



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL
–DOUTORADO–

**CONTAMINANTES EMERGENTES EM COLEÇÕES HÍDRICAS NA
REGIÃO DA GRANDE JOÃO PESSOA - PB: AVALIAÇÃO DA
PRESENÇA E EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO NAS ESTAÇÕES DE
TRATAMENTO DE ÁGUA E ESGOTOS**

Por

Cindy Deina Farto

*Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para
obtenção do grau de Doutor*

João Pessoa – Paraíba

Março de 2024



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E

AMBIENTAL

–DOUTORADO –

**CONTAMINANTES EMERGENTES EM COLEÇÕES HÍDRICAS NA
REGIÃO DA GRANDE JOÃO PESSOA - PB: AVALIAÇÃO DA
PRESENÇA E EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO NAS ESTAÇÕES DE
TRATAMENTO DE ÁGUA E ESGOTOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor.

Cindy Deina Farto

Orientador: Prof. Dr. Gilson Barbosa Athayde Júnior

João Pessoa – Paraíba

Março de 2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

F247c Farto, Cindy Deina.

Contaminantes emergentes em coleções hídricas na região da grande João Pessoa - PB : avaliação da presença e eficiência de remoção nas estações de tratamento de água e esgotos / Cindy Deina Farto. - João Pessoa, 2024.

123 f. : il.

Orientação: Gilson Barbosa Athayde Júnior.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Tratamento de água. 2. Contaminantes emergentes. 3. Remoção de poluentes - Eficiência. 4. Estações de tratamento - Água e esgoto. 5. Abastecimento de água - João Pessoa (PB). 6. Uso e ocupação do solo. I. Athayde Júnior, Gilson Barbosa. II. Título.

UFPB/BC

CDU 628.16(043)

**CONTAMINANTES EMERGENTES EM COLEÇÕES HÍDRICAS NA REGIÃO DA
GRANDE JOÃO PESSOA - PB: AVALIAÇÃO DA PRESENÇA E EFICIÊNCIA DE
REMOÇÃO NAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA E ESGOTOS**

CINDY DEINA FARTO

Tese aprovada em 27 de março de 2024.

Período Letivo: 2023.2

Documento assinado digitalmente
 **GILSON BARBOSA ATHAYDE JÚNIOR**
Data: 28/03/2024 08:16:55-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof(a). Dr(a). Gilson Babosa Athayde Júnior – UFPB
Orientador(a)

Documento assinado digitalmente
 **JOACIO DE ARAUJO MORAIS JÚNIOR**
Data: 28/03/2024 09:44:05-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

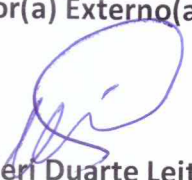
Prof(a). Dr(a). Joácio de Araújo Morais Júnior – UFPB
Examinador(a) Interno(a)

Documento assinado digitalmente
 **ELISANGELA MARIA RODRIGUES ROCHA**
Data: 01/04/2024 10:32:43-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof(a). Dr(a). Elisângela Maria Rodrigues Rocha – UFPB
Examinador(a) Interno(a)

Documento assinado digitalmente
 **WILTON SILVA LOPES**
Data: 13/04/2024 10:49:25-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof(a). Dr(a). Wilton Silva Lopes – UEPB
Examinador(a) Externo(a)


Prof(a). Dr(a). Valderi Duarte Leite – UEPB
Examinador(a) Externo(a)

João Pessoa/PB
2024

*Aos meus pais Antônio Carlos Farto e
Iara Maria Deina Farto*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas que foram extremamente fundamentais para a elaboração deste trabalho, e que, de alguma forma, contribuíram para a concretização do meu objetivo.

Primeiramente, aos meus pais Carlos e Iara, por terem me oferecido todo apoio necessário e pelos esforços dedicados para que eu chegasse até aqui.

Aos professores do PPGECAM pelos conhecimentos transmitidos, em especial ao meu orientador Prof. Gilson Barbosa Athayde Júnior pela confiança, contribuição, paciência e disposição para realização deste trabalho.

Aos professores Rennio e Raul, pelos ensinamentos e troca de experiências que tanto contribuíram para a realização desse trabalho. Sem vocês, a conclusão dessa tese não seria possível.

Um agradecimento especial a técnica do Laboratório de Tecnologia Química Simone Ferreira, por toda ajuda necessária nas análises realizadas ao longo deste trabalho.

A Byanca, pelo apoio incondicional e por sua incansável dedicação em me fortalecer ao longo da jornada.

As negas Ana Cecília, Gracielle e Graziela, pelos muitos momentos de alegrias compartilhados. Vocês me fortaleceram nos momentos difíceis desta caminhada!

A CAPES pela bolsa concedida.

A banca de examinadores: Joácio de Araújo Morais Júnior, Elisângela Maria Rodrigues Rocha, Wilton Silva Lopes e Valderi Duarte Leite.

A CAGEPA, pela parceria que tornou possível a realização deste estudo.

A todos que de alguma forma contribuíram para tornar esta pesquisa em realidade, seja pela ajuda constante ou por uma palavra de amizade.

E por fim agradeço a Deus, por ter me proporcionado a felicidade de mais esta conquista pessoal e profissional.

RESUMO

Os Contaminantes Emergentes (CEs) têm se tornado um problema relevante, sobretudo devido ao aumento do consumo e, conseqüentemente, à elevada produção desses poluentes na sociedade contemporânea. Tais compostos são capazes de modificar as características ambientais e afetar a saúde humana, mesmo quando presentes em baixas concentrações. O interesse por estudos associados à ocorrência e aos efeitos no ambiente é recente e ainda há uma escassez de dados relacionados à ocorrência destes contaminantes no Brasil, especialmente no estado da Paraíba. Assim, a determinação quantitativa de CEs em matrizes ambientais reveste-se de grande importância, pois passa a ser possível o estabelecimento do verdadeiro cenário de contaminação do ambiente. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar a presença de CEs em estações de tratamento de água e de esgoto na área de produção de água de abastecimento da Grande João Pessoa, estado da Paraíba. Foram investigados 11 compostos, sendo eles: atrazina, 2,4-D, carbendazim, nimesulida, amoxicilina, diclofenaco de sódio, paracetamol, estrona, estradiol, 17- α -etinilestradiol e progesterona. Três coletas foram realizadas ao longo do ano de 2021 nas Estações de Tratamento de Água (ETA) Gramame e Marés e nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) Pedras de Fogo e Odilândia. Os compostos alvos foram extraídos da fase aquosa por extração em fase sólida (SPE). As determinações analíticas foram feitas por cromatografia líquida de alta eficiência. Para avaliação das remoções dos CEs nas ETAs e ETEs foram calculadas as eficiências de remoção ao final dos respectivos tratamentos. Em relação à água, os resultados encontrados revelaram que dos 11 compostos analisados, apenas atrazina, 2,4-D e carbendazim, contaminantes pertencentes à classe dos agrotóxicos, foram identificados na ETA Gramame. O composto encontrado em maiores concentrações foi o carbendazim, cujo intervalo variou de 31,96 a 730,89 ng.L⁻¹. Apesar de serem detectados, nenhum CE ultrapassou os limites da Portaria MS 888/2021, que trata dos padrões de potabilidade da água. Na ETA Marés, tanto na entrada como na saída, nenhum dos 11 contaminantes foram detectados. Em relação ao esgoto, dos 11 compostos analisados, apenas o 2,4-D e carbendazim foram detectados em ambas as ETEs. Os demais compostos não foram detectados. Esses resultados mostram que tanto as águas destinadas ao abastecimento público da grande João Pessoa, como os efluentes estão livres da maioria dos CEs investigados neste trabalho. Além disso, a eficiência de remoção destes compostos nas ETAs e ETEs, que alcançou até 100% no caso do carbendazim na ETA Gramame e na ETE Odilândia e do 2,4D nas duas ETEs estudadas, contribui para a manutenção dos baixos níveis. Portanto, esta pesquisa oferece informações valiosas sobre a presença e quantificação de CEs nas coleções hídricas superficiais, bem como nas águas de abastecimento da Grande João Pessoa, contribuindo para a compreensão do cenário de contaminação na região e enfatizando a importância contínua da monitorização ambiental para assegurar a qualidade dos recursos hídricos.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes. Eficiências de Remoção. Estações de Tratamento de Água. Estações de Tratamento de Esgoto. Ocorrência.

ABSTRACT

The Emerging Contaminants (ECs) have become a relevant issue, particularly due to the increase in consumption and, consequently, the high production of these pollutants in contemporary society. These compounds can alter environmental characteristics and affect human health, even at low concentrations. The interest in studies related to the occurrence and effects in the environment is recent, and there is still a lack of data related to the occurrence of these contaminants in Brazil, especially in the state of Paraíba. Therefore, the quantitative determination of ECs in environmental matrices is of great importance as it enables the establishment of the true contamination scenario in the environment. In this context, this study aimed to assess the presence of ECs in water and sewage treatment plants in the water supply production area of Greater João Pessoa, state of Paraíba. Eleven compounds were investigated, including atrazine, 2,4-D, carbendazim, nimesulide, amoxicillin, sodium diclofenac, paracetamol, estrone, estradiol, 17- α -ethinylestradiol, and progesterone. Three collections were carried out throughout the year 2021 at the Gramame and Marés Water Treatment Plants (WTPs) and the Pedras de Fogo and Odilândia Sewage Treatment Plants (STPs). The target compounds were extracted from the aqueous phase by solid-phase extraction (SPE). Analytical determinations were performed by high-performance liquid chromatography. To evaluate the removal efficiencies of ECs in WTPs and STPs, removal efficiencies were calculated at the end of their respective treatments. Regarding water, the results revealed that, of the 11 compounds analyzed, only atrazine, 2,4-D, and carbendazim, contaminants belonging to the pesticide class, were identified in the Gramame WTP. Carbendazim was found in higher concentrations, ranging from 31.96 to 730.89 ng.L⁻¹. Although detected, none of the ECs exceeded the limits set by MS Ordinance 888/2021, which establishes drinking water standards. In the Marés WTP, neither at the inlet nor at the outlet, any of the 11 contaminants were detected. Concerning sewage, of the 11 compounds analyzed, only 2,4-D and carbendazim were detected in both STPs. The other compounds were not detected. These results show that both water destined for public supply in Greater João Pessoa and the effluents are free from most of the ECs investigated in this study. Additionally, the removal efficiency of these compounds in WTPs and STPs, reaching up to 100%, as observed in the case of carbendazim in the Gramame WTP and Odilândia STP, and 2,4-D in both studied STPs, contributes to maintaining low levels. Therefore, this research provides valuable information regarding the presence and quantification of ECs in surface water collections, as well as in the water supply of Greater João Pessoa, contributing to understanding the contamination scenario in the region and emphasizing the ongoing importance of environmental monitoring to ensure the quality of water resources.

Keywords: Emerging contaminants. Removal Efficiencies. Water Treatment Plants. Effluent Treatment Plants. Occurrence.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES – DEFINIÇÃO E HISTÓRICO	16
3.2 FONTES DE CONTAMINANTES EMERGENTES EM COLEÇÕES HÍDRICAS	18
3.3 CONTAMINANTES EMERGENTES - EFEITOS SOBRE A SAÚDE HUMANA E O MEIO AMBIENTE	20
3.4 OCORRÊNCIA DE CES EM COLEÇÕES HÍDRICAS NO BRASIL	23
3.4.1 OCORRÊNCIA EM ETES.....	23
3.4.2 CORPOS HÍDRICOS SUPERFICIAIS (RIOS).....	26
3.4.3 ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO	33
3.5 DINÂMICA DOS CES NOS AMBIENTES AQUÁTICOS	36
3.6 TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO DE CES EM ETES E ETAS.....	39
3.6.1 REMOÇÃO DE CES EM ETES NO BRASIL	45
3.6.2 REMOÇÃO DE CES EM ETAS NO BRASIL.....	49
3.6.3 REMOÇÃO DE CES EM ETES EM OUTROS PAÍSES	51
3.6.4 REMOÇÃO DE CES EM ETAS EM OUTROS PAÍSES	55
3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A OCORRÊNCIA DE CES EM COLEÇÕES HÍDRICAS E AS TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO EM ETES E ETAS.....	59
4. CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO	61
4.1 COMPOSIÇÃO DO SISTEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA.....	63
4.1.1 SISTEMA BURQUINHO	63
4.1.2 SISTEMA MARÉS.....	64
4.1.3 SISTEMA GRAMAME-MAMUABA	66
4.1.4 SISTEMA ABIAÍ/PAPOCAS.....	66
4.2 ETA MARÉS	67
4.3 ETA GRAMAME	68
4.4 ETE PEDRAS DE FOGO.....	69
4.5 ETE ODILÂNDIA.....	70
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	72
5.1 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA ÁREA DE INTERESSE.....	72

5.2 AMOSTRAGEM	72
5.3 CONTAMINANTES SELECIONADOS PARA O ESTUDO.....	75
5.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)	75
5.5 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	80
5.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	83
5.6.1 SELETIVIDADE	83
5.6.2 LINEARIDADE.....	83
5.6.3 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	84
5.6.4 EXATIDÃO (RECUPERAÇÃO).....	84
5.7 REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES NAS ETAS E ETES	85
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
6.1 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA ÁREA DE INTERESSE	86
6.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CES.....	89
6.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO	89
6.3.1 SELETIVIDADE	89
6.3.2 LINEARIDADE.....	92
6.3.3 LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ).....	93
6.3.4 RECUPERAÇÃO	94
6.4 OCORRÊNCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES NA ÁGUA.....	94
6.5 OCORRÊNCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO ESGOTO.....	99
6.6 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DAS ETAS E ETES	100
6.6.1 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NA ETA GRAMAME	101
6.6.2 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES NA ETE PEDRAS DE FOGO E NA ETE ODILÂNDIA	101
7 CONCLUSÕES.....	104
8. RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Percentual de esgotos tratados segundo macrorregião geográfica e Brasil nos anos de 2012 a 2021.....	19
Figura 2 - Boxplot das concentrações máximas de (a) 17 β -estradiol e (b) diclofenaco determinados nas matrizes aquáticas no Brasil de acordo com os dados apresentados nos Quadros 2, 3 e 4.....	38
Figura 3 - Boxplot das concentrações máximas de (a) bisfenol A e (b) estrona determinados nas matrizes aquáticas no Brasil de acordo com os dados apresentados nos Quadros 2, 3 e 4	38
Figura 4 - Boxplot das concentrações máximas de Atrazina determinados nas matrizes aquáticas no Brasil de acordo com os dados apresentados nos Quadros 2, 3 e 4.....	39
Figura 5 - Delimitação da área de estudo.	62
Figura 6 - Poço tipo amazonas do Sistema Buraquinho.....	64
Figura 7 - Açude Marés.....	65
Figura 8 - Transposição de águas do rio Mumbaba (esquerda) e do sistema Gramame-Mamuaba (direita) para o rio Marés (ao fundo).	65
Figura 9 - Sangradouro Açude Gramame/Mamuaba.....	66
Figura 10 - Estação de tratamento de água de Marés.....	68
Figura 11 - Estação de tratamento de água de Gramame.	69
Figura 12 - Estação de tratamento de esgoto de Pedras de Fogo.	70
Figura 13 - Estação de tratamento de esgoto de Odilândia.	71
Figura 14 - Coleta realizada na saída da Estação de Tratamento de Água de Marés.....	74
Figura 15 - Coleta realizada na entrada da Estação de Tratamento de Esgoto de Pedras de Fogo.....	75
Figura 16 - Manifold e bomba de vácuo utilizados na extração dos analitos.....	77
Figura 17 - Cartuchos utilizados para a extração em fase sólida.	78
Figura 18 - Cartuchos pós SPE.....	79
Figura 19 - Secagem do eluato sob fluxo de nitrogênio.....	80
Figura 20 - Cromatógrafo.....	81
Figura 21 - Uso do solo na área de estudo (ano de referência 2020).	86
Figura 22 - Identificação visual da área de estudo. a) Plantação de cana-de-açúcar à beira do açude Gramame; b) Plantação de abacaxi; c) Pastagem e preparação do solo para plantação de cana-de-açúcar; d) Plantação de batata-doce; e, f) Galpões de criação de aves;	88
Figura 23 - Cromatograma da amoxicilina, com tempo de retenção de 1,071 min.	90
Figura 24 - Cromatograma da Atrazina, com tempo de retenção de 4,067 min.....	90
Figura 25 - Cromatograma do 2,4-D, com tempo de retenção de 4,767 min.....	91
Figura 26 - Cromatograma da Nimesulida, com tempo de retenção de 8,029 min.....	91
Figura 27 - Cromatograma do Carbendazim, com tempo de retenção de 1,550 min.....	91
Figura 28 - Curvas analíticas obtidas para os contaminantes do Método 1.	92
Figura 29 - Curva analítica obtida para o contaminante do Método 2.	93

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classes e fontes majoritárias de entrada no meio ambiente.....	20
Quadro 2 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em ETEs no Brasil.	24
Quadro 3 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em corpos hídricos superficiais no Brasil.	28
Quadro 4 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em água potável no Brasil.....	34
Quadro 5 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETEs no Brasil.	41
Quadro 6 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETAs no Brasil.....	44
Quadro 7 - Eficiências de remoção de CEs por tecnologia de tratamento de esgotos.	48
Quadro 8 - Eficiências de remoção de CEs por tecnologia de tratamento de água.....	51
Quadro 9 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETEs em outros países.	52
Quadro 10 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETAs em outros países.....	56
Quadro 11 - Características das unidades de tratamento.	68
Quadro 12 - Características das unidades de tratamento do primeiro módulo.	69
Quadro 13 - Descrição dos oito pontos de coleta.....	72
Quadro 14 – Três campanhas amostrais realizadas.....	73
Quadro 15 - Quadro resumo dos métodos utilizados.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mananciais de abastecimento de água de João Pessoa.....	67
Tabela 2 - Volumes das amostras de água e esgoto da primeira e segunda amostragem percolados durante a extração no cartucho Oasis HLB ®.....	79
Tabela 3 - Comprimentos de onda monitorados para cada analito.....	82
Tabela 4 - Concentrações das soluções padrão e referência dos padrões utilizados.	82
Tabela 5 - Concentrações na solução padrão para a recuperação.....	85
Tabela 6 - Uso e ocupação do solo na área de estudo (no de referência 2020).	87
Tabela 7 - Equação da reta e coeficiente de correlação de cada contaminante.	93
Tabela 8 - Valores de TR, LD e LQ para os contaminantes monitorados.....	94
Tabela 9 - Percentuais de recuperação dos contaminantes.....	94
Tabela 10 - Frequência de aparição dos contaminantes na água bruta e tratada.	95
Tabela 11 - Concentração dos contaminantes na água bruta e tratada (ng.L ⁻¹).	96
Tabela 12 - Resultados das concentrações de agrotóxicos na água bruta e tratada em comparação com os Valores Máximos Permitidos (VMPs) Brasileiros e Legislação Europeia	98
Tabela 13 - Frequência de aparição dos contaminantes no esgoto bruto e tratado.....	99
Tabela 14 - Concentração dos contaminantes no esgoto bruto e tratado (ng.L ⁻¹).	100
Tabela 15 – Eficiência de remoção dos CEs identificados na ETA Gramame.	101
Tabela 16 - Eficiência de remoção dos CEs identificados nas ETEs Pedras de Fogo e Odilândia.	102

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente expansão dos centros urbanos e das indústrias, aliada à expansão da agricultura e da pecuária, têm contribuído com o aumento na contaminação de corpos hídricos pelos chamados contaminantes emergentes (CEs). De acordo com Borges et al. (2016), são mais de 3 milhões de compostos orgânicos sintéticos, número que aumenta numa taxa de aproximadamente 5 a 10% ao ano estima-se que pelo menos 100 mil desses compostos são produzidos regularmente, um equivalente a 200 milhões de toneladas por ano, dos quais 20 a 30% podem certamente chegar aos ambientes aquáticos.

Os CEs são encontrados em baixas concentrações no meio ambiente e as principais fontes contaminantes dos sistemas aquáticos têm sido o lançamento de efluentes líquidos (sanitários, industriais e outros) e o escoamento superficial, sendo que dentre estes contaminantes encontram-se diferentes fármacos, tais como os anticoncepcionais, os analgésicos, os antibióticos, os anti-hipertensivos, além de produtos de higiene e de uso pessoal e também os defensivos agrícolas ou agroquímicos (Rasheed et al., 2019).

Houtman (2010) estabelece três categorias de CEs: uma primeira faz referência a compostos introduzidos recentemente no ambiente, como novos produtos industriais; uma segunda categoria se refere a compostos que, mesmo presentes no ambiente durante longos períodos, só agora puderam ser detectados graças ao desenvolvimento de técnicas analíticas e/ou biológicas avançadas; e, a terceira categoria, compostos conhecidos por muito tempo, mas cujo potencial tóxico para ecossistemas e humanos só foram determinados recentemente. Portanto, a utilização do termo “contaminantes emergentes” refere-se não necessariamente às descobertas recentes, e sim ao fato de ser um grupo em especial, com características peculiares que os tornam uma importante razão de pesquisas.

Atualmente, existe uma preocupação não só com a quantidade de água disponível para consumo humano, mas também com sua qualidade, quer sejam elas superficiais ou subterrâneas, quer sejam as provenientes das estações de tratamentos de água (ETA) ou esgotos (ETE). Esta preocupação diz respeito principalmente à presença de micropoluentes (como também são conhecidos os CEs) que podem ser encontrados nessas águas mesmo após a realização dos tratamentos convencionais (Nascimento et al., 2015). Mesmo em baixíssimas concentrações, podem causar efeitos adversos em animais, incluindo os seres humanos, tais como alterações na reprodução, afetando o sistema endócrino destes seres vivos (Wee; Aris, 2017).

Nesse sentido e por se tratar de uma temática recente, o risco ambiental associado à presença de grande parte dos CEs em coleções hídricas ainda é pouco conhecido. No estado da Paraíba, não há muitas informações em relação à presença dessas substâncias em mananciais de captação de água para fins de abastecimento público e em estações de tratamento de água. De fato, no estado supramencionado, são quase inexistentes os estudos científicos disponíveis sobre essa temática.

Assim, a determinação quantitativa desses contaminantes em matrizes ambientais reveste-se de grande importância, pois passa a ser possível o estabelecimento do verdadeiro cenário de contaminação do ambiente. Além disso, com base em dados de monitoramento, é possível propor medidas para controlar a contaminação, seja por meio de uma melhor adequação dos sistemas de tratamento de água e/ou esgoto, ou pela formação de uma legislação pertinente.

A Portaria nº 888 de 2021 do Ministério da Saúde estabelece os padrões de potabilidade da água e, mesmo que de forma parcial, aborda a questão dos contaminantes emergentes, referindo-se diretamente a vários agrotóxicos e outras substâncias que se enquadram nessa categoria, como evidenciado pelos anexos que a acompanham. Isso a torna um marco normativo, uma vez que as normas anteriores não abordaram o tema de forma tão específica. Como resultado, as empresas de saneamento básico devem adotar técnicas de tratamento capazes de atender a essas exigências, o que levará a uma melhoria na qualidade da água e das reservas hídricas em todo o país, além de beneficiar o meio ambiente.

Em suma, a Portaria 888/2021 do Ministério da Saúde destaca a importância dos CEs na determinação dos parâmetros de qualidade da água e contribui para melhorar a regulação e adoção de técnicas modernas de tratamento pelas empresas de saneamento. Essa Portaria dá atenção especial aos agrotóxicos, um assunto sensível no país, uma vez que o Brasil é um dos maiores consumidores de defensivos agrícolas no mundo. Os agrotóxicos contaminam as reservas hídricas por meio da lixiviação, do ar ou da infiltração no solo, afetando inclusive as águas subterrâneas.

Portanto, enfatiza-se a necessidade de se buscar meios efetivos para a eliminação ou controle mais rígido dos CEs presentes no esgoto e na água, sobretudo a destinada ao consumo humano. Assim, haverá como consequência, uma redução significativa desses produtos nas águas distribuídas, contribuindo positivamente para a saúde humana, dos animais e dos organismos aquáticos de um modo geral.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a presença de contaminantes emergentes em estações de tratamento de água e de esgoto na área de produção de água de abastecimento da Grande João Pessoa, estado da Paraíba.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar estudo de uso e ocupação do solo na área de estudo;
- Desenvolvimento de método analítico para cromatografia para a determinação dos analitos de interesse;
- Identificar e quantificar os contaminantes possivelmente presentes em águas de mananciais, águas de abastecimento e esgoto sanitário ou de interesses específicos;
- Avaliar a eficiência de remoção dos contaminantes emergentes nas estações de tratamento de água e de esgoto existentes nas bacias produtoras de água da Grande João Pessoa-PB;
- Contribuir para a base de dados científica sobre a ocorrência e distribuição dos contaminantes estudados em estações de tratamento de água e esgoto situadas no Brasil;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Contaminantes Emergentes – Definição e Histórico

Os CEs compreendem uma ampla classe de substâncias de origem tanto antropogênica como natural, representados na maior parte por compostos farmacêuticos ativos (ex.: antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, dentre outros), produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, drogas ilícitas, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas, produtos industriais (ex.: retardantes de chama e plastificantes, dentre estes) e microplásticos. Além desses, alguns microrganismos e toxinas produzidas por algas também são considerados contaminantes emergentes (Richardson; Ternes, 2011; Luo et al., 2014; Queiroz et al., 2014; Richardson; Kimura, 2016; Montagner et al., 2017).

Os CEs só puderam ser detectados e quantificados recentemente por meio do desenvolvimento de novas técnicas analíticas sensíveis e mais complexas, tais como a cromatografia gasosa ou líquida. Na literatura também se faz uso das seguintes terminologias para CEs: contaminantes de preocupação emergente, poluentes emergentes, micropoluentes, microcontaminantes e microcontaminantes de interesse emergente (Bila; Dezzotti, 2007). Neste contexto, o prefixo “micro” é utilizado em referência às baixas concentrações nas quais os CEs são geralmente encontrados em meio aquático, que é da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$, podendo variar, no entanto, tanto para mais como para menos.

Alguns CEs são considerados como disruptores endócrinos (DE), que são compostos que mimetizam ou bloqueiam a ação dos hormônios naturais. Esses compostos exógenos ligam-se aos receptores celulares alterando suas respostas normais. Os DE podem intervir no sistema endócrino de humanos e de outros animais, podendo causar declínio da qualidade do sêmen, infertilidade, diabetes, hipo/hipertireoidismo, aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e a endometriose, doença caracterizada pela presença do tecido uterino fora do útero (Bila; Dezotti, 2007; Crain et al., 2008; Sodré, 2012; Aquino et al., 2013; Alves et al., 2017).

De acordo com Wee e Aris (2017), os DE, que são exógenos e emergentes, compreendem uma ampla gama de produtos químicos, naturais e sintéticos. DE naturais incluem estrogênios, androgênios e fitoestrogênios. Enquanto isso, DE sintéticos, principalmente produtos químicos industriais e seus subprodutos, abrangem polihidrocarbonetos aromáticos cíclicos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs), bifenilos

polibromados (PBBs), dioxinas, furanos, alquilfenóis (APs), produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais e pesticidas.

Os primeiros estudos de detecção de CEs no meio ambiente remetem à década de 1970, quando pesquisadores dos Estados Unidos da América (EUA) detectaram a presença de medicamentos cardiovasculares, analgésicos e anticoncepcionais em águas residuárias (Garrison et al., 1976 *apud* Tambosi et al., 2010). A temática dos CEs recebeu destaque entre 2000 e 2010 e vem sendo abordada em diferentes aspectos por pesquisadores do mundo todo.

Já no Brasil, os primeiros trabalhos sobre o tema foram publicados na década de 1990. Em 1995, Lanchote et al. (2000) determinaram pesticidas da classe das triazinas no Córrego Espreado localizado na região de Ribeirão Preto - SP. Em 1999, Ternes et al. (1999) e Stumpf et al. (1999), monitoraram fármacos e desreguladores endócrinos no esgoto bruto e tratado na Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) Penha e em águas naturais, ambos no estado do Rio de Janeiro.

Outros estudos mais recentes, tais como Moreira et al. (2009), Sodré et al. (2010), Locatelli, Sodré e Jardim (2011), Montagner e Jardim (2011), Moreira et al. (2012), Rodrigues (2012), Santana (2013), Quaresma (2014), Dias (2014), Machado (2015), Mizukawa (2016), Grosseli (2016), Silva et al. (2016), Goulart (2017), Pessanha (2021), Alves et al. (2022) apresentaram dados de monitoramento de vários CEs em diferentes matrizes aquáticas, em distintas épocas do ano (estiagem e chuvosa) e em diferentes regiões brasileiras. Esses estudos evidenciaram a grande diversidade de compostos presentes em efluentes e nas águas superficiais e potáveis, bem como a amplitude de concentração dos compostos detectados.

Desde então, diversos outros grupos de pesquisa começaram a estudar a presença de contaminantes emergentes nas diferentes matrizes aquáticas (esgoto, águas superficiais e subterrâneas, águas tratada e envasada para consumo humano) do Brasil.

No estado da Paraíba, Rangel (2018) avaliou a presença de estrogênio, estrona, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, cafeína, diclofenaco, amoxicilina, ibuprofeno e bisfenol A ao longo do curso do rio Cuiá, em João Pessoa. Os resultados mostraram a presença dos CEs em todos os pontos coletados. Pereira et al. (2022) também avaliaram a presença de CEs no Estuário do Rio Mamanguape, no estado da Paraíba. Foram identificados 62 poluentes em diferentes matrizes ambientais: água, sedimento e organismos de nível trófico secundário. Entretanto, não foram encontrados estudos que avaliassem a presença de CEs em mananciais de captação de água para fins de abastecimento público e em estações de tratamento de água.

3.2 Fontes de Contaminantes Emergentes em Coleções Hídricas

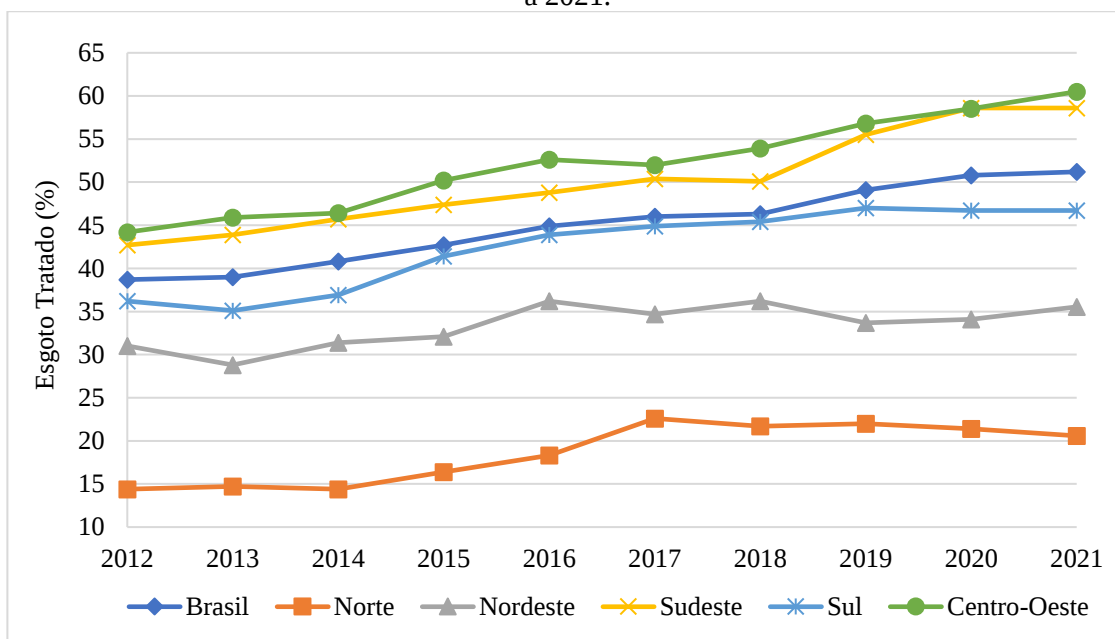
Ocorrências de CEs em ambientes aquáticos têm sido observadas nas últimas décadas, tais como as relatadas por Stumpf et al. (1999), Ribeiro et al. (2009), Jelic et al. (2011), Montagner e Jardim (2011), Santos et al. (2013), Rattier et al. (2014) e Fairbairn et al. (2016), tornando-os preocupação de abrangência mundial, sendo capazes de causar prejuízos tanto à saúde humana, quanto ambiental.

A ocorrência dos CEs em ambientes aquáticos pode estar relacionada a vários fatores. Um deles compreende a urbanização dos grandes centros que leva a um impacto significativo dos recursos hídricos da região urbanizada, normalmente, em função do aporte de esgotos domésticos e/ou industrial, além de águas de escoamento superficial.

De acordo com Raimundo (2011), o destino e o efeito de CEs em águas brasileiras ainda têm sido pouco discutidos na literatura. Contudo, tem-se que a principal via de aporte deles em águas superficiais não está relacionada à contribuição dos efluentes de ETEs, mas sim ao aporte de esgoto bruto.

A Figura 1 apresenta a porcentagem de esgotos sanitários tratados no Brasil entre os anos de 2012 e 2021. Observa-se que este percentual ainda é baixo, uma vez que no ano de 2021, somente 51,2% do esgoto sanitário gerado no país, foram tratados. Na região Norte e Nordeste, os números são mais preocupantes, pois, no ano de 2021, apenas 20,6% e 35,5%, respectivamente, do esgoto gerado foi tratado (SNIS, 2022). Dessa maneira, diversos municípios descartam o esgoto bruto diretamente nos rios, mesmo aqueles que são utilizados como fonte de água para abastecimento público da região.

Figura 1 - Percentual de esgotos tratados segundo macrorregião geográfica e Brasil nos anos de 2012 a 2021.



Fonte: Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2013-2022).

A preocupação com relação à presença dos CEs surge em função de dois aspectos distintos: (a) a exposição da biota e dos seres humanos a esses compostos, seja via recreacional ou por meio da ingestão e/ou absorção dérmica e (b) a possibilidade de contaminação de mananciais de água bruta, com transferência destas substâncias para as ETAs e para a água destinada ao abastecimento público (Raimundo, 2011). Como muitos CEs são compostos de difícil degradação, o problema torna-se maior, pois os tratamentos convencionais (para água de abastecimento) e biológicos (para esgotos) não removem de forma satisfatória esses contaminantes da água, podendo afetar a qualidade da água potável produzida (Alves et al., 2017).

Outro fator preocupante em relação aos CEs em coleções hídricas está relacionado às práticas agrícolas intensivas que levam à contaminação do solo e consequentemente podem causar a lixiviação de poluentes para as águas superficiais e subterrâneas, chegando até mesmo à água tratada (Gavrilescu et al., 2015). Ainda no meio rural, os fármacos de uso veterinário contribuem ativamente na disposição de antibióticos empregados no tratamento terapêutico dos animais e de hormônios administrados para acelerar o crescimento ou regular o sistema reprodutivo dos mesmos. O escoamento superficial e o vazamento de fossas sépticas e aterros sanitários também atuam como fontes de dispersão desses contaminantes orgânicos (Fairbairn et al., 2016).

No Quadro 1 são categorizadas e identificadas as principais fontes de entrada das classes de contaminantes no ambiente aquático.

Quadro 1 - Classes e fontes majoritárias de entrada no meio ambiente.

Classe	Subclasses	Fontes Majoritárias
Fármacos	Anti-Inflamatórios não estereoidais, regulares lipídicos, anticonvulsantes, antibióticos, antidepressivos, estimulantes, analgésicos, drogas psiquiátricas, diuréticos, antidiabéticos, anti-hipertensivos e contrastes de raio-X, dentre outros.	Efluentes sanitários e hospitalares, escoamento superficial a partir de criações de animais confinados e aquicultura.
Produtos de higiene pessoal	Fragrâncias, desinfetantes, filtros solares e repelentes.	Efluente sanitário e hospitalar, piscinas e escoamento superficial a partir de criações de animais confinados e aquicultura.
Disruptores endócrinos	Estrógenos.	Efluente sanitário e escoamento superficial a partir de criações de animais confinados e aquicultura.
Surfactantes	Surfactantes não-iônicos.	Efluente sanitário.
Produtos industriais	Plastificantes e retardantes de chama.	Efluentes industriais e sanitários (pela lixiviação do material).
Agrotóxicos	Inseticidas, fungicidas e herbicidas.	Efluente sanitário (limpeza imprópria de jardins, escoamento superficial de áreas de jardim e rodovias e escoamento superficial agropecuário.

Fonte: Adaptado de Luo et al. (2014).

Em relação às águas subterrâneas, os CEs são introduzidos no sistema após a infiltração direta no solo ou pela recarga de aquífero com água de reuso (Stepien et al., 2013). Durante o fluxo subterrâneo da água atuam os fenômenos de diluição, adsorção e degradação e tempo de lixiviação, os quais promovem a diminuição da concentração dos poluentes desde sua fonte. Neste caso específico de mecanismo de entrada, as propriedades físico-químicas do solo e dos CEs são importantes no seu processo de transporte e mobilidade até as águas subterrâneas. Por exemplo, o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) pode prever quais compostos podem atingir os lençóis freáticos. Compostos com $K_{ow} < 1,5$ tendem a ter uma elevada solubilidade em água, sendo mais propícios de serem encontrados em águas subterrâneas (Dougherty et al., 2010).

3.3 Contaminantes Emergentes - Efeitos Sobre a Saúde Humana e o Meio Ambiente

Os efeitos adversos que os CEs podem ocasionar tanto ao meio ambiente quanto à saúde humana ainda não são totalmente conhecidos. Contudo, alguns estudos vêm mostrando que

muitos desses poluentes atuam como DE, ou seja, podem interagir com um receptor hormonal e alterar o metabolismo de um determinado hormônio em um órgão pertencente ao sistema endócrino. Podem ainda, danificar ou alterar diretamente um órgão endócrino e suas funções (Bila; Dezotti, 2007).

Uma evidência dos possíveis efeitos provocados pela exposição humana aos DE foi observada entre os anos 50 e 70 com mulheres grávidas que tomaram dietilstilbestrol, que é um estrogênio sintético prescrito para evitar aborto espontâneo e promover o crescimento do feto. A maioria das filhas dessas mulheres nasceu estéril e algumas desenvolveram um tipo raro de câncer vaginal. Nos filhos, provocou anormalidade nos órgãos sexuais, baixa contagem de espermatozoides e tendência a desenvolverem câncer nos testículos (Montagner, 2011).

Outras pesquisas sugerem que a antecipação na idade da menarca (Herman-Giddens, 2007), a deterioração da qualidade do sêmen (Harisson et al., 1997; Weber et al., 2002) e o aumento da incidência de câncer de mama (Wolff et al., 1993; Soto; Sonnenschein, 2010) podem estar associadas à exposição de seres humanos em desenvolvimento frente a esses compostos. Wan et al. (2010) discutem ainda o mecanismo de transporte de compostos DE, como o bisfenol A, pela placenta e aponta efeitos negativos no desenvolvimento neurológico dos bebês.

Munif et al. (2011) listam alguns efeitos provocados pela exposição à atrazina como inibição androgênica, disfunções no hipotálamo e produção de prolactina, indução da produção de estrógenos, danos nas glândulas adrenais e redução do metabolismo de hormônios esteróides.

Jorgensen et al. (2012), a partir do monitoramento contínuo da qualidade do sêmen em homens jovens dinamarqueses para alistamento militar (1996-2010), sugeriram que apenas cerca de 23% destes tinham uma concentração de espermatozoides ideal de 40 milhões/ml, e mais de 9% morfologicamente normais. Alguns autores estabelecem que os motivos possíveis para essa situação possam estar determinados pela exposição aos DE durante a gravidez e/ou durante a infância (Veested et al., 2014).

Wee e Aris (2017) listam ainda outros efeitos sobre a saúde humana, tais como mudanças comportamentais, diabetes, obesidade, doenças cardiovasculares, distúrbios neurológicos, interrupção do desenvolvimento fetal e aumento da incidência de uma grande variedade de cânceres. Para uma descrição detalhada dos efeitos da exposição a DE sobre a saúde humana, ver Wee e Aris (2017).

Wee e Aris (2017) relatam ainda que a exposição aos DE é mais perigosa se ocorrer durante os “períodos críticos de vida”, por exemplo, intrauterino, perinatal, juvenil ou períodos

de puberdade, quando os organismos são mais sensíveis aos hormônios de interrupção, em comparação com outros períodos.

Em relação ao meio ambiente, as primeiras evidências a respeito dos efeitos dos contaminantes sobre os seres vivos foram levantadas na década de 1980, com a observação de características femininas em machos de aves coloniais da região dos Grandes Lagos nos EUA, expostos ao praguicida organoclorado DDT (Fry, 1995). Posteriormente, essas mesmas evidências foram encontradas em populações de jacarés do lago Apopka, também nos EUA (Guillette et al., 2000). Tyler e Routledge (1998) relatam que pescadores britânicos citam a ocorrência de características sexuais incomuns (intersexo ou hermafroditismo) em peixes da espécie *Rutilus rutilus* que habitavam uma lagoa perto do ponto de descarga de uma estação de tratamento de efluentes.

Outros estudos mostram que a exposição de diferentes organismos frente aos DE leva à ocorrência de efeitos como a feminização de peixes (Milla et al., 2011; Filby et al., 2010; Brian et al., 2007; Kidd et al., 2007; Salo et al., 2007; Diniz et al., 2005; Pait; Nelson, 2003; Christiansen et al., 2000), alterações no desenvolvimento de moluscos e anfíbios (Hayes et al., 2010; Matthiessen, 2008; Oehlmann et al., 2007; Park; Kidd, 2005; Oehlmann et al., 2000), disfunções no metabolismo da testosterona em *Daphnias* (Oberdörster et al., 1998; Parks; Leblanc, 1996), desenvolvimento anormal de órgãos em diferentes organismos aquáticos (Hayes et al., 2010; Diniz et al., 2005; Wollenberger 2005; Pickering; Sumpter, 2003) e resistência bacteriana (Kümmerer, 2009).

Waring e Harris (2005) mencionam que plastificantes podem afetar a reprodução de peixes, enquanto compostos como nonilfenol e octilfenol estão associados ao aumento na taxa de mortalidade, à redução na capacidade reprodutiva e à indução da síntese de vitelogenina em peixes machos.

Mendoza-Rodriguez et al. (2011) demonstraram que o bisfenol A apresentou um efeito estrogênico agonista que induz a alterações nos sistemas reprodutivos de ratos, após administração de água contendo bisfenol A.

Embora os estudos de efeitos adversos em seres humanos ainda sejam escassos, é importante considerar que qualquer substância que venha a provocar um efeito tóxico a uma determinada espécie é potencialmente capaz de afetar a espécie humana também. Isso reforça o entendimento de que a geração de dados quantitativos a respeito da concentração dos CE's no meio ambiente é de extrema importância. Contudo, é igualmente necessário relacionar os potenciais riscos desses poluentes com as concentrações encontradas. Para isso, além de informações sobre presença e concentração desses contaminantes no meio ambiente é desejável

também a análise dos efeitos biológicos e bioquímicos, a fim de poder avaliar o impacto desses contaminantes na biota e na saúde humana (Waring; Harris, 2005; Fontenele et al., 2010; Gavrilescu et al., 2015).

3.4 Ocorrência de CEs em Coleções Hídricas no Brasil

Nos Quadros 2, 3 e 4 encontram-se, respectivamente, uma listagem de estudos acerca da ocorrência de CEs em ETEs (esgoto bruto e tratado), águas superficiais (rios) e ETAs no Brasil no período de 2011 a 2022. Em uma visão geográfica sobre o cenário dos CEs no Brasil, foram encontrados dados de ocorrência de diferentes classes de compostos em diferentes matrizes ambientais em 15 dos 26 estados brasileiros e no Distrito Federal.

3.4.1 Ocorrência em ETEs

Sobre a ocorrência dos CEs em estações de tratamento de esgoto do Brasil, foram encontrados 9 trabalhos que avaliaram a presença e/ou a remoção de 18 compostos. Estes relatos ocorreram em quatro estados (Rio de Janeiro, São Paulo, Minas Gerais e Ceará) e no Distrito Federal.

Dentre os 18 compostos estudados nesta matriz, 9 estão na classe dos fármacos, 4 compostos na classe dos hormônios, 2 compostos são drogas ilícitas, 1 plastificante e 1 produto de uso industrial.

As concentrações dos contaminantes no esgoto bruto variaram quatro ordens de grandeza, entre 0,56 e 270.360 ng.L⁻¹, possivelmente refletindo o padrão de consumo de cada região. No esgoto tratado as concentrações variaram entre 0,09 e 39.028,3 ng.L⁻¹. A presença destas substâncias nos diversos efluentes é preocupante, pois eles podem ser considerados a maior fonte de contaminação para o ambiente.

De acordo com Queiroz et al. (2014), o esgoto doméstico é uma matriz muito complexa e difícil de trabalhar do ponto de vista analítico, uma vez que pode conter uma diversidade de compostos orgânicos e inorgânicos, todos com maior concentração quando comparados com os contaminantes de interesse. Devido a isso, alguns desses componentes podem interferir nos resultados referentes à quantificação de contaminantes.

Quadro 2 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em ETEs no Brasil.
(Continua)

Composto	Classe	Concentração máxima – esgoto bruto (ng.L ⁻¹)	Concentração máxima– esgoto tratado (ng.L ⁻¹)	Localidade/Estado	Referência
17-β-estradiol	Hormônio	776	397	-/CE	Pessoa et al. (2014)
		1,24	0,34	Ilha do Governador/RJ	Ferreira (2013)
		1,11	0,23	Penha/RJ	
		2.520	1.240	Fortaleza/CE	De Paiva Pessoa et al. (2012)
Bisfenol A	Plastificante	165	-	Belo Horizonte/MG	Queiroz et al. (2014)
		2.770	670	Ilha do Governador/RJ	Ferreira (2013)
		5.310	1.790	Penha/RJ	
		308,8	-	Belo Horizonte/MG	Queiroz et al. (2012)
Diclofenaco	Fármaco	2.380	-	São Carlos/SP	Grosseli (2016)
		3.352	-	Jundiaí/SP	
		100	-	Belo Horizonte/MG	Queiroz et al. (2014)
		240,2	-		Queiroz et al. (2012)
Estrona	Hormônio	3.050	2.080	CE	Pessoa et al. (2014)
		2.570	2.080	Fortaleza/CE	De Paiva Pessoa et al. (2012)
Sulfametoxazol	Fármaco	13	-	Belo Horizonte/MG	Queiroz et al. (2014)
150,8		-	Queiroz et al. (2012)		
Trimetoprim		61	-		Queiroz et al. (2014)
		113,7	-		Queiroz et al. (2012)
Atenolol		16.991	-	Campinas/SP	Machado (2022)
		37.619,8	27891,7	São Carlos/SP	Grosseli (2016)
Carbamazepina		51.036	1696,3	Jundiaí/SP	
		853	967,2	São Carlos/SP	
		2.461	12891,6	Jundiaí/SP	
Ibuprofeno		2.444,3	2149,7	São Carlos/SP	
		3.062	1052	Jundiaí/SP	
Naproxeno		2.477,5	969,4	São Carlos/SP	
		2.901	138,4	Jundiaí/SP	
Triclosan		678,1	105	São Carlos/SP	
		602,7	86,9	Jundiaí/SP	
Cafeína		177.655,2	39.028,3	São Carlos/SP	
		270.360	5158	Jundiaí/SP	
		131.358	-	Campinas/SP	Machado (2022)
Paracetamol		2949	-		

Quadro 2 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em ETEs no Brasil.
(Conclusão)

Composto	Classe	Concentração máxima – esgoto bruto (ng L ⁻¹)	Concentração máxima– esgoto tratado (ng L ⁻¹)	Localidade/Estado	Referência
Alquilfenóis	Composto industrial	47.230	7.910,	Ilha do Governador/RJ	Ferreira (2013)
		63.840	13.860	Penha/RJ	
Cocaína	Droga ilícita	3.690	-	Brasília/DF	Maldaner et al. (2012)
Benzoilecgonina		9.719	-		
17- α -etinilestradiol	Hormônio	3.180	176	CE	Pessoa et al. (2014)
		171		Campinas/SP	Machado (2022)
17- β -estradiol 17-acetato		2.300	1.250	CE	Pessoa et al. (2014)
		268	-	Campinas/SP	Machado (2022)

Jelic et al. (2011), relatam que a presença de CE's em efluentes de estações de tratamento de esgotos possuem variações espaciais e temporais significativas, as quais são essencialmente explicadas por vários fatores como a taxa de produção local, práticas e vendas de produtos específicos, metabolismo, consumo per capita de água, tecnologia de tratamento, persistência ambiental e eficiência de remoção no processo de tratamento. Paralelamente, Alves et al. (2017), enfatizam que a produção, uso/consumo local dos produtos que contém CE's são determinantes na magnitude a qual estes chegam até as ETEs.

Pessoa et al. (2012) relatam que as variações encontradas nas concentrações de estrogênios afluentes a ETEs puderam ser atribuídas tanto à variação do uso de água, que dilui para mais ou menos os estrogênios naturais e sintéticos, quanto ao maior ou menor uso de estrogênios sintéticos, principalmente pelo uso de contraceptivos orais. Esse resultado obtido também pode ser atribuído ao período correspondente da coleta, sendo a primeira realizada na estação chuvosa e a segunda, na estação seca, no estado do Ceará.

Os fármacos diclofenaco, atenolol, carbamazepina e ibuprofeno, relatados por Grosseli (2016), foram encontrados nas amostras de esgoto bruto da cidade de São Carlos e Jundiá. Além disso, alguns destes contaminantes se mostraram persistentes nas estações de tratamento. A presença dos contaminantes no esgoto tratado indica que as ETE são fontes pontuais de emissão de contaminantes orgânicos nos rios. Além disso, devido ao caráter recalcitrante da carbamazepina e do diclofenaco nas ETEs estudadas, essas moléculas podem ser investigadas enquanto potenciais indicadores na avaliação de processos adotados em ETE, quanto a sua eficiência na remoção de CE's (Grosseli, 2016).

Com relação às drogas ilícitas, a cocaína e o seu metabólito principal, a benzoilecgonina, foram determinadas em concentrações entre 174 e 9.717 ng L⁻¹ no esgoto bruto de Brasília no ano de 2012. O estudo, aplicado à epidemiologia forense, também revelou uma fonte bastante significativa destes contaminantes para os corpos d'água (Maldaner et al., 2012).

Pessoa et al. (2014), avaliaram a remoção de quatro hormônios presentes em concentrações de micrograma por litro em cinco ETEs no Ceará. Dentre os quatro, o estrona foi o que apresentou maiores concentrações, o que sugere que esse estrogênio é excretado em grandes concentrações por humanos ou outras fontes. Além disso, esse composto foi o que se mostrou mais persistente quando comparado aos demais. De acordo com Zorita et al. (2009), a maior ocorrência desse estrogênio deve-se principalmente ao fato da estrona ser o principal produto da biodegradação do estradiol, durante os processos de tratamento de esgoto.

Ferreira (2013) mostrou que as concentrações de bisfenol A e dos alquilfenóis no esgoto bruto e tratado esteve em níveis preocupantes quando comparados com os resultados obtidos em outros países, como Estados Unidos e Japão (Lee et al., 2005). Esse resultado reflete a necessidade de pesquisa e implementação de um maior controle nas ETEs, fortalecendo o saneamento básico do país, minimizando assim impactos significativos para o meio ambiente.

Em relação a carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno, os resultados apresentados se assemelham aos trabalhos publicados por Bahlmann et al. (2014), Sari et al. (2014), Pedrouzo et al. (2007) e Petrovic et al. (2006), os quais avaliaram a presença desses compostos em ETEs da Alemanha, Portugal, Turquia, Espanha e Croácia.

De acordo com Pessoa et al. (2014), o monitoramento contínuo desses CEs é necessário para melhorar os processos de tratamento de águas residuais e garantir a segurança das águas. O monitoramento também deve ser expandido para incluir outras matrizes, como o lodo gerado nos sistemas de tratamento.

Uma vez que os CEs presentes nas águas residuárias alcançam os corpos d'água passíveis de serem utilizados como mananciais de abastecimento, as perspectivas de remoção dos mesmos pelo tratamento são importantes para a manutenção do meio ambiente sadio.

3.4.2 Corpos Hídricos Superficiais (Rios)

Sobre a ocorrência dos CEs em corpos hídricos superficiais do Brasil foram encontrados 20 trabalhos que avaliaram a presença de 34 compostos. Estes relatos ocorreram em dez

estados (Rio de Janeiro, São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Goiás, Rio Grande do Sul, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Amazonas e Pará).

Dentre os 34 compostos estudados nesta matriz, 18 estão na classe dos fármacos, 7 agrotóxicos, 5 compostos na classe dos hormônios, 2 pertencem a drogas ilícitas, 1 plastificante, e 1 estimulante.

A primeira percepção que surge da análise do Quadro 3 aponta para a evidência da presença em águas superficiais de uma extensa gama de compostos com características diferentes, como medicamentos, hormônios naturais, sintéticos, produtos industriais e agrotóxicos.

O Quadro 3 mostra que a cafeína, paracetamol, AAS e atrazina são os micropoluentes encontrados em maiores concentrações, atingindo concentrações máximas médias de 174.557 ng.L⁻¹, 9.867 ng.L⁻¹, 5.600 ng.L⁻¹ e 3.281 ng.L⁻¹, respectivamente, em águas superficiais. Além desses, os hormônios estrona e 17β-estradiol e o fármaco ibuprofeno, também foram detectados em grande número de estudos.

A atrazina, que foi o herbicida mais estudado, apesar de ser proibido em alguns países, está entre os mais consumidos no Brasil (Matias et al., 2021). É um produto de classe toxicológica III, considerado de toxicidade média para humanos e apresenta potencial de periculosidade ambiental classe III, sendo considerado um produto perigoso (IBAMA 2018; ANVISA, 2018).

No Brasil, a atrazina é um dos poucos contaminantes emergentes que possui legislação para sua concentração no ambiente. Essa legislação, contudo, não veio com o intuito de estabelecer limites para a atrazina como contaminante emergente, mas por ela apresentar efeitos carcinogênicos. A resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) traz o valor máximo permitido (VMP) para diversas substâncias. Nela, o VMP para atrazina é de 2 µg.L⁻¹ para corpos de água doce das classes 1, 2 e 3.

Quadro 3 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em corpos hídricos superficiais no Brasil.

(Continua)

Composto	Classe	Concentração máxima (ng.L ⁻¹)	Localidade/Estado	Referência
17β-estradiol	Hormônio	14,8	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		72,85	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		31	Nova Iguaçu/RJ	
		85,02	São Paulo/SP	
		7.350	Curitiba/PR	Padilha; Leitzke (2013)
		5,69	Caratinga/MG	Sanson (2012)
		6.806	Campinas/SP	Montagner e Jardim (2011)
		25,8	Jaboticabal/SP	Lopes et al. (2010)
Estrona		28,7	São Paulo/SP	De Sousa et al. (2017)
		58,5	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		3,2	Rio Doce/MG	Rodrigues et al. (2014)
		36,28	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		78,05	Nova Iguaçu/RJ	
		17,4	São Paulo/SP	
		2.420	Curitiba/PR	Padilha; Leitzke (2013)
		8,6	Goiânia/GO	Fonseca (2013)
		15,87	Caratinga/MG	Sanson (2012)
		600	Jaboticabal/SP	Lopes et al. (2010)
Ibuprofeno	Fármaco	2.710	Santa Maria/RS	Pivetta; Gastaldini (2019)
		373	São Paulo/SP	De Sousa et al. (2017)
		1.310	Curitiba/PR	Goulart (2017)
		2.396	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		4.155,5	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		31,29	São Paulo/SP	
		358,2	Goiânia/GO	Fonseca (2013)
		70,92	Caratinga/MG	Sanson (2012)
Paracetamol		9.900	Santa Maria/RS	Pivetta; Gastaldini (2019)
		11.280	Curitiba/PR	Goulart (2017)
		32.924	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		292,7	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		10,86	São Paulo/SP	
		1.222,58	Caratinga/MG	Sanson (2012)
		13.440	Campinas/SP	Montagner e Jardim (2011)
Naproxeno		1.090	Curitiba/PR	Goulart (2017)
		145	São Paulo/SP	De Sousa et al. (2017)
		2.455	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		61,81	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		30,86	Nova Iguaçu/RJ	
		13,06	São Paulo/SP	
404,71		Goiânia/GO	Fonseca (2013)	

Quadro 3 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em corpos hídricos superficiais no Brasil.

(Continua)

Composto	Classe	Concentração máxima (ng.L ⁻¹)	Localidade/Estado	Referência
Diclofenaco	Fármaco	470	Curitiba/PR	Goulart (2017)
		364	São Paulo/SP	De Sousa et al. (2017)
		475	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		10,15	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		241,8	Nova Iguaçu/RJ	
		12,05	São Paulo/SP	
		165,15	Goiânia/GO	Fonseca (2013)
Cafeína	Estimulante	1.040	-MS	Sposito et al. (2018)
		24.961	São Paulo/SP	De Sousa et al. (2017)
		3.167	Rio Doce/MG	Rodrigues et al. (2014)
		474.790	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		8.892,12	Goiânia/GO	Fonseca (2013)
		3.010,32	Caratinga/MG	Sanson (2012)
		127.092	Campinas/SP	Montagner e Jardim (2011)
		753.500	Curitiba/PR	Froehner et al. (2011)
Atrazina	Agrotóxico	171,3	-MS	Sposito et al. (2018)
		10.400	-SP	Santos (2013)
		302	-PR	Moura (2013)
		4.920	-MT	Moreira et al. (2012)
		611	Campinas/SP	Raimundo (2011)
Ácido Acetilsalicílico (AAS)	Fármaco	1.650	Curitiba/PR	Goulart (2017)
		4.761,27	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		15.687,13	Nova Iguaçu/RJ	
		299,5	São Paulo/SP	
Bisfenol A	Plastificante	48,7	-MS	Sposito et al. (2018)
		75,34	Rio Doce/MG	Rodrigues et al. (2014)
		308,56	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		652,01	Nova Iguaçu/RJ	
		103,52	São Paulo/SP	
		13.016	Campinas/SP	Montagner e Jardim (2011)
17- α -etinilestradiol	Hormônio	38,5	-MS	Sposito et al. (2018)
		0,53	Rio Doce/MG	Rodrigues et al. (2014)
		236,63	Nova Iguaçu/RJ	Dias (2014)
		138,16	São Paulo/SP	
		45,33	Nova Lima/MG	
		9.520	Curitiba/PR	Padilha; Leitzke (2013)

Quadro 3 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em corpos hídricos superficiais no Brasil. (Continua)

Composto	Classe	Concentração máxima (ng.L ⁻¹)	Localidade/Estado	Referência
Atenolol	Fármaco	665	São Paulo/SP	De Sousa et al. (2017)
		66.136	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		1.627,62	Catas Altas/MG	Quaresma (2014)
		961,08	Goiânia/GO	Fonseca (2013)
Triclosan		8,6	-MS	Sposito et al. (2018)
		61,3	São Paulo/SP	De Sousa et al. (2017)
		66	São Paulo/SP	Montagner et al. (2014)
		281,1	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		82,43	Goiânia/GO	Fonseca (2013)
		66	Campinas/SP	Montagner e Jardim (2011)
Genfibrozila		1.364,9	Belém/PA	Chaves (2020)
		210,06	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		200,32	Nova Iguaçu/RJ	
		10,37	São Paulo/SP	
Trimetoprima		1.573,86	São Paulo/SP	
		1.409,06	Nova Iguaçu/RJ	
		624,6	Nova Lima/MG	
Octilfenol		50,27	Nova Lima/MG	
		37,56	Nova Iguaçu/RJ	
		16,04	São Paulo/SP	
Nonilfenol		1.914,3	Nova Lima/MG	
		98,04	São Paulo/SP	
		38,23	Nova Iguaçu/RJ	
Carbamazepina		659	São Paulo/SP	De Sousa et al. (2017)
		452,5	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)
		84,1	Goiânia/GO	Fonseca (2013)
Benzafibrato		744,41	Nova Iguaçu/RJ	Dias (2014)
		554,3	Nova Lima/MG	
	11,4	Belém/PA	Chaves (2020)	
Propanolol	48,1	São Paulo/SP	De Sousa et al. (2017)	
	1.528	São Carlos/SP	Campanha et al. (2014)	
	21,84	Goiânia/GO	Fonseca (2013)	
Estriol	Hormônio	11,9	-MS	Sposito et al. (2018)
		67,39	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		15,81	São Paulo/SP	
Progesterona	Hormônio	530	Curitiba/PR	Goulart (2017)
		195	Campinas/SP	Montagner e Jardim (2011)

Quadro 3 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em corpos hídricos superficiais no Brasil.

(Conclusão)

Composto	Classe	Concentração máxima (ng.L ⁻¹)	Localidade/Estado	Referência
Carbendazim	Agrotóxico	96	MS	Sposito et al. (2018)
Hexazinona		16		
Diuron		11,7		
Imidacloprida		53,5		
Tebuthiuron		44,1		
Fipronil		29,2		
Ácido salicílico	Fármaco	31.850	Curitiba/PR	Goulart (2017)
Cetoprofeno		260	Frei Inocência/MG	Quaresma (2014)
Azitromicina		8.172,61		
Sulfametoxazol		1.826,3	Nova Lima/MG	Dias (2014)
Cocaína	Droga ilícita	5.896	Manaus/AM	Thomas et al. (2014)
Benzoilecgonina		3.582		

As concentrações de atrazina variaram entre 171,3 e 10.400 ng.L⁻¹ em águas superficiais, mostrando que os valores encontrados em alguns estudos se encontraram acima do limite estabelecido.

No estudo realizado por Campanha et al. (2014), nas águas superficiais do rio Mojolinho, localizado em São Carlos-SP, as concentrações dos CEs foram crescentes desde a nascente até após a confluência do Córrego Água Quente e o lançamento do efluente da ETE (os quais ocorrem no mesmo local), onde ocorreram as maiores concentrações encontradas no rio. Nesse local, ocorre o lançamento de esgoto tratado e não tratado, proveniente do Córrego Água Quente, receptor de esgoto *in natura* de um dos bairros de São Carlos.

Em trabalhos realizados no estado de São Paulo, foram encontradas altas concentrações de alguns CEs em águas superficiais. Altas concentrações foram atribuídas à pobre condição do Brasil com relação ao saneamento básico, de forma geral (Montagner; Jardim, 2011; Raimundo, 2011; Dias, 2014; Sousa et al., 2018).

Thomas et al. (2014) investigaram drogas lícitas e ilícitas selecionadas nos riachos urbanos de Manaus, na Amazônia brasileira, e relataram concentrações de até 5.896 e 3.582 ng.L⁻¹ para cocaína e benzoilecgonina, respectivamente. Os autores verificaram que as concentrações de ambos os contaminantes aumentavam a jusante da região urbana, sugerindo uma contínua entrada ao longo de todo o comprimento do fluxo, provavelmente através insumos brutos de esgoto.

Um ponto que merece destaque é que a maioria dos fármacos listados no Quadro 3 são compostos bioativos que podem ser adquiridos diretamente pela população, à exceção dos

antibióticos, sem prescrição médica ou limitação de quantidade. Isso, aliado ao fato de inexistirem políticas efetivas de recolhimento de fármacos vencidos, contribui para o maior descarte ambiental de tais compostos, aumentando, conseqüentemente, a probabilidade de serem detectados nos recursos hídricos.

Outro ponto que merece ser ressaltado é que os contaminantes provenientes das atividades doméstica e industrial foram estudados especialmente nos rios da região sudeste e sul, que concentram o maior número de indústrias e da população brasileira, o que remete à preocupantes cenários de contaminação. Embora os índices de saneamento básico nessas regiões sejam considerados altos, a quantidade de efluentes bruto lançados diretamente nos recursos hídricos somado a baixa vazão dos rios, compromete os usos múltiplos da água.

De acordo com Montagner e Jardim (2011), o grau de contaminação dos corpos hídricos reflete o uso e ocupação do solo de cada região, assim, está diretamente relacionado com os níveis de saneamento básico, além de fatores como a densidade populacional e o tipo de economia dos diferentes estados brasileiros.

As concentrações de estrona, 17β -estradiol, estriol e 17α -etinilestradiol foram superiores no Brasil, em comparação com os países como Canadá, China, Reino Unido, França, Alemanha e Grécia (Kleywegt et al., 2011; Peng et al., 2008; Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Vulliet; Cren-Olivé, 2011; Regnery; Puttmann 2010; Stasinakis et al., 2013). Enquanto as concentrações destes estrogênios no cenário internacional não ultrapassaram o valor de 72,6 ng.L⁻¹, no Brasil chegaram a 9.520 ng.L⁻¹ em águas superficiais.

Em relação a cafeína, AAS e atrazina, que foram alguns dos CE encontrados em maiores concentrações, atingindo concentrações máximas médias de 174.557 ng.L⁻¹, 5.600 ng.L⁻¹ e 3.281 ng.L⁻¹, respectivamente, estudos internacionais demonstraram que as concentrações desses três compostos foram inferiores aos do Brasil. As concentrações de cafeína variaram de 0 a 1.894,1 ng.L⁻¹ na França, Alemanha e Grécia (Vulliet; Cren-Olivé, 2011; Regnery; Puttmann, 2010; Stasinakis et al., 2013). Já para o AAS e atrazina, Collado et al. (2014), Vulliet e Cren-Olivé (2011), Regnery e Puttmann (2010) e Stasinakis et al. (2013) não detectaram a presença desses dois compostos nas águas superficiais da Espanha, França, Alemanha e Grécia, respectivamente.

Provavelmente esses resultados se devem às melhores condições de saneamento encontradas e aos sistemas utilizados no tratamento de efluentes mais eficientes. Contudo, deve-se levar em conta as diferenças de datas desses trabalhos, além de diferenças populacionais e demográficas, acarretando diferenças das concentrações dos CE encontrados.

3.4.3 Água de abastecimento público

Percebe-se que há um maior número de dados de monitoramento de CEs em água superficial (potenciais mananciais de abastecimento) em comparação à água distribuída para a população. Sobre a ocorrência dos CEs em águas de abastecimento no Brasil, foram encontrados 9 trabalhos que avaliaram a presença de 31 compostos em treze estados (Rio de Janeiro, São Paulo, Minas Gerais, Paraná, Rio Grande do Sul, Piauí, Pará, Mato Grosso, Espírito Santo, Mato Grosso do Sul, Paraíba, Ceará e Santa Catarina).

O Quadro 4 mostra que a presença de CEs em água para abastecimento humano no Brasil, é uma realidade, uma vez que foram encontrados 31 compostos nesta matriz, sendo 15 compostos pertencente a classe dos fármacos, 7 agrotóxicos, 4 compostos na classe dos hormônios, 2 plastificantes, 2 compostos industriais, e 1 estimulante.

No estudo de Dias (2014), 16 microcontaminantes foram detectados nos sistemas de abastecimento de água das regiões metropolitanas de Belo Horizonte, Rio de Janeiro e São Paulo, comprovando a presença desses poluentes em mananciais que abastecem cerca de 15 milhões de pessoas. Dias (2014) ainda recomenda um maior monitoramento de mananciais brasileiros a fim de aumentar o número de dados sobre a ocorrência de interferentes endócrinos e fármacos em sistemas de abastecimento de água, bem como o desenvolvimento de novas técnicas de remoção de microcontaminantes emergentes nos tratamentos de água e esgoto.

Machado et al. (2016) avaliaram a presença de CEs em cem amostras coletadas em 22 capitais brasileiras. Cafeína e atrazina foram as substâncias mais frequentemente detectadas na água potável. Foi detectada atrazina, a uma concentração de pelo menos 15 ng.L^{-1} , em amostras coletadas em Florianópolis, Fortaleza, João Pessoa, Teresina, São Paulo, Vitória, Cuiabá e Campo Grande.

Quadro 4 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em água potável no Brasil.
(Continua)

Composto	Classe	Concentração máxima (ng.L ⁻¹)	Localidade/Estado	Referência
Atrazina	Agrotóxico	24	Belo Horizonte/MG	Machado et al. (2016)
		15	Florianópolis/SC	
		15	Fortaleza/CE	
		15	João Pessoa/PB	
		15	Teresina/PI	
		15	São Paulo/SP	
		15	Vitória/ES	
		15	Cuiabá/MT	
		15	Campo Grande/MS	
		10	Curitiba/PR	Machado (2015)
		92,30	Morro Redondo/RS	Caldas et al. (2013)
Cafeína	Estimulante	687	Campinas/SP	Raimundo (2011)
		824,4	Belém/PA	Chaves (2020)
		2.769	Porto Alegre/RS	Machado et al. (2016)
		1.793	Campo Grande/MS	
		167	Curitiba/PR	
		348	São Paulo/SP	
		267	Vitória/ES	
		599	Belo Horizonte/MG	
		629	Cuiabá/MT	
		133	Belém/PA	
		196	Teresina/PI	
		167	Curitiba/PR	Machado (2015)
4.324	Campinas/SP	Raimundo (2011)		
17β-estradiol	Hormônio	43,45	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		17,28	Nova Iguaçu/RJ	
		40,52	São Paulo/SP	
		Estrona	6,8	Jaboticabal/SP
70,07			Nova Lima/MG	Dias (2014)
58,35			Nova Iguaçu/RJ	
17,31			São Paulo/SP	
5		Campinas/SP	Raimundo (2011)	
Bisfenol A	Plastificante	2549,14	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		224,93	Nova Iguaçu/RJ	
		127,44	São Paulo/SP	
		Dibutilftalato	26	Campinas/SP
175			Guararema/SP	Souza et al. (2012)
188			São José dos Campos/SP	
247			Taubaté/SP	
454		Pindamonhangaba/SP		
Dietilftalato	Composto industrial	48	São José dos Campos/SP	Souza et al. (2012)
		129	Taubaté/SP	
		143	Pindamonhangaba/SP	
AAS	Fármaco	4.155,53	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		5.286,94	Nova Iguaçu/RJ	
		343,02	São Paulo/SP	

Quadro 4 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em água potável no Brasil.
(Continua)

Composto	Classe	Concentração máxima (ng.L ⁻¹)	Localidade/Estado	Referência
17- α -etinilestradiol	Hormônio	22,52	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		622,99	Nova Iguaçu/RJ	
		29,5	São Paulo/SP	
Ibuprofeno	Fármaco	16,33	Nova Lima/MG	
		16,36	Nova Iguaçu/RJ	
		16,86	São Paulo/SP	
Diclofenaco		330,58	Nova Lima/MG	
		101,01	Nova Iguaçu/RJ	
		38,09	São Paulo/SP	
Genfibrozila		435,9	Belém/PA	Chaves (2020)
		81,82	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		98,39	Nova Iguaçu/RJ	
		29,82	São Paulo/SP	
Naproxeno		216,78	Nova Lima/MG	
		252,64	Nova Iguaçu/RJ	
		62,47	São Paulo/SP	
Trimetoprima		1.781	Nova Iguaçu/RJ	
		4.381,21	São Paulo/SP	
		876,39	Nova Lima/MG	
Octilfenol		276,58	Nova Lima/MG	
		45,66	Nova Iguaçu/RJ	
		8,17	São Paulo/SP	
Nonilfenol		395,98	Nova Lima/MG	
		54,35	Nova Iguaçu/RJ	
		2.820,04	São Paulo/SP	
Paracetamol		453,6	Nova Lima/MG	
		421,64	São Paulo/SP	
Bezafibrato		1.659,1	Nova Iguaçu/RJ	
		64,62	São Paulo/SP	
		15,7	Belém/PA	Chaves (2020)
Estriol	Hormônio	59,29	Nova Lima/MG	Dias (2014)
		97,39	São Paulo/SP	
Fenolftaleína	Composto industrial	14,8	Campinas/SP	Raimundo (2011)
Triclosan	Fármaco	37		Locatelli et al. (2011)
Amoxilina		8,9		
Sulfametoxazol			2.592,6	Nova Lima/MG
Carbofurano	Agrotóxico	23,8	Morro Redondo/RS	Caldas et al. (2013)
Clomazona		123,9		
Diuron		95,8		
Epoxiconazol		83		
Irgarol		7,2		
Tebuconazol		76,7		
Mebendazol	Fármaco	18,5		

Quadro 4 - Concentrações de contaminantes emergentes determinados em água potável no Brasil. (Conclusão).

Composto	Classe	Concentração máxima (ng.L ⁻¹)	Localidade/Estado	Referência
Propilparabeno	Fármaco	135,5	Morro Redondo/RS	Caldas et al. (2013)

Machado (2015) menciona que a ampla presença de cafeína nas amostras de água tratada, por se tratar de um composto de origem antrópica, é um indício da contaminação do manancial principalmente por esgoto doméstico. Ainda que a maioria dos compostos não sejam legislados, o conhecimento acerca do comportamento e concentrações dessas substâncias em água é de suma importância, uma vez que ainda não se conhece as doses seguras de ingestão para inúmeros destes compostos.

As concentrações de ibuprofeno, sulfametazol e bisfenol A observados por Simazaki et al. (2015) em água tratada para o consumo humano no Japão, apresentaram concentrações máximas inferiores a 100 ng.L⁻¹, em média. Com exceção do ibuprofeno, que também se manteve inferior a 100 ng.L⁻¹, as concentrações encontradas no Brasil para os outros dois CEs foram superiores aos encontrados no Japão.

Um ponto que merece atenção dentre os estudos de âmbito nacional, é ampla dispersão das concentrações, nas três matrizes estudadas. Os diferentes autores detectaram concentrações em ordens de grandeza bem distintas entre si, o que dificulta o estabelecimento de concentrações médias desses compostos para cada uma das matrizes. Tais variações podem ser explicadas por diversos fatores, como: condições locais, diferenças sociais e de saúde pública, e, ainda, diferenças entre as metodologias aplicadas para a condução de cada um dos estudos (Xu et al., 2012).

Raimundo (2011) destaca que, como não há uma legislação ambiental, até o momento, que inclua os CEs, a apresentação do problema fornece subsídios reais para que as agências regulatórias e órgãos do governo possam direcionar pesquisas e discussões no sentido de estabelecer os melhores padrões para a preservação da vida aquática, conservação dos mananciais e a potabilidade da água distribuída para a população.

3.5 Dinâmica dos CEs nos Ambientes Aquáticos

Com base na literatura relativa ao tema, de abrangência nacional, alguns dos CEs foram selecionados para uma análise de suas dinâmicas nos ambientes aquáticos em território brasileiro. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as concentrações máximas de 17 β -estradiol,

diclofenaco, bisfenol A, estrona e atrazina respectivamente, quando determinadas nas amostras de esgoto doméstico bruto e tratado, bem como nos corpos hídricos superficiais e água tratada, de acordo com os dados descritos nos Quadros 2, 3 e 4. Dentre os compostos estudados nestas matrizes, o hormônio 17 β -estradiol foi o mais frequentemente investigado nas matrizes de esgoto bruto e tratado e na matriz de águas superficiais. Já para a matriz de água potável, os CEs atrazina e cafeína foram os mais frequentemente estudados.

Observa-se na Figura 2a que os valores encontrados no esgoto tratado foram pouco inferiores aos encontrados no esgoto bruto, o que sugere a remoção de parte desses compostos nas ETAs. O fato de terem sido relatadas concentrações nos rios mais altas que no esgoto bruto, pode sugerir que os esgotos não são a principal fonte poluidora dos rios para este composto. É válido ressaltar que o número de estudos considerados nas duas matrizes pode influenciar nos resultados obtidos.

No caso do diclofenaco (FIGURA 2b), as concentrações relatadas para as águas superficiais e tratadas foram da mesma ordem de grandeza, sugerindo a baixa eficiência das ETAs na remoção desse composto. Ressalta-se que para o esgoto tratado, não foram encontrados trabalhos que avaliassem a ocorrência do diclofenaco.

No caso do bisfenol A (FIGURA 3a), percebe-se menores concentrações nos efluentes das ETAs em relação às dos esgotos brutos, sugerindo a eficiência de remoção deste composto nas ETAs. Já em relação as águas superficiais e tratadas, a concentração detectada na água potável foi superior que aquela observada nos corpos hídricos superficiais. Ressalta-se que houve um valor máximo para esse CE de 13.016 ng.L⁻¹ (Montagner; Jardim, 2011) para a matriz de água superficial, que foi considerado como *outlier* e não foi plotado na Figura 4, para melhor visualização dos demais valores.

Para o hormônio estrona (FIGURA 3b), percebe-se que as concentrações encontradas em esgotos tratados foram inferiores quando comparados ao esgoto bruto, sugerindo a remoção de parte desse composto pelas tecnologias adotadas nas ETAs. Já em relação as águas superficiais e tratadas, assim como o bisfenol A, a concentração de estrona detectada na água potável foi da mesma ordem de grandeza que aquela observada nos corpos hídricos superficiais, e a compilação feita neste estudo sugere que tais compostos não são eficientemente removidos pelos processos clássicos de clarificação e desinfecção utilizados nas ETAs.

Em relação a atrazina (FIGURA 4), observa-se que as concentrações encontradas em águas superficiais foram superiores às encontradas em água potável, mostrando possível

degradação desse composto pelas ETAs. Ressalta-se que não foram encontrados trabalhos que avaliassem a ocorrência de atrazina em esgotos brutos e tratados.

Figura 2 - Boxplot das concentrações máximas de (a) 17 β -estradiol e (b) diclofenaco determinados nas matrizes aquáticas no Brasil de acordo com os dados apresentados nos Quadros 2, 3 e 4. Elaborado com base em dados extraídos de Lopes et al. (2010), Montagner e Jardim (2011), Sanson (2012), Queiroz et al. (2012), Padilha; Leitzke (2013), Ferreira (2013), Fonseca (2013), De Paiva Pessoa et al. (2012), Queiroz et al. (2014), Dias (2014), Campanha et al. (2014), Pessoa et al. (2014), Grosseli (2016), De Sousa et al. (2017) e Goulart (2017).

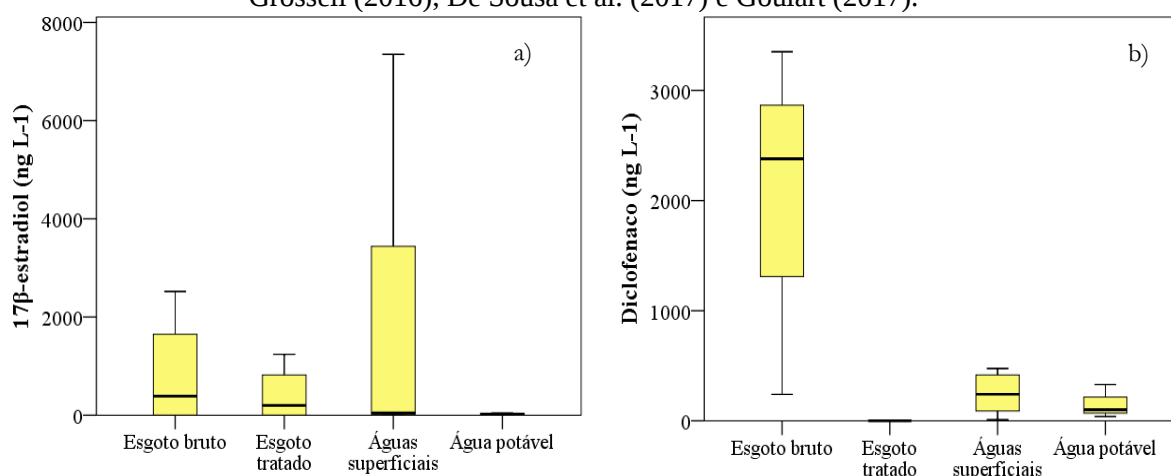


Figura 3 - Boxplot das concentrações máximas de (a) bisfenol A e (b) estrona determinados nas matrizes aquáticas no Brasil de acordo com os dados apresentados nos Quadros 2, 3 e 4. Elaborado com base em dados extraídos de Lopes et al. (2010), Montagner e Jardim (2011), Raimundo (2011), Sanson (2012), Queiroz et al. (2012), Padilha; Leitzke (2013), Ferreira (2013), Rodrigues et al. (2014), Dias (2014), Campanha et al. (2014), Pessoa et al. (2014), De Sousa et al. (2017), Sposito et al. (2018).

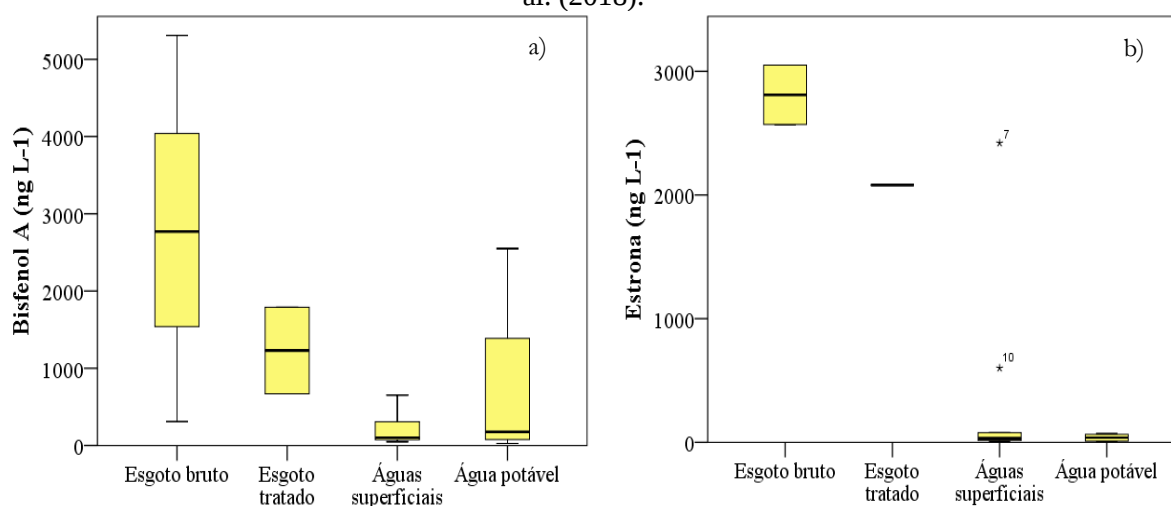
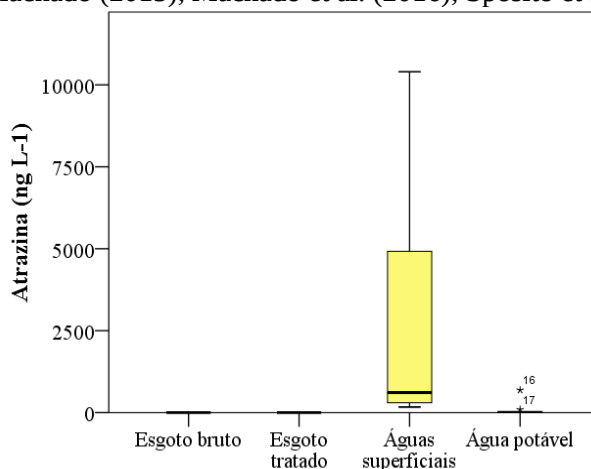


Figura 4 - Boxplot das concentrações máximas de Atrazina determinados nas matrizes aquáticas no Brasil de acordo com os dados apresentados nos Quadros 2, 3 e 4. Elaborado com base em dados extraídos de Raimundo (2011), Moreira et al. (2012), Santos (2013), Moura (2013), Caldas et al. (2013), Machado (2015), Machado et al. (2016), Sposito et al. (2018).



De acordo com Lima et al. (2017), uma vez lançado nos recursos hídricos, determinados CEs podem ter sua concentração reduzida por mecanismos naturais de remoção, tais como hidrólise (reação de natureza não redox com a água), volatilização (passagem para a fase gasosa), adsorção (retenção na superfície de sólidos), absorção (encapsulamento, por exemplo, por gotas de óleo), oxidação ou redução (reação com espécies de elevado potencial de redução ou oxidação, respectivamente) ou fotólise (degradação mediada pela radiação solar). Dessa forma, de acordo com os mesmos autores, a análise do destino de um CE no meio hídrico passa pelo conhecimento das suas principais características e propriedades físico-químicas, o que contribui, ainda, para o melhor entendimento do comportamento desses em estações de tratamento de águas. Ademais, foi possível quantificar CEs em todas as matrizes aquáticas, inclusive na água tratada, o que remete a fragilidade do saneamento básico e aos elevados índices de consumo do país.

3.6 Tecnologias para Remoção de CEs em ETEs e ETAs

Neste item serão abordadas as tecnologias mais utilizadas ou testadas de tratamento de água e de esgotos para remoção de CEs, além das respectivas eficiências de remoção.

Em relação às ETEs, estas não são geralmente projetadas especificamente para remover CEs, tornando estas espécies químicas capazes de serem transportadas através do sistema de tratamento sem sofrer ação dos mecanismos de remoção. Geralmente, são empregados nas ETEs processos de tratamento a nível primário, secundário e, ocasionalmente, processos

terciários. Este último é utilizado quando se faz necessário um efluente de melhor qualidade para certos propósitos, como reuso de água, por exemplo (Alves et al., 2017).

Em relação às ETAs, a presença de CEs em águas que chegam às mesmas representa um desafio às companhias de saneamento, pois as investigações sobre a qualidade da água geralmente se concentram em nutrientes, poluentes microbianos, metais pesados e poluentes prioritários (Rodriguez-Narvaez et al., 2017). Além disso, os processos de atenuação natural e tratamento convencional não são capazes de remover esses contaminantes das águas e alguns estudos relatam bioacumulação em macro invertebrados, em outros organismos na cadeia alimentar aquática e em humanos (Annamalai; Namasivayam, 2015; Huerta et al., 2015; Ruhí et al., 2016; Wee; Aris, 2017).

Dessa maneira, as implicações resultantes da descarga de CEs no ambiente aquático indicam a necessidade de encontrar processos complementares ou alternativos, eficientes e economicamente viáveis. Devido à existência de outros tipos de contaminação que não havia ou não se conhecia há poucos anos, hoje há a necessidade de inclusão de CEs em programas de monitoramento ambiental e nas normativas ou instrumentos legais de controle ambiental (Araújo et al., 2019).

Diversas tecnologias têm sido testadas para remoção de CEs. Os Quadros 5 e 6 apresentam algumas dessas tecnologias utilizadas no Brasil, tanto para tratamento de efluentes, quanto para tratamento de água, bem como suas eficiências de remoção.

Quadro 5 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETEs no Brasil.

(Continua)

Composto	Classe	Porcentagem de remoção (%)	Técnica de tratamento utilizada	Localidade/E stado	Referência	
2,4-D	Agrotóxico	56	BRM com inserção de CAP	João Pessoa/PB	Lopes (2019)	
		>99,9	BRM + carvão ativado			
		98,8	BRM + osmose reversa			
		81,6	BRM + ozonização			
Atrazina		75	BRM com inserção de CAP			
		>99,9	BRM + carvão ativado			
		>99,9	BRM + osmose reversa			
		91,3	BRM + ozonização			
Carbendizam		Não houve remoção	RAFA + reatores de lodo ativado	ETE SeMAE São José do Rio Preto/SP	Pescara (2014)	
		Diuron	98	BRM com inserção de CAP	João Pessoa/PB	Lopes (2019)
			>99,9	BRM + carvão ativado		
			98,7	BRM + osmose reversa		
			99,4	BRM + ozonização		
		94	BRM com inserção de CAP			
		>99,9	BRM + carvão ativado			
		97,9	BRM + osmose reversa			
96,5	BRM + ozonização					
Cafeína	Estimulante	>98	RAFA + reatores de lodo ativado	ETE SeMAE São José do Rio Preto/SP	Pescara (2014)	
		>99,9	MBR - biorreator acoplado a sistema de membranas de ultrafiltração	EPAR Capivari II Campinas/SP	Lima et al. (2018)	
		>99,8	Reator UASB seguido de floculação química e flotadores por ar dissolvido	ETE Anhumas Campinas/SP		
		>98	Reator UASB seguido de lodos ativados e flotadores por ar dissolvido	ETE Piçarrão Campinas/SP		
		>99,9	Reator UASB seguido de câmara anóxica, filtro biológico aerado submerso e decantador secundário	ETE Capivari I Campinas/SP		

Quadro 5 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETEs no Brasil.

(Continua)

Composto	Classe	Porcentagem de remoção (%)	Técnica de tratamento utilizada	Localidade/E stado	Referência
Cafeína	Estimulante	>97,5	Lodos ativados em lagoas aeradas em série seguidas de decantadores secundários	ETE Samambaia Campinas/SP	Lima et al. (2018)
		97,1	Lagoa de estabilização	ETE CSJ Jundiaí/SP	Grosseli (2016)
		74,5	Reator UASB seguido por flotadores por ar dissolvido	ETE Monjolinho/S P	
		63			Curitiba/PR
		≅100	Lodos ativados		
		≅100	Reator UASB		
		99,6	Lagoas de estabilização		
Bisfenol A	Plastificante	Não houve remoção	RAFA + reatores de lodo ativado	ETE SeMAE São José do Rio Preto/SP	Pescara (2014)
		57	Lodos ativados em lagoas aeradas em série seguidas de decantadores secundários	ETE Samambaia Campinas/SP	Lima et al. (2018)
		92,4	Reator UASB seguido de floculação química e flotadores por ar dissolvido	ETE Anhumas Campinas/SP	
		59	Reator UASB seguido de lodos ativados e flotadores por ar dissolvido	ETE Piçarrão Campinas/SP	
		99,9	Lodos ativados	Curitiba/PR	Froehner et al. (2011)
		≅ 100	Reator UASB		
		≅ 100	Lagoas de estabilização		
Estriol	Hormônio	>57	MBR - biorreator acoplado a sistema de membranas de ultrafiltração	EPAR Capivari II Campinas/SP	Lima et al. (2018)
		93,8	Reator UASB seguido de floculação química e flotadores por ar dissolvido	ETE Anhumas Campinas/SP	
Triclosan	Fármaco	97,6	Reator UASB seguido de floculação química e flotadores por ar dissolvido	ETE Anhumas Campinas/SP	Campanha (2015)
		>99	Reator UASB seguido de flotadores por ar dissolvido	ETE Monjolinho/S P	
		≥99	RAFA + reatores de lodo ativado	ETE SeMAE São José do Rio Preto/SP	Pescara (2014)

Quadro 5 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETEs no Brasil.

(Conclusão)

Composto	Classe	Porcentagem de remoção (%)	Técnica de tratamento utilizada	Localidade/E stado	Referência
17 α - Etinil estradiol	Hormônio	2,4	Lodos ativados	Pernambuco	Silva et al. (2016)
		44,1	Lodos ativados	Curitiba/PR	Froehner et al. (2011)
		$\cong$ 100	Reator UASB		
		$\cong$ 100	Lagoas de estabilização		
17- β -estradiol	Hormônio	63,1	Lodos ativados	Curitiba/PR	Froehner et al. (2011)
66,5		Reator UASB			
56,5		Lagoas de estabilização			
$\cong$ 100		Lodos ativados			
$\cong$ 100		Reator UASB			
$\cong$ 100		Lagoas de estabilização			
Estrona					
Naproxeno	Fármaco	<50	Reator UASB seguido por flotadores por ar dissolvido	ETE Monjolinho/S P	Campanha (2015)
		96,4	Lagoa de estabilização	ETE CSJ Jundiaí/SP	Grosseli (2016)
		61,6	Reator UASB seguido por flotadores por ar dissolvido	ETE Monjolinho/S P	
65,5		Lagoa de estabilização	ETE CSJ Jundiaí/SP		
0		Reator UASB seguido por flotadores por ar dissolvido	ETE Monjolinho/S P		
26,2		Lagoa de estabilização	ETE CSJ Jundiaí/SP		
0		Reator UASB seguido por flotadores por ar dissolvido	ETE Monjolinho/S P		
0		Lagoa de estabilização	ETE CSJ Jundiaí/SP		
0,85		Reator UASB seguido por flotadores por ar dissolvido	ETE Monjolinho/S P	Campanha (2015)	
0		Lagoa Aerada	Pernambuco		Silva et al. (2016)
0					
Progesterona	Hormônio	0			

BRM: biorreator de membrana; CAP: carvão ativado em pó; EPAR: Estação produtora de água de reuso; RAFA: Reatores anaeróbios de fluxo ascendente; UASB: reatores anaeróbicos de manta de lodo. ND: não detectado.

Quadro 6 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETAs no Brasil.

(Continua)

Composto	Classe	Porcentagem de remoção (%)	Tecnologia de tratamento utilizada	Localidade/ Estado	Referência
Diclofenaco	Fármaco	≅ 90	Filtro de carvão ativado associado a microrganismos	São Paulo/SP	Borges et al. (2016)
		99,7	Filtro de carvão ativado granular	Bertioga/SP	Rigobello et al. (2013)
		34	Oxidação com cloro	Ilha Solteira/SP	Souza (2014)
Ibuprofeno		≅ 99	Filtro de carvão ativado associado a microrganismos	São Paulo/SP	Borges et al. (2016)
		>90	POA (TiO ₂ /UV-C)	Belo Horizonte/M G	Santos et al. (2015)
Naproxeno		≅ 90	Filtro de carvão ativado associado a microrganismos	São Paulo/SP	Borges et al. (2016)
Amoxilina		≅ 90	Filtro de carvão ativado associado a microrganismos		
Norfloxacino		100	POA (UV/H ₂ O ₂)	Belo Horizonte/M G	Santos et al. (2015)
		60	POA (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)		
Estrona	Hormônio	98	Ozonização	São Carlos/SP	Pereira (2011)
17β-estradiol		97,5	Oxidação com cloro		
		93	Ozonização		
		99,6	Oxidação com cloro		
		90,9	Adsorção em carvão ativado em pó	Campinas/S P	Peres (2011)
		24	Oxidação com cloro	Ilha Solteira/SP	Souza (2014)
17α-etinilestradiol		93,5	Adsorção em carvão ativado em pó	Campinas/S P	Peres (2011)
		≅ 80	Tratamento convencional seguido de ultrafiltração	Belo Horizonte/M G	Santos (2011)
		≅90	Tratamento convencional seguido de filtração em carvão ativado granular		
		≅90	Tratamento convencional precedido de oxidação com cloro		
		≅ 89	Tratamento convencional utilizando carvão ativado em pó		

Quadro 6 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETAs no Brasil.

(Conclusão)

Composto	Classe	Porcentagem de remoção (%)	Tecnologia de tratamento utilizada	Localidade/ Estado	Referência
Bisfenol A	Plastificante	$\cong 0$	Membrana de UF (GS-5101U-S4)	Brasília/DF	Simões (2016)
		54	Membrana de NF (NF270)		
		$\cong 100$	Membrana de NF (NF90)		
		$\cong 100$	Membrana de TW (TW30)		
		>90	POA (TiO ₂ /UV-C)	Belo Horizonte/MG	Santos et al. (2015)
Diuron	Agrotóxico	94,8	Adsorção em carvão ativado pulverizado	São Carlos/SP	Voltan (2014)
Hexazinona		73,8	Adsorção em carvão ativado pulverizado		
Sulfametoxazol	Fármaco	11	Oxidação com cloro	Ilha Solteira/SP	Souza (2014)
4-nonilfenol	Hormônio	100	Adsorção em carvão ativado em pó	Campinas/SP	Peres (2011)

POA: processo oxidativo avançado; UV: ultravioleta; H₂O₂: peróxido de hidrogênio; Fe²⁺: Ferroso; TiO₂: dióxido de titânio; UF: ultrafiltração; NF: nanofiltração; TW: osmose inversa.

3.6.1 Remoção de CEs em ETEs no Brasil

O que se percebe na análise do Quadro 5 é que existem poucas informações disponíveis sobre a eficiência de remoção de CEs nas diferentes tecnologias de tratamento de efluentes. Foram utilizadas informações de estudos que apresentassem dados do monitoramento de estações de tratamento de esgoto em escala real ou em escala piloto sobre as eficiências de remoção encontradas.

Os estudos que avaliaram eficiências de remoção de CEs em ETEs em escala real foram os seguintes: Froehner et al. (2011), Pescara (2014), Silva et al. (2016) e Lima et al. (2018).

Os resultados do estudo realizado por Silva et al. (2016) demonstraram a ineficiência dos sistemas de tratamento de duas ETEs localizadas no estado de Pernambuco, sendo uma composta pelo sistema de lodos ativados e a outra composta pelo sistema de lagoa aerada, em termos de degradação dos contaminantes nonilfenol, progesterona e 17 α -etinilestradiol.

Pescara (2014) avaliou a eficiência de remoção de atrazina, bisfenol, cafeína e triclosan, na ETE SeMAE de São José do Rio Preto/SP, composta por reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA) seguido de reatores de lodo ativado. A ETE possuía uma vazão de 1100 L

s⁻¹, tempo de detenção hidráulica de 22 horas e uma etapa de desinfecção do efluente antes do seu lançamento no corpo receptor. As eficiências de remoção global de cafeína foram maiores que 98%. Do mesmo modo, as taxas de remoção de triclosan foram superiores a 99%. Diferentemente do encontrado para cafeína e triclosan, não se observou remoção para bisfenol A e atrazina.

Já no trabalho realizado por Froehner et al. (2011), os autores encontraram remoções de bisfenol A acima de 90% para ETE que empregavam diferentes tratamentos aeróbios e anaeróbios. Aponta-se que o mecanismo de remoção desse contaminante ocorre por meio de adsorção por partição no material particulado, devido a sua baixa solubilidade em água.

Ainda no estudo de Froehner et al. (2011), as taxas de remoção global de cafeína encontradas para três ETEs da cidade de Curitiba foram superiores a 99%, o que indica que este composto possui remoções eficientes tanto em tratamentos aeróbios quanto anaeróbios. Além da cafeína e do bisfenol A, foram investigadas as remoções de três hormônios (17- β estradiol, estrona e etinilestradiol), em três diferentes ETEs na cidade de Curitiba/PR. A primeira estação possui uma vazão média de 1.100 L.s⁻¹, atende uma população de aproximadamente 500.000 habitantes, e após o esgoto passar por tratamento preliminar, o líquido flui para dois tanques de aeração. A segunda estação possui uma vazão média de 1.400 L.s⁻¹ e atende a aproximadamente 580.000 habitantes. O tratamento é baseado em reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) combinados com precipitação química e flotação por ar dissolvido (FAD). A terceira estação opera usando uma combinação de lagoas anaeróbias, facultativas e de maturação. Esta planta pode atender 200.000 habitantes. Os TDH para os tratamentos 1, 2 e 3 foram 36 h, 12 h e 24 dias, respectivamente. Nas três ETEs estudadas, as remoções de estrona, cafeína e bisfenol A foram superiores a 99%, mesmo quando o processo de tratamento foi baseado em lagoas de estabilização.

Boon et al. (2008), mencionam que o TDH de um sistema de tratamento é essencial para a de remoção de bisfenol, uma vez que esse é essencial na remoção de compostos químicos do esgoto. O TDH aumentado, aumenta a quantidade de remoção. Como os resultados mostraram, compostos solúveis são eliminados de esgoto facilmente a uma taxa superior a 97%. Pequenas diferenças podem ser atribuídas ao TDH e não ao mecanismo de tratamento (Froehner et al., 2011). No entanto, para o hormônio 17- β -estradiol, a maior remoção encontrada foi de 66,5% na estação que operava com reatores UASB seguidos por DAF. Nas lagoas de estabilização, cujo processo é essencialmente anaeróbico/facultativo, a remoção foi de aproximadamente 56,5%.

Lima et al. (2018) avaliaram eficiências de remoção de CEs em quatro ETEs da cidade de Campinas/SP, cada uma com um sistema de tratamento diferente, e em uma Estação Produtora de Água de Reuso (EPAR). A EPAR Capivari II recebe esgoto doméstico de cerca de 175.000 habitantes. A estação adota o sistema de tratamento por biorreator de membranas (BRM), que consiste em um tratamento biológico em lagoas de desoxigenação, anaeróbia e aerada, capazes de remover nitrogênio e fósforo, seguidas por tanques com membranas de ultrafiltração. É a primeira planta em grande escala da América Latina a utilizar BRM com tratamento biológico terciário (remoção de nitrogênio e fósforo) para tratamento de esgoto doméstico. Possui capacidade instalada para tratar 360 L.s^{-1} . As capacidades de remoção de cafeína foram semelhantes para todas as estações de tratamento estudadas, incluindo a EPAR. Para bisfenol A e estriol, as maiores remoções foram obtidas na ETE Anhumas, a qual opera utilizando reator UASB seguido de floculação química e flotadores por ar dissolvido. As taxas de remoção para esses dois contaminantes foi de 92,40 e 93,80%. Na EPAR, a taxa de remoção de estriol foi na faixa de 57%.

Lopes (2019) avaliou eficiências de remoção de agrotóxicos de formas individual e combinada com outras tecnologias de tratamento em escala piloto. O efluente utilizado foi proveniente de uma indústria de processamento de frutas. O autor avaliou o potencial da inserção de carvão ativado em pó (CAP) em um biorreator de membrana (BRM), que proporcionou remoções superiores à 94% para carbendazim e diuron. No entanto, a mesma eficácia não foi obtida para 2,4-D e atrazina. Além disso, foi observada uma perda gradual das eficiências, no decorrer do tempo experimental, em virtude da possível saturação do CAP. Por fim, dentre as tecnologias híbridas constituídas pelo BRM e as alternativas de pós-tratamento disponíveis na ETE piloto, o sistema BRM/adsorção em carvão ativado granular (CAG) gerou os melhores resultados, com eficiências de remoção acima de 98,60% para todos os agrotóxicos estudados, seguido pela junção entre BRM e osmose reversa, que apresentou desempenho ligeiramente inferior (remoções > 94,5%). Estes sistemas podem ser utilizados para fins de remoção de agrotóxicos.

No Quadro 7 é apresentado uma síntese das eficiências de remoção de CEs por tecnologia de tratamento de esgotos. O reator UASB/RAFA foi a tecnologia mais estudada, porém, a que apresentou melhores porcentagens de remoção foi BRM, variando de 56 a 100%.

Quadro 7 - Eficiências de remoção de CEs por tecnologia de tratamento de esgotos.

Tecnologia de tratamento	CE	Faixa de eficiências encontrada (min – máx)	Referências
BRM	2,4D	56 - 99,9	Lopes (2019)
	Atrazina	75 - 99,9	
	Carbendizam	98 - 99,9	
	Diuron	94 - 99,9	
	Cafeína	99,9	Lima et al. (2018)
	Estriol	57	
UASB/RAFA	Atrazina	0	Pescara (2014)
	Cafeína	63 - 100	Froehner et al. (2011); Pescara (2014); Campanha (2015); Grosseli (2016); Lima et al. (2018)
	Bisfenol A	0 - 100	Froehner et al. (2011); Pescara (2014); Lima et al. (2018)
	Estriol	93,8	Lima et al. (2018)
	Triclosan	97,6 - 99,9	Pescara (2014); Campanha (2015); Lima et al. (2018)
	17 α – Etinil estradiol	100	Froehner et al. (2011)
	17- β -estradiol	66,5	
	Estrona	100	
	Naproxeno	50 – 61,6	Campanha (2015); Grosseli (2016)
	Propanolol	0	Grosseli (2016)
	Diclofenaco	0	
	Carbamazepina	0,85	
	Ibuprofeno	0	
Lagoas de estabilização	Cafeína	97,1 - 99,6	Froehner et al. (2011); Grosseli (2016);
	Bisfenol A	100	Froehner et al. (2011)
	17 α – Etinil estradiol	100	
	17- β -estradiol	56,3	
	Estrona	100	
	Nonilfenol	0	Silva et al. (2016)
	Progesterona	0	
	Naproxeno	96,4	Grosseli (2016)
	Ibuprofeno	65,5	
	Carbamazepina	0	
	Diclofenaco	26,2	
Lodos ativados	Cafeína	97,5 - 100	Froehner et al. (2011); Lima et al. (2018)
	Bisfenol A	57 - 99,9	Froehner et al. (2011); Lima et al. (2018)
	17 α - Etinil estradiol	0 - 44,1	Froehner et al. (2011); Silva et al. (2016)
	17- β -estradiol	63,1	Froehner et al. (2011)
	Estrona	100	

3.6.2 Remoção de CEs em ETAs no Brasil

As informações acerca de remoção de CEs em ETAs são apresentadas no Quadro 6. Foram utilizadas informações de estudos em escala de bancada ou em escala piloto sobre as eficiências de remoção encontradas.

Os estudos em escala piloto foram os de Santos (2011), Voltan (2014) e Simões (2016). Já os estudos de Pereira (2011), Peres (2011), Rigobello et al. (2013), Souza (2014), Santos et al. (2015) e Borges et al. (2016) foram em escala de bancada.

Das técnicas complementares ao tratamento convencional de água, diversas pesquisas têm privilegiado o emprego do carvão ativado granular (CAG), utilizado como filtro após a etapa de clarificação. Os resultados encontrados no estudo de (Rigobello et al., 2013), mostraram que a adsorção com CAG resultou em elevada remoção (>90%) para os compostos estudados, destacando o CAG de casca de coco utilizado neste estudo que, além de apresentar a maior remoção (99,7% para diclofenaco) dentre os CAG estudados, é um resíduo agrícola com alta disponibilidade no país.

No estudo de Peres (2011), os interferentes endócrinos 4-nonilfenol, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol foram satisfatoriamente removidos por adsorção em carvão ativado em pó. Considerando a relevância dos interferentes endócrinos, embora ainda não contemplados no padrão de potabilidade vigente no Brasil, e tendo em vista a ocorrência destes compostos em bacias hidrográficas densamente ocupadas, industrializadas e, na maioria dos casos, com baixo nível de tratamento de esgoto, recomenda-se, pelo princípio da precaução, a permanente aplicação do CAP em estações de tratamento de água cujo manancial apresente histórico de ocorrência de compostos orgânicos potencialmente nocivos à saúde humana (Peres, 2011).

Sobre as condições empregadas no estudo de Borges et al. (2016), foi constatada a elevada capacidade de remoção dos compostos farmacológicos nos filtros testados. A filtração em carvão ativado, nas condições empregadas neste estudo, demonstrou ser viável para absorção e remoção de fármacos. O carvão ativado mostrou seu potencial como suporte para o desenvolvimento de microrganismos (biofilme) capazes de metabolizar os compostos farmacológicos testados, sua superfície porosa é acessível para fixação e colonização microbiológica. As bactérias foram predominantes no biofilme formado no filtro durante o experimento, indicando seu potencial para compor processos de biofiltração em ETA (Borges et al., 2016). De acordo com os mesmos autores, o uso de filtros biológicos de carvão pode representar uma técnica promissora para a remoção de fármacos e outros compostos recalcitrantes presentes nos mananciais de abastecimento público.

Além disso, existem diferentes estudos que abordam técnicas complementares de tratamento que, embora apresentem um custo maior, frequentemente resultam em elevada eficiência de remoção de microcontaminantes. Dentre essas técnicas, destacam-se filtração em membranas de nanofiltração, ultrafiltração e osmose reversa e os processos oxidativos avançados (POA) que envolvem a geração de radicais hidroxilas em sistemas que empregam radiação UV, peróxido de hidrogênio ou ozônio (Lima et al. 2017).

Em relação aos POA, a eficiência de remoção de microcontaminantes varia em função da técnica utilizada para gerar os radicais hidroxilas. No estudo de Pereira (2011), a oxidação com ozônio, acoplado ou não ao peróxido, apresentou remoção de microcontaminantes de 90 a 100% em doses de oxidante superiores a 1 mg.L^{-1} .

De acordo com de Santos et al. (2015), a geração de radicais oxidantes pela radiação ultravioleta (UV-A ou UV-C) pode ser feita em processos heterogêneos, em que normalmente se utiliza dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador, ou em processos homogêneos, utilizando peróxido de hidrogênio uso da fotocatalise heterogênea com TiO_2 e UV-C resultou em eficiente remoção (>90%) de bisfenol A e ibuprofeno em tempo de contato relativamente pequeno (2h). Da mesma forma, o uso de processo homogêneo de geração de radicais hidroxilas com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ levou à remoção total de norfloxacino, ao passo que tal contaminante foi apenas moderadamente removido (60%) pelo processo Fenton, que emprega $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

Os processos de separação por membranas (PSM) vêm sendo estudados quanto a sua capacidade de remover microcontaminantes orgânicos, apresentando resultados promissores. Segundo Simões (2016), o desenvolvimento de membranas mais eficientes e seletivas, com custos de aquisição e operação cada vez menores tem contribuído para a disseminação dos PSM, que também apresentam como vantagem a facilidade de implementação e ampliação.

No experimento realizado por Simões (2016), a remoção de bisfenol A pelas membranas TW30 e NF90 foi praticamente 100%, enquanto, a membrana NF270 apresentou remoção entre 43 e 54%. Ao contrário, a remoção de bisfenol A pela membrana de UF foi praticamente inexistente. De acordo com o autor deste estudo, entre as membranas de alta pressão estudadas, a membrana NF90 seria a mais indicada para o tratamento avançado de águas para o consumo humano contendo o microcontaminante bisfenol A, pela sua eficiência em relação à remoção desse contaminante, praticamente 100%, e pela superioridade em relação ao desempenho operacional.

Para Simões (2016), a propriedade do conhecimento sobre o assunto é essencial para despertar o interesse dos órgãos públicos e das empresas de saneamento do país na aplicação

dessas tecnologias para o tratamento de água de abastecimento, trazendo dessa forma, novas ferramentas para a produção segura de água para o consumo humano.

No Quadro 8 é apresentada uma síntese das eficiências de remoção de CEs por tecnologia de tratamento de águas.

Através do Quadro 8, percebe-se que a adsorção em carvão ativado foi a tecnologia mais estudada e a que apresentou melhores porcentagens de remoção, variando de 73,8 a 100%. Além disso, a maioria dos CEs apresentaram remoções superiores a 90% para essa tecnologia de tratamento em ETAs.

Quadro 8 - Eficiências de remoção de CEs por tecnologia de tratamento de água.

Tecnologia de tratamento	CE	Faixa de eficiências encontrada (min – máx)	Referências
Adsorção em carvão ativado	Diclofenaco	90 - 99,7	Rigobello et al. (2013); Borges et al. (2016)
	Ibuprofeno	99	Borges et al. (2016)
	Naproxeno	90	
	Amoxilina	90	
	17 β -estradiol	90,9	Peres (2011)
	17 α -etinilestradiol	89 - 93,5	Peres (2011); Santos (2011)
	Diuron	94,8	Voltan (2014)
	Hexazinona	73,8	
	4-nonilfenol	100	Peres (2011)
POA	Ibuprofeno	90	Santos et al. (2015)
	Norfloxacino	60 - 100	
	Bisfenol A	90	
Oxidação com Cloro	Diclofenaco	34	Souza (2014)
	Estrona	97,5	Pereira (2011)
	17 β -estradiol	24,00 - 99,60	Pereira (2011); Souza (2014)
	Sulfametoxazol	11	Souza (2014)
Ozonização	Estrona	98	Pereira (2011)
	17 β -estradiol	93	
BRM	17 α -etinilestradiol	80	Santos (2011)
	Bisfenol A	0 - 100	Simões (2016)

3.6.3 Remoção de CEs em ETEs em outros países

O Quadro 9 apresenta algumas das tecnologias utilizadas em outros países para tratamento de efluentes, bem como suas eficiências de remoção.

Quadro 9 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETEs em outros países.

(Continua)

Composto	Classe	Porcentagem de remoção (%)	Tecnologia de tratamento utilizada	Localidade	Referência
Triclosan	Fármaco	95	Adsorção em carvão ativado em pó	Holanda	Hernández-Leal et al. (2011)
		>80	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)
Bisfenol A	Plastificante	66	Adsorção em carvão ativado em pó	Holanda	Hernández-Leal et al. (2011)
		>70	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)
		>85	Nanofiltração	China	Xu et al. (2020)
Nonilfenol	Composto industrial	84	Adsorção em carvão ativado em pó	Holanda	Hernández-Leal et al. (2011)
Atenolol	Fármaco	>99	Biorreator de membrana seguido de adsorção em carvão ativado em pó	Suíça	Kovalova et al. (2012)
Paracetamol	Fármaco	>99	Biorreator de membrana seguido de adsorção em carvão ativado em pó	Suíça	Kovalova et al. (2012)
Trimetoprim	Fármaco	96	Biorreator de membrana seguido de adsorção em carvão ativado em pó	Suíça	Kovalova et al. (2012)
		<30	Biológico + Terciário	Espanha	Jelic et al. (2011)
			Biológico com remoção de P e N		
Cetoprofeno	Fármaco	>80	Biológico + Terciário	Espanha	Jelic et al. (2011)
			Biológico		
			Biológico com remoção de P e N		
		50-80	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)
Naproxeno	Fármaco	>80	Biológico + Terciário	Espanha	Jelic et al. (2011)
			Biológico		
			Biológico com remoção de P e N		
		50-80	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)

Quadro 9 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETEs em outros países.

(Continua)

Carbamazepina	Fármaco	<25	Biológico + Terciário	Espanha	Jelic et al. (2011)
			Biológico		
			Biológico com remoção de P e N		
		<27	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)
		0-50	Filtração em areia	China	Sui et al. (2010)
		80-90	Ozonização		
		>90	Microfiltração seguido de osmose reversa		
Diclofenaco	Fármaco	60	Biológico + Terciário	Espanha	Jelic et al. (2011)
		24	Biológico		
		24	Biológico com remoção de P e N		
		0	Filtração em areia	China	Sui et al. (2010)
		>90	Ozonização		
		>90	Microfiltração seguido de osmose reversa		
		>85	Nanofiltração	China	Xu et al. (2020)
Matronidazol	Fármaco	<30	Biológico + Terciário	Espanha	Jelic et al. (2011)
			Biológico		
			Biológico com remoção de P e N		
Benzodiazepina	Fármaco	<30	Biológico + Terciário	Espanha	Jelic et al. (2011)
			Biológico		
			Biológico com remoção de P e N		
Ácido clofíbrico	Herbicida	0	Filtração em areia	China	Sui et al. (2010)
		50-80	Ozonização	China	Sui et al. (2010)
		80-90	Microfiltração seguido de osmose reversa	China	Sui et al. (2010)
		>85	Nanofiltração	China	Xu et al. (2020)
Ibuprofeno	Fármaco	>92	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)
		11,6	Nanofiltração	China	Xu et al. (2020)
Ácido salicílico	Fármaco	>90	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)
Estrona	Hormônio	>70	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)
17 β -estradiol	Hormônio	>70	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)

Quadro 9 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETEs em outros países.

					(Conclusão)
Estriol	Hormônio	>70	MBBR + MBR	Austrália	Jiang et al. (2018)
Benzafibrato	Fármaco	100	Nanofiltração	China	Xu et al. (2020)

MBBR: Reator de biofilme de leito móvel; MBR: Biorreator de membranas

Na Espanha, Jelic et al. (2011) investigaram a capacidade de remoção de 43 fármacos pelos tratamentos adotados em três ETEs. Cada estação empregava diferentes combinações de tratamentos. A primeira ETE realizava um tratamento preliminar físico, seguido de tratamento biológico, em sistema anaeróbio e aeróbio, depois físico-químico, com coagulação e floculação, posteriormente clarificação por microfiltração e, finalmente, uma etapa de desinfecção. A segunda ETE empregava um tratamento preliminar físico seguido de um tratamento biológico com lodo ativado. Já a terceira ETE um tratamento inicial físico e depois um tratamento biológico anaeróbio. Neste trabalho foram encontrados 32 dos compostos estudados em esgoto bruto e 29 em efluente tratado. Para alguns compostos, como os anti-inflamatórios cetoprofeno e naproxeno, as taxas de remoções foram superiores a 80%. Ainda, para as três ETE, as taxas de remoção para carbamazepina, trimetoprim, matronidazol e benzodiazepina foram inferiores a 30%.

Na China, diferentes processos de tratamento foram avaliados na remoção de CE, principalmente fármacos. Os compostos-alvo não puderam ser eliminados por filtração em areia, mas os processos de ozonização e microfiltração seguido de osmose reversa empregados em duas ETEs foram muito eficazes para removê-los, mostrando suas principais contribuições para a remoção de tais micropoluentes em águas residuais (Sui et al., 2010).

Testes de bancada conduzidos por Hernández-Leal et al. (2011) apresentaram eficiências superiores a 66% para bisfenol A, 95 % para triclosan e 84 % para nonilfenol durante tratamento com PAC com concentrações de contaminação de magnitudes 100-1600 µg L⁻¹, doses carvão ativado em pós de 1,25 µg.L⁻¹ e tempo de contato de 5 min.

Kovalova et al. (2012) investigaram a eliminação de micropoluentes orgânicos de um efluente hospitalar tratado em biorreator de membrana e carvão ativado em pó. Com doses de 8,23 e 43 mg.L⁻¹ e tempo de retenção de 2 dias, o reator com carvão ativado em pó apresentou uma eficiente remoção para a maioria dos compostos estudados. A remoção destes compostos chegou a atingir eficiências maiores que 99%.

No estudo de Jiang et al. (2018), em escala piloto, foi utilizado um sistema híbrido MBBR-MBR, composto por uma unidade MBBR de 40 L e uma unidade MBR submersa de

10 L. Quatro tempos de detenção hidráulica (TDH) diferentes de 24 h, 18 h, 12 h e 6 h foram aplicadas para a operação da unidade MBBR, e o TDH da unidade MBR foi mantido em 6 h ao longo do período experimental. A proporção de enchimento de cubos de esponja na unidade MBBR era de 20% (v esponja/v reator). Para unidade MBR, um microfiltro de fibra oca de fluoreto de polivinilideno hidrofílico (PVDF) módulo de membrana (MF) foi usado com um tamanho de poro de 0,2 μm e área de superfície de 0,2 m^2 .

O sistema em todos os TDH removeu eficientemente quatro dos fármacos investigados, incluindo ibuprofeno (>92%), ácido salicílico (>90%), primidona (> 81%), triclosan (>80%), enquanto a carbamazepina mostrou remoções particularmente baixas (<27%). As remoções observadas para hormônios esteróides (estrone, estriol, β -estradiol 17-acetato e 17 β -estradiol) e produtos químicos industriais (bisfenol A e 4-n-nonilfenol) foram geralmente elevados (>70%) em todas as TDH devido à alta hidrofobicidade desses compostos, exceto o estriol (Jiang et al., 2018).

Um sistema de nanofiltração (NF) em escala piloto com capacidade de tratamento de água de 50 m^3 foi investigado para remoção de CE's no estudo de Xu et al. (2020). Os compostos bezafibrato, indometacina, ciprofloxacina e norfloxacina não foram detectados no efluente, mostrando 100% de remoção pelo sistema de escala piloto. As rejeições do diclofenaco, sulfametazina, sulfametazol, sulfadiazina, bisfenol A e ácido clofíbrico por NF foram todos superiores a 85%. Contudo, a remoção de ibuprofeno pela NF foi de apenas 11,6%.

No cenário internacional, assim como no Brasil, os sistemas de tratamento de efluentes em escala real que utilizam tecnologias de tratamento primário e secundário, as remoções de CE's não são eficientes. Por outro lado, os tratamentos terciários, tanto em escala real, como em escala piloto, apresentaram remoções satisfatórias para a maioria dos compostos investigados.

3.6.4 Remoção de CE's em ETAs em outros países

O Quadro 10 apresenta algumas das tecnologias utilizadas em outros países para tratamento de água, bem como suas eficiências de remoção.

Quadro 10 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETAs em outros países.

(Continua)

Composto	Classe	Porcentagem de remoção (%)	Tecnologia de tratamento utilizada	Localidade	Referência
Eritromicina	Fármaco	21	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração	Estados Unidos	Padhye et al. (2014)
Bisfenol A	Plastificante	37	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
Triclosan	Fármaco	<60	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
Trimetoprim	Fármaco	<60	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
Naproxeno	Fármaco	<60	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
Cafeína	Estimulante	≅70	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
Atrazina	Agrotóxico	≅70	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
N,N-dietiltoluamida	Agrotóxico	≅70	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
Carbamazepina	Fármaco	87,5	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		

Quadro 10 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETAs em outros países.

(Continua)

Claritomicina	Fármaco	93,6	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração	Estados Unidos	Padhye et al. (2014)
Ibuprofeno	Fármaco	90,7	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
		89-97	Nanofiltração	República Tcheca	Cuhorka et al. (2020)
Levofloxacino	Fármaco	100	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração	Estados Unidos	Padhye et al. (2014)
Metoprolol	Fármaco	98,2	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
Sulfametazol	Fármaco	85,7	Pré ozonização, coagulação, sedimentação, ozonização, filtração em CA e cloração		
Estrona	Hormônio	80	Pré-cloração, coagulação, sedimentação, filtração em areia, ozonização, filtração em CAG e pós cloração	Espanha	Huerta-Fontela et al. (2011)
Estriol	Hormônio	93,5	Pré-cloração, coagulação, sedimentação, filtração em areia, ozonização, filtração em CAG e pós cloração		
17 α -etinilestradiol	Hormônio	94,1	Pré-cloração, coagulação, sedimentação, filtração em areia, ozonização, filtração em CAG e pós cloração		

Quadro 10 - Tecnologias de tratamento e eficiências de remoção de contaminantes emergentes determinados em ETAs em outros países.

(Conclusão)

Hidroclorotiazida	Fármaco	>98	Pré-cloração, coagulação, sedimentação, filtração em areia, ozonização, filtração em CAG e pós cloração	Espanha	Huerta-Fontela et al. (2011)
Levonorgestrel	Fármaco	0-45,7	Tratamento convencional	França	Vulliet et al. (2011)
Progesterona	Hormônio	0-37	Tratamento convencional		
Testosterona	Hormônio	0-50	Tratamento convencional		
Sucralose	Adoçante	12	Tratamento convencional	Estados Unidos	Mawhinney et al. (2011)
Diclofenaco	Fármaco	91-99,4	Nanofiltração	República Tcheca	Cuhorka et al. (2020)

Padhye et al. (2014) avaliaram a ocorrência de 30 CE em água bruta e as taxas de remoções destes compostos por uma ETA. O tratamento da água era realizado por uma etapa de pré-ozonização, seguida por coagulação e sedimentação, outra etapa de ozonização, depois uma etapa de filtração em carvão ativado e, posteriormente, uma etapa de cloração. Neste estudo foi possível calcular as taxas de remoção para 19 compostos. A menor remoção média foi encontrada para o antimicrobiano eritromicina, que foi de 21%. Para bisfenol A foi encontrada uma taxa de remoção média de 37%. Remoções inferiores a 60% foi encontrada para triclosan, trimetoprim e naproxeno. Cafeína, atrazina e o pesticida N,N-dietiltoluamida (DEET) foram removidos em aproximadamente 70%. Para carbamazepina, claritomicina, ibuprofeno, levofloxacino, metoprolol e sulfametazol as taxas de remoção foram superiores a 80%.

Mawhinney et al. (2011) avaliaram a capacidade de remoção do edulcorante sucralose por 19 diferentes ETA. A faixa de concentração do composto na água bruta variou de valores abaixo do limite de quantificação do método até 2,9 g.L⁻¹. A remoção média do composto pelos tratamentos utilizados foi de 12%. Em apenas duas ETA a remoção do adoçante foi superior a 50%. Na água tratada foi possível encontrar o composto em concentrações de até 2,4 g.L⁻¹.

No estudo de Huerta-Fontela et al. (2011), uma ETA na Espanha foi monitorada para se estudar a remoção de estrógenos. A ETA capta água no rio Llobregat e abastece cerca de um milhão de habitantes. As remoções de estrona, estriol e 17 α -etinilestradiol foram de 80, 93,5, 94,1%, respectivamente. Para o fármaco hidroclorotiazida as remoções foram superiores a 98%.

Vulliet et al. (2011) avaliaram oito diferentes ETAs da França e detectaram concentrações de progesterona, testosterona e levonorgestrel após o tratamento em concentrações entre 2 e 26,4 ng L⁻¹, mostrando que esses compostos não foram eficientemente removidos nas ETAs estudadas.

No estudo piloto realizado por Cuhorka et al. (2020), foram avaliadas as remoções de ibuprofeno e diclofenaco por membranas de nanofiltração. As remoções alcançadas para esses compostos variaram de 89 a 97% para ibuprofeno e de 91 a 99,4% para diclofenaco.

O que se observa no cenário internacional é que, assim como no Brasil, nas ETAs estudadas utilizando tratamento convencional, as remoções de CEs para a maior parte dos compostos não foram eficientes. Por outro lado, técnicas de tratamento avançadas apresentaram remoções satisfatórias para a maioria dos compostos investigados.

3.7 Considerações finais sobre a ocorrência de CEs em coleções hídricas e as tecnologias de remoção em ETEs e ETAs.

Com base na revisão bibliográfica, pode-se afirmar que, em relação a ocorrência de CEs em diversos ambientes aquáticos, constatou-se que estes são uma realidade presente em águas do território brasileiro, podendo ocorrer um decréscimo em suas concentrações ao longo da seguinte sequência de ambientes aquáticos: esgoto bruto, esgoto tratado, águas superficiais (rios) e águas de abastecimento público (saída das ETAs).

As concentrações de CEs mais baixas encontradas nos efluentes das ETEs em relação aos esgotos brutos sugerem que as estações de tratamento de esgotos utilizadas no Brasil apresentam alguma eficiência de remoção para estes compostos, embora de magnitude reduzida. Para uma melhoria do cenário dos CEs em águas superficiais e de ETAs, um aumento no percentual de esgoto tratado no Brasil é essencial.

O 17 β -estradiol e a atrazina apresentaram concentrações maiores em águas superficiais em relação à tratada. Entretanto, a concentração de diclofenaco, estrona e bisfenol A detectados na água de abastecimento foi da mesma ordem de grandeza que aquela observada nos corpos hídricos superficiais, sugerindo que tais compostos não são eficientemente removidos pelos processos clássicos de clarificação e desinfecção utilizados nas ETAs. Desta forma, para uma melhoria do cenário dos CEs em águas de abastecimento, para alguns dos compostos, técnicas especiais de tratamento de água devem ser consideradas.

Com relação à comparação dos cenários nacional e internacional, para a matriz de esgoto bruto e tratado, a situação se mostrou semelhante. Contudo, para as águas superficiais

e de abastecimento, as concentrações de CEs no Brasil se apresentou superior ao cenário internacional.

Com relação às tecnologias de tratamento e eficiências de remoção em ETEs e ETAs, foi possível se constatar a necessidade de ampliação e aprofundamento de estudos sobre a remoção de CEs em ETEs e ETAs no Brasil, principalmente em outras regiões brasileiras, além do Sudeste, uma vez que tais estudos se concentram notadamente na mencionada região. Tendo em vista a comprovação da contaminação em diversas matrizes aquáticas, tratamentos mais adequados para efluentes e águas poderão ser desenvolvidos, tendo-se como base os níveis de concentração destas substâncias nas matrizes aquáticas investigadas.

Em relação às ETEs, os processos de separação por membranas e os reatores UASB/RAFA vêm sendo estudados quanto a sua capacidade de remover diversos CEs, apresentando resultados promissores. Apesar dos reatores terem sido a tecnologia mais estudada, os biorreatores de membrana apresentaram as maiores porcentagens de remoção dos CEs investigados, especialmente dos agrotóxicos.

Com relação às ETAs, para serem capazes de remover os CEs, foram apresentados vários métodos de tratamento, sendo a adsorção em carvão ativado uma das tecnologias mais estudadas e se mostrando com as melhores porcentagens de remoção. Por meio da adsorção em carvão ativado, não existe a formação de subprodutos de degradação e sua eficiência é superior ou igual as outras técnicas de tratamento.

Tanto no cenário nacional quanto internacional, a obtenção de elevadas eficiências de remoção de CEs em sistemas de tratamento de esgoto e de água passa pela adoção de sistemas de tratamento terciário, que empregam processos físico-químicos, tais como a adsorção em carvão ativado e os biorreatores de membrana. No entanto, a utilização de tais sistemas de tratamento complementares envolve uma análise de custo-benefício que ainda depende da avaliação criteriosa dos riscos desses contaminantes no ambiente, principalmente o impacto na saúde humana.

4. CARACTERÍSTICAS DA ÁREA DE ESTUDO

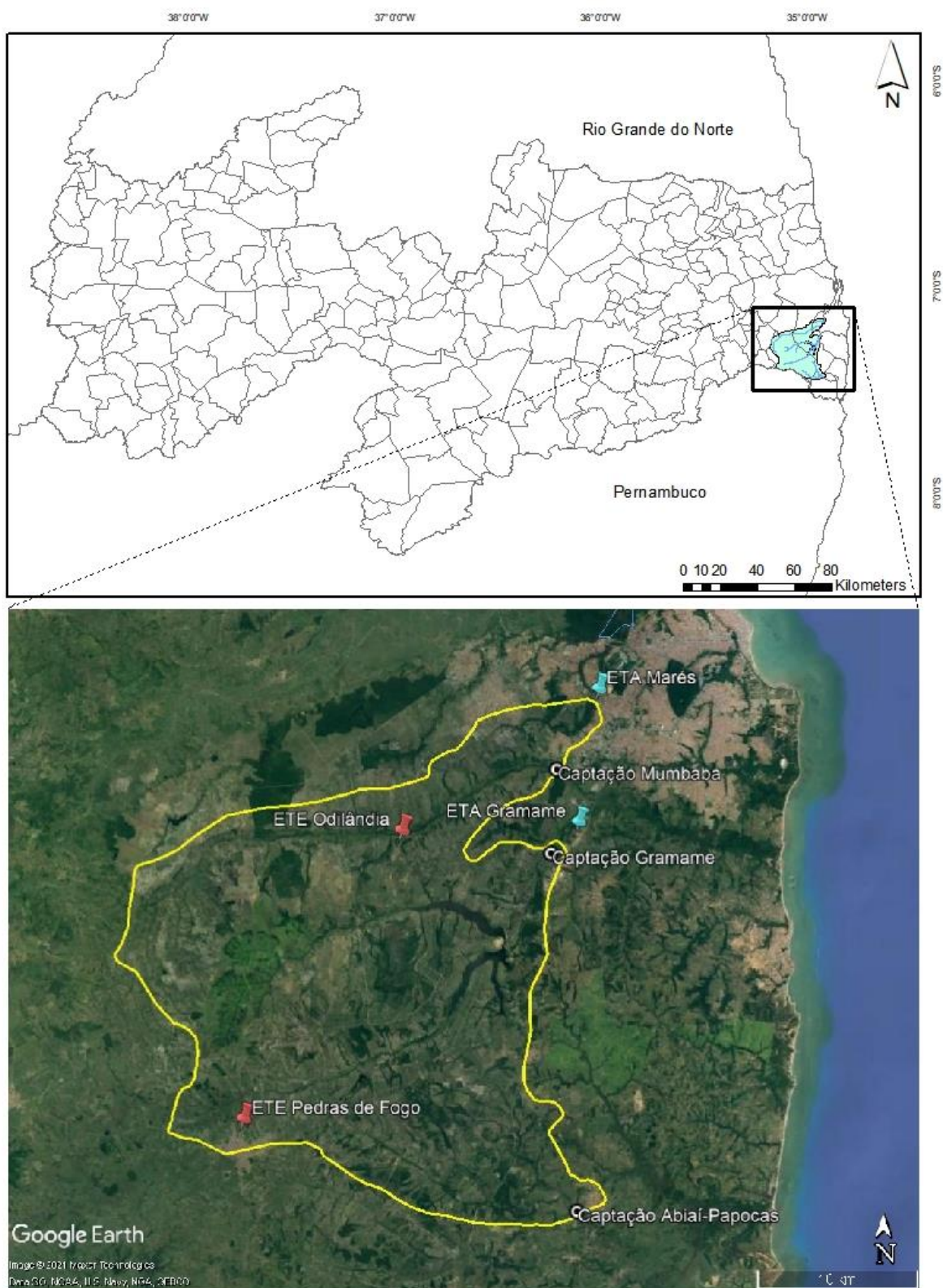
O município de João Pessoa possui uma população de 833.932 habitantes segundo o último censo do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2022). O município possui um clima quente e úmido, com temperatura média anual em torno de 25°C, índice pluviométrico entre 1200 a 1800 mm/ano, umidade relativa do ar próximo a 80% e estação seca curta de 1 a 3 meses, com chuvas concentradas no outono-inverno (PMSB, 2015).

A região metropolitana de João Pessoa é composta por 12 municípios, incluindo a capital e as cidades de Bayeux, Cabedelo, Conde, Cruz do Espírito Santo, Lucena, Rio Tinto, Santa Rita, Alhandra, Caaporã, Pedras de Fogo e Pitimbu.

A delimitação da área de estudo levou em consideração toda a área de influência dos sistemas de produção de água com captação superficial de João Pessoa, que também atende total ou parcialmente os municípios de Bayeux, Cabedelo, Conde e Santa Rita, localizados na região metropolitana, compreendendo toda a área que influencia diretamente nos mananciais superficiais que são responsáveis pela água produzida na ETA Gramame e na ETA Marés.

Dessa maneira, o estudo foi realizado na ETA de Gramame, localizada no município do Conde, e na ETA Marés, localizada em João Pessoa. As ETEs do município de Pedras de Fogo e do distrito de Odilândia, pertencente ao município de Santa Rita, também se encontram inseridas na área de estudo, conforme mostra a Figura 5.

Figura 5 - Delimitação da área de estudo.



4.1 Composição do Sistema de Abastecimento de Água

Segundo o Plano Municipal de Saneamento Básico de João Pessoa (PMJP, 2015), o sistema de abastecimento de água do município e que abrange também parte da região metropolitana, que se encontra em operação, é composto por quatros sistemas que funcionam de forma integrada para abastecer os municípios de João Pessoa, Cabedelo, Conde, Bayeux e Santa Rita, que são: Sistema Buraquinho; Sistema Marés; Sistema Gramame/Mamuaba e Sistema Abiaí/Papocas.

4.1.1 Sistema Buraquinho

É um sistema constituído de poços rasos tipo amazonas que abastece unicamente a capital e foi o primeiro sistema a ser construído. Provém de um manancial subterrâneo pertencente ao Aquífero Beberibe e sua implantação foi iniciada em 17 de junho de 1909, com a escavação de poços na reserva florestal de Buraquinho (Jardim Botânico Benjamim Maranhão).

O sistema foi inaugurado em 1912, atendendo a uma população de 21.000 habitantes. Em 1923, o sistema foi ampliado para atender a uma população de 50.000 habitantes.

O sistema de abastecimento de água de Buraquinho possui um total de 33 poços (FIGURA 6). Em 2015, apenas um dos poços encontrava-se em funcionamento, tendo, o sistema, uma vazão total de 100 a 200 L.s⁻¹, constituindo-se como o responsável pelo abastecimento de parte do bairro da Torre e a comunidade São Rafael, em João Pessoa (Duarte, 2016).

Figura 6 - Poço tipo amazonas do Sistema Buraquinho.



Fonte: Duarte (2016).

O sistema Buraquinho não será abordado neste trabalho, que se restringe aos sistemas de captação superficiais.

4.1.2 Sistema Marés

O sistema de abastecimento de Marés, em operação desde 1952 (Duarte, 2016), é proveniente da captação no rio Marés, que pode fornecer uma vazão de 300 L.s^{-1} . Este sistema pode receber transposições dos rios Mumbaba (desde 1984; 600 L/s) e Gramame (2.420 L.s^{-1}) (FIGURAS 7 e 8).

O rio Marés possui barramento (Açude Marés), com capacidade de armazenamento de até $2.136.637 \text{ m}^3$ (PMSB, 2015) fornece água para a ETA Marés, que alimenta parcialmente os municípios de Bayeux, Santa Rita e João Pessoa.

Esse sistema foi construído para trabalhar em paralelo ao Sistema de Poços do Buraquinho, em 1963, e é responsável por 30% do abastecimento da Grande João Pessoa.

Figura 7 - Açude Marés.



Fonte: PMSB (2015).

Figura 8 - Transposição de águas do rio Mumbaba (esquerda) e do sistema Gramame-Mamuaba (direita) para o rio Marés (ao fundo).



Fonte: Melo (2013).

4.1.3 Sistema Gramame-Mamuaba

O sistema de abastecimento de Gramame/Mamuaba é proveniente da captação dos rios Gramame e Mamuaba, sendo esses do tipo manancial superficial, sua captação é feita a partir de Barragem de Acumulação e uma Barragem de Nível.

O Sistema Gramame/Mamuaba tem suas águas encaminhadas diretamente para a ETA Gramame, que por sua vez, abastece os municípios de Cabedelo e de João Pessoa. Foi construído no ano de 1991, como uma expansão do sistema de abastecimento integrado da grande João Pessoa (Duarte, 2016).

O Açude Gramame/Mamuaba possui uma capacidade de 56.937.000 m³ e tem como vazão disponível, 2.420 L.s⁻¹ (PMSB, 2015). A Figura 9 mostra o sangradouro do Açude.

Figura 9 - Sangradouro Açude Gramame/Mamuaba.



Fonte: PMSB (2015).

4.1.4 Sistema Abiaí/Papocas

Em decorrência do sistema Gramame/Mamuaba começar a apresentar limitações no fornecimento e na qualidade da água devido à capacidade de tratamento inferior a demanda pelo provimento, em 2007, foi elaborado o Projeto básico de abastecimento de água, sistema adutor Abiaí-Papocas, para o aumento da capacidade de tratamento da estação visando a otimização do abastecimento da Grande João Pessoa (Duarte, 2016).

A primeira etapa do projeto foi inaugurada em 20 de junho de 2014, possui um sistema adutor que capta água no rio Papocas no município de Alhandra, contando com 28 km de adutoras de água bruta, que vai de Alhandra à ETA de Gramame.

A segunda parte compreenderá a construção de uma nova barragem de acumulação, a barragem de Cupissura, com capacidade de acumulação de 9,6 milhões de m³, vazão de 1.120 L/s e um novo trecho de adutora, de 11 quilômetros, com destinação à ETA Gramame. A construção da barragem irá beneficiar os municípios de Pedras de Fogo, Alhandra, Caaporã, Pitimbu, Conde, além da Grande João Pessoa. A ampliação do sistema de abastecimento de água tem seu horizonte de projeto até o ano de 2030 (Duarte, 2016).

A Tabela 1 apresenta os mananciais superficiais utilizados no sistema de abastecimento de água de João Pessoa e sua região metropolitana, bem como às vazões disponíveis e outorgadas a CAGEPA (PMSB, 2015).

Tabela 1 - Mananciais de abastecimento de água de João Pessoa.

Manancial	Capacidade (m³)	Vazão disponível (L.s⁻¹)	Vazão outorgada (L.s⁻¹)
Açude Gramame/Mamuaba	56.937.000	2.420	2.120
Açude Marés	2.136.637	300	167
Açude Cupissura (projeto)	9.562.640	1.022	700
Rio Mumbaba	-	600	500
Rio Abiaí/Papocas (fio d'água)	-	595	595

Fonte: PMSB (2015).

Os mananciais superficiais utilizados atualmente juntamente com os que estão para entrar em operação para o abastecimento de água de João Pessoa, deverão ser mantidos, uma vez que os mesmos suprem a demanda final de plano (2037) do sistema (PMSB, 2015).

4.2 ETA Marés

A ETA é do tipo convencional e são aplicados como produtos químicos o sulfato de alumínio líquido, cal e o cloro. Recebe água bruta por meio da caixa de chegada, na qual o fluxo é estabilizado e encaminhado para a Calha Parshall, onde é feito a mistura rápida dos produtos químicos inseridos no processo. A água, posteriormente, é inserida nos tanques de

floculação, onde ocorre a mistura lenta do produto químico com a água. Após essa etapa, a água segue para os decantadores e para os filtros, seguindo então para ser clorada no tanque de contato e bombeada por meio da elevatória de água tratada.

A Figura 10 mostra a ETA Marés e o Quadro 11 apresenta as características das unidades de tratamento.

Figura 10 - Estação de tratamento de água de Marés.



Fonte: Google Earth (2023).

Quadro 11 - Características das unidades de tratamento.

ETA	Vazão (L/s)	Dimensões das unidades			
		Floculador	Decantador	Filtros	Contato
Marés	Nominal: 1200 Tratado: 1000	Mecanizado. Volume total de 1.508 m ³	Três unidades. Área total de 741 m ²	Oito unidades. Área total de 552 m ²	Volume total de 600 m ³

Fonte: PMSB (2015).

4.3 ETA Gramame

A ETA Gramame é constituída de dois módulos semelhantes. O primeiro teve o horizonte de projeto até o ano de 2005 e o segundo módulo, construído devido a necessidade de ampliação do sistema, tem horizonte de projeto até o ano de 2025. Os dois módulos são constituídos por: mistura rápida, floculação mecânica, decantação acelerada e filtros rápidos de gravidade (FIGURA 13). Da mesma forma que a ETA Marés, a ETA Gramame é do tipo

convencional e são aplicados como produtos químicos o sulfato de alumínio líquido, cal e o cloro. Com a construção do segundo módulo, uma nova caixa de chegada de água bruta foi construída para recebimento das águas do rio Papocas.

A Figura 11 mostra a ETA Gramame e o Quadro 12 apresenta as características das unidades de tratamento.

Figura 11 - Estação de tratamento de água de Gramame.



Fonte: Google Earth (2022).

Quadro 12 - Características das unidades de tratamento do primeiro módulo.

ETA	Vazão (L/s)	Dimensões das unidades			
		Floculador	Decantador	Filtros	Contato
Gramame	Nominal: 1.917 Tratado: 1.917	Mecanizado. Volume total de 3.456 m ³	Quatro unidades. Área total de 1.108 m ²	Oito unidades. Área total de 553 m ²	Volume total de 40.000 m ³

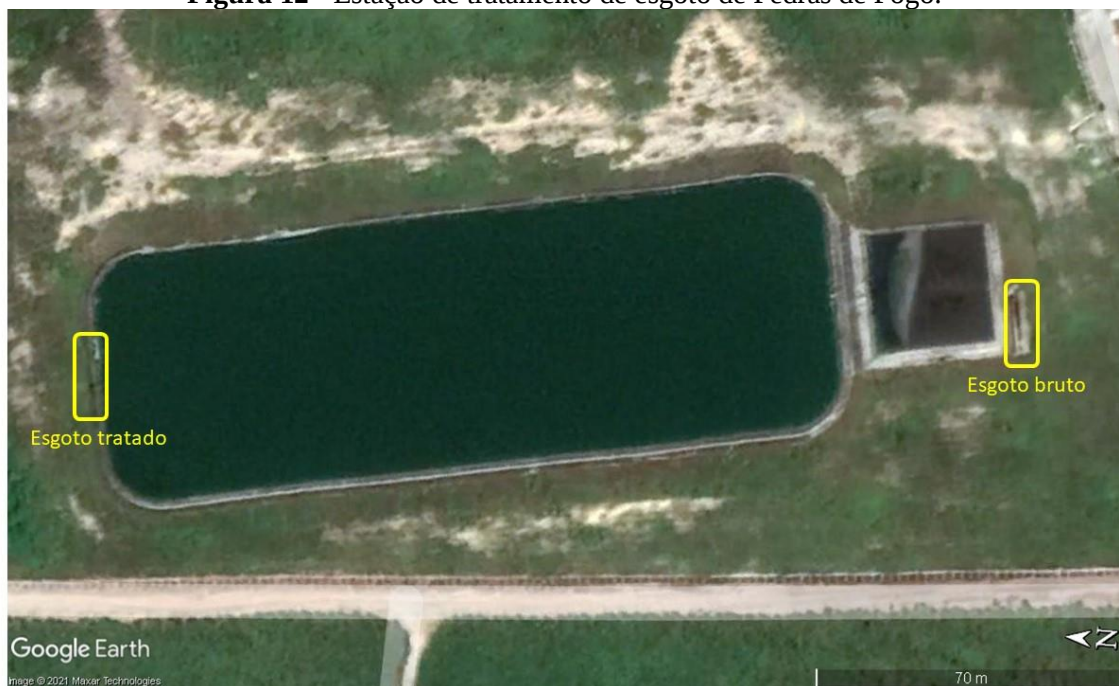
Fonte: PMSB (2015).

4.4 ETE Pedras de Fogo

A Estação de Tratamento de Esgoto de Pedras de Fogo foi construída pela Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA), atual concessionária responsável pela estação de tratamento. A ETE foi projetada e dimensionada para receber efluentes domésticos de todo município, que possui população estimada de 28.607 no ano de 2021 (IBGE, 2021). Atualmente, opera com um sistema de lagoas de estabilização, sendo uma anaeróbia e uma

facultativa. O sistema também conta com um tratamento preliminar, constituído de gradeamento e caixa de areia para a remoção de sólidos grosseiros (FIGURA 12). O esgoto tratado pela ETE é lançado no rio Gramame.

Figura 12 - Estação de tratamento de esgoto de Pedras de Fogo.



Fonte: Google Earth (2021).

4.5 ETE Odilândia

A Estação de Tratamento de Esgoto de Odilândia foi construída pela Companhia de Água e Esgotos da Paraíba (CAGEPA), atual concessionária responsável pela estação de tratamento. A ETE foi projetada e dimensionada para receber efluentes domésticos de todo distrito, que possui população estimada de 7.500 habitantes no ano de 2012 (IBGE, 2021). Atualmente, opera com um sistema de lagoas de estabilização, sendo uma anaeróbia, uma facultativa e uma de maturação. O sistema também conta com um tratamento preliminar, constituído de gradeamento e caixa de areia para a remoção de sólidos grosseiros (FIGURA 13). O esgoto tratado pela ETE é lançado no rio Mumbaba.

Figura 13 - Estação de tratamento de esgoto de Odilândia.



Fonte: Google Earth (2021).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Uso e Ocupação do Solo na Área de Interesse

Para a elaboração do mapa de uso e ocupação do solo da área de estudo, foram utilizados os produtos de uso e cobertura do solo divulgados anualmente pelo MapBiomass, gerados a partir de imagens da série LANDSAT. Para elaboração dos mapas e cálculo de áreas foi utilizado o software de SIG livre e gratuito, o QGIS 3.16.

5.2 Amostragem

No intuito de avaliar a ocorrência de CEs nas águas de abastecimento público de João Pessoa e parte da região metropolitana e nas ETEs localizadas dentro da área de estudo, foram coletadas amostras simples nas ETAs Gramame e Marés e nas ETEs de Pedras de Fogo e Odilândia, todas administradas pela CAGEPA de João Pessoa. A concessionária concedeu a entrada nos respectivos locais, o que proporcionou coletar no início e no final dos tratamentos. Dessa maneira, utilizou-se um total de 8 pontos de coleta, conforme mostra o Quadro 13.

Quadro 13 - Descrição dos oito pontos de coleta.

Locais de coleta	Pontos de amostragem	
ETA Gramame	GE – Entrada da ETA	GS – Saída da ETA
ETA Marés	ME – Entrada da ETA	MS – Saída da ETA
ETE Pedras de Fogo	PFE – Entrada da ETA	PFS – Saída da ETA
ETE Odilândia	ODE – Entrada da ETA	ODS – Saída da ETA

O Quadro 14 apresenta as três campanhas amostrais realizadas.

Quadro 14 – Três campanhas amostrais realizadas.

Estações de tratamento	1ª Campanha	2ª Campanha	3ª Campanha
ETA Gramame	21/07/2021	27/10/2021	17/11/2022
ETA Marés	21/07/2021	27/10/2021	17/11/2022
ETE Pedras de Fogo	21/07/2021	27/10/2021	17/11/2022
ETE Odilândia	21/07/2021	27/10/2021	17/11/2022

As amostras da primeira e da segunda campanha foram analisadas no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Já as amostras da terceira campanha foram realizadas em um laboratório particular na cidade de Recife/PE.

Todas as amostras de água (bruta e tratada) foram coletadas em frascos de vidro âmbar de 1 L de capacidade (FIGURA 14), totalizando 4 litros por amostra. Antes da coleta, os frascos foram lavados com detergente neutro e enxaguados com água ultrapura. Em seguida, os frascos foram enxaguados com metanol para remover impurezas, e novamente enxaguados em água ultrapura. Além disso, todos os frascos foram ambientados com a própria água a ser coletada. Após a coleta, os frascos foram tampados e acondicionados em caixa de isopor para o transporte.

Figura 14 - Coleta realizada na saída da Estação de Tratamento de Água de Marés.



Já as amostras de esgoto foram coletadas em garrafas do tipo pet, com 1,5 L de capacidade (FIGURA 15), que também foram lavadas com detergente neutro e enxaguadas com água ultrapura. Da mesma forma, no momento da coleta, as garrafas foram ambientadas com o próprio esgoto a ser coletado. Após a coleta, as garrafas foram acondicionadas em caixas de isopor, separadas das amostras de água, para o transporte até os laboratórios.

Durante todo o período de amostragem foram utilizadas luvas de látex limpas para evitar a contaminação das amostras. No LTQ, as amostras da primeira e segunda campanha foram preservadas a 4°C, em refrigerador, sem adição de conservantes até a realização dos procedimentos de extração dos compostos-alvo. O processo de extração se deu logo em seguida, no menor tempo possível.

Figura 15 - Coleta realizada na entrada da Estação de Tratamento de Esgoto de Pedras de Fogo.



5.3 Contaminantes Seleccionados para o Estudo

Os contaminantes analisados no LTQ da UFPB incluíram os agrotóxicos Atrazina (ATZ), 2,4-D e Carbendazim (CBZ), bem como os fármacos Amoxicilina (AMX) e Nimesulida (NIM). Os contaminantes analisados no laboratório particular foram os agrotóxicos Atrazina (ATZ) e Carbendazim (CBZ), os fármacos Paracetamol (PCT), Diclofenaco de Sódio (DFS) e os hormônios Estrona (E1), Estradiol (E2), 17- α -etinilestradiol (EE2) e Progesterona (PROG), seguindo a Referência do Método (POPMET012-R13) - EPA 8321B Rev2:2007, através de um LC/MS. Essa análise adicional visou confirmar e validar os resultados obtidos no LTQ da UFPB, fornecendo uma avaliação independente e complementar.

A seleção desses compostos foi baseada na revisão de literatura realizada na seção 3.4 e no estudo de uso e ocupação do que está apresentado na seção 6.1.

5.4 Extração em Fase Sólida (SPE)

Os CEs estão presentes em matrizes aquosas como água de rio, água de abastecimento e efluentes sanitários em concentração da ordem de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$. Sendo assim, faz-se necessário a utilização de técnicas analíticas de preparação de amostras na tentativa de pré-

concentrar o composto alvo de interesse até concentrações detectáveis/quantificáveis pelos instrumentos analíticos (Grosseli, 2016).

Neste sentido, a Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês “*solid phase extraction*”) é o método mais amplamente empregado para extração, troca de solventes, limpeza (“*clean up*”), concentração e fracionamento de compostos orgânicos presentes nas mais variadas matrizes. A SPE pode ser aplicada em amostras ambientais, clínicas, biológicas, alimentos, bebidas entre outras aplicações. Além disso, o método de extração por SPE permite extrair simultaneamente, diversos compostos orgânicos com propriedades químicas diferentes, desde moléculas apolares a altamente polares, de ácidas a básicas (Andrade-Eiroa et al., 2016b).

O princípio básico da SPE consiste na passagem de uma solução (matriz) através de uma fase sólida (adsorvente), que deve ser capaz de reter os analitos de interesse, eliminar os compostos indesejados (“*clean up*”) e recuperar os analitos de interesse (elução) por meio de um solvente orgânico (Andrade-Eiroa et al., 2016a).

Tendo isto em vista as vantagens apresentadas pela técnica de SPE e considerando a baixa concentração dos analitos presentes nas águas e no esgoto, neste trabalho foi empregada a técnica de extração em fase sólida para a extração dos compostos de interesse das amostras de água e esgoto. O sistema SPE empregado foi similar ao desenvolvido por Donato et al. (2015) e Silva (2015).

Primeiramente, as amostras de água bruta foram filtradas utilizando papel filtro qualitativo de 12,5 cm de diâmetro, seguidas de filtração em membranas de acetato de celulose de 0,45 µm de porosidade. As amostras de água tratada não foram filtradas. Raimundo (2011), em testes realizados com amostras de água tratada com e sem filtração, obteve melhores resultados de recuperação nas amostras sem filtração. As amostras de esgoto, tanto bruto como tratado, foram pré-filtradas com papel filtro qualitativo de 12,5 cm de diâmetro, seguidos de filtração em membranas de acetato de celulose de 0,45 µm de porosidade para remover sólidos nos analitos.

As amostras de água e de esgotos foram extraídas utilizando um *manifold* acoplado a uma bomba de vácuo Primatec (FIGURA 16), a vazão média das extrações foi de aproximadamente 5 mL.min⁻¹.

O cartucho para a extração em fase sólida empregado foi o Oasis HLB® (200 mg, 3 mL) (FIGURA 17) da empresa Waters Corporation (Milford, MA, EUA). Os cartuchos Oasis HLB® são constituídos de dois monômeros, N-vinilpirrolidona e divinilbenzeno, que conferem características hidrofílicas-hidrofóbica, promovendo assim a retenção por fase reversa de moléculas com característica ácidas, básicas e neutras. Devido a estas características, este

cartucho extrator tem sido amplamente empregado em amostras ambientais na determinação simultânea de dezenas de contaminantes emergentes (Jiang et al., 2016; Pereira et al., 2016).

Figura 16 - *Manifold* e bomba de vácuo utilizados na extração dos analitos.

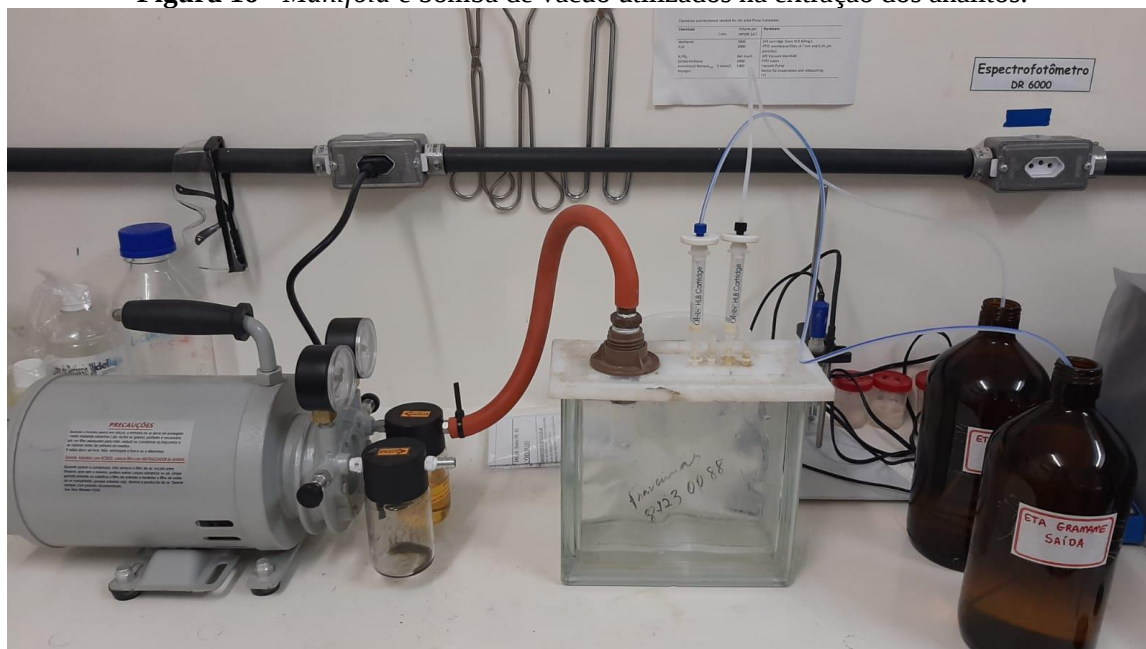


Figura 17 - Cartuchos utilizados para a extração em fase sólida.



Após filtradas as amostras, os cartuchos foram condicionados com 3 ml de metanol, 3 ml de água ultrapura, seguido de 3 ml de água ultrapura previamente ajustada a pH 2,5 com ácido fosfórico, conforme Donato et al. (2015). O pH das amostras também foi ajustado para pH 2,5 com ácido fosfórico. O ajuste de pH é necessário para aumentar a afinidade entre os analitos de interesse e a fase orgânica (Queiroz, 2011). Weigel et. al., (2004) também relataram que quanto mais baixo o pH maior a recuperação dos compostos de interesse.

Posteriormente, as amostras foram percoladas através do cartucho SPE, com auxílio de uma bomba de vácuo. Em seguida, os cartuchos foram secos sob um fluxo suave de nitrogênio por aproximadamente 10 minutos para garantir que os cartuchos ficassem livre de umidade. Após a extração, os cartuchos foram protegidos com filme plástico, identificados e condicionados em refrigerador (<4°C).

A Figura 18 mostra os cartuchos protegidos com filme plástico e identificados, para então passar pela análise cromatográfica.

Figura 18 - Cartuchos após o processo de extração em fase sólida.

A Tabela 2 apresenta os volumes reais percolados durante a extração nos cartuchos Oasis HLB para as duas primeiras coletas.

Tabela 2 - Volumes das amostras de água e esgoto da primeira e segunda amostragem percolados durante a extração no cartucho Oasis HLB®.

Pontos de Coleta	Volume extraído (mL)
GE 1	1000
GS 1	2100
GE 2	1000
GS 2	2100
ME 2	100
MS 2	2100
PFE 1	50
PFS 1	180
PFE 2	152
ODE 2	150
ODS 2	300

Após a extração, a eluição dos compostos foi feita por meio da adição de 3 ml de acetonitrila e 3 ml de metanol em cada cartucho de extração. A etapa de eluição dos analitos consiste no uso de um solvente para retirar os analitos presos no sorvente do cartucho (Sanson, 2012).

Cada eluato foi recolhido em tubo de ensaio com tampa de PTFE. O volume de cada extrato foi reduzido sob fluxo brando de nitrogênio até a secagem completa (FIGURA 19). Nos preparativos para a cromatografia, as amostras foram reconstituídas com 1 mL de metanol grau HPLC (Dinâmica), promovendo assim, uma concentração que variou de 50 a 2.100 vezes dos analitos no extrato.

Figura 19 - Secagem do eluato sob fluxo de nitrogênio.



5.5 Condições Cromatográficas

Os analitos foram separados por um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência com detector UV (HPLC/UV, High Performance Liquid Chromatography), da Thermo Scientific (FIGURA 20). O equipamento possui uma bomba quaternária de 600 bar, uma coluna (Eclipse Plus C18) com 3 μm de diâmetro de partícula, 100 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno.

Para a definição do método cromatográfico, é necessário a definição de algumas variáveis, tais como: comprimento de onda, composição da fase móvel, fluxo, temperatura da coluna e o tempo de corrida.

Para a definição dos comprimentos de onda, soluções estoque de cada um dos compostos foram preparadas em água ultrapura a partir da medição exata da massa dos padrões. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis/Mini 1240 (Shimadzu), nos comprimentos de onda de 190 nm a 300 nm.

Além desse processo, as soluções estoque preparadas com os padrões de cada um dos compostos foram injetadas diretamente no HPLC/UV a fim de averiguar a melhor a composição da fase móvel, o tempo de retenção dos analitos, o fluxo e a temperatura da coluna.

Figura 20 – Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência com detector UV.



Após serem estudadas diversas condições cromatográficas, foram utilizados dois métodos cromatográficos. O primeiro foi chamado de método 1 (M1) e o segundo de método 2 (M2). Em ambos foram injetados 20 μL da amostra a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, e todos os comprimentos de onda monitorados estão presentes na Tabela 3.

No M1 foi utilizada eluição isocrática com fase móvel de água ultrapura acidificada a pH 3,0 e acetonitrila (60:40, v/v), com tempo da corrida de 10 minutos e temperatura da coluna 35°C . Os contaminantes analisados por esse método foram: NIM, AMX, 2,4-D e ATZ.

No M2 a fase móvel foi água ultrapura acidificada a pH 3,0 e metanol (70:30, v/v), com tempo de corrida de 20 minutos e temperatura da coluna de 25°C . O analito quantificado por esse método foi o CBZ. A Tabela 3 apresenta os comprimentos de onda monitorados de cada analito e o método utilizado.

De acordo com a ANVISA (2017), em seu guia para a validação de métodos analíticos, para atingir o nível necessário de seletividade, pode ser necessária a combinação de dois ou mais métodos analíticos de identificação.

Tabela 3 - Comprimentos de onda monitorados para cada analito.

Método	Contaminante	Sigla	Comprimento de onda (nm)
M1	Atrazina	ATZ	225
	2,4-D	2,4D	225
	Amoxicilina	AMX	200
	Nimesulida	NIM	200
M2	Carbendazim	CBZ	275

O Quadro 15 apresenta um resumo dos dois métodos utilizados.

Quadro 15 - Quadro resumo dos métodos utilizados.

Método	Composição da fase móvel (v/v)	Tempo de Corrida (min)	Comprimento de onda (nm)	Fluxo (ml/min)	Temperatura da coluna (°C)	Volume de amostra injetado (µL)
M1	Água:Acetonitrila (60:40)	10	200 225	1,0	35	20
M2	Água:Metanol (70:30)	20	275	1,0	25	20

Após a definição dos métodos, a quantificação dos compostos foi realizada por meio da construção de curvas analíticas. As curvas individuais de cada contaminante foram construídas a partir das soluções estoque de cada um dos compostos, as quais foram preparadas em metanol grau HPLC a partir da medição exata da massa dos padrões, armazenadas em frascos âmbar de 100 ml e mantidas em refrigerador. Soluções de trabalho, obtidas por meio da diluição das soluções estoque, foram preparadas em metanol grau HPLC, armazenadas em frascos âmbar de 10 ml e mantidas em refrigerador. Dessa maneira, para a curva analítica, obteve-se 7 pontos com concentrações que variaram de 0,1 µg.L⁻¹ até 100 µg.L⁻¹. A Tabela 5 apresenta as concentrações obtidas nas soluções padrão, bem como a referência de cada um dos padrões utilizados.

Tabela 4 - Concentrações das soluções padrão e referência dos padrões utilizados.

Contaminantes	Concentração na solução padrão (mg.L ⁻¹)	Fornecedor
Atrazina	50	Sigma-Aldrich
2,4-D	60	MP Biomedicals
Carbendazim	70	Sigma-Aldrich
Amoxicilina	80	DeG
Nimesulida	100	Delta

5.6 Validação do Método Cromatográfico

Para garantir que um novo método analítico forneça informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra analisada, esse deve ser submetido a uma avaliação denominada validação, visando diminuir ou controlar os fatores que levam à imprecisão ou inexatidão de um dado gerado (Ribani et al. 2004).

A validação deve demonstrar que o método analítico produz resultados confiáveis e é adequado à finalidade a que se destina, de forma documentada e mediante critérios objetivos (ANVISA, 2017).

A análise cromatográfica realizada neste estudo foi validada utilizando os parâmetros de seletividade, linearidade, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ), exatidão (recuperação).

5.6.1 Seletividade

A avaliação da seletividade do método foi realizada por meio da comparação dos cromatogramas a partir das injeções no sistema HPLC/UV da amostra “branco”, ou seja, sem a presença dos agrotóxicos em estudo e da amostra “branco” fortificada com os analitos. A seletividade do método é assegurada pela ausência dos íons de quantificação e qualificação no mesmo tempo de retenção dos analitos.

5.6.2 Linearidade

A linearidade estima-se avaliando a razão das áreas dos picos dos padrões e as concentrações dos padrões de calibração, sendo estabelecida em função da reta de calibração e do coeficiente de correlação. O coeficiente de correlação (r^2) deve estar acima de 0,990 (ANVISA, 2017).

De acordo com a ANVISA (2017), a linearidade de um método deve ser demonstrada por meio da sua capacidade de obter respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração de um analito em uma amostra.

Esta relação é obtida através de uma expressão matemática bem definida que relaciona concentração do analito na amostra com uma resposta do método de detecção, e pode ser expressa matemática pela equação de reta, conforme a Equação 1.

$$y = ax + b$$

Equação 1

Em que: (y) é a resposta medida (altura ou área do pico), variável dependente; (x) concentração do analito, variável independente; (a) inclinação da curva de calibração (coeficiente angular); (b) intersecção com o eixo y (coeficiente linear).

5.6.3 Limites de Detecção e Quantificação

De acordo com a ANVISA (2017), o Limite de Detecção (LD) deve ser demonstrado pela obtenção da menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas.

O LD e LQ dos métodos foram calculados para cada analito utilizando o método baseado nos parâmetros da curva de calibração (em metanol) (Ribani et al. 2004). Nesse método, o LD e o LQ podem ser expressos de acordo com as Equações 2 e 3:

$$LD = 3,33. \frac{s}{a}$$

Equação 2

$$LQ = 10. \frac{s}{a}$$

Equação 3

Em que: s é a estimativa do desvio padrão da resposta (que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação) e a é o coeficiente angular da curva de calibração.

5.6.4 Exatidão (recuperação)

A exatidão de um método analítico deve ser obtida por meio do grau de concordância entre os resultados individuais do método em estudo em relação a um valor aceito como verdadeiro (ANVISA, 2017). A exatidão deve ser expressa pela relação percentual de recuperação do analito de concentração conhecida adicionado à amostra.

Assim, a recuperação foi calculada para cada analito por meio de fortificações realizadas em uma amostra de água ultrapura. As concentrações conhecidas de cada analito estão descritas na Tabela 6. O procedimento de recuperação seguiu todas as etapas do procedimento analítico utilizado para a análise dos contaminantes emergentes.

Tabela 5 - Concentrações na solução padrão para a recuperação.

Contaminantes	Concentração na solução padrão ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Atrazina	25
2,4D	300
Carbendazim	35
Nimesulida	50
Amoxicilina	45

O cálculo de recuperação foi realizado conforme equação 4:

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Concentração obtida}}{\text{Concentração adicionada}} * 100 \quad \text{Equação 4}$$

5.7 Remoção dos Contaminantes nas ETAs e ETEs

A remoção dos contaminantes pelas estações de tratamento de água e esgoto foi calculada de acordo com a Equação 5.

$$\text{Rem}(\%) = \left(\frac{CE - CS}{CE} \right) * 100 \quad \text{Equação 5}$$

CE: concentração do analito na entrada da ETA/ETE

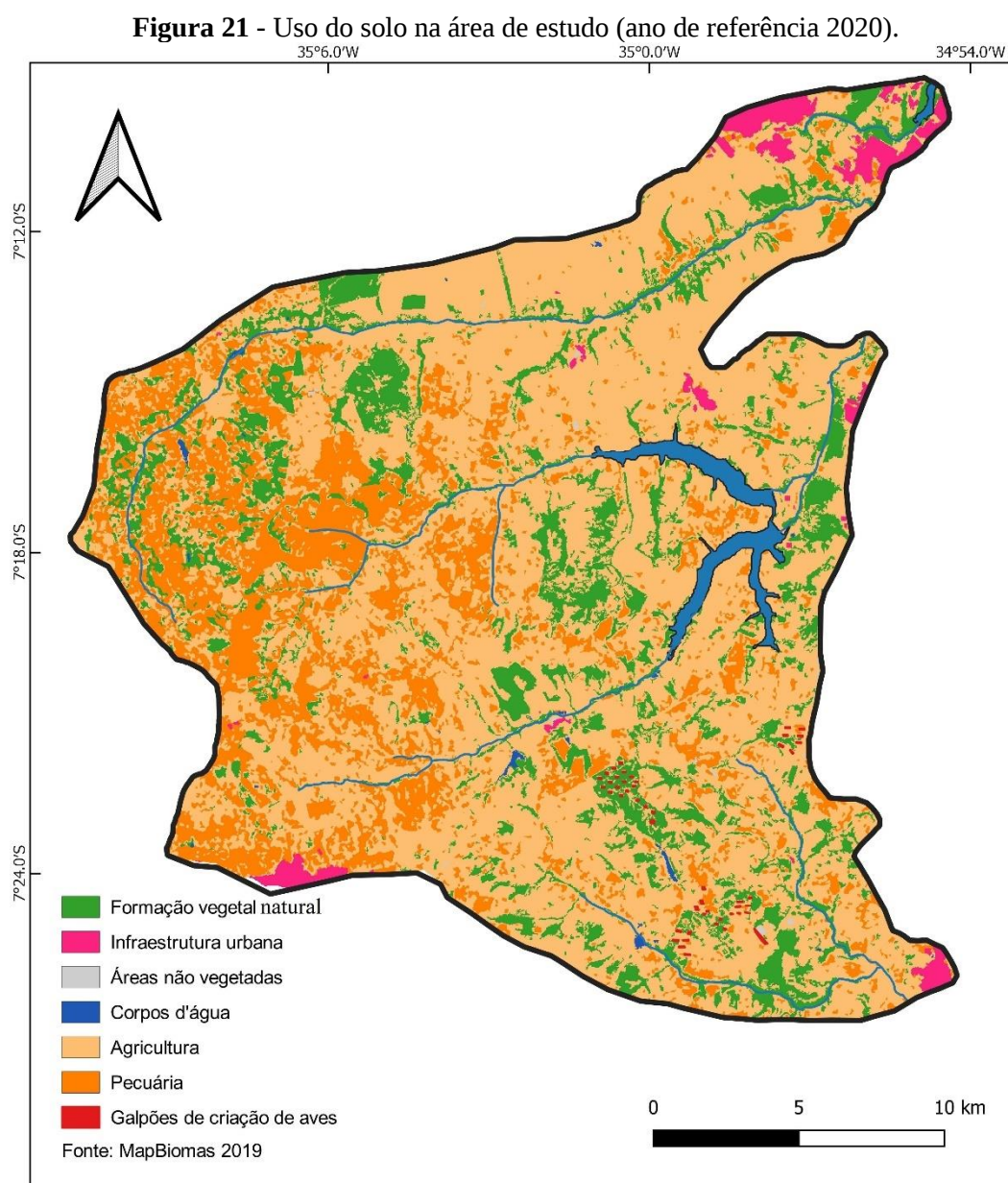
CS: concentração do analito na saída da ETA/ETE

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Uso e Ocupação do Solo na Área de Interesse

Em termos de uso e ocupação do solo na área de estudo, verifica-se que a expansão agrícola, agropecuária e urbana se configuram como principais agentes de modificação da paisagem, correspondendo a 83,52 % do uso atual.

O mapeamento do uso e ocupação do solo na área de estudo permitiu identificar 7 formas de uso e ocupação, conforme observa-se na Figura 21 e na Tabela 6.



Fonte: Autora.

Tabela 6 - Uso e ocupação do solo na área de estudo (no de referência 2020).

Classe	Área (km²)	Área (%)
Agricultura	369,5	62,11
Pecuária	115,2	19,36
Formação vegetal natural	89,6	15,06
Infraestrutura urbana	12,2	2,05
Corpos d'água	8,0	1,34
Áreas não vegetadas	0,5	0,08
Total	594,9	100

- Agricultura: é o uso predominante na bacia, com 62,11% da superfície. Nesse item foram consideradas monoculturas de cana-de-açúcar, bambu, abacaxi, batata-doce e culturas de autoconsumo. Nas Figuras 22a, 22b, 22c e 22d observam-se alguns exemplos.

- Agropecuária: ao longo de toda a área se verifica a presença de diversas empresas avícolas. Estas se caracterizam por delimitarem grandes áreas cuja cobertura do solo é basicamente pastagem com a construção de diversos galpões onde é realizada a criação de animais. Observa-se que a maior concentração dessa ocupação ocorre ao sul da área de estudo. Nesse item também foi considerado a pecuária bovina. Esse uso corresponde a 19,36% da superfície e as Figuras 22e, 22f, 22g e 22h mostram alguns exemplos.

- Formação vegetal natural: em termos de percentual, esse uso é o terceiro mais representativo na área, com 15,06%. Observa-se remanescentes florestais caracterizados como vegetação de mata atlântica ao longo de toda área de estudo.

- Áreas urbanas: o processo de urbanização da área de estudo se configura mais ao norte, as margens da BR-230, onde está localizada a maioria das ocupações urbanas. A Leste são observadas as sedes municipais de Alhandra e outros pequenos distritos. A Oeste tem a presença do município de Pedras de fogo, além dos distritos de Odilândia e Cicerolândia localizados ao norte do reservatório Gramame-Mamuaba. Esse uso corresponde a 2,05% da superfície.

- Hidrografia: nesse item foram considerados os cursos d'água e os açudes existentes na bacia hidrográfica, correspondendo a 1,34 % da área.

- Áreas não vegetadas: na área de estudo identificou-se locais de processo de lavra, principalmente de areia para fins de construção civil. A participação percentual dessa classe no uso do solo é muito pequena, correspondendo 0,08% do total. A Figura 22i apresenta um exemplo desse tipo de exploração.

Além das diversas classes de uso e ocupação do solo que foram identificadas na área, existem duas estações de tratamento de esgoto do tipo lagoas de estabilização, localizadas no

município de Pedras de Fogo e no distrito de Odilândia. Na Figura 22j é possível observar também a disposição inadequada de resíduos sólidos à beira do açude Marés.

Figura 22 - Identificação visual da área de estudo. a) Plantação de cana-de-açúcar à beira do açude Gramame; b) Plantação de abacaxi; c) Pastagem e preparação do solo para plantação de cana-de-açúcar; d) Plantação de batata-doce; e, f) Galpões de criação de aves; g) Criação de gado; h) Pastagem; i) Extração de areia. j) Disposição de resíduos sólidos à beira do açude Marés.





Fonte: Autora.

6.2 Identificação e Quantificação de CEs

Os resultados deste trabalho de tese consistiram-se na obtenção de um método analítico para a determinação de 5 compostos abordados empregando HPLC/UV, na otimização do preparo de amostras utilizando SPE e na avaliação da qualidade de águas e efluentes brutos e tratados na área de produção de água de abastecimento da Grande João Pessoa.

6.3 Validação do Método

6.3.1 Seletividade

Os cromatogramas de todos os analitos monitorados nesse trabalho, bem como as indicações da substância e do tempo de retenção estão representados nas Figuras 23 a 26 para o método 1 e Figura 27 para o método 2.

É possível observar que todos os picos dos compostos do M1 e do M2 estão separados adequadamente, com os tempos de retenção (TR) se diferenciando em ambos os métodos.

Figura 23 - Cromatograma da amoxicilina, com tempo de retenção de 1,071 min.

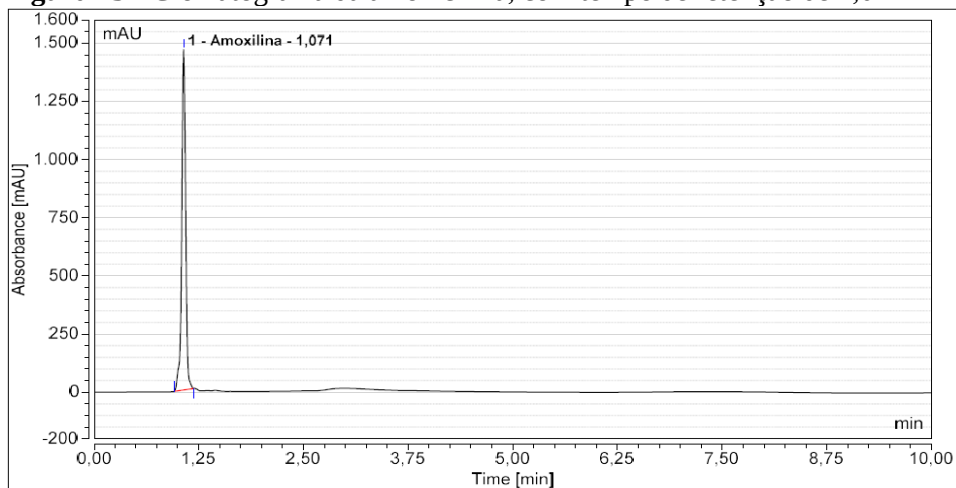


Figura 24 - Cromatograma da Atrazina, com tempo de retenção de 4,067 min.

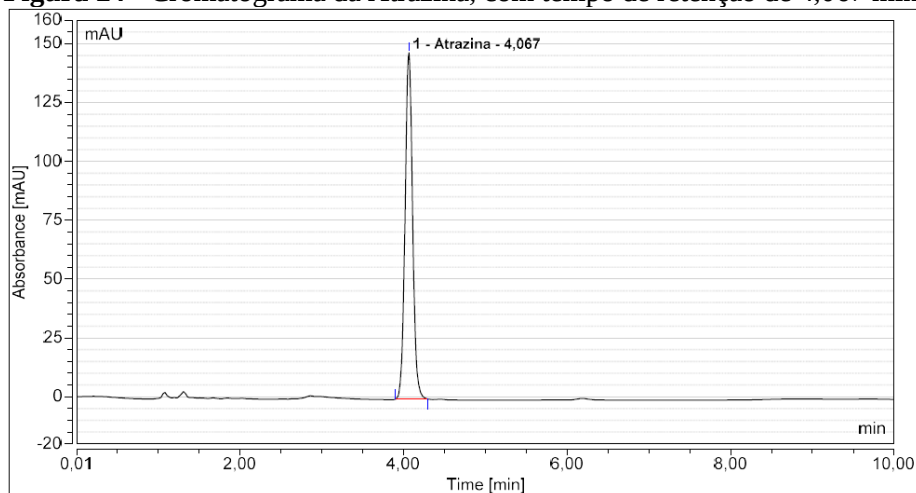


Figura 25 - Cromatograma do 2,4-D, com tempo de retenção de 4,767 min.

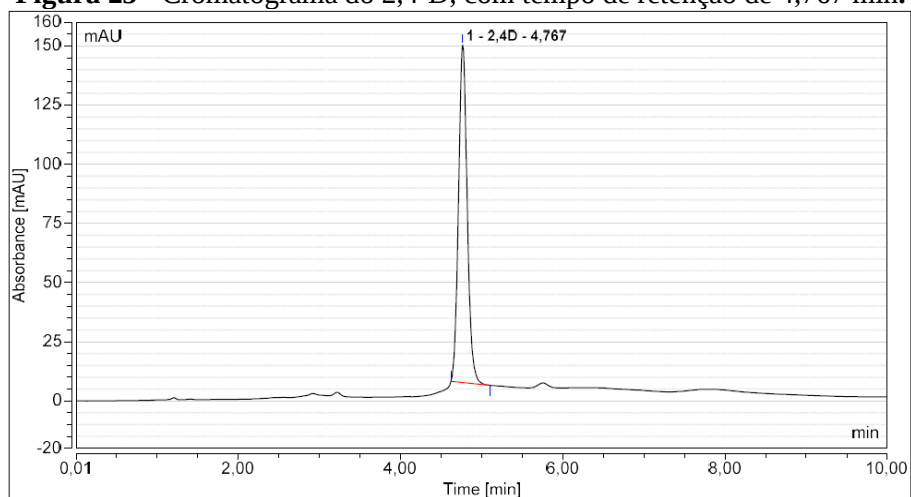


Figura 26 - Cromatograma da Nimesulida, com tempo de retenção de 8,029 min.

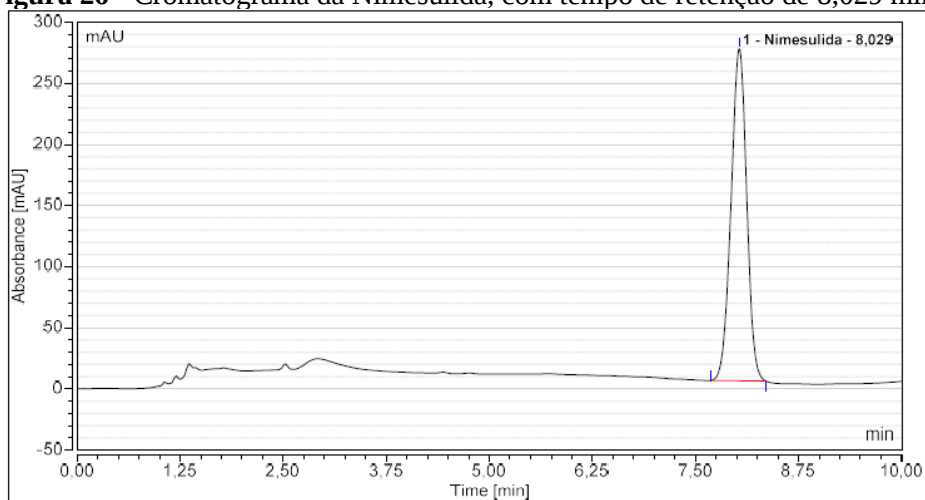
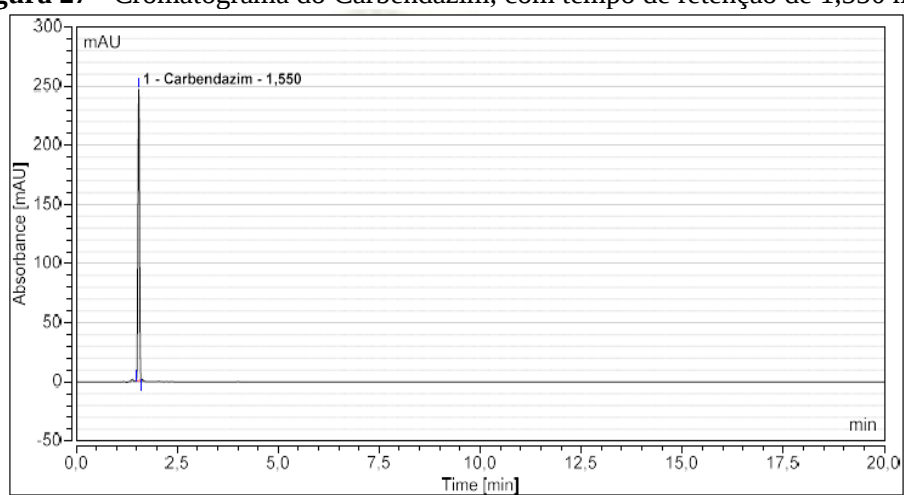


Figura 27 - Cromatograma do Carbendazim, com tempo de retenção de 1,550 min.



6.3.2 Linearidade

No que se refere à linearidade do método, esse parâmetro foi avaliado pela aplicação da regressão linear nos pontos da curva analítica e pelos valores de coeficiente de correlação (R^2) obtidos. A Figura 28 ilustra as curvas analíticas obtidas para os contaminantes do método 1 e a Figura 29 ilustra as curvas analíticas obtidas para os contaminantes do método 2. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para a equação da reta das curvas analíticas para cada contaminante e os valores de coeficiente de correlação (R^2). Além da seletividade obtida com a separação de todos os picos, todas as substâncias apresentaram boa linearidade. É possível observar que o 2,4-D possui as maiores áreas e a curva mais inclinada (maior sensibilidade).

Figura 28 - Curvas analíticas obtidas para os contaminantes do Método 1.

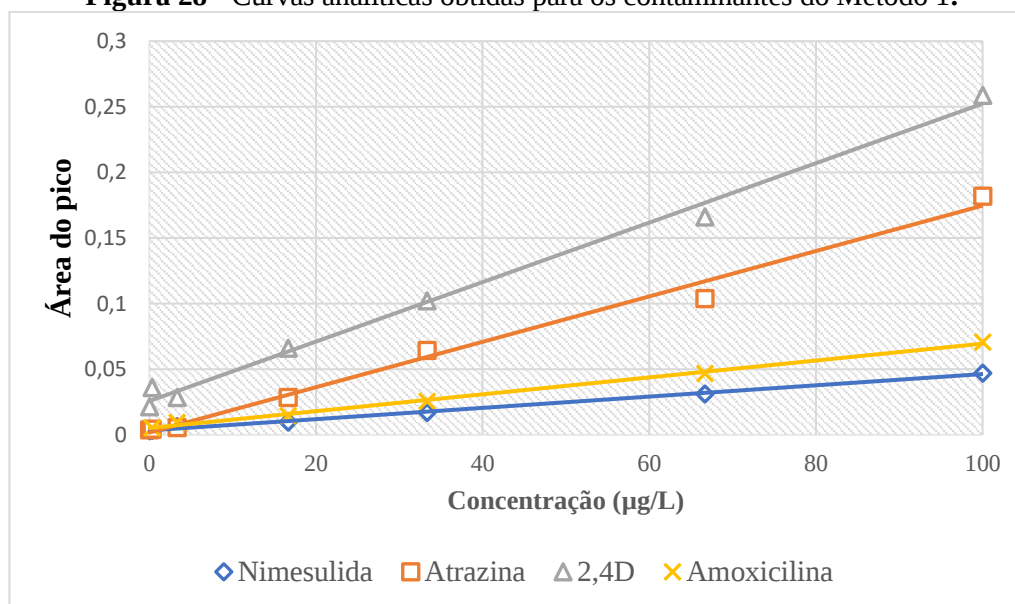
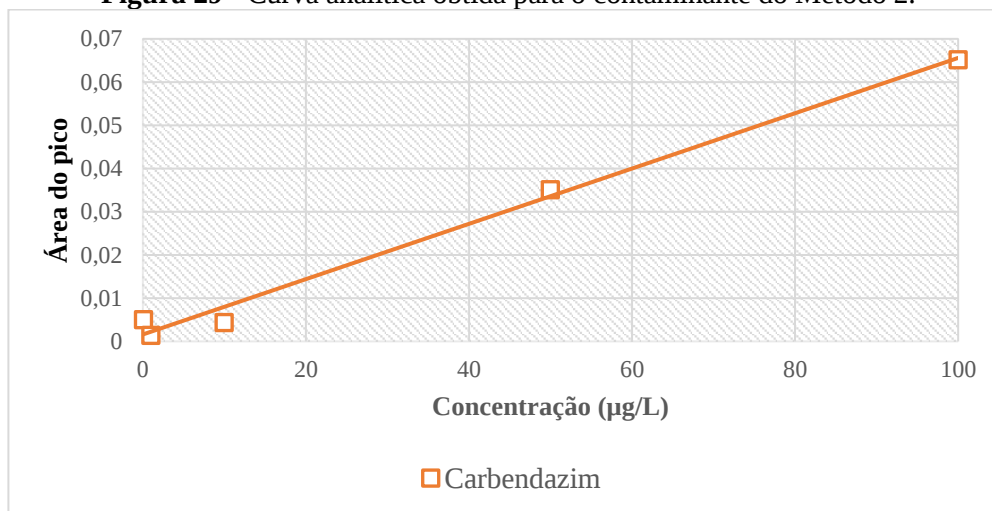


Figura 29 - Curva analítica obtida para o contaminante do Método 2.**Tabela 7** - Equação da reta e coeficiente de correlação de cada contaminante.

Contaminante	Curva Analítica	Coefficiente de Correlação
Atrazina	Área = 0,0017 Conc. + 0,0018	$R^2 = 0,9901$
2,4-D	Área = 0,0023 Conc + 0,0258	$R^2 = 0,9936$
Amoxicilina	Área = 0,0006 Conc + 0,0052	$R^2 = 0,9968$
Nimesulida	Área = 0,0004 Conc + 0,0034	$R^2 = 0,9971$
Carbendazim	Área = 0,0006 Conc + 0,0016	$R^2 = 0,9911$

A partir desses resultados, verificou-se que a linearidade de todos os compostos foi adequada, visto que todas as curvas apresentaram $R^2 \geq 0,99$.

6.3.3 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Na Tabela 8, os valores obtidos de LD e LQ dos métodos encontram-se corrigidos em função do fator de concentração de 2100 vezes (de 2,1 L de amostra para 1 ml no extrato), empregado para a determinação dos contaminantes nas amostras de água e esgoto.

Os limites de detecção apresentaram variação de 1,68 a 17,79 ng.L⁻¹ e os limites de quantificação de 5,04 a 53,42 ng.L⁻¹. Na Tabela 8 consta os tempos de retenção (TR) e os mínimos valores detectáveis e quantificáveis para os métodos utilizados. Os menores LD e LQ foram da atrazina e os maiores foram do 2,4-D.

Tabela 8 - Valores de TR, LD e LQ para os contaminantes monitorados.

Contaminante	Método	Tempo de Retenção (min)	LD		LQ	
			($\mu\text{g.L}^{-1}$)	(ng.L^{-1})	($\mu\text{g.L}^{-1}$)	(ng.L^{-1})
Atrazina	M1	4,067	0,0017	1,6790	0,0050	5,0420
2,4-D		4,767	0,0178	17,7876	0,0534	53,4161
Amoxicilina		1,071	0,0137	13,7429	0,0413	41,2698
Nimesulida		8,029	0,0135	13,4786	0,0405	40,4762
Carbendazim	M2	1,550	0,0042	4,2286	0,0127	12,6984

6.3.4 Recuperação

A Tabela 9 apresenta os percentuais de recuperação dos contaminantes abordados neste trabalho.

Tabela 9 - Percentuais de recuperação dos contaminantes.

Contaminantes	Concentração na solução padrão ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentração recuperada ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	% recuperação
Amoxicilina	40	32,75	81,88
Atrazina	25	23,77	95,10
2,4D	300	281,37	93,79
Carbendazim	35	34,81	99,47
Nimesulida	50	44,65	89,29

O método apresentou recuperações percentuais entre 81,88% e 99,47%. Para a aceitação do método, as recuperações devem apresentar valores de recuperação entre 70 e 120% (Sante, 2020). As concentrações finais dos analitos foram corrigidas a partir dos dados obtidos na recuperação.

6.4 OCORRÊNCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES NA ÁGUA

A Tabela 10 mostra a frequência de aparição dos contaminantes na água bruta e tratada.

Tabela 10 - Frequência de aparição dos contaminantes na água bruta e tratada das ETAs Gramame e Marés.

Contaminantes	Água Bruta (%)	Água Tratada (%)
Atrazina	50	25
2,4-D	66,66	66,66
Carbendazim	50	25
Amoxicilina	0	0
Nimesulida	0	0
Diclofenaco de S.	0	0
Paracetamol	0	0
Estrona	0	0
Estradiol	0	0
17-a-etinilestradiol	0	0
Progesterona	0	0

A área de estudo, apesar de receber aporte de esgoto doméstico, revelou-se notavelmente livre dos contaminantes específicos analisados, considerando os métodos analíticos utilizados. Observa-se que dos 11 compostos analisados, apenas contaminantes pertencentes à classe de defensivos agrícolas como atrazina, 2,4-D e carbendazim, foram identificados na água bruta e tratada, enquanto os outros contaminantes, incluindo amoxicilina, nimesulida, paracetamol, diclofenaco de sódio, estrona, estradiol, 17-a-etinilestradiol e progesterona, de acordo com os métodos analíticos utilizados, não foram detectados.

A atrazina foi identificada em 50% das amostras de água bruta e em 25% das amostras de água tratada. Similarmente, a frequência de ocorrência do Carbendazim foi reduzida pela metade durante o processo de tratamento da água, refletindo a mesma proporção. Por outro lado, no que diz respeito ao 2,4-D, a frequência de ocorrência permaneceu a mesma, tanto na água bruta quanto na água tratada, estando presente em 66,66% das amostras em ambas as fases do processo.

Conforme foi constatado no estudo de uso e ocupação do solo da área referente a produção de água para abastecimento público da grande João Pessoa, 62,11% da área é pertencente à agricultura, sendo predominante o cultivo de cana-de-açúcar. Dessa maneira, é possível inferir que o uso de agrotóxicos na produção agrícola pode ser uma das principais fontes de contaminação identificadas na ETA Gramame. Os agrotóxicos mencionados, atrazina, 2,4-D e carbendazim, são comumente utilizados na agricultura, especialmente em culturas como a cana-de-açúcar.

De acordo com Laini et al. (2012), devido à utilização intensiva de herbicidas, manejo de solo, declividade do terreno, tipo de solo, dentre outros, a atividade canavieira em microbacias promove o acúmulo de herbicidas em águas de diferentes profundidades. Tal fato é evidenciado em trabalho realizado por Belluck et al. (1991), que, objetivando avaliar a qualidade de águas de poços residenciais, com diferentes profundidades, nos Estados Unidos, constataram a presença do herbicida atrazina, em quantidades acima do permitido pelo ministério da saúde daquele país.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para as análises dos 3 contaminantes identificados e quantificados na água bruta e tratada da ETA Gramame. Cabe destacar que na ETA Marés, tanto na entrada como na saída da ETA, nenhum dos 11 contaminantes foram detectados de acordo com os métodos analíticos utilizados.

Tabela 11 - Concentração dos contaminantes na água bruta e tratada da ETA Gramame (ng.L⁻¹).

Pontos	ATZ			2,4-D			CBZ		
	1 ^a Coleta	2 ^a Coleta	3 ^a Coleta	1 ^a Coleta	2 ^a Coleta	3 ^a Coleta	1 ^a Coleta	2 ^a Coleta	3 ^a Coleta
Gramame Entrada	n.d.	39,1	86	105,19	171,94	n.d.	38,1	730,88	n.d.
Gramame Saída	n.d.	15,7	n.d.	<LQ	<LQ	n.d.	n.d.	31,95	n.d.

n.d.=não detectado; <LQ= abaixo do limite de quantificação.

Em relação aos defensivos agrícolas, as concentrações da atrazina na água bruta variaram de 39,1 a 86 ng.L⁻¹ enquanto na água tratada foi detectada apenas uma vez, com concentração de 15,7 ng.L⁻¹.

Apesar de ser bastante estável no ambiente, a presença desse herbicida nos corpos d'água está relacionada com a lixiviação de solos agrícolas e, portanto, pode haver um aumento na concentração não só em períodos chuvosos, mas também, principalmente, na época de aplicação, onde deverá se detectar as maiores concentrações de atrazina no ambiente. A atrazina é um dos herbicidas mais consumidos do Brasil e é usada em diversos tipos de cultura, como cana de açúcar e milho (EMBRAPA, 2011).

Raimundo (2011), em um estudo realizado em corpos d'água em Campinas, encontrou atrazina em concentrações que variaram entre 2,4 e 611 ng.L⁻¹, com maior destaque para o rio Capivari. Sposito et al. (2018) também relatam a determinação de atrazina no rio Brilhante, localizado no Mato Grosso do Sul, em concentrações médias de 42,1 ng.L⁻¹.

Resultados semelhantes ao desse trabalho também foram encontrados por Moura (2013) no rio Piquiri, localizado no estado do Paraná, no qual o herbicida Atrazina apresentou

concentrações médias de 30 ng.L⁻¹. Em Lucas do Rio Verde/MT, Moreira et al. (2012) encontraram atrazina em águas superficiais em concentrações que variaram de 20 a 18.960 ng.L⁻¹.

Efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente associados à atrazina são relatados em Hayes et al. (2010) e Munif et al. (2011).

Em relação ao herbicida 2,4-D, as concentrações na água bruta variaram de 105,19 a 171,94 ng.L⁻¹. Para a água tratada, os resultados obtidos se encontraram abaixo do LQ do 2,4-D, que foi de 53,416 ng.L⁻¹.

Para o Carbendazim, as concentrações na água bruta variaram de 38,1 a 730,88 ng.L⁻¹ e na água tratada foi detectado apenas uma vez, na concentração de 31,95 ng.L⁻¹. Ressalta-se que dentre os três agrotóxicos detectados na água, o carbendazim foi o que apresentou as maiores concentrações.

Moura (2013), encontrou carbendazim em concentrações médias de 178 ng.L⁻¹ no rio Piquiri, localizado no estado do Paraná. Sposito et al. (2018) também relatam detecção de carbendazim no rio Dourados em concentração de 96 ng.L⁻¹.

No Brasil, o carbendazim tem seu uso liberado pela ANVISA para fins agrícolas, que define um limite de 0,02 mg/kg por peso corpóreo de ingestão diária aceitável para seres humanos (ANVISA, 2009). Porém, nos Estados Unidos o uso é proibido por estar associado ao aumento do risco de tumores de fígado em animais.

De acordo com Kupper et al. (2012), o carbendazim foi detectado em sucos de laranja produzidos no Brasil em 2012, e embora as concentrações estivessem dentro do limite estabelecido pela legislação brasileira, este fato provocou preocupação de produtores nacionais, pois o Estados Unidos é responsável por 15% das importações desse produto e recusou a remessa de sucos contaminados com o fungicida.

Efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente associados ao carbendazim são relatados em Jing et al. (2014).

Os limites para a Atrazina, Carbendazim e 2,4-D em água potável e água bruta superficial de acordo com a Portaria 888/2021 do Ministério da Saúde e com a Resolução CONAMA 357/2005, respectivamente, são mostrados na Tabela 12, que também mostra a maior concentração encontrada neste trabalho. Os resultados para água tratada também são comparados com a Legislação Europeia.

Tabela 12 - Resultados das concentrações de agrotóxicos na água bruta e tratada da ETA Gramame em comparação com os Valores Máximos Permitidos (VMPs) Brasileiros e Legislação Europeia

Agrotóxico	Resultado água bruta ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	VMP Legislação Brasileira ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Resultado água tratada ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	VMP Legislação Brasileira ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	VMP Legislação Europeia ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Atrazina	0,086	2 ^a	0,0157	2	0,1
2,4-D	0,1719	4 ^b 30 ^c	<0,0534	30	0,1
Carbendazim	0,7309	-	0,0319	120	0,1

^a Água Doce Classes 1, 2 e 3; ^b Água Doce Classes 1 e 2; ^c Água Doce Classe 3.

É possível observar que a qualidade da água bruta e tratada em relação aos agrotóxicos atrazina, 2,4-D e carbendazim está em conformidade não só com os padrões estabelecidos pelas legislações brasileiras CONAMA 357/2005 (água bruta que chega à ETA) e pela Portaria 888/2021 (água de abastecimento público na saída da ETA), como também pela legislação europeia de água potável, uma vez que os três agrotóxicos apresentaram concentrações inferiores ao permitido.

Para a atrazina, os níveis tanto na água bruta quanto na água tratada estão abaixo dos valores máximos permitidos (VMP), indicando uma boa conformidade com as regulamentações.

No caso do 2,4-D, os resultados sugerem que os níveis encontrados na água bruta estão abaixo dos VMP estabelecidos para todas as classes. Na água tratada, o valor encontrado está abaixo do limite de quantificação, o que reforça a conformidade.

Quanto ao carbendazim, embora o VMP não esteja especificado pela CONAMA 357/2005, os resultados indicam que os níveis na água bruta estão em um patamar relativamente baixo. Na água tratada, a concentração está significativamente abaixo do VMP estabelecido pela Portaria 888/2021, demonstrando conformidade.

Essa análise sugere que, em geral, os níveis de agrotóxicos na água bruta e tratada estão em conformidade com os padrões estabelecidos pelas normativas, com valores abaixo dos limites permitidos.

Um ponto a ser ressaltado refere-se à concentração em que esses contaminantes foram identificados nas amostras de água. Embora todas as amostras coletadas tenham apresentado concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira e europeia em vigor para água potável, não se pode descartar a possibilidade de que algumas dessas substâncias ou

outras substâncias não analisadas nessa pesquisa, especialmente aquelas com potencial de bioacumulação ou propriedades mutagênicas e teratogênicas, possam estar influenciando a qualidade do ambiente, da biota local e, em último caso, a saúde humana (Moreira et al., 2012).

6.5 OCORRÊNCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO ESGOTO

A Tabela 13 mostra a frequência de aparição dos contaminantes no esgoto bruto e tratado.

Observa-se que dos 11 compostos analisados, apenas o 2,4-D e o carbendazim foram detectados em ambas as ETEs. Os demais compostos não foram detectados, considerando os métodos analíticos utilizados.

Tabela 13 - Frequência de aparição dos contaminantes no esgoto bruto e tratado das ETEs Pedras de Fogo e Odilândia.

Contaminantes	Esgoto bruto (%)	Esgoto Tratado (%)
Atrazina	0	0
2,4-D	66,66	0
Carbendazim	75	66,66
Amoxicilina	0	0
Nimesulida	0	0
Diclofenaco de S.	0	0
Paracetamol	0	0
Estrona	0	0
Estradiol	0	0
17-a-etinilestradiol	0	0
Progesterona	0	0

A análise da Tabela 13 revela padrões distintos na frequência de aparição dos contaminantes no esgoto bruto e tratado. Observa-se a presença significativa de 2,4-D (66,66%) e carbendazim (75%) no esgoto bruto, indicando uma elevada incidência desses compostos antes do tratamento. Por outro lado, há uma redução notável na frequência de aparição do 2,4-D no esgoto tratado.

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para as análises dos 2 contaminantes identificados e quantificados no esgoto bruto e tratado das ETEs de Pedras de Fogo e Odilândia, de acordo com os métodos analíticos utilizados. Destaca-se que na saída da ETE de Odilândia, os métodos analíticos não detectaram nenhum dos 11 compostos.

Tabela 14 - Concentração dos contaminantes no esgoto bruto e tratado das ETes Pedras de Fogo e Odilândia (ng.L⁻¹).

Pontos	2,4-D			CBZ		
	1 ^a Coleta	2 ^a Coleta	3 ^a Coleta	1 ^a Coleta	2 ^a Coleta	3 ^a Coleta
P.F.E.	869,97	n.d.	-	1.692,85	n.d.	13
P.F.S.	n.d.	-	-	7.454,27	-	175
O.D.E.	-	55,49	-	-	1.897,2	-
O.D.S.	-	n.d.	-	-	n.d.	-

n.d.=não detectado.

É válido ressaltar que as concentrações e a ocorrência dos contaminantes emergentes no esgoto bruto das ETes variam de acordo com a população, com o padrão de consumo do local e com as características da região.

Em relação ao herbicida 2,4-D, em P.F.E e O.D.E foi detectado apenas uma vez na concentração de 869,97 ng.L⁻¹ e 55,49 ng.L⁻¹ respectivamente. No esgoto tratado não foi detectado em nenhuma amostra, de acordo com os métodos analíticos utilizados.

Para o Carbendazim, as concentrações no esgoto bruto P.F.E variaram de 13 a 1.692,85 ng.L⁻¹ e em O.D.E foi detectado apenas uma vez, na concentração de 1.897,2 ng.L⁻¹. Para o esgoto tratado, os resultados variaram de 175 a 7.454,27 ng.L⁻¹.

Observa-se que os valores máximos de carbendazim no esgoto tratado foram maiores que no esgoto bruto. Isso pode ocorrer devido a recomposição química da molécula a partir de alguns de seus metabólitos presentes nos reatores das estações de tratamento. Dependendo das condições do tratamento, esses metabólitos podem ter concentrações mais elevadas que o próprio composto original (Singer et al., 2010).

A geração de dados quantitativos como a concentração em que os contaminantes emergentes ocorrem no ambiente é de elevada importância, uma vez que, eles podem ser usados como um referencial nas análises dos efeitos biológicos e bioquímicos que esses compostos podem causar, possibilitando avaliar o impacto desses poluentes na biota e na saúde humana (Fontenele et al., 2010; Gavrilescu et al., 2015).

6.6 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DAS ETAs E ETes

Neste tópico será abordado o comportamento dos contaminantes emergentes nas estações de tratamento de água e esgoto por meio de uma investigação conduzida a partir de dados de remoção destes poluentes nas ETAs e ETes. Os perfis de remoção foram avaliados

considerando a concentração dos contaminantes emergentes na água tratada e na água bruta e no esgoto tratado e esgoto bruto.

6.6.1 Eficiência de Remoção dos Contaminantes Emergentes na ETA Gramame

A Tabela 15 apresenta os resultados das remoções dos três CEs detectados na ETA Gramame.

Tabela 15 – Eficiência de remoção dos CEs identificados na ETA Gramame.

ETA	1ª Coleta			2ª Coleta			3ª Coleta		
	ATZ	2,4-D	CBZ	ATZ	2,4-D	CBZ	ATZ	2,4-D	CBZ
Gramame	-	>49%	>99,9%	59,85%	>68%	95,62%	>99,9%	-	-

A análise da Tabela 15, que destaca a eficiência de remoção dos CEs Atrazina, 2,4-D e Carbendazim em três coletas realizadas na ETA Gramame, revela que a eficiência geral é notavelmente alta, indicando que a ETA Gramame desempenha um papel crucial na remoção desses contaminantes emergentes, contribuindo positivamente para a qualidade da água tratada.

Embora a 1ª coleta não forneça dados específicos para Atrazina, a 2ª coleta demonstra uma eficiência de remoção superior a 59% para esse contaminante, enquanto a 3ª coleta atinge uma remoção completa (>99,9%). Para o 2,4-D, observa-se uma eficiência que supera 49% na 1ª coleta e 68% na 2ª coleta. O Carbendazim, por sua vez, apresenta remoção completa na 1ª coleta, e 95,62% na 2ª coleta.

Esses valores destacam a eficácia do sistema de tratamento em diminuir as concentrações desses contaminantes emergentes, contribuindo para a produção de água tratada com níveis substancialmente mais baixos de substâncias químicas indesejadas. A consistência desses resultados reforça a confiança na capacidade do processo de tratamento em atender aos padrões de qualidade da água estabelecidos.

6.6.2 Eficiência de remoção dos contaminantes emergentes na ETE Pedras de Fogo e na ETE Odilândia

Na ETE Pedras de Fogo, operando sob o sistema australiano, observou-se um padrão de remoção distinto em comparação à ETE Odilândia, que utiliza um sistema composto por uma lagoa anaeróbia, uma facultativa e uma de maturação. Enquanto os dois compostos identificados na ETE Odilândia foram removidos integralmente, alcançando uma eficiência

>99,9%, na ETE Pedras de Fogo, apenas o 2,4-D alcançou uma remoção completa, ao passo que para o carbendazim não houve remoção. A Tabela 16 apresenta as eficiências de remoção das ETEs.

Tabela 16 - Eficiência de remoção dos CEs identificados nas ETEs Pedras de Fogo e Odilândia.

ETEs	1ª Coleta		2ª Coleta		3ª Coleta	
	2,4-D	CBZ	2,4-D	CBZ	2,4-D	CBZ
Pedras de Fogo	>99,9%	0%	-	-	-	0%
Odilândia	-	-	>99,9%	>99,9%	-	-

Em relação a ETE Pedras de Fogo, na primeira coleta, o 2,4-D apresentou uma remoção >99,9%, o que sugere uma eficiente eliminação desse herbicida durante o tratamento de esgoto. Essa porcentagem reflete a ausência do 2,4-D no esgoto tratado de acordo com o método analítico utilizado. No entanto, para o carbendazim, observa-se que não houve remoção, uma vez que houve um aumento da concentração no esgoto tratado. Essa situação pode ser atribuída a vários fatores, como a recomposição química da molécula a partir de alguns de seus metabólitos presentes nos reatores das estações de tratamento.

Ainda em relação a ETE Pedras de Fogo, na segunda coleta não foi possível realizar as análises no esgoto tratado da segunda coleta, devido a perda do cartucho de extração.

Para a ETE Odilândia, dado que os contaminantes não foram detectados no esgoto tratado de acordo com os métodos analíticos utilizados, pode-se inferir que a porcentagem de remoção para cada contaminante é >99,9%, indicando uma eliminação global durante o processo de tratamento.

Em relação a terceira coleta na ETE Pedras de Fogo, somente o contaminante carbendazim foi detectado, apresentando comportamento semelhante ao da primeira coleta, com concentrações maiores no esgoto tratado quando comparado ao esgoto bruto. O resultado indica que não houve remoção, o que sugere um aumento na concentração de carbendazim no esgoto tratado em relação ao esgoto bruto.

Uma avaliação da eficiência de remoção de agrotóxicos e produtos farmacêuticos, entre eles o CBZ, em ETE foi realizada por Singer et al. (2010). Os autores constataram que somente 36% do CBZ presente no esgoto bruto foi removido durante o processo de tratamento. Além disso, detectaram CBZ em concentrações mais elevadas em amostras a jusante do lançamento, evidenciando que o efluente da ETE tem contribuído para a contaminação do ambiente aquático. Valores ainda menores de remoção do CBZ em ETE foram encontrados. Morasch e colaboradores (2012) identificaram uma taxa de remoção de apenas 9% de CBZ na ETE

estudada, além de observarem a presença dessa substância no corpo receptor do efluente. Chen et al. (2012) verificaram que o CBZ não sofreu remoção durante o processo de tratamento, pois as concentrações desse contaminante no afluente e efluente da ETE mantiveram-se praticamente constantes.

7 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo sobre CEs nas estações de tratamento de água e esgoto na área de produção de água de abastecimento da João Pessoa e parte da região metropolitana, estado da Paraíba, é possível extrair algumas conclusões.

A presença identificada de CEs, especialmente agrotóxicos como atrazina, 2,4-D e carbendazim, na ETA Gramame, destaca a importância da avaliação contínua da qualidade da água. Apesar da identificação desses três CEs na ETA Gramame, as concentrações detectadas não ultrapassaram os limites estabelecidos pela Portaria MS 888/2021, indicando que, até o momento, a água tratada atende aos padrões regulatórios.

A relação entre a presença de agrotóxicos na água e a predominância da agricultura de cana-de-açúcar na área de estudo, destaca a necessidade de um manejo cuidadoso dos insumos agrícolas para mitigar os impactos ambientais e garantir a qualidade da água destinada ao consumo. Além disso, a ausência dos contaminantes na ETA Marés, que também atende aos padrões regulatórios, sugere que práticas agrícolas diferenciadas ou outras características da área podem influenciar na qualidade da água tratada em diferentes estações.

Quanto a remoção dos CEs na ETA Gramame, a atrazina apresentou remoções que variaram de 59,85 a >99,9% e para o carbendazim as porcentagens de remoção foram mais expressivas, variando de 95,62 a >99,9%. Para o 2,4-D, observa-se uma eficiência que supera 49% na 1ª coleta e 68% na 2ª coleta.

Em relação ao esgoto, a detecção de 2,4-D e carbendazim nas ETES Pedras de Fogo e Odilândia destaca a necessidade de atenção na gestão de efluentes. As concentrações máximas obtidas de 2,4-D e carbendazim foram de 869,97 ng.L⁻¹, 1.897,2 ng.L⁻¹, respectivamente no esgoto bruto e de 7.454,27 ng.L⁻¹ para o carbendazim no esgoto tratado.

Enquanto os dois compostos identificados na ETE Odilândia foram removidos integralmente, alcançando uma eficiência de >99,9%, na ETE Pedras de Fogo, apenas o 2,4-D alcançou uma remoção completa, ao passo que para o carbendazim não houve remoção.

Os resultados obtidos nesta pesquisa podem contribuir para futuros estudos sobre contaminantes emergentes na área de produção de água de João Pessoa e parte da região metropolitana e na região Nordeste. Em suma, este estudo fornece conhecimentos valiosos sobre a ocorrência e quantificação de CEs nas estações de tratamento de água e esgoto, contribuindo para o entendimento do cenário de contaminação na região e destacando a importância contínua da monitorização ambiental para garantir a qualidade dos recursos hídricos.

8. RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Recomenda-se a realização de estudos mais abrangentes, visando estabelecer um banco de dados específico nesta área de pesquisa, com o propósito de monitorar a qualidade da água que abastece a Região Metropolitana de João Pessoa.

Destaca-se também a importância de investigar a análise de risco associada a cada um dos agrotóxicos identificados, visando evitar potenciais danos à saúde humana. Além disso, sugere-se a exploração da pesquisa sobre metabólitos e subprodutos resultantes da cloração, que podem representar riscos significativos para o meio aquático e a saúde humana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMASIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 274-298, 2017.

ALKMIM, A. R.; MOSER, P. B.; TORRES, A. P.; NETA, L. S. F.; AMARAL, M. C. S. Tratamento de efluente de refinaria empregando biorreator com membranas: desempenho na remoção de poluentes, incrustação e vida útil da membrana. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28. **Anais**. Rio de Janeiro: Riocentro, 2015.

ALVES, J. A.; SIQUEIRA, A. P. C.; OLIVEIRA DORES, E. F. G.; BRUNO, L. C. G. B.; FANTIN-CRUZ, I. Presence of emerging and conventional contaminants in water sources in the city of Cuiabá (MT): potential sources and damages. **RBRH**, v. 27, n. 40, 2022.

ALVES, T. C.; GIRARDI, R.; PINHEIRO, A. Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação. **REGA**. Porto Alegre, v. 14, 2017.

ANDRADE-EIROA, A.; CANLE, M.; LEROY-CANCELLIERI, V.; CERDÀ, V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 641–654, 2016 a.

ANDRADE-EIROA, A.; CANLE, M.; LEROY-CANCELLIERI, V.; CERDÀ, V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part II). **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 655–667, 2016 b.

ANNAMALAI, J.; NAMASIVAYAM, V. Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: Their effects on humans and wildlife. **Environment International**, v. 76, p. 78-97, 2015.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2017. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/a14.pdf/76773817-be41-4334-9846-77bd559f9e80>.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng Sanit Ambient**. v. 18 n. 3, p. 187-204, 2013.

ARAÚJO, R. K. DE; WOLFF, D. B.; CARISSIMI, E. Fármacos em águas residuárias: efeitos ambientais e remoção em wetlands construídos. **Revista DAE**, v. 67, n. 218, p. 137–155, 2019.

AURIOL, M.; FILALI-MEKNASSI, Y.; TYAGI, R. D.; ADAMS, C. D.; SURAMPALLI, R. Y. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 525-539, 2006.

BAGNALL, J.; MALIA, L.; LUBBEN, A. Y.; KASPRZYK-HORDERN, B. Stereoselective biodegradation of amphetamine and methamphetamine in river microcosms. **WaterResearch**. v. 47, p. 5708–5718, 2013.

BAHLMANN, A.; BRACK, W.; SCHNEIDER, R. J.; KRAUSS, M. Carbamazepine and its metabolites in wastewater: analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. **Water Research**, v. 57, p. 104-114, 2014.

BELL, K. Y.; WELLS M. J. M.; TRAEXLER, K. A.; PELLEGRIN, M. L.; MORSE, A. Y. BANDY. J. Emerging Pollutants. Water Environment Research. **Alexandria**. v. 83, n. 10, p. 1906 – 1984, 2011.

BELLI, T. J. **Biorreator à membrana em batelada sequencial para a remoção de nutrientes de esgoto sanitário: desempenho do tratamento, colmatção das membranas e estratégias de otimização**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

BELLUCK, DA; BENJAMIN, S. L.; DAWSON. T. **Groundwater contamination by atrazine and its metabolites: risk assessment, policy, and legal implications**. In Pesticides transformation products fate and significance in the environment. Washington, DC, 1991.

BILA, D. M.; DEZZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, p. 651-666, 2007.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 238, n. 1-3, p. 229–246, 2009.

BOON, N.; PAUWELS, B.; WILLE, E. K.; NOPPE, H.; BRABANDER, H.; VAN DE WIELE, T. 17 α -ethinylestradiol cometabolism by bacteria degrading estrone, 17 β -estradiol and estriol. **Biodegradation**, v. 19, p. 683–693. 2008.

BORGES, R. M.; MINILLO, A.; LEMOS, E. G. DE M.; DO PRADO, H. F. A.; TANGERINO, E. P. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 4, p. 709–720, 2016.

BRANDT, E. M. F.; DE QUEIROZ, F. B.; AFONSO, R. J. C. F. AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in the simplified sewage treatment systems. **Journal of Environmental Management**, v. 128, n. 0, p. 718-726, 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Dispõe sobre a consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, n. 190, 03 outubro de. 2017. Seção 1, Suplemento - p.360.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. (2005). Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 2005.

BRASIL. Portaria de Consolidação GM/MS No 888, de 4 de Maio de 2021. Disponível em: < https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html>. Acesso em: 02 de junho de 2022.

BRIAN, J. V.; HARRIS, C. A.; SCHOLZE, M.; KORTENKAMP, A.; BOOY, P.; LAMOREE, M.; POJANA, G.; JONKERS, N.; MARCOMINI, A.; SUMPTER, J. P. Evidence of estrogenic mixture effects on the reproductive performance of fish; **Environ. Sci. Technol**, v. 41, p. 337, 2007.

BRUNETTO, D. RIBEIRO, J. L. FAYH, A. P. T. Efeitos do consumo agudo de cafeína sobre parâmetros metabólicos e de desempenho em indivíduos do sexo masculino. **Revista Brasileira de medicina e esporte**. v. 16, n. 3, p. 171-175, 2010.

CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; GUILHERME, J. R.; SILVEIRA, M. A. K.; ESCARRONE, A. L. V.; PRIMEL, E. G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 20, p. 5855-5863, 2013.

CAMPANHA, M. B. **Contaminantes emergentes: ocorrência e distribuição espaço-temporal no rio do Monjolinho e avaliação da remoção pela estação de tratamento de esgotos de São Carlos**. (Tese de doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; SOUSA, D. N. R. DE; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. "A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 10, p. 7936–7947, 2014.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCCATO, E. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. **Environmental Science and Technology**, v. 40, p. 357-363, 2006.

CHANG, J. J.; LIANG, W.; XIAO, E. R.; WU, Z. B. Effect of intermittent aeration on the microbial community structure of activated sludge in a submerged membrane bioreactor. **Water and Environment Journal**, v. 25, n. 2, p. 214-218, 2011.

CHEN, Z-F. et al. Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytical & Bioanalytical Chemistry**, v. 404, p. 3175-3188, 2012.

CHRISTIANSEN, L. B.; PEDERSEN, K. L.; PEDERSEN, S. N.; KORSGAARD, B.; BJERREGAARD, P. In vivo comparison of xenoestrogens using rainbow trout vitellogenin induction as a screening system; **Environ. Toxicol. Chem**, v. 19, p. 1867, 2000.

COLLADO, N.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; GROS, M.; RUBIROLA, A.; BARCELÓ, D.; COMAS, J.; RODRIGUEZ-RODA, I.; BUTTIGLIERI, G. Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 202-212, 2014.

CRAIN, D. A.; JANSSEN, S. J.; EDWARDS, T. M.; HEINDEL, J.; HO, S.; HUNT, P.; IGUCHI, T.; JUUL, A.; MCLACHLAN, J. A.; SCHWARTZ, J.; SKAKKEBAEK, N.; SOTO, A. M.; SWAN, S.; WALKER, C.; WOODRUFF, T. K.; WOODRUFF, T. J.; GIUDICE, L. C.; GUILLETTE JR, L. J. Female reproductive disorders: the roles of endocrine-disrupting compounds and developmental timing. **Fertility and Sterility**, v. 90, n. 4, 2008.

CUHORKA, J.; WALLACE, E.; MIKULÁŠEK, P. Removal of micropollutants from water by commercially available nanofiltration membranes. **Science of the Total Environment**, v. 720, p. 1-11, 2020.

DANESHVAR, A.; ABOULFADL, K.; VIGLINO, L.; BROSEUS, R.; SAUVÉ, S.; MADOUX-HUMERY, A.S.; WEYHENMEYER, G. A.; PRÉVOST, M. Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. **Chemosphere**, v. 88, n. 1, p. 131–139, 2012.

DE PAIVA PESSOA, G.; DOS SANTOS, A. B.; DE SOUZA, N. C.; ALVES, J. A. C.; DO NASCIMENTO, R. F. Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 968-973, 2012.

DIAS, R. V. A. **Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol**. 158p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

DINIZ, M. S.; PERES, I.; MAGALHÃES-ANTOINE, I.; FALLAB, J.; PIHAN, J. C. Estrogenic effects in crucian carp (*Carassius carassius*) exposed to treated sewage effluent; **Ecotoxicol. Environ. Saf**, v. 62, p. 427, 2005.

DOLAR, D.; GROS, M.; MOZAZ, S. R.; MORENO, J.; COMAS, J.; RODA, I. R.; BARCELÓ, D. Removal of emerging contaminants from municipal wastewater with an integrated membrane system, MBR-RO. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, p. 64–69, 2012.

DONATO, F. F.; MARTINS, M. L.; MUNARETTO, J. S.; PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. Development of a Multiresidue Method for Pesticide Analysis in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Determination by Gas and Liquid Chromatography with Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 10, p. 2077-2087, 2015.

DORDIO, A.; CARVALHO, A. J. P. Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 463–464, p. 454–461, 2013.

DOUGHERTY, J. A.; SWARZENSKI, P. W.; DINICOLA, R. S.; REINHARD, M. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. **Journal of environmental quality**, v. 39, n. 4, p. 1173–1180, 2010.

DUARTE, B. E. S. **Os sistemas de abastecimento d'água da grande João Pessoa e a espacialização das áreas abastecidas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Civil). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2016.

DU, B.; PRICE, A. E.; SCOTT, W. C.; KRISTOFKO, L. A.; RAMIREZ, A. J.; CHAMBLISS, C. K.; YELDERMAN, J. C.; BROOKS, B. W. Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent. **The Science of the Total Environment**, v. 466-467, p. 976-984, 2014.

FAIRBAIRN, D. J.; KARPUZCU, M. E.; ARNOLD, W. A.; BARBER, B. L.; KAUFENBERG, E. F.; KOSKINEN, W. C.; NOVAK, P. J.; RICE, P. J.; SWACKHAMER, D. L. Sources and transport of contaminants of emerging concern: A two-year study of occurrence and spatiotemporal variation in a mixed land use watershed. **Science of the Total Environment**, p. 605-613, 2016.

FERREIRA, A. P. Desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgotos: Complicações ao meio ambiente. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 35, n. 2, p. 307-316, 2013.

FILBY, A. L.; SHEARS, J. A.; DRAGE, B. E.; CHURCHLEY, J. H.; TYLER, C. R. Effects of advanced treatments of wastewater effluents on estrogenic and reproductive health impacts in fish; **Environ. Sci. Technol**, v. 44, p. 4348, 2010.

FONSECA, Y. V. P. **Estudo sobre a ocorrência de poluentes emergentes na água do Rio Meia Ponte na cidade de Goiânia-GO** (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 463-471, 2011.

FRY, D. M. Reproductive Effects in Birds Exposed to Pesticides and Industrial Chemicals. **Environ Health Perspect**, v. 103, n. 7, p. 165-171, 1995.

GASPERI, J.; SEBASTIAN, C.; RUBAN, V.; DELAMIN, M.; PERCOT, S.; WIEST, L.; MIRANDE, C.; CAUPOS, E.; DEMARE, D.; KESSO, M. D. K.; SAAD, M.; SCHWARTZ, J. J.; DUBOIS, P.; FRATTA, C.; WOLFF, H.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G.; CREN, C.; MILLET, M.; BARRAUD, S.; GROMAIRE, M. C. Micropollutants in urban stormwater: Occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 8, p. 5267-5281, 2014.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.

GHOSHDASTIDAR, A. J.; TONG, A. Z. Treatment of 2, 4-D, mecoprop, and dicamba using membrane bioreactor technology. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 8, p. 5188-5197, 2013.

GOMES, R. F.; FURTADO, T. P. B.; COSTA, P. R.; OLIVEIRA, S. M. A. C.; AMARAL, M. C. S. Tratamento de efluente de refinaria empregando biorreator com membranas inoculado com biomassa leveduriforme para remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 28. **Anais**. Rio de Janeiro: Riocentro, 2015.

GONZÁLEZ, S.; MUELLER, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; KNEPPER, T. P. Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors. **Environmental Pollution**, v. 144, n. 3, p. 926-932, 2006.

GOULART, F. de A. B. **Contaminantes emergentes em um país emergente**: estudo de caso no Rio Barigui. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

GROSSELI, M. G. **Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de São Carlos, Centro de Ciências e de Tecnologia. São Carlos, 2016.

GUILLETTE, JR. L. J.; CRAIN, D. A.; GUNDERSON, M. P.; KOOLS, S. A. E.; MILNES, M. R.; ORLANDO, E. F.; ROONEY, A. A. Y.; WOODWARD, A. R. Alligators and Endocrine Disrupting Contaminants: A Current Perspective. **American Zoologist**, v. 40, p. 438-452. 2000.

GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M. G. Tratamento de água e efluentes líquidos. In: André Henrique Rosa; Leonardo Fernandes Fraceto; Viviane Moschini-Carlos. (Org.). **Meio ambiente e sustentabilidade**. 1ª ed. Porto Alegre: Bookman Companhia Editora Ltda, v. 1, p. 322-345, 2012.

HARISSON, P. T. C.; HOLMES, P.; HUMFREY, C. D. N. Reproductive health in humans and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure? **Sci. Total Environ.** v. 205, p. 97, 1997.

HAYES, T. B.; KHOURY, V.; NARAYAN, A.; NAZIR, M.; PARK, A.; BROWN, T.; ADAME, L.; CHAN, E.; BUCHHOLZ, D.; STUEVE, T.; GALLIPEAU, S. Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*) Proceedings Natl. **Acad. Sci**, v. 107, p. 4615, 2010.

HERMAN-GIDDENS, M. E. The decline in the age of menarche in the United States: Should we be concerned? **J. Adolescent Health**, v. 40, p. 201, 2007.

HERNÁNDEZ-LEAL, L.; TEMMINK, H.; ZEEMAN, G.; BUISMAN, C. J. N. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. **Water Research**, v. 45, n. 9, p. 2887-2896, 2011.

HOUTMAN, C. J. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. **Journal of Integrative Environmental Sciences**. v. 7, n. 4, p. 1 – 25, 2010.

HUERTA, B.; JAKIMSKA, A.; LLORCA, M.; RUHÍ, A.; MARGOUTIDIS, G.; ACUÑA, V.; SABATER, S.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÒ, D. Development of an extraction and purification method for the determination of multi-class pharmaceuticals and endocrine disruptors in freshwater invertebrates. **Talanta**, v. 132, p. 373–381, 2015.

HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Res.** v. 45, p. 1432, 2011.

HUSSAIN, S. A.; PRASHER, S. O.; PATEL, R. M. Removal of ionophoric antibiotics in free water surface constructed wetlands. **Ecological Engineering**, v. 41, p. 13–21, 2012.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 25 set. 2020.

IBGE. - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Demográfico 2022**, 2022. Disponível em: < Panorama do Censo 2022 (ibge.gov.br)>. Acesso em: 15 out. 2023.

JELIC, A.; GROS, M.; GINEBRED, A.; CESPEDES-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 1165-1176, 2011.

JIANG, Q. et al. Effect of hydraulic retention time on the performance of a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor system for micropollutants removal from municipal wastewater. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1228–1232, 2018.

JIANG, J. J.; LEE, C. L.; BRIMBLECOMBE, P.; VYDROVA, L.; FANG, M. DER. Source contributions and mass loadings for chemicals of emerging concern: Chemometric application of pharmaco-signature in different aquatic systems. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 79–86, 2016.

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. Y SKAKKEB.K, N.E. Human semen quality in the new millennium: a prospective crosssectional population-based study of 4867 men. **BMJ Open**, v. 2, p. 1-13, 2012.

JUDD, S. **The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment**. 1º ed – Elsevier Ltd, Oxford, UK, 2006.

JUDD, S. **The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment**. 2º ed. Oxford: Elsevier/ButterworthHeinemann. Burlington, MA. 519 p, 2011.

JUDD, S. The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology, **Chemical Engineering Journal**, v. 305, n. 1, p. 37-45, 2016.

JUDD, S. The status of membrane bioreactor technology. **Trends in biotechnology**, v. 26, n. 2, p. 109-116, 2008.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, n. 2, p. 363-380, 2009.

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 population after exposure to a synthetic estrogen; **Environ. Sci.**, v. 104, p. 8897, 2007.

KLEYWEGT, S.; PILEGGI, V.; YANG, P.; HAO, C.; ZHAO, X.; ROCKS, C.; THACH, S.; CHEUNG, P.; WHITEHEAD, B. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada - Occurrence and treatment efficiency. **The Science of the Total Environment**, v. 409, n. 8, p. 1481-1488. 2011.

KOVALOVA, L.; SIEGRIST, H.; SINGER, H.; WITTMER, A.; MCARDELL, C. S. Hospital wastewater treatment by membrane bioreactor: performance and efficiency for organic micropollutant elimination. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 3, p. 1536–1545, 2012.

KUPPER, K. C.; CORRÊA, F. E.; AZEVEDO, F. A.; SILVA, A. C.; *Bacillus subtilis* to biological control of postbloom fruit drop caused by *Colletotrichum acutatum* under field conditions. **Sci. Hortic.**, v. 134, p. 139-143, 2012.

KUSTER, M.; DÍAZ-CRUZ, S.; ROSSEL, M.; ALDA, M. L.; BARCELÓ, B. Fate of selected pesticides, estrogens, progestogens and volatile organic compounds during artificial aquifer recharge using surface waters. **Chemosphere**, v. 79, p. 880-886, 2010.

LAINI, M. A.; BARTOLIB, L. L.; ETTORE C.; BALDERACCHIA, M.; TREVISANA, M. Herbicide contamination and dispersion pattern in lowland springs. *Science of The Total Environment*. v. 438, n. p. 312-318, 2012.

LANCHOTE, V.; BONATO, P.; CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; CARVALHO, D.; GOMES, M. A. HPLC screening and GC-MS confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane area in Brazil. **Water Air Soil Pollut.** v. 118, p. 329-338, 2000.

LEE, H. B.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography – mass spectrometry. **Journal of Chromatography. A**, v. 1094, n. 1-2, p. 122-129, 2005.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Eng Sanit Ambient.** v. 22 n. 6, p. 1043-1054, 2017.

LIMA, E. F.; MONTAGNER, C. C. CANTUSIO NETO, R. Determinação da capacidade de remoção de contaminantes emergentes em estação produtora de água de reuso que emprega o

sistema de tratamento MBR. In: **Anais...** 48º Congresso Nacional de Saneamento da ASSEMAE. Fortaleza, Ceará, 2018.

LIU, Z.; HUA KANJO, Y.; MIZUTANI, S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 2, p. 731–748, 2009.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRE, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385–393, 2011.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G.; MOURA, J. A.; LORENZON, C. S.; CRUZ, C.; AMARAL, L. A. Estrogênios em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal – São Paulo. **Quim. Nova**, v. 33, p. 639, 2010.

LOPES, T. S. A. **Avaliação da remoção de agrotóxicos por biorreator de membrana e pós-tratamentos de carvão ativado, osmose reversa e ozonização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; KANG, J.; XIA, S.; ZHANG, Z.; PRICE, W. E. Removal and fate of micropollutants in a sponge-based moving bed bioreactor. **Bioresour. Technol**, v. 159, p. 311–319, 2014.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Sci. Total Environ.**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MACHADO, G. C. **Contaminantes químicos emergentes em águas naturais e de abastecimento público: desenvolvimento analítico e estudo de caso envolvendo capitais estaduais do Brasil**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, C. R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.

MACHADO, R. G. **Estudo da remoção de contaminantes emergentes em estação de tratamento de esgoto equipada com biorreator acoplado a filtração por membrana: uma alternativa para a produção de água de reuso**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

MALDANER, A. O.; SCHMIDT, L. L.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; PEREIRA, C. E. B.; SILVA, C. M. S. Estimating Cocaine Consumption in the Brazilian Federal District (FD) by Sewage Analysis. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 5, p. 861–867, 2012.

MAPBIOMAS. Amazon Appendix Collection 3, Version 1 Disponível em: <http://mapbiomas.org/pages/atbd>.

MARCOUX, M.; MATIAS, M.; OLIVIER, F.; KECK, G. Review and prospect of emerging contaminants in waste - Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes: General aspects and focus on nanoparticles. **Waste management**, v. 33, n. 11, p. 2147–56, 2013.

MATIAS, T. P. et al. Os agrotóxicos mais vendidos no Brasil: Implicações em meio ambiente e saúde. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, 2021.

MATTHIESSEN P. An assessment of endocrine disruption in mollusks and the potential for developing internationally standardized mollusk life cycle test guidelines; **Integr. Environ. Assess. Manag.**, v. 4, p. 274, 2008.

MAWHINNEY, D. B.; YOUNG, R. B.; VANDERFORD, B. J.; BORCH, T.; SNYDER, S. A. Artificial sweetener sucralose in U.S. drinking water systems. **Environ. Sci. Technol.**, v. 45, p. 8716–8722, 2011.

MELLO, D. KUNZLER, D. K. FARAH, M. A cafeína e seu efeito ergogênico. **Revista Brasileira de Nutrição Esportiva**. São Paulo, v. 1, n. 2, p. 30-37, 2007.

MELO, J. R. C. **Arcabouço legal e institucional e a situação de proteção ambiental dos mananciais: o caso do Rio Marés na Paraíba**. (Tese de doutorado). Programa de pós-graduação em Arquitetura e Urbanismo. UFBA. 2013.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluente e Recuperação de Recursos**. Tradução de HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C. - 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MIODOVNIK, A.; ENGEL, S. M. ZHU, C.; YE, X.; SOORYA, L. V.; SILVA, M. J.; CALAFAT, A. A.; WOLFF, M. S. Endocrine disruptores and chidhood social impairment, **Neurotoxicology**, v. 32, p. 261, 2011.

MILLA S.; DEPIEREUX S.; KESTEMONT P. The effects of estrogenic and androgenic endocrine disruptors on the immune system of fish: a review; **Ecotoxicology**; v. 20, p. 305, 2011.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na bacia do Alto Iguaçu/PR**. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2016.

MONSALVO, V. M.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; LE-CLECH, P. Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. **Water research**, v. 49, p. 103-112, 2014.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quim. Nova**, v. 40, n. 9, 1094-1110, 2017.

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, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

MORACSH, B. et al. Occurrence and fate of micropollutants in the vidy bay of lake Geneva, Switzerland. Parte II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, n. 8, p. 1658-1668, 2010.

MOREIRA, D. S.; AQUINO, S. F.; AFONSO, R. J. C. F.; SANTOS, E. P. P. C.; De PAULA, V. L. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte metropolitan area, Brazil. **Environ. Technol**, v. 30, p. 1041, 2009.

MOREIRA, J. C.; PERES, F.; SIMÕES, A. C.; PIGNATI, W. A.; DORES, E. C.; VIEIRA, S. N.; STRÜSSMANN, C.; MOTT, T. Contaminação de águas superficiais e de chuva por agrotóxicos em uma região do estado do Mato Grosso. **Ciência & Saúde Coletiva**. v. 17, p. 557-1568, 2012.

MOURA, E. R. R. **Determinação de Pesticidas no Rio Piquiri LC/MS/MS**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2013.

MUNIF, W.; HASSINE, A. I. H.; BOUAZIZ, A.; BARTEGI, A.; THOMAS, O.; ROING, B. Effect of endocrine disruptor pesticides: A review. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 8, p. 2265, 2011.

NASCIMENTO, L. X.; ARAÚJO, R. T.; ALVAREZ, L. D. G. Contaminantes Organicos Emergentes: Impactos y Soluciones para la Salud Humana y el Medio Ambiente. **RECyT**, v. 17, n. 24, 2015.

OBERDÖRSTER E.; RITTSCHOF D.; LEBLANC G. A. Alteration of [super(14)C]-testosterone metabolism after chronic exposure of *Daphnia magna* to tributyltin; **Arch. Environ. Contam. Toxicol**, v. 34, p. 21, 1998.

OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; TILLMANN, M.; MARKERT, B. Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xeno-estrogens. **Ecotoxicology**, v. 9, p. 383, 2000.

OEHLMANN, J.; DI BENEDETTO, P.; TILLMANN, M.; DUFT, M.; OETKEN, M.; SCHULTE-OEHLMANN, U. Endocrine disruption in prosobranch molluscs: evidence and ecological relevance. **Ecotoxicology**, v. 16, p. 29, 2007.

PADHYE, L. P.; YAO, H.; KUNG'U, F. T.; HUANG, C.-H. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. **Water Res**, v. 51, p. 266–276, 2014.

PADILHA, C. F.; LEITZKE, F. L. S. **Determination of female sex hormones in the Alto Iguaçu River Basin in the region of Curitiba- PR**. (Trabalho de Conclusão de Curso). Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

PAIT, A. S.; NELSON, J. O. Vitellogenesis in male *Fundulus heteroclitus* (killifish) induced by selected estrogenic compounds; **Aquat. Toxicol**, v. 64, p. 331, 2003.

PARK, B. J.; KIDD, K. Effects of the synthetic estrogen ethinylestradiol on early life stages of mink frogs and green frogs in the wild and in situ **Environ. Toxicol. Chem**, v. 24, p. 2027, 2005.

PARK, H.; CHANG, I.; LEE, K. **Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment**. Boca Raton, Flórida: Taylor & Francis Group, LLC, 2015.

PARKS, L.; LEBLANC, G. Reductions in steroid hormone biotransformation/ elimination as a biomarker of pentachlorophenol chronic toxicity; **Aquat. Toxicol**, v. 34, p. 291, 1996.

PEDROUZO, M.; REVERTÉ, S.; BORRULL, F.; POCURULL, E.; MARCÉ, R. M. Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using highperformance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 3, p. 297-303, 2007.

PENG, X.; YU, Y.; TANG, C.; TAN, J.; HUANG, Q.; WANG, Z. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. **The Science of the Total Environment**, v. 397, n. 1-3, p. 158-166, 2008.

PEREIRA, C. D. S.; MARANHO, L. A.; CORTEZ, F. S.; PUSCEDDU, F. H.; SANTOS, A. R.; RIBEIRO, D. A.; CESAR, A.; GUIMARÃES, L. L. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. **Science of the Total Environment**, v. 548-549, p. 148-154, 2016.

PEREIRA, E. A. A. et al. Identificação de poluentes orgânicos em água, sedimento e nível trófico secundário em estuário tropical. **Revista DAE**, v. 70, n. 236, p. 06-19, 2022.

PEREIRA, R. O. **Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e ozônio na água** (Tese de doutorado). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PERES, M. R. **Remoção dos interferentes endócrinos 17-etinilestradiol, 17 α -estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público**. 2011, 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

PESCARA, I. G. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

PESSANHA, R. A. **Contaminantes emergentes em águas brutas e tratadas destinadas ao consumo humano no Brasil: uma revisão sistemática da literatura**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Sanitária e Ambiental) - Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2021.

PESSOA, G. P.; SOUZA, N. C. DE; VIDAL, C. B.; ALVES, J. A. C.; FIRMINO, P. I. M.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. DOS. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **The Science of the total environment**, v. 490, p. 288–95, 2014.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3-27, 2014.

PETROVIC, M.; GROS, M.; BARCELO, D. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatographyquadrupole- time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 1124, n. 1-2, p. 68-81, 2006.

PHAN, H. V.; HAI, F. I.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; ZHANG, R.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D. Nutrient and trace organic contaminant removal from wastewater of a resort town: Comparison between a pilot and a full scale membrane bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 102, p. 40-48, 2015.

PICKERING, A. D.; SUMPTER, J. P. Comprehending endocrine disrupters in aquatic environments; **Environ. Sci. Technol**, v. 37, p. 331, 2003.

PIVETTA, G. G.; GASTALDINI, M. C. C. Presence of emerging contaminants in urban water bodies in southern Brazil. **Journal of Water and Health**, v. 17, n. 2, 2019.

PREFEITURA MUNICIPAL DE JOÃO PESSOA. Plano Municipal de Saneamento Básico de João Pessoa – PMSB-JP. Versão Preliminar do Diagnóstico do PMSB-JP, 2015.

QIANG, Z.; DONG, H.; ZHU, B.; QU, J.; NIE, Y. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs). **Chemosphere**, v. 92, n. 8, p. 986–992, 2013.

QUARESMA, A.V. **Monitoramento de microcontaminantes orgânicos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massa e elementos inorgânicos por fluorescência de raios – X por reflexão total nas águas da bacia do Rio Doce**. 186p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

QUEIROZ, F. B.; BRANDT, E. M. F.; AQUINI, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; AFONSO, R. J. C. F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptores in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. **Water Science & Technology**, v. 66, n. 12, 2012.

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

QUEIROZ, F. B.; SILVA, J. C.; AQUINO, S. F.; COUTRIM, M. X.; AFONSO, R. J. C. F. Determination of Endocrine Disrupters and Pharmaceuticals in Sewage Samples by Tandem

Solid Phase Clean up/Extraction and High Performance Liquid Chromatography-Negative and Positive Electrospray High-Resolution Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 25, n. 2, p. 298-312, 2014.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes Emergentes em Água Tratada e seus Mananciais: Sazonalidade, Remoção e Atividade Estrogênica**. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

RANGEL, M. D. F. **Monitoramento da qualidade da água do rio Cuiá: o caso dos desreguladores endócrinos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Gestão Ambiental) – Instituto Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018.

RASHEED, T.; BILAL, M.; NABEEL, F.; ADEEL, M.; IQBAL, H. M. N.; Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v. 122, n. 52. 2019.

RATTIER, M.; REUNGOAT, J. KELLER, W. G. Removal of micropollutants during tertiary wastewater treatment by biofiltration: Role of nitrifiers and removal mechanisms. **Water Research**, v. 54, p. 89-99, 2014.

REGNERY, J.; PUTTMANN, W. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany. **Water Research**, v. 44, n. 14, p. 4097-4104, 2010.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 771, 2004.

RIBEIRO, C.; PARDAL, M. A.; MARTINHO, F.; MARGALHO, R.; TRITAN, M. E.; ROCHA, E.; ROCHA, M. J.; Distribution of endocrine disruptores in the Mondego River estuary, Portugal. **Environ. Monit. Assess**, v. 149, p. 183, 2009.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 88, p. 546–582, 2016.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical chemistry**, v. 83, n. 12, p. 4614-4648, 2011.

RIGOBELLO, E. S.; DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M. Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration. **Chemosphere**, v. 92, n. 2, p. 184–191, 2013.

RODRIGUES, B. N. e ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6.ed. Londrina: Edição dos Autores, 2011, 697 p.

RODRIGUES, K. L. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação simultânea de microcontaminantes emergentes em águas superficiais por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto-MG, 2012.

RODRIGUES, K. L. T.; SANSON, A. L.; QUARESMA, A. D. V.; GOMES, R. D. P.; DA SILVA, G. A.; AFONSO, R. J. D. C. F. Chemometric approach to optimize the operational parameters of ESI for the determination of contaminants of emerging concern in aqueous matrices by LC-IT-TOF-HRMS. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 242-249, 2014.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review Chemical. **Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

RUHÍ, A.; ACUÑA, V.; BARCELÓ, D.; HUERTA, B.; MOR, J. R.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; SABATER, S. Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a Mediterranean river food web. **Science of the Total Environment**, v. 540, p. 250–259, 2016.

SALO, H. M.; HEBERT, N.; DAUTREMEPUITS, C.; CEJKA, P.; CYR, D.G.; FOURNIER, M. Effects of Montreal municipal sewage effluents on immune responses of juvenile female rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Aquatic Toxicol**, v. 84, p. 406, 2007.

SANSON, A. L. **Estudo da extração e desenvolvimento de metodologia para determinação simultânea de microcontaminantes orgânicos em água superficial por GC-MS e métodos quimiométricos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

SANTANA, J. S. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2013.

SANTE. **Analytical quality control and Method validation procedures for Pesticide residues analysis In food and feed**, 2020. Disponível em: https://eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlALL/AqcGuidance_SANTE_2019_12682.pdf, acesso em Jan. 2023.

SANTOS, E. A. **Contaminação por herbicidas em corpos hídricos da microbacia do Córrego Rico (SP) e aspectos toxicológicos de atrazine a juvenis de *Piaractus mesopotamicus***. Tese (Doutorado em Agronomia) Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, SP, 2013.

SANTOS, E. P. C. C. **Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala piloto**. (Tese de doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; MOZAZ, S. R.; MATOS, C. D.; PENA, A.; BARCELÓ, D.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 302–316, 2013.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DELERUE-MATOS, C.; PENA, A.; BARCELÓ, D.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Sci. Total Environ.**, v. 461-462, p. 302-316, 2013.

SANTOS, L. V. S.; MEIRELES, A. M.; LANGE, L. C. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 8-12, 2015.

SARI, S.; OZDEMIR, G.; YANGIN-GOMEZ, C.; ZENGİN, G. E.; TOPUZ, E.; AYDIN, E.; PEHLIVANOGLU-MANTAS, E.; OKUTMAN TAS, D. Seasonal variation of diclofenac concentration and its relation with wastewater characteristics at two municipal wastewater treatment plants in Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, v. 272, p. 155-164, 2014.

SINGER, H. et al. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behavior in wastewater and surface water. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3054-3064, 2010.

SILVA, F. F. F. **Ocorrência de compostos de interesse emergente no aquífero Dunas-Barreiras e nos esgotos de Natal/RN**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2015.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. Identification and quantification of emerging contaminants in sewage treatment plants. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, p. 702-715, 2016.

SIMÕES, C. P. P. **Avaliação operacional e remoção de bisfenol-A no tratamento de água por diferentes tipos de membranas: avaliação em escala piloto**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

SNIS – SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto 2013 - 2022**. Ministério do Desenvolvimento Regional. Disponível em: <http://www.snis.gov.br/diagnosticos/agua-e-esgotos>. Acesso em: 03 abr. 2022.

SODRÉ, F. F. Interferentes Endócrinos como Contaminantes Emergentes: Uma questão de saúde pública. **Artigos Temáticos do AQQUA** v. 1, p. 1-8, 2012.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. **Water, Air, Soil Pollut**, v. 206, n. 41730, p. 57-67, 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.

SOUSA, D. N. R.; MOZETO, A. A.; CARNEIRO, R. L.; FADINI, P. S. Spatio-temporal evaluation of emerging contaminants and their partitioning along a Brazilian watershed. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 25, n. 5, p. 4607-4620, 2018.

SOUZA, B. P. **Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 β -estradiol em água por meio de processo oxidativo com cloro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)

– Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, Ilha Solteira, 2014.

SOUZA, R. R.; MARTINS, E. A. J.; OTOMO, J. I.; FURUSAWA, H. A.; PIRES, M. A. F. Determinação de plastificantes em água potável utilizando cromatografia gasosa e espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1453-1458, 2012.

SPOSITO, J. C. V.; MONTAGNER, C. C.; CASADO, M.; NAVARRO-MARTÍN, L.; JUT SOLÓRZANO, J. C.; PIÑA, B.; GRISOLIA, A. B. Emerging contaminants in Brazilian rivers: occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 209, p. 696-704, 2018.

STASINAKIS, A. S.; THOMAIDIS, N. S.; ARVANITI, O. S.; ASIMAKOPOULOS, A. G.; SAMARAS, V. G.; AJIBOLA, A.; MAMAI, D.; LEKKAS, T. D. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and per fluorinated compounds in a sewage treatment plant. **The Science of the Total Environment**, v. 463-464, p. 1067-1075, 2013.

STEPIEN, D. K.; REGNERY, J.; MERZ, C.; PÜTTMANN, W. Behavior of organophosphates and hydrophilic ethers during bank filtration and their potential application as organic tracers. A field study from the Oderbruch, Germany. **Science of The Total Environment**, v. 458, p. 150-159, 2013.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 225, p. 135-141, 1999.

SUBTIL, E. L.; HESPANHOL, I.; MIERZWA, J. C. Biorreatores com membranas submersas (BRMs): alternativa promissora para o tratamento de esgotos sanitários para reúso. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 3, p. 129-142, 2013.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; CHEN, W.; YU, G. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 8, p. 3341-3348, 2011.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G.; FAN, Q. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China; **Water Res.**, v. 44, p. 417, 2010.

TADKAEW, N.; HAI, F. I.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; NGHIEM, L. D. Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. **Water Res.**, v. 45, p. 2439-2451, 2011.

TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. DE F. P. M.; SCHÔDER, H. F. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, v. 33, p. 411-420, 2010.

TERNES, T.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.; SERVOS, M.; Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants--I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 225, n. 1-2, p. 81-90, 1999.

THOMAS, K. V.; SILVA, F. M. A.; LAGFORD, K. H.; SOUZA, A. D. L.; NIZZETO, L.; WAICHMAN, A. V. Screening for selected human pharmaceuticals and cocaine in the urban streams of Manaus, Amazonas, Brazil. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 2, p. 302–308, 2014.

TRINH, T.; VAN DEN AKKER, B.; STUETZ, R. M.; COLEMAN, H. M.; LE-CLECH, P.; KHAN, S. J. Removal of trace organic chemical contaminants by a membrane bioreactor. **Water Sci. Technol**, v. 66, p. 1856–1863, 2012.

TYLER, C. R.; Y ROUTLEDGE, E. J. Oestrogenic effects in fish in english rivers with evidence of their causation. **Pure & Appl. Chem. Research**, v. 70, n. 9, p. 1795-1804. 1998.

VEESTED, A.; GIWERCMAN, A.; BONDE, J.P.; Y TOFT.G. Persistent organic pollutants and male reproductive health. **Asian Journal of Andrology**, v. 16, p. 71–80. 2014.

VOLTAN, P. **Remoção de diuron e hexazinona por meio de adsorcao em carvão ativado, oxidacao e tratamento em ciclo completo**. Tese (Doutorado em Ciências: Engenharia, Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C.; GRENIER-LOUSTALOT, M. F. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. **Environ. Chem. Lett**, v. 9, p. 114, 2011.

WEE, S. Y.; ARIS, A. Z. Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication. **Environment International**, v. 106, p. 207-233, 2017.

WEBER, R. F. A.; PIERIK, F. H.; DOHLE, G. R.; BURDORF, A. Environmental influences on male reproduction, **BJU Int**, v. 89, p. 143, 2002.

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

WIJEKOON, K. C.; HAI, F. I.; KANG, J.; PRICE, W. E.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D. The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. **Bioresour. Technol**, v. 144, p. 247–254, 2013.

WOLFF, M. S.; TONIOLO, P.; LEE, E.; RIVERA, M.; DUBLIN, N. Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer. **J. Natl. Cancer Inst.** v. 85, p. 648, 1993.

WOLLENBERGER, L. **Toxicity Tests with Crustaceans for Detecting Sublethal Effects of Potential Endocrine Disrupting Chemicals**; Ph.D. Thesis; Lyngby; Environment & Resources, Technical University of Denmark, 2005.

XU, R.; QIN, W.; TIAN, Z.; HE, Y.; WANG, X.; WEN, X. Enhanced micropollutants removal by nanofiltration and their environmental risks in wastewater reclamation: A pilot-scale study. **Science of the Total Environment**, v. 744, 2020.

ZIEGLER, A. S.; MCILROY, S. J.; LARSEN, P.; ALBERTSEN, M.; HANSEN, A. A.; HEINEN, N.; NIELSEN, P. H. Dynamics of the fouling layer microbial community in a membrane bioreactor. **PLoS ONE**, v. 11, n. 7, p. 1-14, 2016.

ZORITA, S.; MÅRTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. **The Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2760-2770, 2009.