHANG, R. H.; HERTZBERG, V. S. **Time to menopause in relation to PBBs, PCBs, and smoking.** *Maturitas*, v. 49, n. 2, p. 97 – 106, 2004.

BODZEK, M.; DUDZIAK, M. **Removal of Natural Estrogens and Synthetic Compounds Considered to be Endocrine Disrupting Substances (EDs) by Coagulation and Nanofiltration.** *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 35 – 40, 2006.

BOIVIN, J.; BUNTING, L.; COLLINS, J. A.; NYGREN, K. G. **International estimates of infertility prevalence and treatment-seeking: potential need and demand for infertility medical care.** *Human Reproduction*, v. 22, n. 6, p. 1506 – 1512, 2007.

BOSVELD, A. T. C.; VAN DEN BERG, M. **Reproductive failure and endocrine disruption by organohalogen in fish-eating birds.** *Toxicology*, v. 181, p. 155 – 159, 2002.

BRAY, F.; FERLAY, J.; DEVESA, S. S.; MCGLYNN, K. A.; MOLLER, H. **Interpreting the international trends in testicular seminoma and nonseminoma incidence.** *Nature Clinical Practice Urology*, v. 3, n. 10, p. 532 – 543, 2006.

BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M. **Development and validation of a multi-residue analytical methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 16, n. 3b, p. 650, 2005.

BRONDI, S. H. G.; DE MACEDO, A. N.; VICENTE, G. H. L.; NOGUEIRA, A. R. A. **Evaluation of the QuEChERS Method and Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Analysis of Pesticide Residues in Water and Sediment.** Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v. 86, p. 18 – 22, 2011.

BROWN, K. D.; KULIS, J.; THOMSON, B.; CHAPMAN, T. H.; MAWHINNEY, D. B. **Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico.** Science of the Total Environment, v. 366, n. 2-3, p. 772 – 783, 2006.

BUCK LOUIS, G. M.; GRAY, L. E.; MARCUS, M.; OJEDA, S. R.; PESCOVITZ, O. H.; WITCHEL, S. F.; SIPPELL, W.; ABBOTT, D. H.; SOTO, A.; TYL, R. W.; BOURGUIGNON, J. P.; SKAKKEBAEK, N. E.; SWAN, S. H.; GOLUB, M. S.; WABITSCH, M.; TOPPARI, J.; EULING, S. Y. **Environmental factors and puberty timing: expert panel research needs.** Pediatrics, v. 121, n. 3, p. 192 – 207, 2008.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; ZANELLA, R. **Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas.** Química Nova, v. 34, n. 9, p. 1604 – 1617, 2011.

CAMPÍNS-FALCÓ, P.; VERDÚ-ANDRÉS, J.; SEVILLANO-CABEZA, A.; HERRAEZ-HERNANDEZ, R.; MOLINS-LEGUA, C.; MOLINER-MARTINEZ, Y. **In-tube solid-phase microextraction coupled by in valve mode to capillary LC-DAD: Improving detectability to multiresidue organic pollutants analysis in several whole waters.** Journal of Chromatography, v. 1217, p. 2695 – 2702, 2010.

CANTONWINE, D.; MEEKER, J. D.; HU, H.; SANCHEZ, B. N.; LAMADRID-FIGUEROA, H.; MERCADO-GARCIA, A.; FORTENBERRY, G. Z.; CALAFAT, A. M.; TELLEZ-ROJO, M. M. **Bisphenol-A exposure in Mexico City and risk of prematurity: a pilot nested case control study.** Environmental Health, 9:62, 2010.

CAPELLINI, V. L. M. F.; RODRIGUES, O. M. P. R.; MELCHIORI, L. E.; DO VALLE, T. G. M. **Crianças contaminadas com chumbo: estudo comparativo sobre desempenho escolar.** Estudos em Avaliação Educacional, v. 19, n. 39, p. 155 – 183, 2008.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRIGUEZ, I.; GOMEZ, M.; TERNES, T. **Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant.** Water Research, v. 38, n. 12, p. 2918 – 2926, 2004.

CARLSEN, E.; GIWERCMAN, A.; KEIDING, N.; SKAKKEBAEK, N. E. **Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years.** British Medical Journal, v. 305, n. 6854, p. 609 – 613, 1992.

CHANG, H.; CHOO, K.; LEE, B.; CHOI, S. **The methods of identification, analysis and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water.** Journal of Hazardous Materials, v. 172, p. 1 – 12, 2009.

CHAVES, A. R.; QUEIROZ, M. E. C. **Extração Sortiva em Barra de Agitação para Análise de Fármacos em Fluidos Biológicos.** Química Nova, v. 31 , n. 7, p. 1814 – 1819, 2008.

CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (CAS), 2014. **Database Counter.** Disponível em: <<http://www.cas.org/content/counter>> Acesso realizado em 01/08/2014.

CHEEK, A. O. **Subtle sabotage: endocrine disruption in wild populations.** Revista de Biología Tropical, San José, Costa Rica, v. 54, n. 1, p. 1 – 19, 2006.

CHEN, W. R.; SHARPLESS, C. M.; LINDEN, K. G.; SUFFET, I. H. **Treatment of Volatile Organic Compounds on the EPA Contaminant Candidate List Using Ozonation and the O₃/H₂O₂ Advanced Oxidation Process.** Environment Science and Technology, v. 40, n. 8, p. 2734 – 2739, 2006.

CHESMAN, B. S.; LANGSTON, W. J. **Intersex in the clam *Scrobicularia plana*: a sign of endocrine disruption in estuaries?** Biology Letters, v. 2, n. 3, p. 420 – 422, 2006.

CHIA, V. M.; QURAIISHI, S. M.; DEVESA, S. S.; PURDUE, M. P.; COOK, M. B.; MCGLYNN, K. A. **International trends in the incidence of testicular cancer, 1973 - 2002.** Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention, v. 19, n. 5, p. 1151 – 1159, 2002.

CHIEMCHAISRI, C.; YAMAMOTO, K. **Performance of membrane separation bioreactor at various temperatures for domestic wastewater treatment.** Journal of Membrane Science, v. 87, p. 119 – 129, 1994.

CHOI, J. W.; LEE, J. H. ; MOON, B. S.; BAEK, K. H. **Semi-automated disk-type solid-phase extraction method for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in aqueous samples and its application to natural water.** Journal of Chromatography, v. 1157, n. 1-2, p. 17 – 22, 2007.

CIPOLLINA, A.; MICALÈ, G.; RIZZUTI, L. **A critical assessment of desalination operations in Sicily.** Desalination, v. 182, p. 1 – 12, 2005.

CLARA, M.; STRENN, B.; KREUZINGER, N. **Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in the Aquatic Environment: Investigations on the Behaviour of Carbamazepine in Wastewater Treatment and During Groundwater Infiltration.** Water Research, v. 38, n. 4, p. 947 – 957, 2004.

CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E. ; KREUZINGER, N. ; KROISS, H. **Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants.** Water Research, v. 39, n. 19, p. 4797 – 4807, 2005.

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M. **The influence of natural organic matter and cations on the rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by nanofiltration.** Water Research, v. 43, n. 3, p. 613 – 622, 2009.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). **Comunicado 07 de 11 de dezembro de 2013.** São Paulo, 2013.

COOLEY, H.; GLEICK, P. H.; WOLFF, G. **Desalination, With a Grain of Salt: A California Perspective.** Pacific Institute for Studies in Development, Environment, and Security. Oakland, California, EUA, 100 f. 2006.

COOPER, G. S.; KLEBANOFF, M. A.; PROMISLOW, J.; BROCK, J. W.; LONGNECKER, M. P. **Polychlorinated biphenyls and menstrual cycle characteristics.** Epidemiology, v. 16, n. 2, p. 191 – 200, 2005.

CORNEL, P.; WAGNER, M.; KRAUSE, S. **Investigation of oxygen transfer rates in full scale membrane bioreactors.** Water Science and Technology, v. 47, n. 11, p. 313 – 319, 2003.

CÔTÉ, P.; THOMPSON, D. **Wastewater Treatment Using Membranes: the North America Experience.** Water Science and Technology, v. 41, n. 10 – 11, p. 209 – 215, 2000

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Water Treatment: Principles and Design.** 2ª edição, John Wiley & Sons, Hoboken, Nova Jersey, EUA, 2005.

D'ARCHIVIO, A. A.; FANELLI, M.; MAZZEO, P.; RUGGIERI, F. **Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography.** Talanta, v. 71, n. 1, p. 25 – 30, 2007.

DA SILVA, D. C. **Desenvolvimento, validação e aplicação de método analítico para determinação de parabenos em água e em diferentes tecidos de Tilápias do Nilo (*Oreochromis niloticus*) e avaliação de efeitos em biomarcadores bioquímicos.** 25 f. Projeto de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos. 2012.

DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. **Trends and strategies of ozone application in environmental problems.** Química Nova, v. 29, n. 2, p. 310 – 317, 2006.

DA SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. **Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes.** Química Nova, v. 34, n. 4, p. 665 – 676, 2011.

DAVID, F.; SANDRA, P. **Stir bar sorptive extraction for trace analysis.** Journal of Chromatography, v. 1152, n. 1 – 2, p. 54 – 69, 2007.

DE JULIO, M.; DE JULIO, T. S.; DI BERNARDO, L. **Efeito sinérgico do Fe^{2+} e H_2O_2 na reação de Fenton empregado no tratamento de águas de abastecimento contendo substâncias húmicas.** Revista Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal, v. 6, n. 3, p. 718 – 737, 2009.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. **Cromatografia: um breve ensaio**. 5 f, Química Nova na Escola, n. 7, 1998.

DEMOLINER, A. **Otimização e validação de metodologia analítica empregando SPE e LC-ESI-MS/MS para determinação de multiclases de agrotóxicos e metabólitos em água de superfície e de abastecimento público**. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, RS. 2008.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água – 2ª edição, v. 2**. São Carlos, SP: RiMa, 792 f, 2005.

DIAMANTI-KANDAKARIS, E.; BOURGUIGNON, J. P.; GIUDICE, L. C.; HAUSER, R.; PRINGS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLER, R. T.; GORE, A. C. **Endocrine-disrupting chemicals: na Endocrine Society scientific statement**. Endocrine Reviews, v. 30, n. 4, p. 293 – 342, 2009.

DIETZ, R.; RIGÉT, F. F.; SONNE, C.; BORN, E. W. ; BECHSOFT, T. ; McKINNEY, M. A.; LETCHER, R. J. **Three-decades (1983 – 2010) of contaminants trends in East Greenland polar bears (Ursus maritimus). Part 1: Legacy organochlorine contaminants**. Environment International, v. 59, p. 485 – 493, 2013.

DONAHUE, S.; KLEINMAN, K. P.; GILLMAN, M. W.; OKEN, E. **Trends in birth weight and gestational length among singleton term births in the United States: 1990 – 2005**. Obstetrics and Gynecology, v. 115, n. 2, p.357, 2010.

DURANCEAU, S. J.; TAYLOR, J. S. **Membranes**. In: EDZWALD (ed.). Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water. 6th ed. Mc Graw Hill, EUA, 2011.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; ZAMORA, P. P. **Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton**. Química Nova, v. 35, n. 7, p. 1381 – 1387, 2012.

DWI. **Desk based review of current knowledge on pharmaceuticals in drinking water and estimation of potential levels**. Watts and Crane Associates for Drinking Water Inspectorate, Department for Environment, Food and Rural Affairs. Disponível em: <<http://dwi.defra.gov.uk/research/completed-research/reports/dwi70-2-213.pdf>>. Acesso realizado em 07/06/2014.

EL-SHEIKH, A. H.; SWEILEH, J. A.; AL-DEGS, Y. S.; INSISI, A. A.; AL-RABADY, N. **Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-walled carbon nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental waters**. Talanta, v. 74, p. 1675 – 1680, 2008.

ELOVITZ, M. S.; VON GUNTEN, U.; KAISER, H. P. **Hydroxyl Radical/Ozone Ratios during Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties**. Ozone Science Engineering, v. 22, n. 2, p. 123 – 150, 2000.

ENGEL, A. B. **Síntese e caracterização de membranas compostas de triacetato de celulose através da técnica de eletrospinning**. 39 f. Tese de graduação – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. 2011.

ESKENAZI, B.; WARNER, M.; MARKS, A. R.; SAMUELS, S.; GERTHOUX, P. M.; VERCELLINI, P.; OLIVE, D. L.; NEEDHAM, L.; PATTERSON, D.; MOCARELLI, P. **Serum dioxin concentrations and age at menopause.** Environmental Health Perspectives, v. 113, n. 7, p. 858 – 862, 2005.

ESKENAZI, B.; WARNER, M.; SAMUELS, S.; YOUNG, J.; GERTHOUX, P. M.; NEEDHAM, L.; PATTERSON, D.; OLIVE, D.; GAVONI, N.; VERCELLINI, P. **Serum dioxin concentrations and risk of uterine leiomyoma in the Seveso Women's Health Study.** American Journal of Epidemiology, v. 166, n. 1, p. 79, 2007.

ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T.; DEZOTTI, M. **Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents.** Journal of Hazardous Materials, v. 149, p. 631 – 642, 2007.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **The impacts of endocrine disruptors on wildlife, people and their environments – The Weybridge+15 (1996-2011) report.** Copenhagen, Dinamarca, 2012.

FANG, Y.; ZHANG, L. M.; AN, Y. P.; HAO, F. H.; TANG, H. R. **Heterogeneous Fenton Photodegradation of Microcystin-LR with Visible Light Irradiation.** Chinese Journal of Analytical Chemistry, v. 39, n. 8, p. 1186 – 1194, 2011.

FARR, S. L.; COOPER, G. S.; CAI, J.; SAVITZ, D. A.; SANDLER, D. P. **Pesticide use and menstrual cycle characteristics among premenopausal women in the Agricultural Health Study.** American Journal of Epidemiology, v. 160, n. 12, p. 1194 – 1204, 2004.

FARR, S. L.; CAI, J.; SAVITZ, D. A.; SANDLER, D. P.; HOPPIN, J. A.; COOPER, G. S. **Pesticide exposure and timing of menopause: the Agricultural Health Study.** American Journal of Epidemiology, v. 163, n. 8, p. 731 – 742, 2006.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. **Ecotoxicology of human pharmaceuticals.** Aquatic Toxicology, v. 76, p. 122 – 159, 2006.

FERREIRA, C. **Caracterização por GC-MS de glicídios. Derivatização Assistida por Microondas.** 82 f. Tese (Mestrado em Química Forense) – Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal. 2011.

FERREIRA FILHO, S. S. **Material de explanação didática da disciplina PHA 5746 – Processos Físico-Químicos II: Aulas 10 e 11.** Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. 2006.

FINNISH CANCER REGISTRY, 2014. **Nordic Cancer Incidence Maps: 1971 - 2010.** Disponível em: < <http://astra.cancer.fi/cancermaps/Nordic/>>. Acesso realizado em 11/06/2014.

FONSECA, A. D.; CRESPO, J. G.; ALMEIDA, J. S.; REIS, M. A. **Drinking Water Denitrification Using A Novel Ion-Exchange Membrane Bioreactor**. Environmental Science and Technology, v. 34, n. 8, p. 1557 – 1562, 2000.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). **Summary report on antimicrobials sold or distributed for use in food-producing animals**. Silver Spring, EUA, 2009.

FREGONESI, B. M.; SAMPAIO, C. F.; RAGAZZI, M. F.; TONANI, K. A. A.; SEGURA-MUÑOZ, S. I. **Cryptosporidium e Giardia: desafios em águas de abastecimento público**. Revista O Mundo da Saúde, São Paulo, v. 36, n. 4, p. 602 – 609, 2012.

FRITZ, J. S.; MACKA, M. **Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis**. Journal of Chromatography, v. 902, p. 137 – 166, 2000.

FUKUHARA, T.; IWASAKI, S.; KAWASHIMA, M.; SHINOHARA, O.; ABE, I. **Adsorbability of estrone and 17 beta-estradiol in water onto activated carbon**. Water Research, v. 40, p. 241 – 248, 2006.

FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS (SEADE). **Perfil Regional: Região Metropolitana de São Paulo (dados referentes ao ano de 2014 e 2011)**. Disponível em: <http://produtos.seade.gov.br/produtos/perfil_regional/>. Acesso realizado em 10/11/2014.

FUNDAÇÃO SISTEMA ESTADUAL DE ANÁLISE DE DADOS (SEADE). **Perfil Regional: Região Metropolitana de São Paulo**. São Paulo, 2009.

GABET-GIRAUD, V; MIEGE, C.; CHOUBE RT, J. M.; RUEL, S. M.; COQUERY, M. **Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants**. Science of the Total Environment, v. 408, n. 19, p. 4257 – 4269, 2010.

GALANTE-OLIVEIRA, S.; OLIVEIRA, I.; FERREIRA, N.; SANTOS, J. A.; PACHECO, M.; BARROSO, C. **Nucella lapillus L. imposex levels after legislation prohibiting TBT antifoulants: temporal trends from 2003 to 2008 along the Portuguese coast**. Journal of Environmental Monitoring, v. 13, n. 2, p. 304 – 312, 2011.

GALVÃO JUNIOR, A. C.; PAGANINI, W. S. **Aspectos conceituais da regulação dos serviços de água e esgoto no Brasil**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 79 – 88, 2009.

GARCIA-GOMEZ, C.; GORTARES-MOROYOQUI, P.; DROGUI, P. **Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción**. Revista Química Viva, n. 2, año 10, p. 96 – 105, 2011.

GARRISON, A.W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. **Analysis of organic compounds in domestic water**. In: KEITH, C. H. (Ed.), Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. Ann Arbor Science, Michigan, EUA, p. 517 – 566 , 1976.

GARTISER, S.; URICH, E.; ALEX, R.; KÜMMERER, K. **Ultimate biodegradation and elimination of antibiotics in inherent tests**. Chemosphere, v. 67, p. 604 – 613, 2007.

GEBHARDT, W.; SCHRODER, H. Fr. **Liquid Chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation.** Journal of Chromatography A, v. 1160, n. 1 – 2, p. 34 – 43, 2007.

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

GIGER, W. **Hydrophilic and amphiphilic water pollutants: using advanced analytical methods for classic and emerging contaminants.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 393, n. 1, p. 37 – 44, 2009.

GLASSMEYER, S. T.; FURLONG, E. T.; KOLPIN, D. W.; CAHILL, J. D.; ZAUGG, S. D.; WERNER, S. L. MEYER, M. T.; KRYAK, D. D. **Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination.** Environmental Science & Technology v.39 p.5107–5169, 2002.

GÖBEL, A.; MCADELL, C. S.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; GIGER, W. **Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies.** Science of the Total Environment, v. 372, n. 2-3, p.361– 371, 2007.

GONCHARUK, V. V.; KAVITSKAYA, A. A.; SKIL'SKAYA, M. D. **Nanofiltration in drinking water supply.** Journal of Water Chemistry and Technology, v.33, n.1, p.37– 54, 2011.

GROMBONI, C. F. **Estudo comparativo da eficiência de diferentes processos oxidativos para o tratamento de águas residuais contendo pesticidas.** 89 f. Tese (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos Catarina (UFSCAR), São Carlos. 2008.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. **Modern Practice of Gas Chromatography.** 4^a ed. Hoboken,: John Wiley & Sons, New Jersey, EUA, 2004

GUILLETTE, L. J.; MOORE, B. C. **Environmental contaminants, fertility and multiocytic follicles: A lesson from wildlife?** Seminars in Reproductive Medicine, v. 24, n. 3, p. 134 – 141, 2006.

GUILLETTE, L. J.; CRAIN, D. A. ; GUNDERSON, M. P. ; KOOLS, S. A. E.; MILNES, M. R.; ORLANDO, E. F.; ROONEY, A. A.; WOODWARD, A. R. **Alligators and endocrine disrupting contaminants: A current perspective.** American Zoologist, v. 40, n. 3, p. 438 – 452, 2000.

GULKOWSKA, A.; HE, Y.; SO, M. K.; YEUNG, L. W. Y.; LEUNG, H. W.; GIESY, J P.; LAM, P. K. S.; MARTIN, M.; RICHARDSON, B. J. **The occurrence of selected antibiotics in Hong Kong coastal waters.** Marine Pollution Bulletin, v. 54, p. 1287 – 1306, 2007.

GULKOWSKA, A.; LEUNG, H. W.; SO, M. K.; TANIYASU, S.; YAMASHITA, N.; YEUNG, L. W. Y.; RICHARDSON, B. J; LEI, A. P.; GIESY, J. P.; LAM, P. K. S. **Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen, China.** Water Research, v. 42, n. 1-2, p. 395 – 403, 2008.

GUO, Y. L.; HSU, C. C.; LAMBERT, G. H. **Semen quality after prenatal exposure to polychlorinated biphenyls and dibenzofurans.** *Lancet*, v. 356, n. 9237, p. 1240 – 1241, 2000.

HABERT, A. C. ; BORGES, C. P. ; NÓBREGA, R. **Processos de separação com membranas.** E-Papers, Rio de Janeiro, 2006. 180p.

HAMILTON, B. E.; MARTIN, J. A.; VENTURA, S. J.; SUTTON, P. D.; MENACKER, F. **Births: preliminary data for 2004.** *National Vital Statistics Report*, v. 54, p. 1 – 17, 2005.

HARDELL, L.; VAN BAVEL, B.; LINDSTROM, G.; ERIKSSON, M.; CARLBERG, M. **In utero exposure to persistent organic pollutants in relation to testicular cancer risk.** *International Journal of Andrology*, v. 29, n. 1, p. 228 – 234, 2006.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis.** 6ª ed. W. H. Freeman and Company, EUA, 2003.

HART, C. A.; HAHN, M. E.; NISBET, I. C. T.; MOORE, M. J.; KENNEDY, S. W.; FRY, D. M. **Feminization in common terns (*Sterna hirundo*): Relationship to dioxin equivalents and estrogenic compounds.** *Marine Environmental Research*, v. 46, n. 1, p. 174 – 175, 1998.

HAUSER, R. **Urinary phthalate metabolites and semen quality: a review of a potential biomarker of susceptibility.** *International Journal of Andrology*, v. 31, n. 2, p. 112 – 116, 2008.

HEBERER, T. **Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data.** *Toxicology Letters*, v. 131, n. 1-2, p. 5 – 17, 2002.

HENDERSON, B. E.; BENTON, B.; JING, J.; YU, M. C.; PIKE, M. C. **Risk-factors for cancer of the testis in young men.** *International Journal of Cancer*, v. 23, n. 5, p. 598 – 602, 1979.

HERNANDEZ, F.; SANCHO, J. V.; IBAÑEZ, M.; GUERRERO, C. **Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS.** *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 6, p. 466 – 485, 2007.

HESPANHOL, I. **Normas anormais.** *Revista DAE*, n. 194, p. 6 – 23, 2014.

HOLBECH, H; KINNBERG, K.; PETERSEN, G. I.; JACKSON, P.; HYLLAND, K.; NORRGREN, L.; BJERREGAARD, P. **Detection of endocrine disrupters: Evaluation of a Fish Sexual Development Test (FSDT).** *Comparative Biochemistry and Physiology – C Toxicology and Pharmacology*, v. 144, n. 1, p. 57 – 66, 2006.

HSIEH, G. Y.; WANG, J. D.; CHENG, T. J.; CHEN, P. C. **Prolonged menstrual cycles in female workers exposed to ethylene glycol ethers in the semiconductor manufacturing industry.** *Occupational and Environmental Medicine*, v. 62, n. 8, p. 510 – 516, 2005.

HSU, P. C.; HUANG, W. Y. ; YAO, W. J. ; WU, M. H.; GUO, Y.L.; LAMBERT, G. H. **Sperm changes in men exposed to polychlorinated biphenyls and dibenzofurans.** *Jama-Journal of the American Medical Association*, v. 289, n. 22, p. 2943 – 2944, 2003.

HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G. Y.; VON GUTEN, U. **Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation and Advanced Oxidation Processes.** Environmental Science and Technology, v. 37, n. 5, p. 1016 - 1024, 2003.

HUBER, M. M.; TERNES, T. A.; VON GUTEN, U. **Removal of Estrogenic Activity and Formation of Oxidation Products during Ozonation of 17 α -Ethinylestradiol.** Environmental Science and Technology, v. 38, n. 19, p. 5177 - 5186, 2004.

HUBER, M. M.; GOBEL, A.; JOSS, A.; HERMANN, N.; LOFFLER, D.; MCADELL, C. S.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. A.; VON GUTEN, U. **Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study.** Environmental Science and Technology, v. 39, n. 11, p. 4290 - 4299, 2005.

HVISTENDAHL, M. **How to engineer a baby boom.** Science, v. 333, n. 6042, p. 551, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Estimativas da população residente no Brasil e unidades da federação com data de referência em 1º de julho de 2011.** Rio de Janeiro, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo Demográfico 2010.** Disponível em: < <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/default.shtm> > Acesso realizado em 12/10/2014.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. **Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review.** Ozone: Science and Engineering, v. 28, n. 6, p. 353 - 414, 2006.

IMS INSTITUTE FOR HEALTHCARE INFORMATICS. **The Use of Medicines in the United States: Review of 2010.** Parsippany, EUA, 2011.

IMS INSTITUTE FOR HEALTHCARE INFORMATICS. **The Global Use of Medicines: Outlook through 2017.** Parsippany, EUA, 2013.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Preterm birth: Causes, consequences, and prevention.** National Academy of Sciences, Washington, DC, 2007.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS). **DDT in indoor residual spraying: Human health aspects.** World Health Organization, Genebra, Suíça, 2011.

ITANI, A.; JUNIOR, A. V.; LICCO, E.; UMBUZEIRO, G.; MAENO, M. **Debate em gestão integrada em saúde e meio ambiente: fatos emblemáticos.** Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente, v. 3, n. 2, Artigo 3, 2008

JACOBSEN, R.; MOLLER, H.; THORESEN, S. O.; PUKKALA, E.; KJAER, S. K.; JOHANSEN, C. **Trends in testicular cancer incidence in the Nordic countries, focusing on the recent decrease in Denmark.** International Journal of Andrology, v. 29, n. 1, p. 199 - 204, 2006.

JACOMINI, A. E.; CAMARGO, P. B.; AVELAR, W. E. P.; BONATO, P. S. **Determination of ametryn in river water, river sediment and bivalve mussels by liquid chromatography-tandem mass spectrometry.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 20, n. 1, p. 107 – 116, 2009.

JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H.; GUIMARAES, L. F. L. **Cromatografia líquida de alta eficiência.** In: COLLINS, C.H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. Campinas, SP: Editora da Unicamp, p. 273 – 397, 2006.

JARDIM, W. F. **Água de 20 capitais têm “contaminantes emergentes”.** Campinas, Jornal da Unicamp, 23 a 29 de setembro de 2013. Entrevista a Carlos Orsi.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos.** 10 f. Caderno Temático Volume 1 – Laboratório de Química Ambiental (LQA), Instituto de Química (IQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas. 2004.

JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. **The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilizing activated sludge treatment.** Environmental Pollution, v. 145, n. 3, p. 738 – 744, 2007.

JORGENSEN, N.; JOENSEN, U. N.; JENSEN, T. K.; JENSEN, M. B.; ALMSTRUP, K.; OLESEN, I. A.; JUUL, A.; ANDERSSON, A. M.; CARLSEN, E.; PETERSEN, J. H.; TOPPARI, J.; SKAKKEBAEK, N.E. **Human semen quality in the new millennium: a prospective cross-sectional population-based study of 4867 men.** BMJ Open 2012;2: e000990. doi:10. 1136/bmjopen-2012-000990, 2012.

JOVIC, M.; MANOJLOVIC, D.; STANKOVIC, D.; DOJCINOVIC, B.; OBRADOVIC, B.; GASIC, U.; ROGLIC, G. **Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes.** Journal of Hazardous Materials, v. 260, p. 1092 – 1099, 2013.

KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. **Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA.** Science of the Total Environment, v. 361, n. 1-3, p. 196 – 207, 2006.

KATSUMATA, H.; KAWABE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. **Degradation of bisphenol-A in water by the photo-Fenton reaction.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 162, n. 2 – 3, p. 297 – 305, 2004

KAWAGUCHI, M.; ITO, R.; SAITO, K.; NAKAZAWA, H. **Novel stir bar sorptive extraction methods for environmental and biomedical analysis.** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 40, n. 3, p. 500 – 508, 2006.

KHAWAJI, A. D.; KUTUBKHANAH, I. K.; WIE, J. M. **Advances in seawater desalination technologies.** Desalination, v. 221, p. 47 – 69, 2008.

KIDD, K. A.; BLANCHFIELD, P. J.; MILLS, K. H.; PALACE, V. P.; EVANS, R. E.; LAZORCHAK, J. M.; FLICK, R. W. **Collapse of a fish populations after exposure to a synthetic estrogen.** PNAS, v. 104, n. 21, p. 8897 – 8901, 2007.

KIM, J. W.; JANG, H. S.; KIM, J. G. ; ISHIBASHI, H. ; HIRANO, M.; NASU, K.; ICHIKAWA, N.; TAKAO, Y.; SHINOHARA, R.; ARIZONO, K. **Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in surface Water from Mankyung river.** Journal of Health Science, v. 50, n. 2, p. 249 – 258, 2009.

KIM, H. S.; YAMADA, H.; TSUNO, H. **The removal of estrogenic activity and control of brominated by-products during ozonation of secondary effluents.** Water Research, v. 41, p. 1441 – 1446, 2007.

KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. **Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters.** Water Research, v. 41, n. 5, p. 1013 – 1021, 2007.

KIM, S. L.; CHEN, J. P.; TING, Y. P. **Study on feed pretreatment for membrane filtration of secondary effluent.** Separation and Purification Technology, v. 29, n. 2, p. 171 – 179, 2002.

KIM, T. H.; KIM, S. D.; KIM, H. Y.; LIM, S. J.; LEE, M.; YU, S. **Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV.** Journal of Hazardous Materials, v. 227 – 228, p. 237 – 242, 2012.

KIM, T. U.; AMY, G.; DREWES, J. E. **Rejection of trace organic compounds by high-pressure membranes.** Water Science and Technology, v. 51, n. 6 – 7, p. 335 – 344, 2005.

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. **Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs).** Desalination, v. 178, n. 1 – 3, p. 135 – 140, 2005

KIMURA, K.; TOSHIMA, S.; AMY, G.; WATANABE, Y. **Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes.** Journal of Membrane Science, v. 245, p. 71 – 78, 2004.

KITSON, F.; LARSE, B.; MCEWEN, C. **Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A practical guide.** 381 f. 1ª ed., cap. 1. Academic Press, San Diego, EUA. 1996

KOESTER, C. J.; MOULIK, A. **Trends in Environmental Analysis.** Analytical Chemistry, v. 77, n. 12, p. 3737 – 3754, 2005.

KOLBERG, D. I. S. et al. **Rapid and Accurate Simultaneous Determination of Abamectin and Ivermectin in Bovine Milk by High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v.20, n.7, pp. 1220-1226. 2009.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. **Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance.** Environmental Science & Technology, v. 36, n. 6, p. 1202 – 1211, 2002.

KORTENKAMP, A.; MARTIN, O.; FAUST, M.; EVANS, R.; MCKINLAY, R.; ORTON, F.; ROSIVATZ, E. **State of art assessment of endocrine disrupters – final report.** European Commission, Directorate-General for the Environment, 2011.

KUCH, H. M.; BALLSCHMITER, K. **Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC-(NCD)-MS in the Picogram per Liter Range.** *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 15, p. 3201 – 3206, 2001.

KUMAR, A.; MALIK, A. K.; TEWARY, D. K.; SINGH, B. **Gradient HPLC of antibiotics in urine, ground water, chicken muscle, hospital wastewater, and pharmaceutical samples using C18 and RP-amide columns.** *Journal of Separation Science*, v.31, n.2, p. 294-300. 2008.

KURISSERY, S.; KANAVILLIL, N.; VERENITCH, S.; MAZUMDER, A. **Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed.** *Ecological Indicators*, v. 23, p. 501 – 508, 2012.

KUROKAWA, Y.; MAEKAWA, A.; TAKAHASHI, M.; HAYASHI, Y. **Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate – a new renal carcinogen.** *Environmental Health Perspectives*, v. 87, p. 309 – 335, 1990.

KUSTER, M.; ALDA, M. J. L.; BARATA, C.; RALDÚA, D.; BARCELÓ, D. **Analysis of 17 polar to semi-polar pesticides in the Ebro river delta during the main growing season of rice by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass.** *Talanta*, v. 75, n. 2, p. 390 – 401, 2008.

KUSTER, M.; ALDA, M. J. L.; HERNANDO, M. D.; PETROVIC, M.; MARTIN-ALONSO, J. BARCELÓ, D. **Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain).** *Journal of Hydrology*, v. 358, n. 1-2, p. 112 – 123, 2008.

LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE).** RiMa: São Carlos, 2004.

LANÇAS, F. M.; QUEIROZ, M. E. C.; GROSSI, P.; OLIVARES, I. R. B. **Recent developments and applications of stir bar sorptive extraction.** *Journal of Separation Science*, v. 32, n. 5-6, p. 813 – 824, 2009.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment.** *Chemical Reviews*, v. 93, n. 2, p. 671 – 698, 1993.

LEHOTAY, S. J. **Quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) approach for determining pesticide residues.** In: VIDAL, J. L.; FRENICH, A. G. (Eds). *Methods in biotechnology*. Totowa: Humana Press, 2005, v. 19, p. 239 – 261, 2005.

LI, D. K.; ZHOU, Z. J.; MIAO, M. H.; HE, Y. H.; WANG, J. T.; FERBER, J.; HERRINTON, L. J.; GAO, E. S.; YUAN, W. **Urine bisphenol-A (BPA) level in relation to semen quality.** *Fertility and Sterility*, v. 95, n. 2, p. 625 – 630, 2011.

LIN, H.; PENG, W.; ZHANG, M.; CHEN, J. ; HONG, H.; ZHANG, Y. **A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives.** *Desalination*, v. 314, p. 169 – 188, 2013.

LIU, W.; WANG, H.; GUAN, Y. **Preparations of stir bars for sorptive extraction using sol-gel technology.** Journal of Chromatography, v. 1045, n. 1 – 2, p. 15 – 22, 2004.

LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. **Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters.** Water Research, v. 39, n. 2, p. 2219 – 2228, 2005.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F. ; JARDIM, W. F. **Determination of antibiotics in Brazilian Surface Using Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry.** Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 60, n. 3 p. 385 – 393, 2011.

LOKIEC, Fredi. **Programa Cidades e Soluções.** Rio de Janeiro, Globo News, 18 jan. 2009. Entrevista concedida a Alberto Gaspar.

LOURENÇO, C. M. A. **Relatório de estágio profissional: estágio em investigação.** 77 f. Relatório (Licenciatura em Farmácia) – Centro de Investigação em Ciências da Saúde (CICS), Faculdade de Ciências da Saúde (FCS), Universidade da Beira Interior (UBI), Covilhã, Portugal. 2013.

MAC KENZIE, W. R.; HOXIE, N. J.; PROCTOR, M. E.; GRADUS, M. S.; BLAIR, K. A.; PETERSON, D. E.; KAZMIERCZAK, J. J.; ADDISS, D. G.; FOX, K. R.; ROSE, J. B.; DAVIS, J. P. **A massive outbreak in Milwaukee of Cryptosporidium infection transmitted through the public water supply.** New England Journal of Medicine, EUA, v. 331, p. 161 – 167, 1994.

MACEDO, A. N. **Desenvolvimento de métodos analíticos visando atender aos princípios da química verde na análise de resíduos de medicamentos veterinários em leite bovino.** 113 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos. 2012.

MAJORS, R.; SLACK, G. **Sample preparation.** In: SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L. Practical HPLC method development. Nova Iorque, John Wiley, p. 100 – 174, 1997.

MANTH, T.; GABOR, M; OKLEJAS Jr, E. **Minimizing RO energy consumption under variable conditions of operation.** Desalination, v. 157, p. 9 – 21, 2003.

MARTIN, J. A.; HAMILTON, B. E.; SUTTON, P. D.; VENTURA, S. J.; MENACKER, F.; KIRMEYER, S.; MATHEWS, T. J. **Births: Final data for 2006. National vital statistics reports.** National Center for Health Statistics, Hyattsville, MD, EUA, 2009.

MATAMOROS, V.; ARIAS, C. A.; NGUYEN, L. X.; SALVADÓ, V.; BRIX, H. **Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland.** Chemosphere, v. 88, p. 1083 – 1089, 2012.

MAZZONETTO, C. **Sabesp e Sanasa adotam MBR para tartar efluente industrial.** Infraestrutura Urbana, v. 19, 2012.

MCCOY, K. A.; BORTNICK, L. J; CAMPBELL, C. M.; HAMLIN, H. J.; GUILLETTE, L. J.; ST MARY, C. M. **Agriculture alters gonadal form and function in the Toad Bufo marinus.** Environmental Health Perspectives, v. 116, n. 11, p. 1526 – 1532, 2008.

MEEKER, J. D.; HAUSER, R. **Exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs) and male reproduction.** *Systems Biology in Reproductive Medicine*, v. 56, n. 2, p. 122 – 131, 2010.

MELLO-DA-SILVA, C. A.; FRUCHTENGARTEN, L. **Riscos químicos ambientais à saúde da criança.** *Jornal de Pediatria*, Rio de Janeiro, v. 81, n. 5, p. 205 – 211, 2005.

MENDOLA, P.; BUCK LOUIS, G. M. **Environmental contaminants, female reproductive health and fertility.** In: WOODRUFF, T.; JANSSEN, S.; GUILLETTE, JR. L.; GIUDICE, L. (eds.) *Environmental Impacts on Reproductive Health and Fertility*, New York, NY, EUA: Cambridge University Press, 2010.

METCALFE, C. D.; KOENIG, B. G.; BENNIE, D. T.; SERVOS, M.; TERNES, T. A.; HIRSCH, R. **Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 22, p. 2872 – 2880, 2003.

MIERZWA, J. C.; DA SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. D. B.; HESPANHOL, I. **Tratamento de água para abastecimento public por ultrafiltração: Avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado.** *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, n. 1, p. 78 – 87, 2008.

MINISTÉRIO DAS CIDADES. **Sistemas Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) – Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos (2011).** Brasília, 2013.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. **Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia river, são Paulo state (Brazil).** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, p. 1452 – 1462, 2011.

MORKEN, N. H.; VOGEL, I.; KALLEN, K.; SKJAERVEN, R.; LANGHOFF-ROOS, J.; KESMODEL, U.S.; JACOBSSON, B. **Reference population for international comparisons and time trend surveillance of preterm delivery proportions in three countries.** *BMC Women's Health*, p. 8 – 16, 2008.

MOURITSEN, A.; AKSGLAEDE, L.; SORENSEN, K.; MOGENSEN, S. S.; LEFFERS, H.; MAIN, K. M.; FREDERIKSEN, H.; ANDERSSON, A. M.; SKAKKEBAEK, N. E.; JUUL, A. **Hypothesis: exposure to endocrine-disrupting chemicals may interfere with timing of puberty.** *International Journal of Andrology*, v. 33, n. 2, p. 346 – 359, 2010.

MULROY, A. **Monitoring and analysis of water and wastes.** *Water Environmental Technology*, v. 13, p. 32 – 36, 2001.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology.** 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, Enschede, Holanda, 1997. 576 p.

MUNIR, A.; HASHSHAM, S. A. **Dead End Membrane Filtration.** 36 f. Relatório Informativo, Laboratório de Estudos de Viabilidade em Engenharia Ambiental, College of Engineering, Michigan State University, East Lansing, Michigan, EUA. 2006.

MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. **Triclosan breakdown by Fenton-like oxidation**. Chemical Engineering Journal, v. 198 – 199, p. 275 – 281, 2012.

NAKADA, N.; TANISHIMA, T.; SHINOHARA, H.; KIRI, K.; TAKADA, H. **Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokio and their removal during activated sludge treatment**. Water Research, v. 40, p. 3297 – 3303, 2006.

NASCIMENTO, N. O.; HELLER, L. **Ciência, tecnologia e inovação na interface entre as áreas de recursos hídricos e saneamento**. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 36 – 48, 2005.

NIEDHAMMER, I.; MURRIN, C.; O'MAHONY, D.; DALY, S.; MORRISON, J. J.; KELLEHER, C. C. **Explanations for social inequalities in preterm delivery in the prospective Lifeways cohort in the Republic of Ireland**. European Journal of Public Health, v. 22, n. 4, p. 533 – 438, 2011.

NOGUEIRA, J. M. F.; MIKHAIL, S.; TSWETT, R. **Um legado para a cromatografia moderna**. Química (Boletim da Sociedade Portuguesa de Química), n. 100, p. 51-58, 2006.

OSKAM, I. C.; ROPSTAD, E.; DAHL, E.; LIE, E.; DEROCHE, A. E. ; WIIG, O. ; LARSEN, S. ; WIGEN, R. ; SKAARE, J. U. **Organochlorines affect the major androgenic hormone, testosterone, in male polar bears (Ursus maritimus) at Svalbard**. Journal of Toxicology and Environmental Health, v. 66, n. 22, p. 2119 – 2139, 2003.

O'HARA, T. M.; BECKER, P. R. **Persistent organic contaminants in Arctic marine mammals**. In: VOS, J. G.; BOSSART, G.; FOURNIER, M.; O'SHEA, T. (ed.). Toxicology of marine mammals, v.3, Boca Ratón, FL, EUA: CRC Press. p. 168 – 203, 2003.

OLIVEIRA, A. C. P. **Desenvolvimento e validação de uma metodologia bioanalítica para quantificação de Zolpidem em plasma humano utilizando a técnica de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS/MS)**. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde. Área de Concentração: Farmacologia Clínica e Geral), Universidade São Francisco, Bragança Paulista, SP, 2010.

OLSSON, M.; KARKSSON, B.; AHNLAND, E. **Diseases and environmental contaminants in seals from the Baltic and the Swedish west coast**. Science of the Total Environment, v. 154, n. 2-3, p. 217 – 227, 1994.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Combating Waterbone Disease at the Household Level**. Genebra, Suíça, 2007.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Guidelines for Drinking Water Quality**. 4. ed. Genebra, Suíça. 2011.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **State of the science of endocrine disrupting chemicals – 2012**. Genebra, Suíça. 2013.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Investing in water and sanitation: increasing access reducing inequalities**. Genebra, Suíça. 2014.

ORTEGA, E. **Material de explanação didática da disciplina TA631 – Operações Unitárias de Transferência de Quantidade de Movimento: aula 19.** Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas. 2012.

ORTEGA, H. H.; SALVETTI, N. R.; PADMANABHAN, V. **Developmental programming: prenatal androgen excess disrupts ovarian steroid receptor balance.** *Reproduction*, v. 137, n. 5, p. 865 – 877, 2009.

PABBY, A. K.; SASTRE, A. M. **State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes.** *Journal of Membrane Science*, v. 430, p. 263 – 303, 2013.

PARENT, A. S.; TEILMANN, G.; JUUL, A.; SKAKKEBAEK, N. E.; TOPPARI, J.; BOURGUIGNON, J. P. **The timing of normal puberty and the age limits of sexual precocity: Variations around the world, secular trends, and changes after migration.** *Endocrine Reviews*, v. 24, n. 5, p. 668 – 693, 2003.

PEIG, D. B. **Modelo para Otimização do Projeto de Sistemas de Ultrafiltração.** 117 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo. 2011.

PEIG, D. B.; RAMOS, M. P. **Aproveitamento e destino do concentrado de processos de separação por membranas.** In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E XVII ENCONTRO NACIONAL DE PERFURADORES DE POÇOS, 2010, São Luís, Maranhão.

PERTILE, C. **Avaliação de Processos de Separação por Membranas como Alternativas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário.** 112 f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Universidade do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. 2013.

PELETEIRO, C. S.; ALMEIDA, M. L. R. **Dimensionamento, análise e comparação da viabilidade econômica de uma estação de tratamento de esgotos utilizando os processos de lodos ativados convencional e aeração prolongada.** 100 f. Projeto (Graduação em Engenharia Ambiental) – Curso de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro. 2014.

PETERSEN, P. M.; SKAKKEBAEK, N. E.; VISTISEN, K.; RORTH, M.; GIWEREMAN, A. **Semen quality and reproductive hormones before orchietomy in men with testicular cancer.** *Journal of Clinical Oncology*, v. 17, n. 3, p. 941 – 947, 1999.

PETROVIC, M.; HERNANDO, M. D.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. **Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review.** *Journal of Chromatography*, v. 1067, n. 1-2, p. 1 – 14, 2005.

PIANTANIDA, A. G.; BARRON, A. R. **Principles of Gas Chromatography.** 2014, OpenStax-CNX. Disponível em: <<http://cnx.org/content/m50228/1.2/>>. Acesso realizado em 03/08/2014.

PICHON, V. **Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water.** *Journal of Chromatography*, v. 885, n. 1-2, p. 195 – 215, 2000.

PIMENTEL, M. A. S. **Remoção de Fenol e Cresóis pelo Processo Eletro-Fenton e Aplicação em Efluente da Indústria Aeronáutica.** 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro. 2008

PISARENKO, A. N.; STANFORD, B. D.; YAN, D.; GERRITY, D.; SNYDER, S. A. **Effects of ozone and ozone/peroxide on trace organic contaminants and NDMA in drinking water and water reuse applications.** *Water Research*, v. 46, n. 2, p. 316 – 326, 2012.

POST, G. B.; ATHERHOLT, T. B.; COHN, P. D. **Health and aesthetic aspects of drinking water.** In: EDZWALD (ed.). *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water.* 6th ed. Mc Graw Hill, EUA, 2011.

POZO, O. J.; GUERRERO, C.; SANCHO, J. V. ; IBAÑEZ, M.; PITARCH, E.; HOGENDOORN, E.; HERNANDEZ, F. **Efficient approach for the reliable quantification and confirmation of antibiotics in water using on-line solid-phase extraction liquid chromatography/tandem mass spectrometry.** *Journal of Chromatography*, v. 1103, n. 1, p. 83 – 93, 2006.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. **Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica.** *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 68 – 76, 2001.

QUINTANA, J. B.; WEISS, S.; REEMTSMA, T. **Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor.** *Water Research*, v. 39, n. 12, p. 2654 – 2664, 2005.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. **Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment.** *Analytical Chemistry*, v. 26, n. 11, p. 1132 – 1144, 2007.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; VENTURA, F.; BARCELÓ, D. **Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment.** *Water Research*, v. 42, n. 14, p. 3601 – 3619, 2008.

RAJPERT-DE MEYTS, E. **Developmental model for the pathogenesis of testicular carcinoma in situ: genetic and environmental aspects.** *Human Reproduction Update*, v. 12, n. 3, p. 303 – 323, 2006.

RANJIT, N.; SIEFERT, K.; PADMANABHAN, V. **Bisphenol-A and disparities in birth outcomes: a review and directions for future research.** *Journal of Perinatology*, v. 30, n. 1, p. 2 – 9, 2010.

RASIER, G.; TOPPARI, J.; PARENT, A. S. ; BOURGUIGNON, J. P. **Female sexual maturation and reproduction after prepubertal exposure to estrogens and endocrine disrupting chemicals: A review of rodent and human data.** *Molecular and Cellular Endocrinology*, v. 254, p. 187 – 201, 2006.

RAVNBORG, T. L.; JENSEN, T. K.; ANDERSON, A. M.; TOPPARI, J.; SKAKKEBAEK, N. E.; JORGENSEN, N. **Prenatal and adult exposures to smoking are associated with adverse effects on**

reproductive hormones, semen quality, final height and body mass index. Human Reproduction, v. 26, n. 5, p. 1000 – 1011, 2011.

REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. **Poluentes emergentes como desreguladores endócrinos.** Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, Sao Paulo, v.2 , n. 3, p. 283 – 288, 2007.

REVISTA VEJA. **Alckmin anuncia construção de duas estações de água de reúso.** Matéria publicada em 05/11/2014, São Paulo. Disponível em: < <http://veja.abril.com.br/noticia/brasil/alckmin-anuncia-construcao-de-estacoes-de-agua-de-reuso> > Acesso realizado em 12/11/2014.

RIAL-OTERO, R.; GASPAR, E. M.; MOURA, I.; CAPELO, J. L. **Chromatographic-based methods for pesticide determination in honey: An overview.** Talanta, v. 71, p. 503 – 514, 2007.

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M. **The Fate of Pharmaceutical Chemicals in the Aquatic Environment.** Water Pollution Research Journal of Canada, Nova Iorque, EUA, v. 21, p. 187 – 204, 1986.

RICHARDSON, S. D. **Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues.** Analytical Chemistry, v. 81, n. 12, p. 4645 – 4677, 2009.

RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DEMARINI, D. M. **Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research.** Mutation Research, v. 636, p. 178 – 242, 2007.

RICHIARDI, L.; BELLOCCO, R.; ADAMI, H. O.; TORRANG, A.; BARLOW, L. ; HAKULINEN, T. ; RAHU, M.; STENGREVICIS, A.; STORM, H.; TRETLLI, S.; KURTINAITIS, J.; TYCZYNSKI, J. E.; AKRE, O. **Testicular cancer incidence in eight Northern European countries: Secular and recent trends.** Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention, v. 13, n. 12, p. 2157 – 2166, 2004.

RIGOBELLO, E. S. **Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de água.** 259 f. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos. 2012.

RIVAS, F. J.; BELTRÁN, F. J.; ENCINAS, A. **Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis.** Journal of Environmental Management, v. 100, p. 10 – 15, 2012.

RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M.; GOMEZ-SERRANO, V.; ALVAREZ, P. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. **Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications.** Journal of Hazardous Materials, v. 187, p. 1 – 23, 2011.

RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. **Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review.** Chemosphere, v. 93, p. 1268 – 1287, 2013.

ROBERTS, P. H.; THOMAS, K. V. **The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment.** Science of the Total Environment, v. 356, p. 143 – 153, 2006.

ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. **Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/Fenton em reator eletroquímico.** Química Nova, v. 32, n. 2, p. 354 – 358, 2009.

RODRIGUEZ, S.; SANTOS, A.; ROMERO, A. **Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent.** Desalination, v. 280, p. 108 – 113, 2011.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. L., BARCELÓ, D. **Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water.** Journal of Chromatography, v. 1152, n. 1 – 2, p. 97 – 115, 2007.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. L., BARCELÓ, D. **Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry.** Journal of Chromatography, v. 1045, p. 85 – 92, 2004.

ROGERS, I. H.; BIRTWELL, I. K.; KRZYNYSKI, G. M. **Organic extractables in municipal wastewater of Vancouver, British Columbia.** Journal of Pharmacy and Pharmacology, v. 37, n. 1, p. 1 – 12, 1985.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. **Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol During UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes.** Environmental Science and Technology, v. 38, n. 20, p. 5476 – 5483, 2004.

ROSSI, D. T.; ZHANG, N. **Automating solid-phase extraction: current aspects and future prospects.** Journal of Chromatography, v. 885, p. 97 – 113, 2000.

SABIK, H.; JEANNOT, R.; RONDEAU, B. **Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface areas.** Journal of Chromatography, v. 885, p. 217 – 236, 2000.

SAMPAIO, A. O.; GONÇALVES, M. C. **Custos operacionais de estações de tratamento de esgoto por lodos ativados: estudo de caso ETE Barueri.** In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro – RJ, 1999.

SANCHEZ-ORTEGA, A.; SAMPEDRO, M. C.; UNCETA, N.; GOICOLEA, M. A.; BARRIO, R. J. **Solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography using on-line diode array and electrochemical detection for the determination of fenitrothion and its main metabolites in environmental water samples.** Journal of Chromatography, v. 1094, n. 1-2., p. 70 – 76, 2005.

SANCHEZ-ROJAS, F.; BOSCH-OJEDA, C.; CANO-PAVÓN, J. M. **A Review of Stir Bar Sorptive Extraction.** *Chromatographia*, v. 69, n.1, p. 79 – 94, 2009.

SANTANA, J. S. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal.** 101 f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília (UNB), Brasília. 2013.

SANTOS, S. M.; GOUVEIA, N. **Trihalomethanes in drinking water and adverse effects on pregnancy.** *Revista Brasileira de Epidemiologia*, São Paulo, v. 14, n. 1, p. 106 – 119, 2011.

SANTOS, J.L.; APACICIO, I.; ALONSO, E. **Occurrence and risk assessment of pharmaceutical active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain).** *Environment International*, v. 33, n. 4, p. 596 – 601, 2007.

SANTOS NETO, A. J.; SIQUEIRA, M. E. P. B. **Análise de praguicidas organofosforados em água por extração em fase sólida (SPE) utilizando discos C18 e cromatografia em fase gasosa: Avaliação da contaminação do reservatório de Furnas (MG-Brasil).** *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 747 – 750, 2005.

SARKAR, S.; ALI, S.; REHMANN, L.; NAKHLA, G.; RAY, M. B. **Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 278, p. 16 – 24, 2014.

SAUVET-GOICHON, B. **Ashkelon desalination plant – A successful challenge.** *Desalination*, v. 203, p. 75 – 81, 2007.

SCHLEICHER, A. T. **Remoção de estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano.** 107 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília (UNB), Brasília. 2013.

SCHRANK, S. G.; JOSE, H. L.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRODER, H. Fr. **Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters.** *Chemosphere*, v. 60, n. 5, p. 644 – 655, 2005

SHEMER, H.; KUNUCKU, Y. K.; LINDEN, K. G. **Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes.** *Chemosphere*, v. 63, n. 2, p. 269 – 276, 2006.

SILVA, M. V. M.; SARMENTO, M. C.; FRANCA, A. P. **Resíduos de antibióticos em leite: uma preocupação constante.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MEDICINA VETERINÁRIA, 39., 2008, Gramado. Anais: Sociedade de Veterinária do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SINGER, P. C.; RECKHOW, D. A. **Chemical Oxidation.** In: EDZWALD (ed.). *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water.* 6th ed. Mc Graw Hill, EUA, 2011.

SKAKKEBAEK, N. E. **Normal reference ranges for semen quality and their relations to fecundity.** *Asian Journal of Andrology*, v. 12, n. 1, p. 95 – 98, 2010.

SKAKKEBAEK, N. E.; ANDERSON, A. M.; JUUL, A.; JENSEN, T. K.; ALMSTRUP, K.; TOPPARI, J. JORGENSEN, N. **Sperm counts, data responsibility, and good scientific practice.** *Epidemiology*, v. 22, n. 5, p. 620 – 621, 2011.

SKAKKEBAEK, N. E.; TOPPARI, J.; SÖDER, O.; GORDON, C. M.; DIVALL, S.; DRAZNIN, M. **Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals.** *Desalination*, v. 202, n. 1 – 3 , p. 156 – 181, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** Bokman, Porto Alegre, 2002.

SLAMA, R.; CORDIER, S. **Environmental contaminants and impacts on healthy and successful pregnancies.** In: WOODRUFF, T. J.; JANSSEN, S.; GUILLETTE, L. J.; GUIDICE, L. C. (eds). *Environmental Impacts on Reproductive Health and Fertility*, New York, NY, EUA: Cambridge University Press, 2010

SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY (SETAC). **Endocrine disruptors and modulators.** Pensacola, EUA, 2000.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. **Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais.** 27 f. Caderno Temático Volume 6 – Laboratório de Química Ambiental (LQA), Instituto de Química (IQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas. 2007.

SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. **Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil).** *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 2, n. 2, p 187 – 196, 2010.

SODRÉ, F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. **Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry.** *Microchemical Journal*, v. 96, p. 92 – 98, 2010.

SONNE, C.; LEIFSSON, P. S.; DIETZ, R.. BORN, E. W. ; LETCHER, R. J.; HYLDSTRUP, L.; RIGET, F. F.; KIRKEGAARD, M.; MUIR, D. C. G. **Xenoendocrine pollutants may reduce size of sexual organs in East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*).** *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 18, p. 5668 – 5674, 2006.

SPONGBERG, A. L.; WITTER, J. D.; ACUNA, J.; VARGAS, J.; MARILLO, M.; UMANA, G.; GOMEZ, E.; PEREZ, G. **Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters.** *Water Research*, v. 45, n. 20, p. 6709 – 6717, 2011.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. C.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. **Cancer risk in men exposed in utero to diethylstilbestrol.** *Journal of the National Cancer Institute*, v. 93, n. 7, p. 545 – 551, 2001.

STROHSNITTER, W. C.; NOLLER, K. L.; HOOVER, R. N.; ROBBOY, S. J.; PALMER, J. R.; TITUS-ERNSTOFF, L.; KAUFMAN, R. H.; ADAM, E.; HATCH, E. E. **Cancer risk in men exposed in utero to diethylstilbestrol.** Journal of the National Cancer Institute, v. 93, n. 7, p. 545 – 551, 2001.

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

SUH, C.; LEE, S.; CHO, J. **Investigation of the effects of membrane fouling control strategies with the integrated membrane bioreactor model.** Journal of Membrane Science, v. 429, p. 268 – 281, 2013.

SWAN, S. H.; ELKIN, E. P.; FENSTER, L. **The question of declining sperm density revisited: an analysis of 101 studies published 1934–1996.** Environmental Health Perspectives, v. 108, n. 10, p. 961 – 966, 2000.

SWEETING, R. A. **Hermaphrodite Roach in the River Lee: Internal report.** Thames Water, Lea Division. Herts, UK, 1981.

TAMBOSI, J. L.; DOMENICO, M.; SCHIRMER, W.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. **Removal of odorous compounds in the treatment of paper and pulp wastewater by Fenton-like process in pilot scale.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 81, n. 8, p. 1426 – 1432, 2006.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis. 2008.

TANG, N.; ZHU, Z. Q. **Adverse reproductive effects in female workers of lead battery plants.** International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health, v. 16, n. 4, p. 359 – 361, 2003.

TAUXE-WUERSCH, A.; DE ALENCASTRO, L. F.; GRANDJEAN, D.; TARRADELLAS, J. **Occurrence of several acidic grugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment.** Water Research, v. 39, p. 1761 – 1772, 2005.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D (eds). **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.** 4ª edição, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA, 2003.

TEIXEIRA, J. C.; PUNGIURUM, M. E. M. C. **Análise da associação entre saneamento e saúde nos países da América Latina e do Caribe, empregando dados secundários do banco de dados da Organização Pan-Americana de Saúde – OPAS.** Revista Brasileira de Epidemiologia, São Paulo, v. 8, n. 4, p. 365 – 376, 2005.

TERNES, T. A. **Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers.** Water Research, v. 32, n. 11, p. 3245 – 3260, 1998.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. **Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants-I. Investigations in Germany, Canada and Brazil.** Science of The Total Environment, v. 225, p. 81 – 90, 1999.

TERNES, T. A.; ANDERSEN, H.; GILBERG, D.; BONERZ, M. **Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS.** Analytical Chemistry, v. 74, n. 14, p. 3498 – 3504, 2002.

TERNES, T. A.; STUBER, J.; HERRMAN, N.; McDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. **Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?** Water Research, v. 37, n. 8, p. 1976 – 1982, 2003.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; McDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H. J.; GULDE, B. H.; PREUSS, G.; WILME, U.; SEIBERT, N. Z. **Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment.** Environmental Science and Technology, v. 36, n. 17, p. 3855 – 3863, 2002.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. **Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants – Investigations in Germany, Canada and Brazil.** Science of The Total Environment, v. 225, n. 1–2, p. 81–90, 2002.

TRAVISON, T. G.; ARAUJO, A. B.; O'DONELL, A. B.; KUPELIAN, V.; MCKINLAY, J. B. **A population-level decline in serum testosterone levels in American men.** Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism, v. 92, n. 1, p. 196 – 202, 2007.

TSIBRANSKA, I. H.; TYLKOWSKI, B. **Concentration of ethanolic extracts from *Sideritis* ssp. L. by nanofiltration: Comparison of dead-end and cross-flow modes.** Food and Bioproducts Processing, v. 91, n. 2, p. 169 – 174, 2013.

TYLER, C. R.; JOBLING, S. **Roach, sex and gender-bending chemicals: The feminization of wild fish in English rivers.** Bioscience, v. 58, n. 11, p. 1051 – 1059, 2008.

US GEOLOGICAL SURVEY (US-GS), 2012. **Emerging contaminants in the environment programme.** Disponível em: <<http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index.html>>. Acesso realizado em 10/04/2014.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 2006. **National Primary Water Drinking Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-products Rule.** Disponível em: <<https://www.federalregister.gov/articles/2006/01/04/06-3/national-primary-drinking-water-regulations-stage-2-disinfectants-and-disinfection-byproducts-rule>>. Acesso realizado em 10/11/2014.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Federal Register, Part II: National Ambient Air Quality Standards for Lead; Final Rule.** Vol. 73, n. 219. Washington, EUA, 2008.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Fact Sheet: Final Third Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL 3)**. Washington, EUA, 2009.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 2014. **Analytical Methods Developed by the Office of Ground Water and Drinking Water**. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/labcert/analyticalmethods_ogwdw.cfm>. Acesso realizado em 30/05/2014.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 2014. **Contaminant Candidate List 3 – CCL**. Disponível em: < <http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/dws/ccl/ccl3.cfm#ccl3> >. Acesso realizado em 25/08/2014.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), 2014. **Contaminants of Emerging Concern**. Disponível em: <<http://water.epa.gov/scitech/cec/>>. Acesso realizado em 10/04/2014.

VALCARCEL, Y.; ALONSO, S. G.; RODRIGUEZ-GIL, J. L.; GIL, A.; CATALA, M. **Detection of pharmaceutically active compound in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk**. Chemosphere, v. 88, n. 10, p 1336 – 1348, 2011.

VAN DER BRUGGEN, B.; SCHAEF, J.; WILMS, D.; VANDECASTEELE, C. **Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration**. Journal of Membrane Science, v. 156, n. 1, p 29 – 41, 1999

VAN DER HOEVEN, N. **Current issues in statistics and models for ecotoxicological risk assessment**. Acta Biotheoretica, v. 52, n. 10, p 201 – 217, 2004

VERBOVEN, N.; VERREAULT, J.; LETCHER, R. J.; GABRIELSEN, G. W.; EVANS, N. P. **Maternally derived testosterone and 17 beta-estradiol in the eggs of Arctic-breeding glaucous gulls in relation to persistent organic pollutants**. Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology, v. 148, n. 2, p. 143 – 151, 2008.

VERLICCHI, P.; GALLETI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. **Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options**. Journal of Hydrology, v. 389, n. 3-4, p. 416 – 428, 2010.

VERRECHT, B.; JUDD, S.; GUGLIELMI, G.; BREPOLS, C.; MULDER, J. W. **An aeration energy model for an immersed membrane bioreactor**. Water Research, v. 42, n. 19, p. 4761 – 4770, 2008.

VIENO, N. M.; RARKKI, H. TUHKANEN, T.; KRONBERG, F. **Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant**. Environmental Science and Technology, v. 41, p. 5077 – 5084, 2007.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; NAPOLITANO, A.; ANDREOZZI, R.; D'ISCHIA, M. **Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone**. Water Research, v.38, n.2, p. 414 – 422, 2004.

VON GUNTEN, U. **Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation.** Water Research, v.37, n.7, p. 1443 – 1467, 2003.

WALLING, C.; KATO, S. **The Oxidations of Alcohols by Fenton's Reagent. The Effect of Copper Ion.** Journal of the American Chemical Society, v. 93, n. 17, p. 4275 – 4281, 1971.

WANG, C.; SHI, H.; ADAMS, C. D.; GAMAGEDAR, S.; STAYTON, I.; TIMMONS, T.; MA, Y. **Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry.** Water Research, v. 45, n. 4, p. 1818 – 1828, 2011.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; COSTANZO, S. D. **Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling.** Water Research, v. 41, n. 18, p. 4164 – 4176, 2007.

WEIGEL, S.; KUHLMANN, J.; HUHNERFUSS, H. **Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clorifibric acid, caffeine and DEET in the North Sea.** The Science of the Total Environment, v. 295, p. 131 – 141, 2002.

WINDHAM, G. C.; WALLER, K.; ANDERSON, M.; FENSTER, L.; MENDOLA, P.; SWAN, S. **Chlorination by-products in drinking water and menstrual cycle function.** Environmental Health Perspectives, v. 111, n. 7, p. 935 – 941, 2003.

XAVIER, T. M. R. **Mineralização de timol e bisfenol-A via ozônio, radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio.** 105 f. Tese de Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (USP), Piracicaba. 2011.

XIAO, Y.; LI, L. **Legislation of clinical antibiotic use in China.** The Lancet Infectious Diseases, v. 13, n. 3, p. 189 – 191, 2013.

YANGALI-QUINTANILLA, V.; SADMANI, A.; McCONVILLE, M.; KENNEDY, M. ; AMY, G. **Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes.** Water Research. v. 43, n. 9, p. 2349 – 2362, 2009.

YU, M. L.; GUO, Y. L.; HSU, C. C.; ROGAN, W. J. **Menstruation and reproduction in women with polychlorinated biphenyl (PCB) poisoning: long-term follow-up interviews of the women from the Taiwan Yucheng cohort.** International Journal of Epidemiology, v. 29, n. 4, p. 672 – 677, 2000.

YU, Z.; PELDSZUS, S.; HUCK, P. M. **Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound-naproxen, carbamazepine and nonylphenol- on activated carbon.** Water Research, v. 42, p. 2873 – 2882, 2008.

ZHANG, X.; FAN, L.; RODDICK, F. A. **Influence of the characteristics of soluble algal organic matter released from *Microcystis aeruginosa* on the fouling of a ceramic microfiltration membrane.** Journal of Membrane Science, v. 425-426, n. 1, p. 23 – 29, 2013.

ZHANG, Y.; ZHOU, J. L. **Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption.** Water Research, v. 39, p. 3991 – 4003, 2005.

ZHAO, J. L.; YING, G. G.; WANG, L.; YANG, J. F.; YANG, X. B.; YANG, L. H.; LI, X. **Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water on Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry.** Science of the Total Environment, v. 407, n. 2, p. 962 – 974, 2009.

ZHAO, Y.; JIANGYONG, H.; CHEN, H. **Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst β -FeOOH/resin.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 212, n. 2 – 3, p. 94 – 100, 2010.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. **The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic and pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes.** Journal of Hazardous Materials, v. 187, n. 1-3, p. 24 – 36, 2011.

10 ANEXOS

10.1 Anexo 1: Principais poluentes emergentes classificados como PPCPs

Classes de PPCPs	Substâncias	Uso
Analgésicos e anti-inflamatórios	Acetaminofeno, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, indometacina, fenazona, cetoprofeno, codeína, ácido acetil-salicílico	Têm efeito analgésico, antipirético e anti-inflamatório. Aplicados em grande parte de medicamentos. São as drogas de uso mais irrestrito atualmente.
Anti-ansiedade e psiquiátricos	Diazepam	Usados para aliviar ansiedade, nervosismo e tensões associadas a distúrbios de ansiedade
Antibióticos e antimicrobianos	Sulfonamidas, trimetoprima, fluoroquinolonas, lincomicina, clortetraciclina, eritromicina, oxitetraciclina, tetraciclina, roxitromicina, tilosina	Medicamentos vitais para tratamento de infecções tanto em humanos como em animais.
Antiepilépticos	Carbamazepina	Usados para cessar, prevenir ou controlar convulsões
Antihipertensivos	Bisoprolol, metoprolol, propranolol	Redução da pressão sanguínea nas artérias. A prevenção da pressão alta é difícil, pois a hipertensão geralmente é assintomática.
Antineoplásicos	Ciclofosfamida, ifosfamida	Usados para tratamento de tumores, linfomas, leucemia e outros distúrbios de autoimunidade
Antissépticos	Triclosan	Usados para atenuar ou parar o crescimento de germes nas superfícies externas do corpo e prevenir infecções. Distinguem-se dos antibióticos e dos desinfetantes (destroem microrganismos no interior do corpo e em superfícies inanimadas, respectivamente).
Bloqueadores solares	Benzofenona, metilbenzilideno cânfora, octilmetoxicinamato	Proteção contra efeitos nocivos da radiação ultravioleta oriunda do Sol
Broncodilatadores	Albuterol	Auxiliam os brônquios a abrirem, permitindo maior entrada de ar nos pulmões
Contraceptivos	17 α -etinilestradiol, estradiol, dietilestilbestrol, estrona	Inibição da capacidade reprodutora (fertilidade) pela atuação no sistema hormonal feminino
Contrastes de raios X	Diatrizoato, iopamidol, iopromida, iomepol	Usados para melhorar a visibilidade de estruturas internas do organismo numa imagem tomada por raios X
Fragrâncias sintéticas	Nitro-almíscar, almíscar policíclico, almíscar macrocíclico galaxolide	Substâncias presentes em produtos de perfumaria
Reguladores lipídicos	Ácido clorofibrílico, ácido fenofibrílico, bezafibrato	Usados para reduzir o nível de colesterol e de triglicérides no sangue

Classes de PPCPs	Substâncias	Uso
Repelentes de insetos	N,N-dimetilmetatoluamida (DEET)	Usados para gerar aerossóis ou emulsões nocivos a insetos

Fonte: adaptado de Esplugas et al., 2007 e Chang et al., 2009.

10.2 Anexo 2: Principais poluentes emergentes e interferentes endócrinos

Classes de EDCs	Substâncias	Uso
Bisfenóis	Bisfenol A (BPA)	Usados na produção química de polímeros (resinas epóxi e policarbonatos), retardantes de chama e borrachas
Bifenilas policloradas (PCBs)	2,2',4,4'-tetrabromado-difenil-éter, hidroxibifenil, 2,5-dicloro-4	Antigos agentes refrigerantes e lubrificantes em equipamentos elétricos (transformadores e capacitores), presentes em instalações elétricas antigas
Compostos orgânicos de estanho	Tributilestanho, trifenilestanho	Usados em pinturas anti-incrustantes para navios
Dioxinas e furanos	Dibenzo-p-dioxina, 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina, 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano	Subprodutos da incineração de organoclorados e papel ou da produção de plásticos PVC
Fármacos	Dietilestilbestrol, 17 α -etinilestradiol	Usados como contraceptivos ou como esteroides de uso terapêutico durante a menopausa feminina
Fitoestrogênios	Daidzeína, genisteína, matairesinol, enterodiol e enterolactona	Substâncias presentes em plantas comestíveis (frutas, vegetais, cereais e grãos) com capacidade de modular ou mimetizar ação estrogênica no organismo
Ftalatos	Butil-benzil-ftalato, di-iso-butil-ftalato (DIBP), di-octil-ftalato (DOP), di-iso-decil-ftalato (DIDP)	Usados na produção de plásticos (aditivos e monômeros), além de serem encontrados em resinas e detergentes
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Fluoreno, fenantreno, fluoranteno, antraceno, pireno, naftaleno	Subprodutos de combustão incompleta da madeira, carvão ou óleos
Hormônios naturais	Estrona, 17 β -estradiol	Substâncias natural e diariamente excretadas na urina de humanos e animais
Metais pesados	Cádmio, arsênio, mercúrio, chumbo	Substâncias derivadas produzidas em processos industriais metalúrgicos e de mineração
Parabenos	Metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno	Usados como conservantes em cosméticos e produtos de higiene pessoal
Pesticidas	Diclorodifeniltricloroetano (DDT), Diclorodifenildicloroetileno (DDE), deltametrina, carbofurano, atrazina, lindano, , carbendazim, tributilestanho	Usados largamente na agricultura para prevenir ou remediar o alastramento de pragas. Incluem-se inseticidas, herbicidas e fungicidas nesta categoria

Classes de EDCs	Substâncias	Uso
Retardantes de chamas bromados	Hexabromociclododecano, éteres difenílicos polibromados (PBDEs), bifenilas polibromadas (PBBs), tetrabromobisfenol A	Usados como componentes de segurança em equipamentos eletrônicos, móveis de cozinha, carpetes, travessieiros e capas plásticas
Surfactantes	Nonilfenol, nonilfenol etoxilado, octilfenol, octilfenol etoxilado	Produção de resinas fenólicas (emulsificantes e aditivos plásticos) com aplicação industrial e agrícola

Fonte: adaptado de Esplugas et al., 2007 e Chang et al., 2009.

10.3 Anexo 3: CCL3 (poluentes químicos)

Nome da substância	Registro CAS	Uso
1,1,1,2-Tetracloroetano	630-20-6	Síntese industrial de outras substâncias
1,1-Dicloroetano	75-34-3	Sorvente industrial
1,2,3-Tricloropropano	96-18-4	Fabricação industrial de tintas.
1,3-Butadieno	106-99-0	Fabricação industrial de borrachas.
1,3-Dinitrobenzeno	99-65-0	Síntese industrial de outras substâncias
1,4-Dioxano	123-91-1	Solvente ou como estabilizante de soluções na produção e processamento de papel, algodão, têxteis, arrefecedores automotivos, cosméticos e xampus.
17 α -estradiol	57-91-0	Hormônio estrogênico utilizado em produtos farmacêuticos.
1-Butanol	71-36-3	Síntese industrial de outras substâncias, solvente de tintas e aditivos de alimentos.
2-Metoxietanol	109-86-4	Bens de consumo, como cosméticos sintéticos, perfumes, fragrâncias, produtos capilares e loções para pele.
2-Propen-1-ol	107-18-6	Síntese industrial de outras substâncias e produção de flavorizantes e perfumes.
3-Hidroxicarbofurano	16655-82-6	É um carbamato, sendo oriundo da degradação de pesticidas. Seu predecessor, o carbofurano, é utilizado como inseticida.
4,4'-Metilenodianilina	101-77-9	Síntese industrial de outras substâncias, inibidor de corrosão e agente curador contra a ação de poliuretanos.
Acefato	30560-19-1	Inseticida.
Acetaldeído	75-07-0	Síntese industrial de outras substâncias, pesticida e aditivo de alimentos.

Nome da substância	Registro CAS	Uso
Acetamida	60-35-5	Solvente, solubilizador, plastificante e estabilizante.
Acetocloro	34256-82-1	Herbicida para controle de ervas daninhas em lavouras.
Ácido acetocloro etanossulfônico (ESA)	187022-11-3	O acetocloro ESA é oriundo da degradação de pesticidas a base de acetanilida. Seu predecessor, o acetocloro, é usado como herbicida para controle de ervas daninhas em lavouras.
Ácido acetocloro oxanílico (OA)	184992-44-4	O OA é oriundo da degradação de pesticidas a base de acetanilida. Seu predecessor, o acetocloro, é usado como herbicida para controle de ervas daninhas em lavouras.
Acroleína	107-02-8	Herbicida para meio aquático, também usado contra roedores e como químico industrial.
Ácido alacloro etanossulfônico (ESA)	142363-53-9	O alacloro ESA é oriundo da degradação de pesticidas a base de acetanilida. Seu predecessor, o alacloro, é usado como herbicida para controle de ervas daninhas em lavouras.
Ácido alacloro oxanílico (OA)	171262-17-2	O alacloro ESA é oriundo da degradação de pesticidas a base de acetanilida. Seu predecessor, o alacloro, é usado como herbicida para controle de ervas daninhas em lavouras.
α -Hexaclorociclohexano	319-84-6	É um componente do hexacloreto de benzila (BHC), teve larga utilização como inseticida.
Anilina	62-53-3	Químico industrial, como solvente, na síntese de explosivos, produtos de borracha e isocianatos.
Bensulida	741-58-2	Herbicida.
Cloreto de benzila	100-44-7	Síntese industrial de outras substâncias, como plásticos, tintas, lubrificantes, gasolina e fármacos.
Hidroxianisol butilado (BHA)	25013-16-5	Aditivo de alimentos (antioxidante).
Captano	133-06-2	Fungicida.
Clorato (ácido clórico)	14866-68-3	Cloratos são utilizados na agricultura como defoliantes ou dissecantes e podem ocorrer em água de distribuição de acordo com o uso de desinfetantes como o dióxido de cloro.
Clorometano (Metil cloreto)	74-87-3	Agente espumante para a produção de outras substâncias.
Cletodim	110429-62-4	Herbicida.
Cobalto	7440-48-4	Elemento de ocorrência natural, teve larga utilização na medicina como um germicida, na forma de cloretos de cobalto.

Nome da substância	Registro CAS	Uso
Hidroperóxido de cumeno	80-15-9	Químico industrial, é usado na síntese de outras substâncias.
Cianotoxinas		Toxinas naturalmente produzidas e liberadas por cianobactérias (“algas azuis/verdes”). Estudos sugerem três cianotoxinas para considerações: Anatoxina-a, Microcistina-LR e Cilindrospermopsina.
Dicrotofós	141-66-2	Inseticida.
Dimethipin	55290-64-7	Herbicida e regulador para o crescimento de plantas.
Dimetoato	60-51-5	Inseticida em lavouras, (como as de algodão), pomares, vegetais, florestas e em âmbito residencial.
Dissulfoton	298-04-4	Inseticida.
Diuron	330-54-1	Herbicida.
Equilenina	517-09-9	Hormônio estrogênico utilizado em produtos farmacêuticos.
Equilina	474-86-2	Hormônio estrogênico utilizado em produtos farmacêuticos.
Eritromicina	114-07-8	Formulações farmacêuticas como antibiótico.
Estradiol (17 β estradiol)	50-28-2	Hormônio estrogênico utilizado em produtos farmacêuticos.
Estriol	50-27-1	Hormônio estrogênico utilizado em produtos farmacêuticos veterinários.
Estrona	53-16-7	Hormônio estrogênico utilizado em produtos farmacêuticos humanos e veterinários.
Etinil estradiol (17 α etinil estradiol)	57-63-6	Hormônio estrogênico utilizado em produtos farmacêuticos humanos e veterinários.
Etoprofós	13194-48-4	Inseticida.
Etilenoglicol	107-21-1	Anticongelante utilizado em unidades fabris têxteis, sendo que já foi empregado como pesticida, hoje de uso proibido.
Óxido de etileno	75-21-8	Fumigante fungicida e inseticida.
Etilenotiouréia (ETU)	96-45-7	Síntese industrial de outras substâncias, como policloroprene vulcanizado (neoprene) e borrachas poliacriladas, e como pesticida.
Fenamifós	22224-92-6	Inseticida.
Formaldeído	50-00-0	Já foi utilizado como fungicida, pode manifestar-se como subproduto de desinfecção e até pode ocorrer naturalmente.

Nome da substância	Registro CAS	Uso
Germânio	7440-56-4	Elemento de ocorrência natural, é comumente empregado como dióxido de germânio em fósforos, transistores e diodos, e em galvanoplastia.
Halon 1011 (bromoclorometano)	74-97-5	Fluido empregado como extintor de incêndio e como supressor de explosões, bem como solvente na fabricação de pesticidas. Pode aparecer como subproduto de desinfecção em águas de distribuição.
HCFC-22 (clorodifluorometano)	75-45-6	Usado como refrigerante, como solvente a baixas temperaturas e como resinas fluorcarbonadas, especialmente em polímeros derivados de tetrafluoretileno.
Hexano	110-54-3	Solvente, é um alcano de ocorrência natural.
Hidrazina	302-01-2	Síntese industrial de outras substâncias, como propelentes de foguetes e misturas para limpeza (remoção) de oxigênio e cloro.
Mestranol	72-33-3	Hormônio estrogênico utilizado em produtos farmacêuticos humanos (anticoncepcionais) e veterinários.
Metamidofós	10265-92-6	Inseticida.
Metanol	67-56-1	Solvente industrial, aditivo para gasolina e também como anticongelante.
Brometo de metila (Bromometano)	74-83-9	Fumigante fungicida.
Éter metil-terc-butílico	1634-04-4	Aditivo para aumentar octanagem na gasolina, também usado para a síntese de isobuteno e como solvente de extração.
Metolacloro	51218-45-2	Herbicida para controle de ervas daninhas em lavouras.
Ácido metolacloro etanossulfônico (ESA)	171118-09-5	O ácido metolacloro ESA é oriundo da degradação de pesticidas a base de acetanilida. Seu predecessor, o metolacloro, é usado como herbicida.
Ácido metolacloro oxanílico (OA)	152019-73-3	O ácido metolacloro OA é oriundo da degradação de pesticidas a base de acetanilida. Seu predecessor, o metolacloro, é usado como herbicida.
Molinato	2212-67-1	Herbicida.
Molibdênio	7439-98-7	Elemento de ocorrência natural, usualmente empregado como reagente químico na forma de trióxido de molibdênio.
Nitrobenzeno	98-95-3	Usado na produção de anilina e como solvente na fabricação de tintas, ceras para metais, pisos e para sapatos, explosivos, corantes, pesticidas e fármacos (como acetaminofeno).

Nome da substância	Registro CAS	Uso
Nitroglicerina	55-63-0	Fármacos, produção de explosivos e propelente de foguetes.
N-Metil-2-pirrolidona (NMP)	872-50-4	Solvente na indústria química, pesticida e aplicado na composição de embalagens de alimentos.
N-nitrosodietilamina (NDEA)	55-18-5	Nitrosamina usada como aditivo para gasolina e lubrificantes, como antioxidante, como estabilizante em plásticos e pode ocorrer também como subproduto de desinfecção do tratamento de água.
N-nitrosodimetilamina (NDMA)	62-75-9	Nitrosamina que já foi utilizada na produção de combustível para foguetes, hoje usada como solvente industrial e antioxidante, podendo ocorrer também como subproduto de desinfecção do tratamento de água.
N-nitroso-di-n-propilamina (NDPA)	621-64-7	Nitrosamina que pode ocorrer como subproduto de desinfecção do tratamento de água.
N-Nitrosodifenilamina	86-30-6	Nitrosamina usada como reagente químico e como aditivo para polímeros e borrachas, podendo ocorrer também como subproduto de desinfecção do tratamento de água.
N-nitrosopirrolidina (NPYR)	930-55-2	Nitrosamina usada em química laboratorial, podendo ocorrer como subproduto de desinfecção do tratamento de água.
Noretindrona (19-noretisterona)	68-22-4	Hormônio similar à progesterona usado em fármacos.
N-propilbenzeno	103-65-1	Usado na fabricação de metilestireno, em tinturaria têxtil, como solvente em tintas de secagem rápida e como constituinte do asfalto e do nafta.
o-Toluidina	95-53-4	Produto químico industrial usado na fabricação de substâncias diversas: corantes, borracha, fármacos e pesticidas.
Metiloxirano (óxido de propileno)	75-56-9	Produto químico industrial usado na fabricação de substâncias diversas.
Metiloxidemeton	301-12-2	Inseticida.
Oxifluorfem	42874-03-3	Herbicida.
Perclorato	14797-73-0	Fabricação de fogos de artifício, explosivos, sinalizadores e propelente para foguetes. Pode-se verificar formação natural de percloratos, mas sua ocorrência se deve principalmente à atividade industrial.
Ácido perfluoro-octanossulfônico (PFOS)	1763-23-1	Uso em espumas de combate a fogo e outros tipos de surfactantes.

Nome da substância	Registro CAS	Uso
Ácido perfluoro-octanóico (PFOA)	335-67-1	Fabricação de fluoropolímeros, fundamentais para a síntese de produtos anti-aderentes: utensílios de cozinha e membranas impermeáveis para roupas de mergulho e uso diverso.
Permetrina	52645-53-1	Inseticida.
Profenofós	41198-08-7	Inseticida e acaricida.
Quinolina	91-22-5	Síntese industrial de outras substâncias, fármaco (anti-malária) e flavorizante de alimentos.
RDX (Hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina)	121-82-4	Explosivo.
sec-Butilbenzeno	135-98-8	Solvente para composições de revestimento, também empregado em sínteses orgânicas, como plastificante e em surfactantes.
Estrôncio	7440-24-6	Elemento de ocorrência natural, usualmente empregado como carbonato de estrôncio para aplicação em pirotecnia, produção de aço e na remoção (limpeza) de chumbo.
Tebuconazole	107534-96-3	Fungicida.
Tebufenozida	112410-23-8	Inseticida.
Telúrio	13494-80-9	Elemento de ocorrência natural, usualmente empregado como telurito de sódio na bacteriologia e na medicina.
Terbufós	13071-79-9	Inseticida.
Terbufós sulfona	56070-16-7	É oriundo da degradação de pesticidas a base de fosfoditioato. Seu predecessor, o terbufós, é usado como inseticida.
Thiodicarb	59669-26-0	Inseticida.
Thiophanato metílico	23564-05-8	Fungicida.
Diisocianato de tolueno	26471-62-5	Fabricação de plásticos.
Tribufos	78-48-8	Inseticida e desfolhante em plantações de algodão.
Trietilamina	121-44-8	Usado em síntese industrial de outras substâncias, como estabilizante para herbicidas e pesticidas, em bens de consumo diversos, em aditivos de alimentos, na indústria fotográfica e em produtos limpadores de tapetes e carpetes.
Trifenil hidróxido de estanho (TPTH)	76-87-9	Pesticida.
Uretano	51-79-6	Componente de tintas.

Nome da substância	Registro CAS	Uso
Vanádio	7440-62-2	Elemento de ocorrência natural, usualmente empregado como pentóxido de vanádio na produção de outras substâncias e como catalizador.
Vinclozolina	50471-44-8	Fungicida.
Ziran	137-30-4	Fungicida.

Fonte: adaptado de USEPA, 2009.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TC	2. DATA 24 de novembro de 2014	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/TC-103/2014	4. N° DE PÁGINAS 149
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo da contaminação de águas potáveis por poluentes emergentes.			
6. AUTOR(ES): Luiz Eduardo Dias Bezerra Filho			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Saneamento, Poluentes emergentes, Desreguladores endócrinos, Ecotoxicologia, Processos oxidativos avançados, Membranas			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Poluição da água; Tratamento de água; Membranas; Meio ambiente; Recursos hídricos; Engenharia sanitária.			
10. APRESENTAÇÃO: X Nacional Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Graduação em Engenharia Civil-Aeronáutica. Orientador: Prof. Dr. Marcelo De Julio. Publicado em 2014.			
11. RESUMO: Poluentes emergentes são contaminantes que ocorrem a concentrações vestigiais no ambiente (na ordem de ng.L ⁻¹) e que, por terem sido detectados recentemente, são suspeitos de causarem efeitos maléficos à saúde humana e às comunidades animais, porém sem evidências irrefutáveis disso. Este Trabalho de Graduação aborda a contaminação de mananciais e de redes de abastecimento de água potável por poluentes emergentes. Realiza-se uma vasta revisão de literatura para: listar os principais contaminantes emergentes conhecidos; colher evidências mundiais dos efeitos ecotoxicológicos provocados por poluentes emergentes (inclusive interferências hormonais) na saúde de populações humanas e animais; elencar e detalhar meios modernos de detecção analítica desses contaminantes, e; elencar e detalhar as principais tecnologias avançadas de tratamento adequadas à remoção de poluentes emergentes. As conclusões finais deste trabalho são que, disseminados em águas potáveis e em corpos hídricos de todo mundo (inclusive do Brasil), os poluentes emergentes ameaçam a saúde pública e, por isso, requerem atenção e tratamentos com urgência. Mesmo economicamente, atesta-se que tecnologias avançadas de remoção são compatíveis com a realidade dos grandes centros urbanos brasileiros, especialmente a Região Metropolitana de São Paulo: além de mananciais gravemente contaminados, a situação de São Paulo se agrava com a escassez hídrica que enfrenta, exigindo ainda mais cautela com a qualidade das águas potáveis veiculadas à população.			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () CONFIDENCIAL () SECRETO			