

## 27º. Encontro Técnico AESABESP

### PROSPECÇÃO DE TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE POLUENTES EMERGENTES

#### **Bruno Sidnei da Silva**

Engenheiro Sanitarista e Ambiental graduado pela Universidade Federal de Santa Catarina. Engenheiro do Departamento de Pesquisa, Desenvolvimento Tecnológico e Inovação da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - SABESP.

**Endereço:** Rua Costa Carvalho, nº 300 – Pinheiros – São Paulo / SP - CEP: 05429-900 – Brasil. Tel: +55 (11) 3388-9751 - Fax: +55 (11) 3388-8695 - e-mail: bsidnei@sabesp.com.br.

#### **Ana Lúcia da Silva**

Engenheira Química pela Faculdade Osvaldo Cruz. Mestre em Engenharia Civil Escola Politécnica da USP. Doutora pela Faculdade de Saúde Pública da USP. Gerente de Divisão de Controle Sanitário do Médio Tietê/RMOC da Sabesp.

#### **RESUMO**

Este artigo apresenta o resultado de um estudo prospectivo de tecnologias voltado à identificação e tratamento de poluentes emergentes, como os contaminantes farmacêuticos, produtos de cuidado pessoal, hormônios, interferentes endócrinos, retardantes de chama, alguns pesticidas, entre outros novos contaminantes, como as drogas ilícitas, os meios de contraste, os subprodutos do tratamento e os adoçantes artificiais. Como a gama de novos contaminantes é bastante ampla, os processos de tratamento estudados para sua remoção são bastante diversificados, destacando-se os processos oxidativos avançados, os processos físicos como a adsorção em carvão ativado, processos químicos como a ozonização, e alguns processos biológicos, como os sistemas de lodos ativados com alta idade do lodo e sistemas naturais do tipo 'wetlands'. Para o desenvolvimento desse estudo foi utilizado a base de artigos da 'Web of Science', que contém diversos periódicos amplamente reconhecidos no meio técnico-científico como periódicos de alto grau de relevância, e que permite com que as informações de cada artigo sejam exportadas em formato de texto, possibilitando sua análise em uma planilha de dados, como as do Microsoft Excel. Finalmente apresenta-se uma revisão bibliográfica com resultados de eficiência de remoção para alguns desses contaminantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** Prospecção, Poluentes Emergentes, Contaminantes Emergentes.

## **INTRODUÇÃO**

O avanço do desenvolvimento tecnológico vem produzindo uma grande gama de novas substâncias químicas, que após serem consumidas pela sociedade são lançadas no meio ambiente diariamente sem que seus impactos sejam plenamente conhecidos. Porém, é de conhecimento que muitos destes poluentes, mesmo em concentrações bastante baixas, na ordem de nanogramas por litro, podem interferir no sistema endócrino dos seres vivos, ou causar algum outro efeito adverso como a mutagenicidade. Além destes inconvenientes, a sociedade vem apresentando grande preocupação com estes poluentes, especialmente quando o assunto envolve projetos de sistemas de reúso de água.

Visando avaliar a ocorrência, variabilidade e as tecnologias atualmente empregadas para remediação desses contaminantes emergentes, foi desenvolvido um estudo prospectivo de tecnologias, utilizando a base de artigos da 'Web of Knowledge', denominada de 'Web of Science'. O objetivo de um estudo prospectivo é identificar as tecnologias de tratamento mais recorrentes, para a remediação desse novo grupo de contaminantes. Além disso, o estudo prospectivo permite mapear onde o conhecimento sobre determinado assunto encontra-se mais difundido, aonde vem sendo mais estudado, e identificar os principais pesquisadores e instituições envolvidas com o tema.

Além disso, apresenta-se um levantamento bibliográfico para várias tecnologias de remoção voltadas para os poluentes emergentes, assim como as eficiências apresentadas durante testes realizados em bancada ou em escala real. Finalmente, avalia-se um assunto pouco tratado, mas de extrema importância, que é a formação de subprodutos no tratamento de água e esgoto para algumas tecnologias e em função das características do sistema de tratamento. A partir da constatação da presença de contaminantes químicos que não seriam facilmente removidos pelos métodos clássicos e convencionais de tratamento, a engenharia sanitária passou a se preocupar com o desenvolvimento de novas tecnologias, usualmente utilizadas para o "polimento" do efluente final do tratamento de esgotos ou da água potável. Os métodos de tratamento em saneamento podem ser subdivididos em tecnologias que utilizam métodos destrutivos ou conservativos, ou ainda, processos onde ocorre a degradação dos poluentes e processos onde ocorre apenas a transferência de fases sem que o contaminante seja necessariamente degradado. Em um processo de tratamento onde ocorre a degradação química, podem ser gerados subprodutos com características que podem ser tão ou mais indesejáveis que os compostos que os originaram. Nos processos de transferência de fase, decorre uma concentração dos compostos químicos (também conhecido dentro do jargão técnico como resíduo ou refugo) que deverão ser posteriormente descartados adequadamente, de forma a não recontaminar o meio ambiente. Questiona-se até que ponto tecnologias que têm como objetivo a remoção de determinados contaminantes emergentes conhecidos podem vir a gerar subprodutos com impactos à saúde pública, e em alguns casos transformar essas substâncias em outras desconhecidas através de interações e reações durante o processo de tratamento, e que também podem ser consideradas como poluentes emergentes.

## **OBJETIVO GERAL**

Desenvolver um estudo prospectivo de tecnologias voltado ao tratamento de poluentes emergentes, assim como um levantamento bibliográfico sobre remoções e eficiências.

## **OBJETIVO ESPECÍFICO**

- Identificar as principais categorias (ou tipos) de poluentes emergentes;
- Apresentar uma análise abrangente do tema, com identificação dos países mais relevantes nesta área do conhecimento, principais instituições de pesquisa, principais autores; principais periódicos, etc.;
- Identificar os principais processos e tecnologias de tratamento empregadas para a remoção de poluentes emergentes.

## **BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

De acordo com HESPANHOL (2013), "a enorme variedade de produtos e compostos químicos que adentram ao mercado consumidor continuamente, fatalmente, terá seu fim nos corpos hídricos que constituem nossas fontes de abastecimento público de água. Esses compostos são originários da fabricação de medicamentos para uso humano e veterinário, cosméticos e artigos de perfumaria, sabões, sabonetes e detergentes sintéticos, fertilizantes, fungicidas, herbicidas, inseticidas, produtos de limpeza e polimento, retardantes de chama, repelentes de insetos, surfactantes, e muitos outros".

Um estudo publicado por FOCAZZIO *et al* (2008), identificou que os cinco produtos químicos mais frequentemente detectados nas águas superficiais dos Estados Unidos foram: colesterol (59%, esteróis naturais), metolaclo (53%, herbicida), cotinina (51%, metabólito da nicotina), beta-sitosterol (37%, esteróis vegetais naturais), e 1,7-dimetilxantina (27%, metabólito da cafeína). Já nas águas subterrâneas foram o tetracloretileno (24%, solvente), carbamazepina (20%, farmacêutica), bisfenol-A (20%, plastificante), 1,7-dimetilxantina (16%, metabólito cafeína), e tri (2-cloroetil) fosfato (12%, retardante de fogo).

Outras investigações realizadas na Áustria, Brasil, Canadá, Croácia, Inglaterra, Alemanha, Grécia, Itália, Espanha, Suíça, Holanda, e também nos EUA, identificaram mais de 80 compostos, medicamentos e vários metabólitos de drogas no ambiente aquático (HEBERER, 2002).

Em geral, a degradação destes poluentes por processos convencionais de tratamento é bastante dificultada, em razão das baixas concentrações e da usual resistência que deriva de sua natureza química (DURIGAN *et al*, 2012).

Os avanços tecnológicos e o desenvolvimento de novas técnicas analíticas nos últimos anos permitiram a análise desses poluentes, como os fármacos, em baixas concentrações e em todos os tipos de água (esgotos, águas superficiais, águas subterrâneas e água potável) e em matrizes sólidas (lodo de esgoto, estrumes, solos e sedimentos). Adicionalmente, resultados a respeito de graves efeitos de feminilização ou masculinização de organismos aquáticos ocasionados por baixas concentrações na ordem de ng/L de compostos perturbadores endócrinos (como exemplo hormônios), tem contribuído para atrair a atenção do público e da comunidade científica. Eventualmente, existem preocupações de que outros poluentes emergentes concebidos para ter efeitos biológicos especiais também sejam perigosos ao meio ambiente. Obviamente, o desenvolvimento adequado destas pesquisas poderá determinar que alguns desses poluentes emergentes sejam incluídos nos programas de monitoramento e até mesmo tenham seus limites legais estabelecidos no futuro (TERNES *et al.*, 2006; REEMTSMA *et al.*, 2008 apud FERREIRA, 2011).

Paralelamente ao crescimento de produtos químicos, diversos organismos patogênicos emergem ou reemergem após um longo período de inatividade em função de alterações ambientais, de comportamento humano ou de desenvolvimento tecnológico. Provocam doenças cujas incidências cresceram nas últimas duas décadas ou que apresentam potencial para crescerem em um futuro próximo. Há diversas categorias de poluentes emergentes, ou seja, microrganismos que são totalmente novos (como os vírus da imunodeficiência humana VIH-1 e VIH-2 e o da gripe aviária H5N1), os que já eram conhecidos e que apenas recentemente foram considerados como patogênicos (como o *Helicobacter pylori*), os que já eram conhecidos, mas apresentaram aumento de virulência (como os *Streptococcus pyogenes*), ou os que adquiriram resistência a antibióticos (como o *Streptococcus pneumoniae*, o *Mycobacterium tuberculosis*, o *Staphylococcus aureus* e o *Enterococcus faecium*) (HESPANHOL, 2013). Em um passado recente, um relatório da Organização Mundial de Saúde (OMS) indicou que o desenvolvimento de genes resistentes a antibióticos seria, no próximo século, um dos desafios mais críticos para a saúde humana e enfatizava a necessidade de se estabelecer uma estratégia global para conter esta resistência (PRUDEN *et al.*, 2006).

Alguns destes poluentes emergentes, que possuem potencial para alterar o funcionamento normal dos sistemas endócrinos, passaram a ser identificados como, interferentes, desreguladores ou perturbadores endócrinos (HESPANHOL, 2013).

De acordo com trabalho de FERNANDES & GIOVANELLA (2011), “a lista de contaminantes identificados como interferentes (desreguladores) endócrinos resultantes de atividades antrópicas e encontradas em águas residuais é extensa. Porém, os hormônios naturais (estrone, 17 $\beta$ -estradiol e estriol) e sintéticos (17 $\alpha$ -etinilestradiol e mestranol) são os principais causadores de atividades estrogênicas encontrados em corpos aquáticos, no esgoto bruto ou tratado. O hormônio 17 $\beta$ -estradiol aporta nos corpos aquáticos devido à frequente utilização como aditivo em alimentos para bovinos, sendo excretado principalmente por meio da urina. Criações industriais de animais, como bovinos e suínos, bem como os efluentes das estações de tratamento de esgotos domésticos, são as principais fontes de 17 $\beta$ -estradiol para o ambiente. O hormônio sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol também é considerado um desregulador endócrino de grande importância, devido a sua ampla utilização em contraceptivos, nas terapias de reposição hormonal e no tratamento do câncer de próstata. De modo geral, os estrogênios sintéticos são muito menos ativos do que os naturais, no entanto, incrementam a estrogenicidade de outros compostos químicos.”

Pelo fato de antagonizar, anular ou imitar as ações dos hormônios naturais, a dose-resposta destes produtos sintéticos é bastante difícil de ser avaliada, pois depende de cada composto, de cada sistema endócrino e da faixa etária dos indivíduos expostos. O efeito sinérgico também é preponderante para esses casos. De modo

geral, a dose-resposta é associada a valores numéricos muito baixos (na ordem de nanogramas por litro), exercendo ações diferentes de outros compostos químicos, os quais não atuam diretamente sobre sistemas endócrinos (HESPANHOL, 2013). É importante ressaltar que não apenas os hormônios naturais ou sintéticos exercem ações de desregulação endócrina. Na verdade, há uma extensa lista de substâncias que estão sendo estudadas em caráter prioritário por várias entidades científicas, e com resultados analíticos e avaliações de impacto centralizados na Agência Ambiental Americana (EPA) em um programa chamado *Endocrine Disruptor Screening Program* (EDSP). A lista mais recente referente aos resultados <sup>1</sup> que pode ser encontrada no site da EPA considera uma série de testes realizados visando determinar o efeito de desregulação e não apenas a presença do contaminante, avaliado a partir de vários ensaios diferentes capazes de avaliar o impacto em um organismo vivo.

Recentemente, alguns estudos vêm detectando a presença de drogas ilícitas em efluentes de estações de tratamento de esgotos e nas águas superficiais, classificando-as também como poluentes emergentes. Estas substâncias são excretadas na urina e nas fezes de forma inalterada, e através de seus metabólitos, em percentagens elevadas após o consumo. Exemplos de drogas ilícitas detectadas nas águas superficiais são a morfina, a cocaína, a metanfetamina e o ecstasy. Todas estas drogas têm atividades farmacológicas potentes, e sua presença como misturas complexas nas águas de superfície pode ser tóxica para os organismos aquáticos (ZUCATTO & CASTIGLIONI, 2009). Outro exemplo de novo contaminante emergente são os adoçantes artificiais, como o ciclamato, a sacarina sódica e a sucralose, que devido a baixa capacidade de remoção nos sistemas convencionais de tratamento, acabam por serem lançados nas águas superficiais (SCHEURER *et al*, 2010).

## METODOLOGIA

Para a realização do estudo de prospecção tecnológica foram utilizados, como fontes de informação, artigos científicos publicados em revistas científicas ou revistas técnicas especializadas, devidamente indexadas na base de artigos 'Web of Science', da 'Web of Knowledge' (Figura 1).

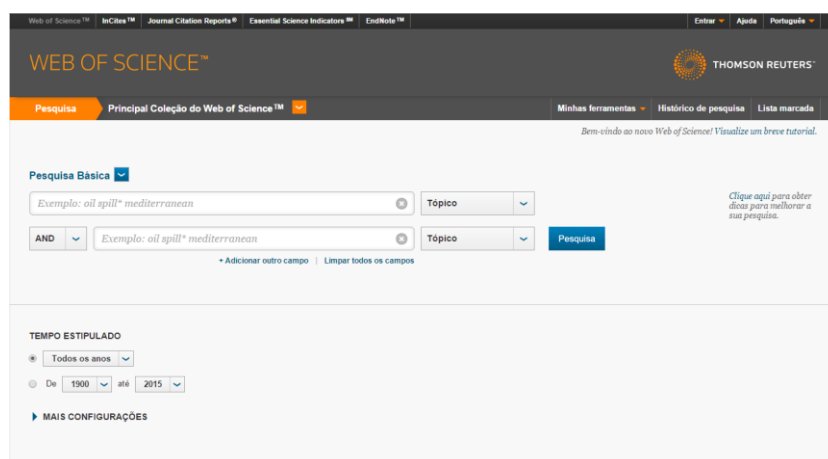


Figura 1 – Base de Artigos da Web of Knowledge (Web of Science), acessado em 03/11/2015.

A construção dos termos de busca para o tema proposto foi realizada a partir de uma 'pré-consulta' em trabalhos técnicos publicados na base do Google Acadêmico. A finalidade desta consulta prévia foi identificar os termos mais recorrentes ao tema 'Poluentes Emergentes'.

A tabela 1 a seguir apresenta a matriz de termos utilizada no processo de busca que apresentou resultados com maior pertinência ao assunto tratado.

<sup>1</sup> <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/overview-second-list-chemicals-tier-1-screening-under-endocrine-disruptor>

**Tabela 1 – Termos de Busca (Query) Utilizados na Pesquisa de Artigos**

Query - WOK						
Operador	Termo 1	Termo 2	Termo 3	Termo 4	Termo 5	Termo 6
	Tópico	Tópico	Tópico	Tópico	Tópico	Período
OR ↓	Emergent	*pollutants	treatment	wastewater	method near/2 determination	2005 a 2015
	Emerging	contaminants	removal	"waste water"		
		residues	decontamination			
Operador	AND				NOT	AND

A busca retornou um total de 846 artigos científicos publicados em periódicos indexados na base entre os anos de 2005 e 2015. Os artigos são exportados do ambiente da ‘Web of Science’ em formato de texto, para posteriormente serem importados pelo Microsoft Excel, permitindo com que as informações sejam analisadas na forma de uma planilha de dados.

Como o número de artigos encontrados foi bastante elevado, adotou-se nesse estudo prospectivo os seguintes critérios:

- Artigos publicados entre 2005 e 2014: Analisados todos os artigos com pelo menos 5 (cinco) citações;
- Artigos publicados em 2015: Analisados todos os artigos com pelo menos 1 (uma) citação.

Assim, a amostra analisada se reduziu para um total de 433 artigos, ou seja, 51% do universo amostral.

Para a identificação do tipo de poluente, processo de tratamento e tecnologia abordada em cada artigo, foi seguido o seguinte rito de análise:

- Análise do Título
- Análise das Palavras-chave
- Análise do Resumo
- Análise do Artigo

No estudo de prospecção tecnológica, a análise do artigo na íntegra só se faz necessário quando a identificação do poluente, processo de tratamento ou tecnologia não for possível através dos três primeiros passos. A figura a seguir apresenta um resumo da planilha de dados do estudo de prospecção tecnológica. Nessa planilha, cada linha contém informações sobre um artigo, dividido em diversas colunas. Cada coluna traz informações específicas, como título, palavra-chave, autor, autor principal, número de citações, resumo, e etc. Na visualização da figura a seguir, várias colunas foram ocultadas da exibição, por questão de espaço. Conforme se prosseguia a análise de cada artigo, inseriam-se colunas à direita da planilha original (cor da fonte de texto em azul), com informações sobre o tipo de poluente abordado, o processo e a tecnologia de tratamento.

PT	Título	Palavras-chave	Resumo	Citações	Z9	U1	U2	Poluente Emergente	Processo	Tecnologia Principal
J	Decontamination of wastewaters containing synthetic organics: Dyes removal, Electrocoagulation Effluents of a large variety of industries usu			625	643	141	625	Corantes Sintéticos	POA	Eletro-Fenton
J	Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems: Residual pharmaceuticals; Advan Over the past few years, pharmaceuticals ar			434	447	53	304	Disruptores Endócrinos	POA	Foto-Fenton
J	Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptor; pharmaceutical Endocrine disrupting chemicals and pharma			285	314	49	214	Contaminantes Farmacêuticos; Disruptores Endócrinos	Disruptores Endócrinos	Separação por Membranas/Osmose Reversa
J	A national reconnaissance for pharmaceuticals and other emerging contaminants; drinking water Numerous studies have shown that a vari			271	284	26	188	Contaminantes Farmacêuticos		
J	Lessons from endocrine disruption and their application to other issues concerning trace organics in the past 10 years, many thousands of rese			232	247	15	81	Disruptores Endócrinos	Biológico	Lodos Ativados
J	Fate of pharmaceuticals and personal care products in waste Database; Pharmaceuticals; Persi We created a database in order to quantitat			208	235	23	131	Contaminantes Farmacêuticos	Biológico; Separação por Membranas	Lodos Ativados
J	Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and emerging pollutants; Pharmaceutical This work reports a systematic survey of o			199	211	44	246	Contaminantes Farmacêuticos	Químico	Ozonização
J	Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) Endocrine disrupting compounds Endocrine disrupting compounds (EDCs) are			197	221	30	213	Disruptores Endócrinos	POA	
J	Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and Sewage sludge; Biosolids; Land use A broad spectrum of organic chemicals is es			169	177	57	322	Disruptores Endócrinos		
J	A review of the effects of emerging contaminants in waste: Emerging contaminants; Environ The occurrence of emerging or newly identi			169	178	36	248	Disruptores Endócrinos	Separação por Membranas	Nanofiltração
J	Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application In this study, the presence, composition, an			166	177	24	101	Contaminantes Farmacêuticos	Físico-Químico	Eletro-Ionização
J	Nanotechnology and water treatment: Applications and emerging contaminants; Nanotechnology; nanoparticles; Nanotechnology, the engineering and art of			164	170	41	255	Poluentes Inorgânicos; Poluentes Orgânicos	Químico	Adsorção com Nanopartículas
J	Impacts of emerging organic contaminants on freshwater re Review; Pharmaceuticals and hor Rapid urbanization and frequent disposal of			162	166	52	260	Contaminantes Farmacêuticos; Disruptores Endócrinos		
J	Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous solutions; Antibiotics; Emerging pollutants; Over the past few years, antibiotics have be			152	158	79	363	Contaminantes Farmacêuticos	POA	Foto-Fenton
J	Membrane bioreactor technology for wastewater treatment: wastewater reclamation; water reuse Treatment technology for water recycling in			152	176	4	61	Poluentes Inorgânicos; Poluentes Orgânicos	Biológico; Separação por Membranas	Lodos Ativados
J	Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues			130	139	6	61	Disruptores Endócrinos		
J	Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants; Industrial; Pesticides; Pharmaceutical Organic chemicals have been detected at tr			129	130	28	207	Contaminantes Farmacêuticos		
J	Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes: fate; pharmaceuticals; pollution; The presence of human pharmaceutical con			129	139	15	77	Contaminantes Farmacêuticos	Físico	Carvão Ativado Granular
J	Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under Harvesting abundant and renewable sunlight			128	131	64	481	Compostos Orgânicos Sintéticos	POA; Químico	Fotocatálise heterogênea
J	Benztiazoles, alkylphenols and bisphenol A in municipal wastewater: Background. Many organic micropollutants in			124	128	11	64	Disruptores Endócrinos		
J	Review on endocrine disrupting-emerging compounds in an endocrine disrupting compounds Because of the vast use of organic chemical			118	121	11	95	Disruptores Endócrinos	POA; Físico	Fotocatálise heterogênea
J	Laccases for removal of recalcitrant and emerging pollutants; Laccase; Phenols; Wastewater; CI Bioremediation of wastewater can be enha			113	118	14	97	Disruptores Endócrinos	Biocatalítico	Processo Enzimático
J	Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of emerging pollutants; Hospital effluents Hospital wastewaters contain a variety of to			112	117	26	110	Contaminantes Farmacêuticos; Disruptores Endócrinos	POA; Separação por Membranas	Lodos Ativados
J	Degradation of fifteen emerging contaminants at micro- and nano-scale: Emerging contaminants; Pharmaceutical The degradation of 15 emerging contaminar			107	110	23	104	Contaminantes Farmacêuticos; Disruptores Endócrinos	POA	Foto-Fenton
J	Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents: Polymeric adsorbents; Polymer In the past decade polymeric adsorbents h			105	108	29	107	Poluentes Inorgânicos	Químico	Adsorção Química
J	Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate The occurrence and fate of polyfluoroalkyl c			102	114	27	147	Compostos Perfluorados		
J	Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem N-Nitrosodimethylamine (NDMA), a membe			99	120	12	70			

**Figura 2 – Resumo da Planilha de Prospecção Tecnológica**

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise Abrangente

O estudo prospectivo permitiu identificar os principais autores (pesquisadores) cujos trabalhos científicos foram publicados em periódicos internacionais indexados na base de dados da 'Web of Science'. Além dos pesquisadores, foi possível identificar os principais países produtores de conhecimento nesta área, as principais instituições de pesquisa e os principais periódicos. A Figura 3 a seguir apresenta os principais autores classificados em função do número de citações recebidas por seus trabalhos.

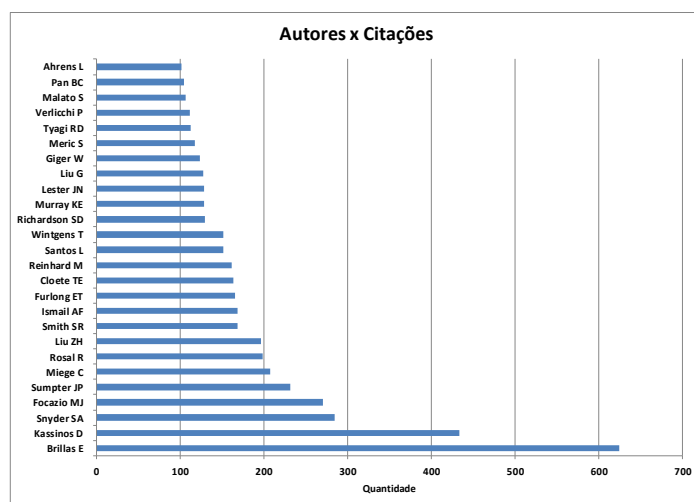


Figura 3 – Principais Autores em Função do Número de Citações Recebidas

Observa-se da figura anterior que se destacam como os principais autores no tema os pesquisadores Enric Brillas, da Universidade de Barcelona (Espanha) e Despo Kassinos, da Universidade do Chipre, seguidos de Shane A. Sneider, da Agência de Águas do Sul de Nevada, localizada nos Estados Unidos, e Michael. J. Focazio, do Centro de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos (US Geological Survey).

Com relação aos principais países produtores de conhecimento no tema, a figura a seguir apresenta a Espanha, seguida dos Estados Unidos como os dois países mais relevantes.

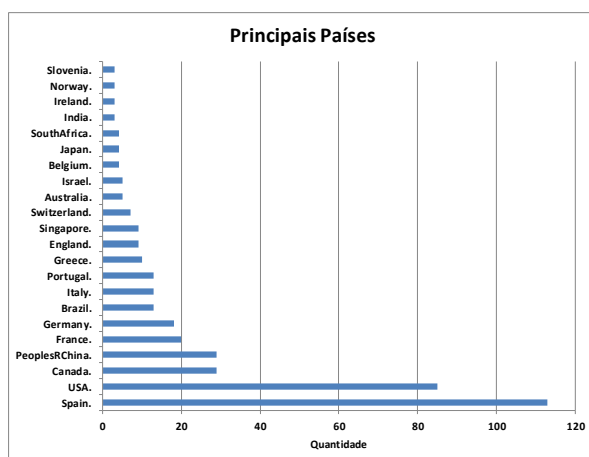


Figura 4 – Principais Países Produtores de Conhecimento

Vale destacar que o Brasil aparece entre os 10 (dez) primeiros países produtores do conhecimento. Com relação às principais instituições, a figura a seguir mostra que a Plataforma Solar Almeria, seguida da Universidade Girona e Universidade de Estremadura, localizadas na Espanha, se destacam como as principais instituições de pesquisa.

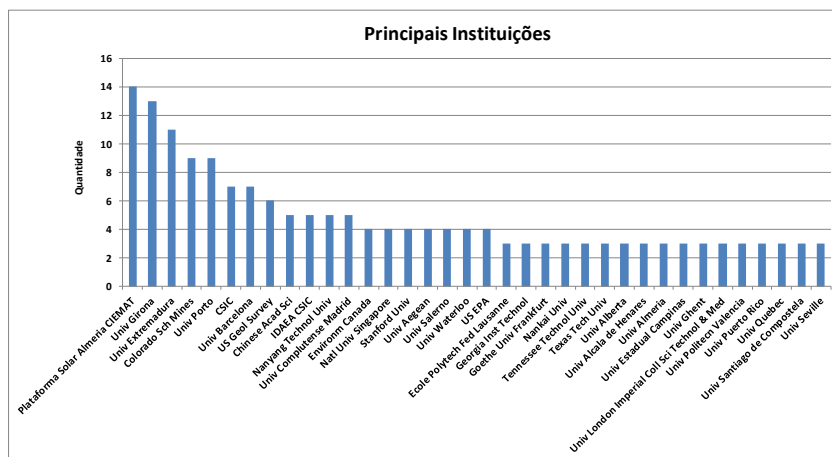


Figura 5 – Principais Instituições

Quanto à área do conhecimento, a área de ciências ambientais e ecologia, seguida da área de engenharia, recursos hídricos e o setor químico concentram mais de 85% da produção científica, desde pesquisas envolvendo a ocorrência de poluentes emergentes no meio ambiente, tecnologias de tratamento e o desenvolvimento de técnicas analíticas de identificação. A figura a seguir ilustra a distribuição percentual das publicações por área do conhecimento.

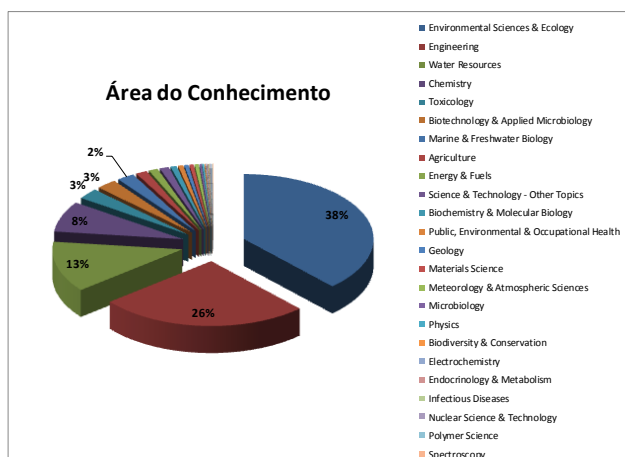


Figura 6 – Área do Conhecimento

Os principais periódicos, ou seja, aqueles onde mais se publicam artigos relacionados ao tema poluentes emergentes são, conforme figura a seguir, Water Research, Science of The Total Environment e Chemosphere.

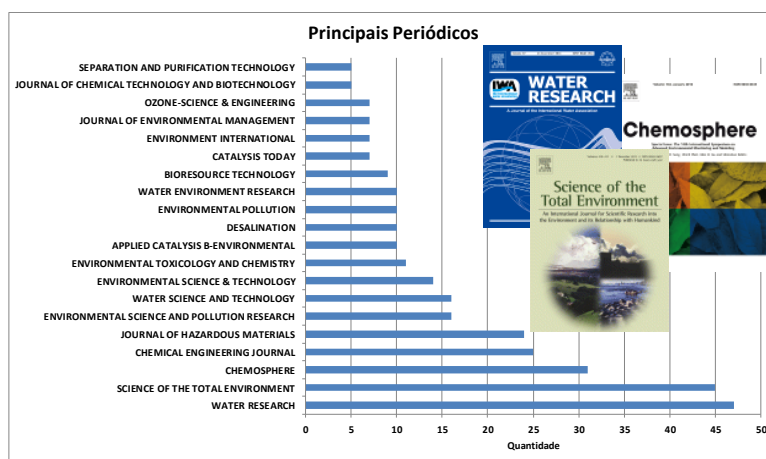
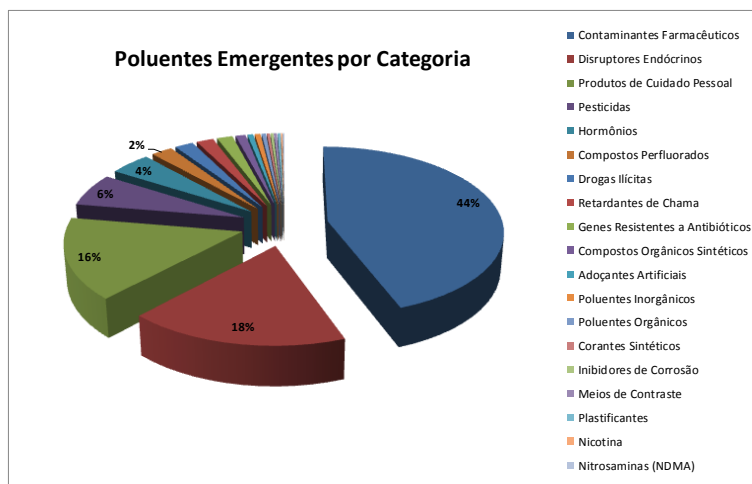


Figura 7 – Principais Periódicos

## Análise Específica

Na análise específica deste estudo prospectivo buscou-se classificar os poluentes por tipo de contaminante, variantes dos processos de tratamento, e dentro destas variantes as tecnologias empregadas. O termo “poluente emergente” é utilizado para definir um grupo especial de substâncias com características peculiares devido ao seu crescente nível de utilização pela sociedade e pelo seu real potencial de contaminação, pois não precisam persistir no meio ambiente para causar efeitos negativos (Reis Filho et al., 2007).

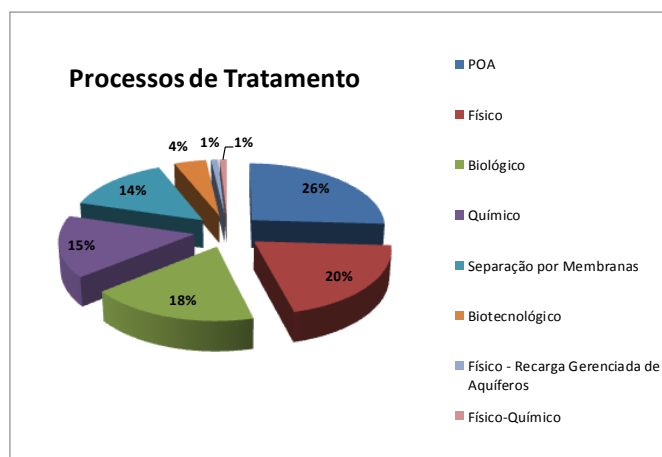
A Figura 8 a seguir apresenta um gráfico com a distribuição dos diversos contaminantes emergentes mapeados nesse estudo prospectivo.



**Figura 8 – Poluentes Emergentes por Categoria**

Conforme a Figura 8 os contaminantes farmacêuticos representam quase metade de todos os poluentes emergentes mencionados nos artigos científicos, seguido dos interferentes endócrinos e os produtos de cuidado pessoal. Importante destacar que os contaminantes classificados como interferentes endócrinos são parte dos poluentes emergentes, mas nem todo poluente emergente pode ser considerado um interferente endócrino. De acordo com FERNANDES & GIOVANELLA (2011), “interferente endócrinos são contaminantes emergentes que, em algumas situações, podem interferir no sistema endócrino de humanos e de outros animais, afetando a saúde, o crescimento e a reprodução dos mesmos. Alguns efeitos citados na literatura, tais como diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; indução da síntese de vitelogenina no plasma de peixes; problemas no sistema reprodutivo de peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido associados à exposição de diversas espécies aos interferentes endócrinos. Em alguns casos, esses efeitos podem conduzir até mesmo ao declínio das populações. Em seres humanos, esses efeitos podem incluir a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata, e a endometriose”.

A Figura 9 a seguir apresenta os principais processos de tratamento estudados para remediação destes poluentes emergentes das águas residuárias.



**Figura 9 – Processos de Tratamento de Poluentes Emergentes**



Conforme a Figura 9 destacaram-se os processos oxidativos avançados - POAs. Os processos oxidativos avançados são aqueles em que o radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) participa como principal agente oxidante. O radical hidroxila apresenta elevado poder oxidante ( $E^\circ = 2,06\text{V}$ ) que permite a completa oxidação de diversas substâncias químicas orgânicas, levando-as à completa mineralização ou tornando-as mais biodegradáveis. Na sequência, aparecem os processos físicos, alguns processos biológicos, processos químicos e processos de separação por membranas, que apesar de ser um processo físico de tratamento, foi classificado de forma independente, devido a sua especificidade e relevância no tratamento avançado de águas residuárias. Em menor número, aparecem também os processos biotecnológicos, que são aqueles processos que envolvem o uso de determinada espécie de microrganismo para degradação de um poluente específico, muito destes ainda em escala de pesquisa laboratorial em nível de bancada, seguidos de processos que envolvem a recarga gerenciada de aquíferos, e a remoção destes poluentes na matriz do solo, e os processos físico-químicos.

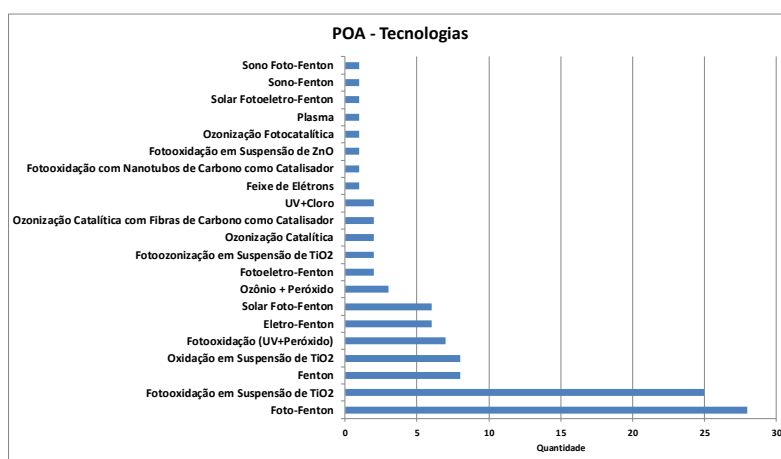


Figura 10 – Principais Tecnologias de Tratamento de POAs

As tecnologias que mais se destacaram dentro do grupo de POAs foram os processos foto-fenton, que, conforme trabalho de TESSARO (2008), é um processo que consiste na oxidação e redução de íons de  $\text{Fe}^{+2}$  na presença de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, seguido da tecnologia de foto-oxidação em suspensão de  $\text{TiO}_2$  (Dióxido de Titânio), onde o  $\text{TiO}_2$  atua como catalisador do processo foto-oxidativo entre o peróxido de hidrogênio e a radiação ultravioleta. Destacou-se ainda o processo Fenton, que consiste na geração de radical hidroxila a partir da mistura de peróxido de hidrogênio e sais de ferro.

Dentre os processos físicos, destacaram-se as tecnologias de adsorção em carvão ativado, seguido do processo fotooxidativo com radiação ultravioleta, conforme ilustrado na figura a seguir.

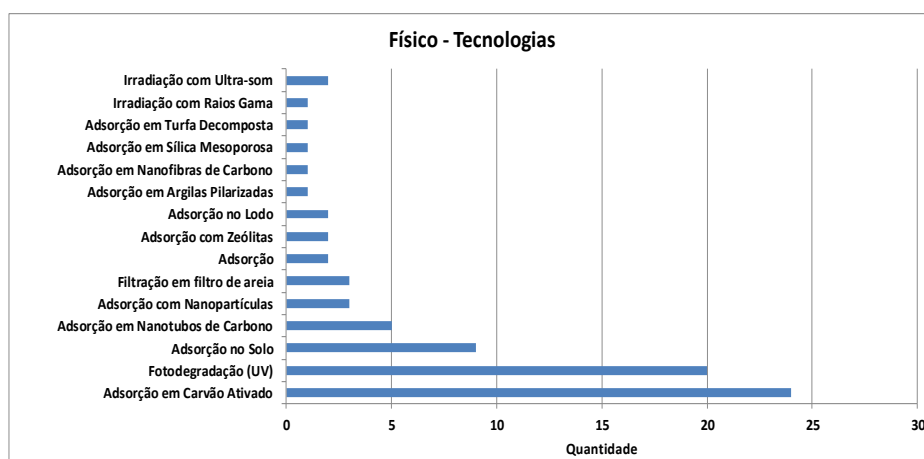


Figura 11 – Principais Tecnologias de Tratamento - Processos Físicos

Apesar de diversos artigos mencionarem que os sistemas convencionais de tratamento do tipo biológico de forma geral são incapazes de remover diversos tipos de poluentes emergentes, observou-se que há trabalhos científicos na contramão desta afirmação, conforme ilustrado na próxima figura.

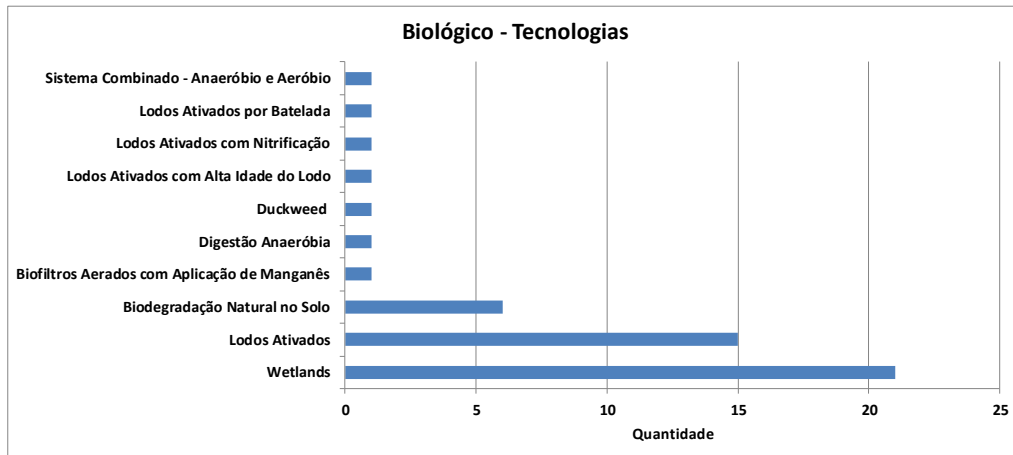


Figura 12 – Principais Tecnologias de Tratamento - Processos Biológicos

Neste estudo prospectivo foram identificados diversos artigos tratando da aplicação de sistemas de lodos ativados para remoção, por exemplo, de compostos perfluorados, e sistemas naturais do tipo wetlands, para remoção de contaminantes farmacêuticos e produtos de cuidado pessoal, conforme ilustrado na imagem a seguir.

**Water Research** 44 (2010) 3559–3578  
Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)  
ScienceDirect  
journal homepage: [www.elsevier.com/locate/watres](http://www.elsevier.com/locate/watres)

**Chemosphere** 81 (2010) 453–458  
Contents lists available at ScienceDirect  
Chemosphere  
journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)

**Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters**  
María Hijosa-Valsero<sup>a,\*</sup>, Víctor Matamoros<sup>a</sup>, Ricardo Sidrach-Cardona<sup>d</sup>, Javier Martín-Villacorta<sup>a</sup>, Eloy Bécarrés<sup>e</sup>, Josep M. Bayona<sup>b</sup>  
<sup>a</sup>Facultad de Ciencias Biológicas y Ambientales, Departamento de Química y Física Aplicadas, Universidad de León, Campus de Vegazana s/n, 24071 León, Spain  
<sup>b</sup>ICMA-CSIC, C/Prta. Girona 18-26, 08034, Barcelona, Spain  
<sup>c</sup>Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de Girona, Campus Montilivi s/n, 17071 Girona, Spain  
<sup>d</sup>Instituto de Medio Ambiente, Universidad de León, C/La Serna 58, 24007 León, Spain  
<sup>e</sup>Facultad de Ciencias Biológicas y Ambientales, Departamento de Biodiversidad y Gestión Ambiental, Universidad de León, Campus de Vegazana s/n, 24071 León, Spain

**Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge**  
Qin Zhou<sup>a</sup>, Shubo Deng<sup>a,b,\*</sup>, Qiaoying Zhang<sup>a</sup>, Qing Fan<sup>a</sup>, Jun Huang<sup>a</sup>, Gang Yu<sup>a,b</sup>  
<sup>a</sup>POV Research Center, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, PR China  
<sup>b</sup>State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084, PR China

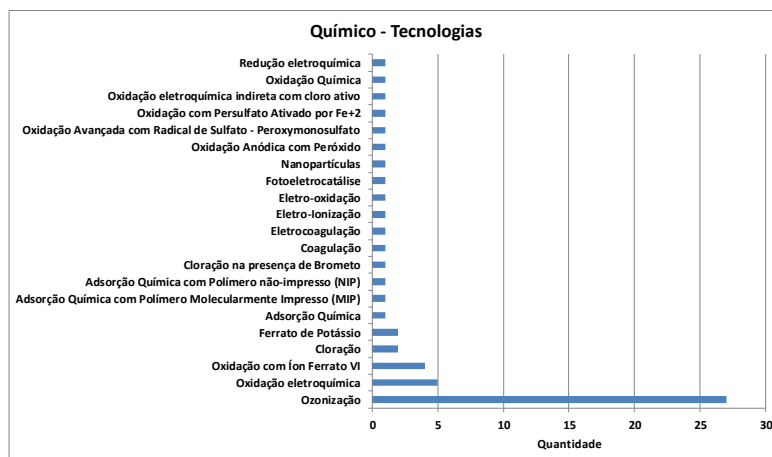
**ARTICLE INFO**  
Article history:  
Received 12 February 2010  
Received in revised form 19 April 2010  
Accepted 22 April 2010  
Available online 29 April 2010  
Keywords:  
PFOS and PFOA  
Activated sludge  
Sorption mechanism  
Hydrophobic interaction  
Electrostatic interaction

**ABSTRACT**  
Seven mesocosm-scale constructed wetlands (CWs) of different configurations were operated outdoors for nine months to assess their ability to remove pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewaters. CWs differed in some design parameters, namely the presence of plants, the species chosen (i.e., *Typha angustifolia* vs *Phragmites australis*), flow configuration (i.e., surface flow vs subsurface flow) and the presence of a gravel bed. A nearby conventional activated-sludge wastewater treatment plant (WWTP) fed with the same sewage was simultaneously monitored for comparison. The PPCPs ketoprofen, naproxen, ibuprofen, diclofenac, salicylic acid, carbamazepine, caffeine, gallic acid, tamoxifen and methyl diphenylacetate were monitored. The presence of plants favoured the removal of some PPCPs. The performance of the mesocosm studied was compound-dependent, with CWs showing the highest removal efficiency for ketoprofen, ibuprofen and carbamazepine, while low-water CWs with effluent flowing through the bottom of the tank performed well for the degradation of ketoprofen, salicylic acid, gallic acid and tamoxifen. Finally, subsurface horizontal flow CWs were efficient for the removal of caffeine. Significant linear correlations were observed between the removal of some PPCPs and temperature or redox potential. Hence, microbiological pathways appear increased or decreased PFCS concentrations (Sinclair and Kannan, 2006). Schultz et al. (2006) found that PFOS concentration increased while PFOA concentration decreased in final effluent, and the increase of PFOS after activated sludge treatment was attributed to the degradation of its precursors. Since PFOS and PFOA are so stable that it is difficult to decompose by biological degrada-

Figura 13 – Exemplo de Artigos Utilizando Sistemas de Lodos Ativados e Wetlands para Remoção de Alguns Tipos de Poluentes Emergentes

Conforme SUMPTER & JOHNSON (2005), alguns sistemas de lodos ativados com alta idade do lodo, projetados para nitrificação, podem desenvolver comunidades microbianas com capacidade para degradar algumas moléculas orgânicas persistentes, inclusive alguns dos poluentes classificados como emergentes.

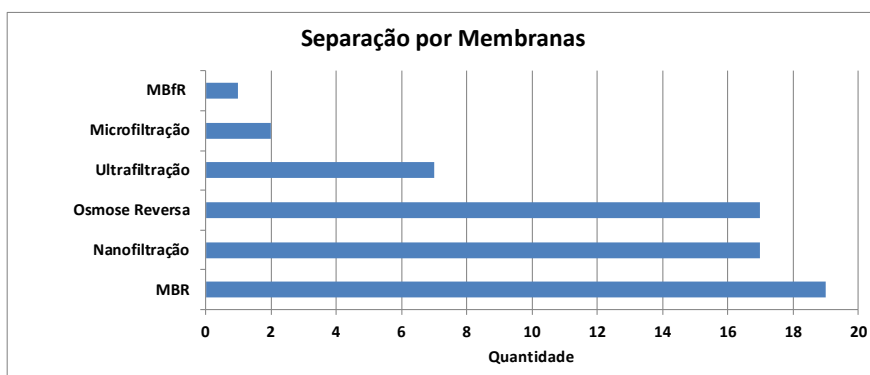
Alguns trabalhos empregando sistemas wetlands destacaram que a remoção de alguns poluentes emergentes, como os compostos farmacêuticos e produtos de cuidado pessoal, dependem diretamente da interação destes compostos com a matriz do solo, ou seja, sua capacidade de sorção, e de suas características de degradabilidade. Por exemplo, alguns sistemas demonstraram eficiências de remoção de 93% para naproxeno e diclofenaco em sistemas com ausência de oxigênio, indicando que a degradação anaeróbia pode ser um mecanismo provável de remoção destes contaminantes (ÁVILA *et al.*, 2010). Dando continuidade a análise prospectiva, a ozonização se destacou como a principal tecnologia dentre os processos químicos, seguida de oxidação eletroquímica.



**Figura 14 – Principais Tecnologias de Tratamento - Processos Químicos**

O ozônio tem sido amplamente utilizado como oxidante no tratamento de água para fins potáveis e também para oxidação de compostos orgânicos refratários no tratamento de águas residuárias. Um experimento com mais de trinta contaminantes farmacêuticos revelou eficiências de remoção acima de 99% após o processo de ozonização (ROSAL *et al*, 2009).

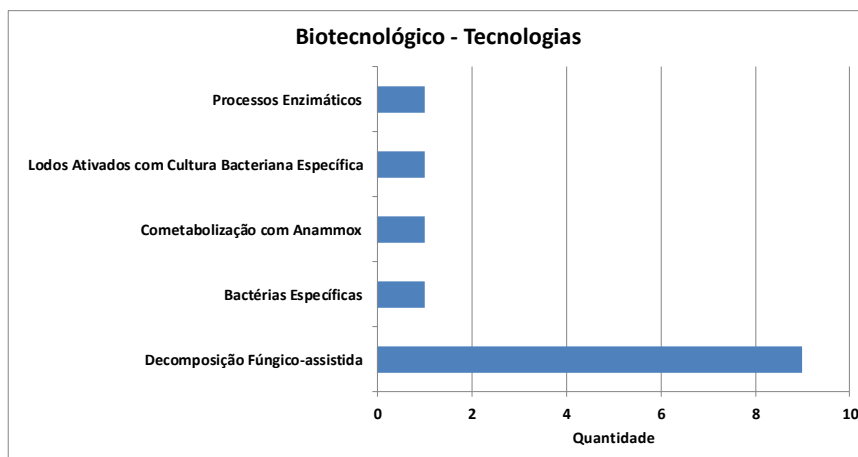
Quanto aos processos de separação por membrana, destacaram-se o processo de MBR seguido de Nanofiltração e Osmose Reversa.



**Figura 15 – Principais Tecnologias de Tratamento - Processos de Separação por Membranas**

A classificação das membranas mais utilizada no setor de saneamento básico é a seguinte: membranas de microfiltração (MF), com porosidade de até 0,1 µm e as membranas de ultrafiltração (UF), com porosidade de cerca de 100.000 D (daltons), essas utilizadas para a separação de partículas. As membranas de separação molecular são as membranas de nanofiltração (NF), com porosidade nominal entre 200 D e 1.000 D, e as membranas de osmose reversa (RO), com porosidade menor que 200 D (SCHNEIDER & TSUTIYA, 2001). Vale mencionar que não foi possível separar as tecnologias MBR que utilizam membranas de ultrafiltração das que utilizam membranas de microfiltração. Por isso, no gráfico acima, a classificação MBR refere-se à tecnologia que associada ao processo de lodos ativados utiliza membranas de micro ou ultrafiltração no processo de separação da fase líquida dos sólidos contidos no reator biológico. As demais tecnologias mencionadas são sistemas que operam independentes do processo secundário de tratamento.

Por fim, dentre os processos biotecnológicos, destacaram-se os processos que envolvem a decomposição de determinado contaminante através da utilização de culturas fúngicas específicas, aqui denominados de tecnologia de Decomposição Fúngico-assistida.



**Figura 16 – Principais Tecnologias de Tratamento - Processos Biotecnológicos**

Muitas destas tecnologias de tratamento encontram-se associadas entre si nas configurações de sistemas de tratamento. Neste trabalho, não foi possível classificar os artigos em função da configuração adotada para o sistema de tratamento, porém observou-se a configuração de diversos sistemas com o emprego de processos oxidativos avançados seguido de processos de separação por membrana, geralmente de nanofiltração ou osmose reversa, processos oxidativos avançados seguido de processos físicos de adsorção em carvão ativado, e processos de ozonização seguidos de processos de adsorção em carvão ativado ou separação por membrana.

### **Subprodutos emergentes oriundos dos processos de tratamento de água e esgoto**

Neste tópico será tratado brevemente sobre os subprodutos emergentes oriundos de processos de tratamento de água e esgoto – embora seja importante frisar que estas não são as únicas, e por vezes, principais fontes de origem dessas substâncias. Nem todos os trabalhos de pesquisa realizam estudos que analisem a geração de subprodutos tóxicos durante o processo de tratamento, embora esta identificação seja tão importante quanto uma avaliação da capacidade de remoção pelo processo (PEREIRA, 2011). A grande dificuldade encontra-se nas técnicas necessárias e de extrema complexidade que permitam fazer os testes necessários para avaliar essa potencial formação e respectivos impactos (FERREIRA, 2008). Cerca de 50% do total de compostos orgânicos halogenados e mais de 50% dos subprodutos formados no processo de tratamento de água após a cloração e ozonização, são ainda desconhecidos (RICHARDSON *et al.*, 2007 apud PEREIRA *et al.*, 2011). Outro tema polêmico, que não será tratado neste artigo, refere-se à ação sinérgica entre essas substâncias e a potencialização dos efeitos tóxicos, em especial no que diz respeito à desregulação endócrina. Classicamente a principal abordagem em relação à geração de subprodutos de tratamento foca-se naqueles oriundos de processos para a potabilização da água. A descoberta da ocorrência de subprodutos pós-tratamento deu-se em meados de 1970, com a posterior regulamentação dos trihalometanos (THM) e ácidos haloacéticos (AHA) na água potável. Estudos recentes têm identificado ‘subprodutos emergentes’ como, por exemplo, halonitrometanos, nitrosaminas, haloacetaldeídos, alguns mais tóxicos que os THM e os AHA. O que se observa da teoria de formação desses subprodutos é que sua origem se daria essencialmente pela presença de: (1) um agente oxidante qualquer; (2) matéria orgânica dissolvida e/ou aminoácidos; e (3) um precursor inorgânico (KRASNER, 2009). Mais recentemente vem-se discutindo a formação de subprodutos que se originam da transformação de micropoluentes devido à degradação química. Estes novos subprodutos estão associados à presença dos micropoluentes emergentes, já citados neste artigo. Por exemplo, alguns fármacos e agrotóxicos com aminas em sua estrutura química são precursores das nitrosaminas após passarem por reações de oxidação. Entre os grupos de subprodutos emergentes podemos citar os halonitrometanos, iodo-trihalometanos, halofuranonas (incluindo o MX), haloacetoneitrilos, aldeídos, haloacetonas, nitrosaminas, cloropicrina e hidrato de cloral (KARANFIL *et al.*, 2008; KRASNER, 2009). A literatura demonstra que o principal desinfetante gerador destes subprodutos seria a cloroaminação, seguido da cloração. A seguir cita-se o dióxido de cloro e finalmente a ozonização, em ordem de maior potencial de formação (KRASNER, 2009).

**Tabela 2. Subprodutos emergentes considerados prioritários para pesquisa**

<b>MX e análogos</b>	<b>Halonitrometanos</b>
3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX)	Bromonitrometano
3-cloro-4-(diclorometil)-2-(5H)-furanona	Cloronitrometano
Ácido (E)-2-cloro-3-(diclorometil)-butenedioico	Dibromonitrometano
Ácido (E)-2-cloro-3-(diclorometil)-4-oxobutenóico	Dicloronitrometano
Ácido 2,3-dicloro-4-oxobutenóico	Bromocloronitrometano
3-cloro-4-(bromoclorometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona	Bromodicloronitrometano
3-bromo-4-(dibromometil)-5-hidroxi-2(5H)-furanona	Dibromocloronitrometano
Ácido (E)-2-cloro-3-(bromoclorometil)-4-oxobutenóico	Tribromonitrometano
Ácido (E)-2-cloro-3-(dibromometil)-4-oxobutenóico	Halometanos
Ácido (E)-2-bromo-3-(dibromometil)-4-oxobutenóico	Clorometano
Haloacetnitrilas	Bromometano
Bromoacetnitrila	Dibromometano
Cloroacetnitrila	Bromoclorometano
Tribromoacetnitrila	Bromocloroiodometano
Bromodicloroacetnitrila	Dicloroiodometano
Dibromocloroacetnitrila	Dibromoiodometano
Halocetonas	Clorodiiodometano
Cloropropanona	Bromodiiodometano
1,3-dicloropropanona	Iodoformio
1,1-dibromopropanona	Clorotribromometano
1,1,3-tricloropropanona	Tetracloro de carbono
1-bromo-1,1-dicloropropanona	Haloaldeídos
1,1,1,3-tetracloropropanona	Cloroacetaldeído
1,1,3,3-tetracloropropanona	Dicloroacetaldeído
1,1,1,3,3-pentacloropropanona	Bromocloroacetaldeído
Hexacloropropanona	Tribromoacetaldeído
VOCs e outros	Haloácidos
1,1,1,2-tetrabromo-2-cloroetano	Ácido 3,3-dicloropropenóico
1,1,2,2-tetrabromo-2-cloroetano	Haloamidas
Metil-terc-butil eter	Monocloroacetamida
Benzil cloreto	Monobromoacetamida
Não halogenados	Dicloroacetamida
2-hexenal	Dibromoacetamida
5-ceto-1-hexanal	Tricloroacetamida
Cianoformaldeído	Haloacetatos
Metiletil cetona (2-butanona)	Bromoclorometil acetato
6-hidroxi-2-hexanona	
Dimetilglioxal (2,3)-butanodiona	

Fonte: RICHARDSON (2005).

A Tabela 3 a seguir apresenta os principais processos de tratamento avançados com degradação química, e seus respectivos subprodutos.

**Tabela 3. Oxidantes e potenciais subprodutos.**

<b>Processo</b>	<b>Reatividade</b>	<b>Subprodutos</b>
Ozônio	Reação de adição: insaturados e aromáticos, Fe (II), Mn (II), HS, NO <sub>2</sub> , Br <sup>-</sup>	BrO <sub>3</sub> , aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, THMs, halonitrometanos, radicais HO <sup>•</sup> . A pré-ozonização seguida de cloração de aminoácidos pode formar tricloronitrometano, nitrosaminas e potenciais desreguladores endócrinos.
Cloração	Substituição/ adição de Cl. Formação de cloramina, Fe (II), Mn (II), NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> ,	THMs, subprodutos da cloração e brometos. Na presença de aminoácidos pode formar aldeídos, nitrilas e hidrato cloral. Halonitrometanos, nitrosaminas, MX,

	especificação ácido-base.	potenciais desreguladores endócrinos..
Dióxido de cloro	Transferência de elétrons. Fe (II), Mn (II), HS <sup>-</sup> . Seletivo para fenóis e aminas.	Clorito, clorato, aldeídos e cetonas. THMs iodados (em maior quantidade que o Cl <sub>2</sub> ).
POA	Oxi-redução. Todos os compostos orgânicos, exceto per-halogenados.	Ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas. Potenciais Potenciais desreguladores endócrinos.
Ferrato	Fenóis, anilinas, aminas e insaturados.	Coagulantes e derivados do poluente.
Lodos ativados	Atividade biológica e aeração artificial.	Potenciais desreguladores endócrinos.

**Fontes:** PASCHOALATO et al. (2008), BILA (2005), FERREIRA (2008), LAPOLLI et al. (2005), RIBEIRO et al. (2000), MELO et al. (2009), LUCA et al. (2003), SHARMA et al. (2005), LEUSCH et al. (2006). CHEN et al. (2007), ZHAO, HU & JIN, (2008), XIAOLING et al (2009).

Apesar do acima exposto, não é correto afirmar que os tratamentos de água e o esgoto seriam os principais geradores de alguns desses subprodutos. As nitrosaminas, por exemplo, engrossam o tema sobre a exposição combinada a múltiplos contaminantes (exposoma, ECMC) e a importância de os estudos epidemiológicos centrarem esforços na determinação quanto à representatividade de cada tipo de exposição e à ECMC. FRITSTACHI & RICE (2007) estimaram a exposição humana diária à N-nitrosodimetilamina (NDMA) através da ingestão de água e comida e pela formação endógena (pelo corpo humano). A ocorrência de NDMA na comida se dá durante o processamento do alimento e preservação. Essa substância pode ser encontrada em bebidas, cereais, peixes, laticínios, etc. A exposição por fontes endógenas ocorre através da nitrosação de aminas secundárias, como a dimetilamina, presente em carnes vermelhas e peixes. A reação de formação final da NDMA envolve os ácidos estomacais e o nitrito e nitrato oriundos de alimentos e/ou criado no próprio estômago. Vegetais como espinafre, brócolis, beterraba e cenouras são fontes naturais de nitratos, e estas fontes são mais representativas quantitativamente do que a água e carnes (MIRVISH, 1992; TRICKER et al. 1994; NRC 1995 apud FRITSTACHI & RICE, 2007). Outras fontes de NDMA são pesticidas, subprodutos do tratamento de esgoto, tabaco, etc. (NAJM & TRUSSELL, 2001; MITCH & SEDLAK 2004; HOFFMAN et al. 1980; TRICKER & PREUSSMANN 1992 apud FRITSTACHI & RICE, 2007). Resumidamente, os resultados da avaliação de risco indicaram que a exposição ao NDMA pela água potável é extremamente baixa em relação às duas outras fontes. Entretanto, outras rotas não foram consideradas e podem ter um impacto significativo, tais como o contato dermal com o solo, a inalação de ar contaminado, entre outros.

### Sistemas de tratamento e remoção para contaminantes emergentes

As Tabelas 4 e 5 a seguir apresentam um levantamento bibliográfico para alguns tipos de processos/sistemas de tratamento (unitários ou combinados), remoções e uma análise complementar para o potencial efeito desregulador associado a presença de estrogenicidade. Essa avaliação é apresentada para expor que:

- (1) Algumas remoções, embora altas (>95%) não são eficazes para remover o impacto a saúde;
- (2) O contrário também é verdadeiro. Remoções baixas podem ao final resultar em baixo impacto à saúde;
- (3) Efeitos de desregulação associados a estrogenicidade podem ocorrer por sinergia quando há ocorrência de mais de um contaminante;
- (4) A remoção não é efetiva se há formação de subprodutos com potencial efeito sobre a saúde.

**Tabela 4. Sistemas de tratamento e respectivas remoções para esgoto doméstico**

Sistema	Contaminante	(ng/L)	Remoção	Subproduto	Estrogenicidade		
					Teste <i>in vivo</i>	Teste <i>in vitro</i>	Alteração fisiológica
<b>Esgoto</b>							
Lodos ativados	E2	Nd-640	-	-	Não	-	
	EE2	Nd-840					
	BPA	900-5.650					
	Octilfenol	2.720-10.480					
	EE2	Nd-0,5	-	-	Sim	-	Estrogeni

	E2 E1 Di-n-octilftalato Nonilfenol Bisfenol A DDT DDD Atrazina Dietilftalato Dimetilftalato Di-n-butilftalato Butilbenzilftalato Ftalato anidro	ND ND ND-0,3 1,0-2,5 ND-0,2 ND ND ND-0,4 ND-0,2 ND ND-0,3 ND-0,2 0,3-10,8					cidade com variação sazonal, e diminuindo a partir de 631 m.
	E1	23-90	59 a >99%	-	Não	Não	-
	Aspirina Nonilfenol Octilfenol BPA E1 E2 E3	6.10 <sup>3</sup> - 20.10 <sup>3</sup> 500-11.000 60-200 200-500 35-200 15-30 90-200	88 a 100% 60 a 75% 32 e 64% 92% 80 e 90% 80 e 99% 100%		-	-	-
	Estrogenicidade Androgenicidade	<4 a 185 ng/L Eeq 1.920 a 9.330 ng/L	>90%	-	Não	Sim	-
Valo de oxidação	E1	19	>99%	-	Não	Não	-
Filtro biológico + lodo ativado	E1	54	99%	-	Não	Não	-
Filtro aerado submerso	E1	19	84%	-	Não	Não	-
UASB + Filtro biológico percolado (fbp)	1. Bezafibrato 2. BPA 3. Nonilfenol 4. Dibutilftalato		1. 18% UASB 46% fbp 2. 16% UASB 92% fbp 3. Aumento de 127% 4. 7% UASB >50% fbp	-	-	-	-
Lodo ativado + UV	BPA E2	0,55 0,91	47% 19%	-	Sim	-	
Foto-Fenton	Diazepan Propranolol Lincomicina	25.000 25.000 25.000	<36 <786 <285	-	-	-	-
Ozônio	E2	10.000 50.000 500	99,1-99,8 99,6% 60% Em ambos os casos a dose de O <sub>3</sub> = 10	Estr-5(10)-en-3-one, 17-hidroxi-, (17β)-19-nortestosterona, 10ε-17β-dihidroxi-1, 4-	Sim	Não	Estrogenicidade baixa e potencial androgenicidade

			mg/L	estradieno-3-one (DEO), 2-hidroxiestradiol, Testosterona Outros não identificados			
--	--	--	------	--	--	--	--

**Tabela 5. Sistemas de tratamento e respectivas remoções para água**

Sistema	Contaminante	(ng/L)	Remoção	Estrogenicidade		
				Teste <i>in vivo</i>	Teste <i>in vitro</i>	Alteração fisiológica
<b>Água</b>						
Cloração	E1, E2, E3, EE2	200	~100% 3,5-3,8 mg/L TC=24 h	-	-	-
Dióxido de cloro	E1, E2, EE2	1.000	~100% 0,1 mg/L TC= 5 min	-	-	-
Ozônio, filtração lenta, CAG	Água tratada, sem cloro	-	-	-	Não	-
Ozônio, coagulação e floculação, filtração lenta, CAG	Água tratada, sem cloro	-	-	-	Não	-
Ozônio, filtração lenta, CAG	Água tratada, sem cloro	-	-	-	Não	-
UV	Bisfenol	13,7 mg/L	Não houve remoção – doses até 5000 mJ/cm <sup>2</sup>	-	Sim	Sim
UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	E2 EE2	3.000	5 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + UV até 350 mJ/cm <sup>2</sup> removeram 90% estrogénicidade	-	-	Sim
UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Bisfenol		Efetivo de acordo com a dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – acima de 1000 mJ/cm <sup>2</sup>	Sim, com atividade estrogénica	Sim	Sim (menos sensível que o <i>in vivo</i> )
UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	E2 + EE2 + NP + BPA	10 ppm de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e até 2000 mJ/cm <sup>2</sup> de UV	Diminuiu a estrogénicidade detectada	Não foi avaliado.	Não	Sim



			em in vitro, mas não foi efetivo para a medida em vivo.			
Microfiltração e ultrafiltração + Osmose reversa	Bisfenol A	Acima de 1 mg/L	50 – 60%, ocasionados pela associação do BPA com o material particulado (na MF e UF) e 85% para a OR.	-	-	-

**Fontes:** CARBALLO et al. (2005), HEMMING et al. (2004), NAKADA et al. (2006), LEUSCH et al. (2006), PORTER e JANZ (2003), LEITE et al. (2010), DINIZ et al. (2005), DINIZ et al. (2005<sup>a</sup>), GAGNÉ et al. (2007), BAUTITZ (2010), BILA (2005), WESTERHOFF et al. (2005) apud PEREIRA et al. (2011), HUBER et al. (2005) apud PEREIRA et al. (2011), CARGOUËT et al. (2007), CHEN et al. (2006), ROSENFELDT et al. (2007).

## Conclusão

O estudo prospectivo para poluentes emergentes apresentou uma alta variabilidade de contaminantes assim classificados e a grande quantidade de alternativas de tratamento para esses poluentes, com destaque para os processos oxidativos avançados, processos físicos como adsorção em carvão ativado, processos químicos como a ozonização e os processos de separação com membranas filtrantes.

Como todo sistema de tratamento de efluentes, a melhor alternativa ou configuração de processo será definida a partir de um estudo de concepção com foco no uso pretendido, como a proteção do manancial, o reúso desses efluentes para fins potáveis direto ou indireto, a recarga de aquíferos, o uso industrial ou a irrigação, por exemplo.

Quanto aos processos biológicos de tratamento, vistos como limitados quando o assunto envolvido é a capacidade destes sistemas na remoção desses poluentes emergentes, a cautela deve ser o comportamento a ser adotado tanto pelos pesquisadores quanto pelos projetistas de sistemas de tratamento, já que para alguns desses contaminantes a adoção de sistemas de lodos ativados com alta idade do lodo e sistemas wetlands demonstrou ser uma opção de tratamento possível.

Considera-se necessária a discussão sobre os subprodutos de tratamento, e a consideração de que todas as tecnologias estão sujeitas a geração de novas (ou outras) substâncias a partir de reações químicas, físicas e biológicas cujo efeito sobre a saúde humana pode ser desconhecida. Não é possível afirmar que uma única tecnologia seja capaz de remover todas as substâncias, e as interações entre os processos precisam ser melhor avaliadas.

## Referências Bibliográficas

1. ÁVILA, C.; PEDESCOLL, A.; MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M.; GARCÍA, J. Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: An injection experimente. *Chemosphere*. Vol. 81, 1137-1142. Setembro, 2010.

2. DURIGAN, M. A. B.; VAZ S. R.; PERALTA-ZAMORA, P.. Degradação de Poluentes Emergentes por Processos Fenton e Foto-Fenton. *Revista Química Nova*. Vol. 35, nº 07, 1381-1387. Junho, 2012.
3. FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C. A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M. D.; GRASSI, M. T. Remoção dos Hormônios 17 $\beta$ -Estradiol e 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol de Soluções Aquosas Empregando Turfa Decomposta como Material Adsorvente. *Revista Química Nova*. Vol. 34, nº 09, 1526-1533. Junho, 2011.
4. FERREIRA, J. C. R. Remoção de Micropoluentes Emergentes em Efluentes Sanitários Através de Carvão Ativado. Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná. UFPR, 2011.
5. FOCAZIO, M.J.; KOLPIN, D.W.; BARNES, K.K.; FURLONG, E.T.; MEYER M.T.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B.; THURMAN, M.E. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States. *Science of The Total Environment*. Vol. 402, ed. 2-3. Setembro, 2008.
6. HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*. Vol. 131, 5–12. Janeiro, 2002.
7. HESPANHOL, I. Poluentes Emergentes, Saúde Pública e Reúso Potável Direto. In: *Engenharia Ambiental. Conceitos, Tecnologia e Gestão*. Rio de Janeiro, 2013.
8. PRUDEN, A.; PEI, R.; STORTEBOOM H.; CARLSON K. H. Antibiotic Resistance Genes as Emerging Contaminants: Studies in Northern Colorado. *Environmental Science & Technology*. Vol. 40, 7445 – 7450. Agosto, 2006.
9. REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R. ; VIEIRA, E. M.. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. *Journal Of The Brazilian Society Of Ecotoxicology*, v. 2, p. 283-288, 2007.
10. REIS FILHO, R.W.; LUVIZOTTO SANTOS, R.; VIEIRA, E.M.. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. *Journal of The Brazilian Society of Ecotoxicology*, v.2, 283-288, 2007.
11. ROSAL, R.; RODRIGUEZ, A.; PERDIGON-MELON, J. A.; PETRE, A.; GARCIA-CALVO, E.; GOMEZ, M. J.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*. Vol. 44, ed. 2, 578-88. Janeiro, 2010.
12. SCHEURER, M.; STORCK, F. R.; BRAUCH, H. J.; LANGE, F. T. Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. *Water Research*. Vol. 44, Ed. 12, 3573-3584. Junho, 2010.
13. SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reúso. 1ª ed. São Paulo: ABES, 2001.
14. SUMPTER, J. P.; JOHNSON, A. C. Lessons from endocrine disruption and their application to other issues concerning trace organics in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*. Vol. 39, ed. 12, 4321 – 4332. Maio, 2005.
15. TESSARO, E. P. Avaliação de Processos Oxidativos para o Tratamento Ambientalmente Adequado de Fluidos de Corte. Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre. USP, 2008.
16. ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S. Illicit drugs in the environment. *Philosophical Transactions of The Royal Society A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*. Vol. 367, 3965-3978. 2009.
17. ARCARO, K.F.; VAKHARIA, D.D.; YANG Y.; GIERTHY, J.F. Lack of Synergy by Mixtures of Weakly Estrogenic Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls and Pesticides. *Environmental Health Perspectives*, v. 106, Supplement 4, p. 1041-1046, Agos 1998.
18. BILA, D.M. Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 $\beta$ -estradiol pelo processo de ozonização. 2005. Tese (doutorado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro
19. CARBALLO, M.; AGUAYO, S.; DE LA TORRE, A.; MUÑOZ, M.J. Plasma vitellogenin levels and gonadal morphology of wild carp (*Cyprinus carpio* L.) in a receiving rivers downstream of Sewage Treatment Plants. *Sc. of the Total Environmental*, v. 341, p. 71-79, 2005.

20. CARGOUËT M, PERDIZ D, LEVI Y. Evaluation of the estrogenic potential of river and treated waters in the Paris area (France) using in vivo and in vitro assays. *Ecotoxic and Environmental Safety*, v. 67, p. 149–156, 2007.
21. CHEN, J.; AHN, C.K.; GEE, N.A.; AHMED, I.M.; DULEBA, A.J.; ZHAO, L. *et al.* Triclocarban Enhances Testosterone Action: A New Type of Endocrine Disruptor? *Endocrinology*, v. 149, n. 3, p. 1173–1179, Mar 2008.
22. CHEN, P.J.; ROSENFELDT, E.J.; KULLMAN, S.W.; HINTON, D.E.; LINDEN, K.G. Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Science of the Total Environment*, 376, p. 18-26, 2007.
23. FALONE, S.Z. Desenvolvimento de métodos para determinação do hormônio 17 $\alpha$ -metiltestosterona em amostras de água e de sedimentos de piscicultura: ensaios ecotoxicológicos com cladóceros. 2007. Tese (doutorado). Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
24. FERREIRA, M.G.M. Remoção da atividade estrogênica de 17 $\beta$ -estradiol e de 17 $\alpha$ -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O. 2008. Tese (doutorado). Escola de engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
25. GEROLIN, E.R.R. Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré – São Paulo. 2008. Tese (doutorado). Faculdade de engenharia civil, arquitetura e urbanismo, Universidade Estadual de Campinas.
26. KROES, R.; GALLI, C.; MUNRO, I.; SCHILTER, B.; TRAN, L.A.; WALKER, R. *et al.* Threshold of toxicological concern for chemical substances present in the diet: a practical tool for assessing the need for toxicity testing. *Food and Chemical Toxicology*, v. 38, p.255-312, 2000.
27. MEEK, M.E.; BOOBIS, A.R.; CROFTON, K.M.; HEINEMEYER, G.; VAN RAAIJ, M.; VICKERS, C. Risk assessment of combined exposure to multiple chemicals: a WHO/IPCS framework. *Regulatory Toxicological Pharmacology*, v. 60, p. S1-S14, 2011.
28. NARDOCCI, A.C. Avaliação probabilística de riscos da exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo. 2010. Tese (livre-docência). Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.
29. PEREIRA, R.O. Formação de subprodutos do estrona e 17 $\beta$ -estradiol na oxidação utilizando cloro e ozônio em água. 2011. Tese (doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
30. PEREIRA, R. O.; POSTIGO, C.; ALDA, M.L.; DANIEL, L.A.; BARCELÓ, D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. *Chemosphere*, v. 82, p. 789-799, 2011.
31. ZHAO, Y.; JIANGYONG, H.; WEI, J. Transformation of oxidation products and reduction of estrogenic activity of 17 $\beta$ -Estradiol by a heterogeneous Photo-Fenton reaction. *Environmental*