

Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação

Organic micropollutants: occurrence, removal and regulation

Submetido em: 18/08/16

Revisado em: 13/11/16

Aprovado em: 28/11/16

Thiago Caique Alves
Rúbia Girardi
Adilson Pinheiro

RESUMO

Micropoluentes orgânicos (MPOs) são constituídos por espécies químicas presentes em remédios, cosméticos, produtos de limpeza, defensivos agrícolas, produtos de higiene pessoal entre outros. A presença de micropoluentes orgânicos tem sido relatada na literatura, podendo gerar riscos à saúde pública e ambiental. Os efluentes sanitários e hospitalares são a principal fonte de entrada desta classe de espécies químicas no meio ambiente, podendo atingir mananciais de águas superficiais ou subterrâneas. Tecnologias de remoção em águas residuárias estão sendo desenvolvidas e as metodologias empregadas são variadas. Neste contexto, este trabalho objetivou reunir informações sobre definições, subgrupos de micropoluentes orgânicos, fontes de entrada no meio ambiente, ocorrências, tecnologias e eficiências de tratamento e regulamentação estabelecida em diferentes países relacionados aos padrões para águas de consumo humano. Foram levantados artigos dos últimos 10 anos, assim como legislações ou diretivas que considerem esta classe de contaminantes. Os resultados da pesquisa bibliográfica mostram que há um problema eminente visto a corrente ocorrência de micropoluentes orgânicos nas mais variadas matrizes ambientais. Diversas tecnologias tem sido testadas para remoção de micropoluentes orgânicos. A técnica de adsorção tem apresentado as melhores condições e eficiência de remoção de MPOs adequadas. Dentre os pontos positivos da utilização desta técnica, está a não formação de produtos secundários de degradação. Em relação à regulamentação de hormônios esteroides e antibióticos da família das ciclinas percebeu-se que está se iniciando um movimento para exigir o monitoramento de alguns hormônios em água. No presente momento, os Estados Unidos já está fazendo para alguns hormônios. A União Europeia descreveu uma nova Diretiva na qual inclui o monitoramento de dois hormônios. No entanto, não foram observados programas de monitoramento ou parâmetros para os antibióticos da família das ciclinas.

Palavras-chave: Qualidade da água; Risco ambiental; Tratamento de resíduos líquidos; Padrão de Potabilidade.

ABSTRACT

Organic micropollutants (MPOs) consist of chemical species present in medicines, cosmetics, cleaning products, pesticides, personal care products and others. The presence of organic micropollutants have been reported in the literature and may generate risks to public and environmental health. The sanitary and hospital effluents are the main source of entry of this class of chemical species in the environment, being able to reach surface or underground waters. Removal technologies in wastewater are being developed and the methodologies used are varied. In this context, this work aimed to gather information about definitions, subgroups of organic micropollutants, sources of entry into the environment, occurrences, technologies and treatment efficiencies and regulation established in different countries related to standards for drinking water. Articles from the last 10 years have been collected, as well as legislation or directives that considers this class of contaminant. The results of the bibliographic research show that there is an eminent problem in the current occurrence of organic micropollutants in the most varied environmental matrices. Several technologies have been tested for removal of organic micropollutants. The adsorption technique has shown the best conditions and removal efficiency of suitable MPOs. Among the positive points of the use of this technique is the non-formation of by-products of degradation. In relation to the regulation of steroid hormones and cyclin family antibiotics it was noticed that a movement is beginning to demand the monitoring of some hormones in water. At present, the United States is already doing for some hormones. The European Union has described a new Directive which includes monitoring two hormones. However, monitoring process or parameter were not found for cyclin family antibiotics.

Keywords: Water Quality; Environment Risk; Wastewater treatment; Drinking Water Standards.

INTRODUÇÃO

Micropoluentes orgânicos (MPOs) compreendem uma ampla classe de substâncias de origem antropogênica e natural, compostas majoritariamente por compostos farmacêuticos ativos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, disruptores endócrinos, drogas ilícitas e produtos industriais, como retardantes de chama, plastificantes, etc. (LUO et al., 2014). Ocorrências em ambientes aquáticos têm sido observadas nas últimas décadas, tornando-os preocupação de abrangência mundial (PETROVIC et al., 2002; SANTOS et al., 2013; RATTIER et al., 2014; JELIC et al., 2014) sendo capazes de causar malefícios tanto à saúde humana quanto ambiental.

Os MPOs presentes no meio ambiente em níveis traço e ultra traço, em uma significativa diversidade de substâncias, exigem tecnologias de alto nível de qualidade analítica para sua quantificação. Isto dificulta não só a sua detecção conjunta, como principalmente a aplicação/criação de procedimentos analíticos de quantificação eficientes, confiáveis e consolidados (GROS et al., 2013).

Além disso, os processos de tratamento em estações de tratamento de águas e efluentes são complexos e difíceis de serem desenvolvidos. Sua remoção não é observada de forma eficaz. Assim, são capazes de atingir corpos hídricos e, consequentemente, expor animais de vários níveis tróficos à sua periculosidade (PETROVIC et al., 2002). Uma vez atingindo o meio ambiente, os micropoluentes orgânicos podem bioacumular ou serem biopersistentes. Vários problemas relacionados à exposição da biota a micropoluentes orgânicos são conhecidos, dentre os quais destacam-se a relação com cânceres (SOTO; SONNENSCHN, 2010) e infertilidade em seres humanos e animais, (LAGOS-CABRÉ; MORENO, 2012), feminização de peixes (BARBER et al., 2012) e resistência bacteriana (KÜMMERER, 2009).

As estações de tratamento de efluentes (ETE) não foram projetadas especificamente para eliminar micropoluentes orgânicos, 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 processo primário, secundário e, opcionalmente, processos terciários de tratamento. Este último é utilizado quando faz-se necessário um efluente de melhor qualidade para certos propósitos, como reúso de água, pois ainda remove certos patógenos mais resistentes às etapas anteriores. Mesmo assim, não se demonstra eficaz para a remoção dos micropoluentes orgânicos (LUO et al. 2014).

As diretrizes para qualidade da água da Organização Mundial da Saúde (OMS) são utilizadas para elaborar legislações ambientais em diversos países. As normas brasileiras para água potável são baseadas em normas estrangeiras, ou são adotadas as diretrizes estabelecidas pela OMS (HESPANHOL, 2014; SATO in RIBEIRO, 2012). Na Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2012), que foi resultado de ampla discussão, envolvendo diversos setores da sociedade, houve uma evolução dos procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, levando-se em consideração os avanços científicos. No entanto, existe um apelo da comunidade científica em função da não consideração dos interferentes endócrinos (RIBEIRO, 2012).

Nas diretrizes para qualidade da água da OMS (2011) foi solicitado aos governos que intensifiquem o controle da qualidade da água com planos de segurança; que caso sejam realmente efetuados podem acarretar melhorias expressivas à saúde pública. O item 8.1 deste documento trata das substâncias químicas perigosas em água potável. Segundo o texto, alguns contaminantes têm mostrado efeitos adversos à saúde humana em consequência da exposição prolongada através da água para consumo humano. No entanto, esta é apenas uma pequena proporção dos produtos químicos que podem atingir as fontes usadas para produção de água potável (OMS, 2011).

Em relação aos micropoluentes, especialmente os potencialmente prejudiciais ao meio ambiente e à saúde pública, presentes nos corpos hídricos, faz-se necessário estabelecer metas com base nos planos de segurança da água. No entanto, o valor de referência deve ser ajustado para levar em consideração questões culturais, econômicas, so-

cioambientais locais e geológicas. As informações de algumas fontes como WHO Environmental Health Criteria Monographs e Concise International Chemical Assessment Documents, assim como relatórios de avaliação de risco químico de Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR), Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) e International Agency for Research on Cancer (IARC) e ainda documentos da United States Environmental Protection Agency (EPA) trazem informações adicionais sobre produtos químicos que não estão incluídas nestas diretrizes (OMS, 2011).

DEFINIÇÃO

Existem várias nomenclaturas empregadas para definir compostos orgânicos presentes no meio ambiente em concentrações traço, ou seja, com baixa magnitude, da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (EVGENIDOU et al., 2015). Dentre os mais ob-

servados têm-se: compostos orgânicos emergentes, micropoluentes orgânicos, poluentes emergentes, disruptores endócrinos, produtos farmacêuticos (LUO et al., 2014). Estas substâncias apresentam propriedades toxicológicas, persistentes e bioacumulativas que podem causar efeitos negativos no meio ambiente e/ou nos organismos vivos. Elas estão presentes em produtos consumidos, como remédios, cosméticos, produtos de limpeza, pesticidas, etc. ou excretados, como hormônios, metabólitos, resíduos farmacêuticos não metabolizados, etc. (PAL et al., 2014).

FONTES

As fontes de micropoluentes orgânicos no meio ambiente são diversas e muitas delas são oriundas da produção em massa de materiais e comódites. Na Tabela 1 são categorizadas e identificadas as principais fontes de entrada desta classe de contaminantes no ambiente aquático.

Tabela 1 - Classes e fontes majoritárias de entrada no meio ambiente

Classe	Subclasses	Fontes Majoritárias
Fármacos	Anti-inflamatórios não estereoidais (NSAIDs), reguladores lipídicos, anticonvulsantes, antibióticos, antidepressivos, estimulantes, analgésicos, drogas psiquiátricas, diuréticos, antidiabéticos, antihipertensivos, contrastes de raio-X, etc.	Efluentes sanitários (águas amarelas e pretas) e efluentes hospitalares; escoamento superficial a partir de criações de animais confinados e aquicultura.
Produtos de higiene pessoal	Fragrâncias, desinfetantes, filtros solares e repelentes.	Efluentes sanitário (águas cinzas), piscinas, efluentes hospitalares, 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	Efluentes sanitário (águas cinzas)
Produtos industriais	Plastificantes e retardantes de chama	Efluentes industriais e sanitários (pela lixiviação do material)
Pesticidas	Inseticidas, fungicidas e herbicidas	Efluente sanitário (limpeza imprópria de jardins, escoamento superficial de áreas de jardim, rodovias, e escoamento superficial agropecuário.

Fonte: Adaptado de Luo et al. (2014)

Na última década, as ocorrências de micropoluentes em ambientes aquáticos foram determinadas em diferentes matrizes, como efluentes (SANTOS et al., 2013), águas superficiais (DU et al., 2014), águas subterrâneas (VULLIET et al., 2011) e água potável (TERNES et al., 2015). De todas estas matrizes, a que mais se observa na literatura são os estudos de quantificação de micropoluentes orgânicos em efluentes brutos e tratados de estações de tratamento. Estes estudos são relatados em vários países/regiões, incluindo China, Áustria, França, Alemanha, Grécia, Itália, Coreia, Espanha, Suécia, Suíça, Reino Unido e Estados Unidos. Em geral, a investigação de micropoluentes orgânicos pode ser dividida em seis classes: fármacos, produtos de higiene pessoal, disruptores endócrinos, surfactantes, produtos industriais e pesticidas (LUO et al., 2014).

Micropoluentes são introduzidos ao sistema subterrâneo após a filtração do próprio solo ou pela recarga de aquífero com água de reúso (STAPIEN et al., 2013). Durante o fluxo da área subsuperficial à água subterrânea 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 micropoluentes orgânicos são importantes no seu processo de transporte e mobilidade até as águas subterrâneas. Por exemplo, o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) podem 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).

OCORRÊNCIAS

As magnitudes e variedades de compostos observados em efluentes estão apresentadas na Tabela 2. A presença de micropoluentes orgânicos em efluentes de estações de tratamento 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 (JELIC et al., 2014). A produção, uso/consumo local dos produtos que contém, ou que podem se tornar, micropoluentes orgânicos são determinantes na magnitude a qual estes chegam até as ETEs. Estudos sugerem que as concentrações de produtos de higiene pessoal em efluentes se correlacionam fortemente com suas quantidades de consumo/produção e seus padrões de utilização, como observado no trabalho feito na Coreia do Sul por Nam et al (2014). Choi et al. (2008) constataram que as concentrações de acetaminofeno, carbamazepina, cimetidina, diltiazem, sulfametoxazol e trimetoprim seguem a mesma ordem de ocorrência de suas produções anuais, do maior para o menor, respectivamente, quando observados em estações de tratamento de efluentes sanitários.

Após o lançamento dos efluentes tratados, os micropoluentes orgânicos estão sujeitos a vários fenômenos de atenuação natural como diluição em águas superficiais, sorção em sólidos suspensos e sedimentos, fotólise direta e indireta e biodegradação aeróbica (PAL et al., 2014). Um fator importante da evolução das concentrações de micropoluentes orgânicos em águas superficiais é sua variação sazonal, devido à diluição provocada pela vazão produzida durante a ocorrência de precipitação na bacia hidrográfica. Du et al. (2014) realizaram um estudo no estado do Texas (EUA), em uma estação de tratamento de efluente sanitário, constatando que as concentrações dos micropoluentes orgânicos foram menores no inverno e maiores no verão, devido, possivelmente, a biodegradação promovida a temperaturas mais elevadas e a diluição elevada durante o período chuvoso (verão). Contudo, o volume de precipitação não necessariamente causa maior diluição dos compostos, inclusive, em alguns casos ela tem sido apontada como fator contribuinte para o aumento das ocorrências; quando o escoamento superficial transporta micropoluentes orgânicos, resultando em aumento das concentrações (PETRIE et al., 2014).

No apêndice A são apresentados valores típicos de ocorrências de pesticidas. Por meio destes dados pode-se constatar que suas ocorrências são resultantes do tipo de plantio, propriedades do solo e características do corpo hídrico (profundidade e vazão) e de condições climáticas como temperatura,

Tabela 2 - Concentrações de micropoluentes orgânicos observados em efluentes e suas taxas de remoção

Classe	Composto	Concentração	Remoção
Fármacos	Ketoprofen	1,3 - 13,0	Alta
	Naproxen	9,2 - 21,0	Alta
	Diclofenaco	2,4 - 94,7	Baixa
	Indometacina	1,4 - 3,0	Moderada
	Bezafibrate	0,7 - 4,8	Moderada
	Fenofibrate	0,5 - 2,5	Moderada
	Gemfibrozil	1,1 - 3,7	Baixa
	Atorvastatin	2,5 - 4,5	Baixa
	Pravastatin	0,6 - 25,5	Baixa
	Dizepam	1,2 - 4,1	Moderada
	Lorazepam	0,9 - 7,5	Baixa
	Carbamazepine	2,0 - 9,5	Baixa
	Claritromicina	0,6 - 9,7	Moderada
	Cimetidine	0,8 - 9,3	Moderada
	Ranitidine	0,6 - 8,61	Moderada
	Famotidine	0,8 - 15,28	Moderada
	Sulfametoxazol	1,4 - 6,6	Baixa
	Metoprolol	1,2 - 16,3	Baixa
	Furosemide	5,0 - 16,7	Alta
	Acetominofeno	1,57 - 56,9	Alta
	Ibuprofeno	0,004 - 102,4	Baixa
Surfactantes	Nonilfenol	0,03 - 101,5	Alta
	Octilfenol	0,2 - 8,7	Alta
Disruptores Endócrinos	Estrona	0,1 - 2,5	Alta
	Estradiol	0,002 - 0,07	Moderada
	17-a-etinilestradiol	0,04 - 1,4	Moderada
	Estriol	0,12 - 1,4	Alta
Produtos de Higiene Pessoal	Triclosan	0,03 - 23,9	Moderada
	DEET	2,56 - 0,9	Moderada
	Benzofenona-3	0,4 - 0,9	Moderada
Produtos Industriais	Bisphenol-A	0,013 - 2,19	Baixa
	DBP	ND - 11,8	Baixa
Pesticidas	Atrazina	0,02 - 28,1	Moderada
	Diuron	0,03 - 12,6	Moderada

Valores considerados para remoção: Baixo (0-40%); Moderado (40-80%) e Alto (80 – 100%)

Dados de efluentes de países da união européia e Ásia

Fonte: Adaptado de Petrie et al. (2014), Zhang et al. (2014), Luo et al. (2014)

Tabela 3. Ocorrências (n) e concentrações médias (entre parênteses) de micropoluentes orgânicos em águas subterrâneas em países da Europa

Classe	Composto	K _{ow}	Concentração (ng L ⁻¹)			
			Outros	França	Alemanha	Espanha
Fármaco	Ibuprofeno	4,25	3 (395)	0	nd	185 (185)
	Naproxeno	0,16	nd	1,2	nd	204 (145–263)
	Ketoprofeno	0,46	26 (2886)	2,8	nd	nd
	Diclofenaco	3,16	0 (24)	9,7	3050	256 (35–477)
	Carbamazepine	2,87	12 (390)	10,4	< 50 (2325)	nd
	Gemfibrozil	-0,07	nd	nd	nd	165,3 (12–574)
	Bezafibrate	1,84	nd	0	112	nd
	Atenolol	3,45	nd	5,5	nd	60,8 (18–106)
	Sulfametoxazol	2,85	2 (38)	3	nd	47,57 (2–117)
	Trimethoprim	1,89	nd	1,4	nd	nd
	Cafeína	0,93	13 (189)	nd	nd	63,56 (4–505)
	Triclosan	4,76	0 (9)	nd	nd	39,8 (2–118)
Surfactante	Nonilfenol	5,76	83 (3850)	nd	nd	nd
Desreguladores Endócrinos	Estrona	5,13	0 (4)	0,7	nd	nd
	Estradiol	4,01	nd	0,4	nd	nd
	Etinilestradiol	3,67	nd	1,2	nd	nd
	Estriol	2,45	nd	nd	nd	nd
Produtos Industriais	TCEP	1,78	nd	nd	4–51	nd
	TCP	1,09	nd	nd	14–355	nd
	Bisphenol A	3,32	79 (2299)	nd	nd	nd
Pesticidas	Atrazina	2,61	nd	nd	nd	36 (756)
	Diazinon	3,81	nd	nd	nd	5,3 (30,8)
	Diuron	2,68	nd	nd	nd	8,8 (178)

Fonte: Loos et al. (2010), Maeng et al. (2010), Vulliet, e Cren-Olivé (2011)

precipitação e ventos (BERMÚDEZ-COUSO et al., 2013).

Em comparação com águas superficiais, as águas subterrâneas não apresentam as mesmas magnitudes de ocorrência de micropoluentes orgânicos, sendo assim, menos degradadas. Este fato, aliado a maior dificuldade de acesso às águas subterrâneas, possivelmente tem influenciado na pouca atenção da comunidade científica para esta matriz. Caracterizações de ocorrências e magnitudes de

micropoluentes em águas subterrâneas foram bem estabelecidas em poucas regiões, como na Europa (Tabela 3) e América do Norte. As concentrações de micropoluentes presentes em lixiviados de aterro sanitário e dos tanques sépticos de sistemas sanitários de tratamento são geralmente na faixa de 10 a 10⁴ ng L⁻¹ e 10 a 10³ ng L⁻¹ respectivamente. A maioria das ocorrências em águas subterrâneas apresenta concentrações inferiores a 100 ng L⁻¹.

Um pequeno número de trabalhos tem avaliado a ocorrência de micropoluentes orgânicos em água potável (VULLIET et al., 2011). Tem-se observado que a maioria dos compostos analisados apresentava concentração abaixo do limite de detecção ou de quantificação. Ibuprofeno, carbamazepina, atenolol, sulfamethoxazol e bisphenol A observados por Simazaki et al. (2015) em água tratada para o consumo humano, apresentaram concentrações máximas inferiores a 100 ng L^{-1} , em média, com a exceção da carbamazepina, ocorrendo dez vezes mais concentrada do que a maioria dos demais micropoluentes orgânicos. Estes altos valores de carbamazepina podem ser explicados pelo fato dela ser persistente no meio ambiente (SIMAZAKI et al., 2015).

TRATAMENTO

As tecnologias para tratamento de águas residuais hospitalares, agropecuárias e/ou domésticas envolvem processos físicos, químicos ou biológicos, visando à remoção ou degradação de micropoluentes orgânicos. A seguir são descritos os principais processos empregados.

Adsorção

A adsorção em carvão ativado é comumente empregada para controlar gosto e odor em água potável. Essa técnica tem também grande potencial no tratamento secundário dos efluentes sendo mais eficaz do que o processo de coagulação-floculação. A sorção, neste caso, ocorre na biomassa presente durante a passagem do efluente em sistemas de tratamento, ou em sedimentos em suspensão, quando presentes em rios. Tanto o carvão ativado granular quanto o carvão ativado em pó (PAC) tem sido aplicado em processos de adsorção. Esse processo pode ser afetado por propriedades tanto dos adsorbatos como coeficiente de partição óleo-água (K_{ow}), constante de acidez (pK_a), massa molecular, presença de anéis aromáticos, linearidade da molécula grupos funcionais presentes; tanto quanto dos adsorventes, como área superficial, tamanho e textura de poros, composição química superficial e composição de matéria mineral (MOTA, 2008; PUTRA et al., 2009; RAKI et al., 2015).

O carvão ativado em pó é considerado como um adsorvente eficaz para o tratamento compostos orgânicos persistentes, não biodegradáveis. Uma vantagem do seu emprego é o fornecimento contínuo, podendo ser utilizado sazonalmente ou, ocasionalmente, quando há risco de micropoluentes orgânicos estarem presentes em concentrações elevadas. 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 (Pharmaceutically-active Compounds - PhaCs, metabólitos e produtos industriais). A remoção destes compostos chegou a atingir eficiências de 86%. Testes de bancada conduzidos por Hernández-Leal et al. (2011) também apresentaram eficiências superiores a 94% para vários micropoluentes orgânicos (Bisphenol A, PCPs e nonilfenol) durante tratamento com PAC com concentrações de contaminação de magnitudes $100\text{-}1600 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, doses de $1,25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e tempo de contato de 5 min.

Processo Biológico

A biodegradação é um processo em que microrganismos transformam ou alteram, por meio de uma rota metabólica ou ação enzimática, a molécula introduzida no meio ambiente (USEPA, 2010).

Em geral, os micropoluentes orgânicos têm sido removidos com baixa eficácia no tratamento biológico, particularmente em sistemas de lodo ativado. No entanto, esta baixa remoção se deve não pelo fato da degradação biológica, e sim em função da sua sorção nos sólidos em suspensão (JOHNSON; SUMPTER, 2001). A remoção por vias biológicas não é completa, possivelmente explicado pela oscilação das concentrações no afluente, tipo de processo de tratamento ou condições operacionais dos mesmos (BARCELÓ; PETROVIĆ, 2008).

Alguns microrganismos presentes em estações de tratamento podem converter metabólitos secundários excretados por humanos e animais, para a forma de conjugados de ácidos sulfúricos e glucônicos, como naturalmente excretados (WANG et al., 2012). Desta forma, eles podem transformar meta-

bólitos secundários em sua forma ativa conjugada. Assim, este método mostra-se inconsistente para remoção de micropoluentes (RACZ; GOEL, 2010).

Processos Oxidativos

A aplicação de processos oxidativos avançados (POAs) a efluentes que contém micropoluentes orgânicos como uma alternativa de remoção é descrita por Oller et al. (2011). Os POAs são reconhecidos como uma das mais eficazes alternativas para a degradação de substratos de relevância ambiental. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes, em tempos relativamente pequenos (MACHADO et al., 2000).

Estudos relatam que determinadas condições dos POAs podem ser preocupantes, pois, os subprodutos ou produtos de transformação podem ser prejudiciais. Devido à reatividade com os componentes da matriz de água ou micropoluentes, estes subprodutos podem vir a ter estrogenicidade similar ou aumentada em relação aos compostos geradores (BILA et al., 2007). Desta forma, o desaparecimento do composto original não implica necessariamente que o tratamento foi eficaz.

Dentre os tratamentos apresentados na literatura destacam-se a irradiação por ultravioleta (UV) e oxidantes fortes. A irradiação ultravioleta (UV) é utilizada para desinfetar água e esgoto. Os estrogênios têm sido observados como suscetíveis a transformações durante o tratamento com UV, podendo ser atacados de duas formas: a fotólise direta por meio de absorção direta de luz (LI; SUN, 2014), ou pela fotólise indireta, com auxílio de fotossensibilizadores, que absorvem a luz e geram radicais oxigenados reativos, que irão concluir a etapa de degradação (MACHADO et al., 2000).

Dentre os muitos oxidantes fortes, destacam-se o ferrato (FeO_4^{2-}), ozônio (O_3), ácido hipocloroso (HClO) e/ou dióxido de cloro (ClO_2), óxido de manganês (MnO_2) e ligantes tetra-amidos-macrocíclicos ferrosos (Fe-TAML) (GUZZELLA et al., 2002). Estes processos são utilizados basicamente em efluentes domésticos, e os subprodutos gerados, muitas vezes são de extrema estrogenicidade, sendo os disruptores endócrinos mais suscetíveis a perturbar o sistema endócrino humano.

PROCESSOS DE FILTRAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

A utilização de processos de filtração, com membranas filtrantes como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), tem sido observada como uma opção promissora para a remoção de micropoluentes orgânicos em água (NGHIEM et al., 2004; BOLONG et al., 2009). A remoção por membranas ocorre em uma combinação de processos, dos quais adsorção, exclusão por tamanho e repulsão de cargas são os mais importantes (BOLONG et al., 2009).

As membranas de osmose reversa e nanofiltração são muito estudadas para remoção de contaminantes em água. Sua eficiência de remoção é dependente das propriedades físico-químicas dos compostos-alvo, como massa molar, solubilidade e propriedades eletrostáticas, assim como das condições de operação das membranas (fluxo, qualidade de alimentação), das propriedades das membranas (permeabilidade, porosidade, cargas superficiais, hidrofobicidade/hidrofiliabilidade), incrustações nas membranas e parâmetros como pH, temperatura e salinidade (SCHÄFER; WAITE, 2002; BOLONG et al., 2009; LIU et al., 2009).

Processos físico-químicos

A coagulação-floculação é utilizada para remoção de material particulado, coloides, assim como algumas substâncias dissolvidas. Em geral, esta metodologia de tratamento tem um rendimento ineficaz para a eliminação de grande parte dos micropoluentes orgânicos. Devido aos seus elevados valores de K_{ow} (4-6), alguns PhaCs (diclofenaco), fragrâncias almíscar e o nonilfenol podem ter remoção de até 80% nesta fase de tratamento. No entanto, tanto a dose de coagulante quanto a temperatura de operação, influenciam a remoção de micropoluentes orgânicos nesta etapa do processo de tratamento. Huerta-Fontela et al. (2010) demonstraram que o sulfato de alumínio, agente coagulante, foi eficaz na eliminação de alguns compostos farmacêuticos hidrofóbicos.

A composição das águas residuais pode exercer efeitos tanto positivos quanto negativos na remoção de micropoluentes orgânicos durante a coagulação-floculação. Por exemplo, grandes quantidades de

gorduras nas águas residuais foram reportadas como um fator que aumenta a remoção de compostos hidrofóbicos neste processo. Ácidos húmicos dissolvidos também podem aumentar a eliminação de alguns fármacos, como diclofenaco, ibuprofeno e bezafibrate. Por outro lado, a presença de matéria orgânica dissolvida, especialmente as frações de baixa massa molar, pode inibir a remoção de micropoluentes orgânicos devido à preferência pela matéria orgânica dissolvida durante o processo de coagulação. A matéria orgânica dissolvida negativamente carregada pode reagir com espécies oriundas da hidrólise do alumínio, carregadas positivamente, levando a diminuição da quantidade de coagulante disponível para a eliminação dos micropoluentes orgânicos. Além disto, as performances dos processos de coagulação-floculação podem também ser alteradas pela operação, o que inclui condições de mistura, pH, alcalinidade, temperatura assim como a presença de cátions divalentes e concentrações de ânions desestabilizantes (bicarbonato, cloretos e sulfato) (ZHANG et al., 2014).

REGULAMENTAÇÃO DOS HORMÔNIOS ESTEROIDES E ANTIBIÓTICOS DA FAMÍLIA DAS CICLINAS

Devido à crescente consciência pública da necessidade de proteger tantos os ecossistemas quanto à saúde humana de riscos associados à poluição de compostos químicos, observa-se, nos últimos anos, um aumento significativo da quantidade de regulações para novas classes de contaminantes, especialmente em países desenvolvidos. Neste contexto, a elaboração de listas de substâncias químicas com base em um procedimento de avaliação de risco desempenha um papel importante, como a diretiva europeia (Water framework directive - WFD) que objetiva a obtenção do bom estado químico e ecológico dos corpos hídricos. Esta diretiva foi atualizada em 2015, e é composta por padrões de qualidades ambientais sendo 45 deles, chamados substâncias prioritárias e substâncias prioritárias perigosas. Além da WFD, os estados membros da União Europeia são obrigados a estabelecer padrões de qualidades para as bacias hidrográficas que contém descargas específicas de

poluentes em seus corpos hídricos e a tomar ações para alcançar estes padrões de qualidade, como parte de sua condição ecológica (ETCHEPARE; HOEK, VAN DER, 2014).

Avanços na química analítica ambiental têm demonstrado que os compostos regulados e monitorados são apenas uma pequena fração de todas as substâncias potencialmente perigosas presentes no meio ambiente. Recentemente, atenção tem se voltado aos micropoluentes orgânicos, detectados nos sistemas aquáticos no mundo (PETRIE et al., 2014).

No entanto, há pouco registro no mundo de regulação de compostos farmacêuticos ativos em água potável, visto que a maioria das avaliações de risco à saúde humana não demonstra a existência de efeitos negativos causados devido à presença destes resíduos. Existem diretivas que aceitam alguns compostos como perigosos, porém em observação, mas nenhum deles ainda foi regulado (BARCELÓ; PETROVIĆ, 2008).

Segundo Hespanhol (2014), a função das normas é atribuir valores numéricos realísticos as variáveis que são significativas em cada região, compatíveis com suas realidade e características, com o intuito de dar suporte a sistemas operacionais de comando e controle.

Durante as últimas décadas, os relatos de anormalidades relacionados a hormônios em uma ampla gama de espécies têm se acumulado. Acredita-se que os contaminantes químicos são responsáveis por muitas dessas anormalidades, agindo por mecanismos que conduzem à alteração da função endócrina. Em termos de potência, os mais significativos têm sido hormônios esteroides naturais e sintéticos. Alguns hormônios esteroides têm causado perturbação do sistema endócrino de peixes em concentrações no ambiente inferior a 1 ng.L⁻¹ (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2015).

Os tratamentos de esgoto têm sido foco de atenção em virtude das descargas de esteroides hormonais. Comumente estes efluentes estão sendo considerados estrógenos para a natureza; em parte por traços de hormônios esteroides estrogênicos, bem como alguns naturais e produtos químicos sintéticos (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2015).

Outro grupo de micropoluentes visados, em função do aumento da atividade pecuária, são os antibióticos veterinários. Geralmente estes fármacos são utilizados como aditivos para manter a saúde animal e promover seu crescimento. Uma vez que resíduos de antibióticos entram em contato com células bacterianas no meio ambiente através de difusão, eles inibem crescimento bacteriano. As tetraciclina (TCs), que incluem a clorotetracilina (CTC), oxitetracilina (OTC), doxiciclina (DXC) e minociclina (MNC); inibem a síntese de proteínas em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas impedindo a ligação de moléculas aminoacil-t-RNA para a subunidade ribossomal 30S (AWAD et al., 2015).

Em função da importância e disseminação de informação da regulação de micropoluentes, buscou-se a regulamentação de alguns países, ou conjunto de países, como Portugal, Reino Unido, Estados Unidos, Austrália e Brasil, na água para consumo humano.

União Europeia – Portugal e Reino Unido

O Parlamento Europeu aprovou em julho de 2013, a revisão das Diretivas 2000/60/CE, que estabelece um marco comunitário de atuação no âmbito da política de águas e 2008/105/CE, que estabelece normas de qualidade ambiental no domínio da política da água. Foi apresentada uma lista das substâncias que devem ser monitoradas, visando o estabelecimento de prioridades futuras. Na primeira lista de vigilância, na qual continha no máximo 10 substâncias ou grupos, foram selecionadas aquelas que podem representar risco significativo para o meio aquático. Assim, os hormônios 17- β -estradiol e o 17- α -etinilestradiol foram incluídos na primeira lista de vigilância, com o intuito de recolher dados de monitoramento para facilitar a determinação das medidas adequadas para fazer face ao risco que essas substâncias constituem (PARLAMENTO EUROPEU, 2013).

Em Portugal, o Decreto-Lei n° 306/2007 estabelece o regime da qualidade da água destinada ao consumo humano e revisa o Decreto-Lei n° 243/2001, que transpõe para o ordenamento jurídico interno a Diretiva 98/83/CE. Neste Decreto,

no Anexo I, parte II, no controle químico, são descritos os valores dos parâmetros para a água destinada ao consumo humano, seja fornecida por redes de distribuição ou por outras fontes, assim como a utilizada na indústria alimentícia ou em garrafas e outros recipientes (PORTUGAL, 2007). Algumas substâncias ausentes em condições naturais e introduzidas por descargas de águas residuais, lixiviação ou excedentes de irrigação, que apresentaram por si só ou combinadas características tóxicas, bioacumulativas ou persistentes são descritas no Decreto-Lei n° 506/99 e acrescentadas pelo Decreto-Lei n° 261/2003. No entanto, não são relatados hormônios e antibióticos da família das ciclinas em nenhum destes decretos (PORTUGAL, 1999; PORTUGAL, 2003).

No Reino Unido, o Regulamento n° 3911 de 2001 traz informações sobre a qualidade da água para os mais diversos usos como beber, lavar, cozinhar e preparação de alimentos. Este regulamento foi estabelecido para atender ao artigo 2 da Diretiva 98/83 da União Europeia, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, visando proteger a saúde humana de efeitos adversos de alguma contaminação da água de consumo. Como o Regulamento n° 3911 de 2001 está baseado na Diretiva 98/83 da UE, já era esperado que não houvesse referência aos hormônios e antibióticos da família das ciclinas, pois a mesma não faz menção a estes compostos (WATER, ENGLAND AND WALES, 2001). As novas Regulamentações, 991 de 2010 e 994 de 2010 que implementam aspectos da Diretiva 98/83/EC também não fazem menção aos hormônios e antibióticos (WATER, ENGLAND AND WALES, 2010a; WATER, ENGLAND AND WALES, 2010b).

Estados Unidos

Nos Estados Unidos da América, a United States Environmental Protection Agency (EPA) possui um programa de monitoramento para contaminantes que ainda não são regulamentados. O monitoramento realizado atualmente inclui 30 contaminantes, sendo 28 produtos químicos e 2 vírus. O objetivo deste trabalho é prover bases para regulamentações futuras, visando a proteção da saúde pública. A lista de contaminantes é composta por hormônios, como

17- β -estradiol, 17- α -etinilestradiol (etinil estradiol), 16- α -hydroxiestradiol (estriol), equilin, estrona, testosterona e 4-androstene-3,17-dione. Mesmo que a tecnologia analítica especializada não seja comumente utilizada em laboratórios de controle de água potável, foi exigido que sistemas públicos de água realizassem este monitoramento (EPA, 2013).

Austrália

A Austrália possui um guia com diretrizes sobre água potável, o Australian Drinking Water Guidelines (ADWG), formulado pelo Conselho Nacional de Saúde e Pesquisa Médica (NHMRC) e Conselho Ministerial Nacional de Gestão de Recursos (NRMCC). Este documento apresenta informações sobre contaminantes químicos e biológicos, gerenciamento de sistemas de água potável e monitoramento da água. O ADWG é usado como referência no quadro administrativo e legislativo australiano para assegurar a prestação de contas da água potável pelos fornecedores e das autoridades de saúde dos estados e territórios (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2014). O ADWG divide a classe de compostos orgânicos em produtos de desinfecção, pesticidas, farmacêuticos e desreguladores endócrinos. No entanto, no capítulo onde são descritas as características físicas e químicas da água, onde há descrição também da concentração máxima de pesticidas e metais pesados, por exemplo, não são relatados hormônios e antibióticos da família das ciclinas (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2015).

Brasil

A Portaria 2914 de 2011 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade não faz menção aos hormônios e antibióticos da família das ciclinas, assim como as últimas diretrizes para qualidade da água publicada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (BRASIL, 2011; OMS, 2011).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A crescente preocupação científica sobre a presença de micropoluentes orgânicos em matrizes

ambientais está bem estabelecida na literatura, porém, estudos que avançam na confecção de metodologias analíticas eficientes e de métodos de remoção comprovados são hoje, o foco dos trabalhos desta área de pesquisa. Outro agravante é que as já conhecidas e constantes ocorrências destes contaminantes estão diretamente correlacionadas com o decréscimo na saúde animal e ambiental, sendo possíveis causadores de inúmeros distúrbios, geralmente hormonais. A exposição humana a MPOs, mesmo em baixas concentrações, podem afetar o sistema endócrino, sendo isso relacionado com doenças como hipo/hipertireoidismo, diabetes, tumores, entre outras. Para ser capaz de remover esta constante presença em efluentes ou até mesmo em água potável, já foram apresentados em trabalhos inúmeros métodos de remoção, porém, dentre todas essas tecnologias, a adsorção se apresenta como a mais promissora, visto que por meio dela não há formação de subprodutos de degradação e sua eficiência é superior ou igual aos outros processos tecnológicos de tratamento. Além disso, existem trabalhos que apresentam técnicas de remoção nas mais variadas formas, desde técnicas simples como coagulação e floculação assim como técnicas mais avançadas como ozonólise ou oxidação. Com estas informações estabelecidas, a comunidade científica pode pressionar órgãos de regulação ambiental a estabelecer limites destes poluentes em matrizes ambientais.

Por meio da consulta da regulação de MPOs em diferentes países, percebe-se que está se iniciando um movimento para exigir o monitoramento de alguns hormônios em água. No presente momento, os Estados Unidos já o está fazendo para os hormônios 17- β -estradiol, 17- α -etinilestradiol (etinil estradiol), 16- α -hydroxiestradiol (estriol), equilin, estrona, testosterona e 4-androstene-3,17-dione, onde finalizou a primeira etapa no final de 2015. A União Europeia descreveu uma nova Diretiva na qual inclui o monitoramento de dois hormônios 17- β -estradiol (E2) e o 17- α -etinilestradiol. Ainda não há registro de alterações nas regulamentações de Portugal e Reino Unido, assim como no Guia Australiano de Água Potável. Em nenhum dos países ou grupo de países estudados, União Europeia, Reino Unido, Portugal, Estados Unidos, Austrália e Brasil foi

encontrado programas de monitoramento ou parâmetros para os antibióticos da família das ciclinas.

Desta forma, deve-se evoluir muito nesta linha de pesquisa, atuando em todos os seus braços, desenvolvimento de tecnologias analíticas, técnicas de remoção eficazes e pesquisa de produtos de degradação de micropoluentes orgânicos. É muito claro que o estudo desta classe de contaminantes, os seus malefícios e seu entendimento quanto a possível agente perturbador da saúde animal e

ambiental estão em fase inicial, especialmente no que diz respeito a técnicas analíticas e de remoção.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPESC (Termos de Outorga 17419/2011-0), ao CNPq (processos 403739/2013-6 e 303472/2014/6) e a FUNASA (Convênio n. 0275/2014-6), pelo fomento a pesquisa.

APÊNDICE A

Ocorrências e magnitudes de Micropoluentes Orgânicos

Composto	Classe	Concentração (ng L ⁻¹)	Rio/País	Referência
Acetaminofeno	Fármaco	4,1–73	Youngsan/ Coréia do Sul; Ter/Espanha	Kim (2007), Collado (2012)
Atenolol	Fármaco	nd-92,5	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido; Ter/Espanha	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009); Collado (2012)
Atorvastatin	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
Atrazine	Pesticida	nd	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Azitromicina	Fármaco	29	Ter/Espanha	Collado (2012)
Bezafibrate	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
Bisphenol A	Produto Industrial	2,1-162,2	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Cafeína	Fármaco	nd-1894,1	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Carbamazepina	Fármaco	nd-102,4	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido; Ter/Espanha	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009); Collado (2012)
Ciprofloxacina	Fármaco	24,5	Ter/Espanha	Collado (2012)
Citalopram	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)

ContinuaçãoAPÊNDICE A- Ocorrências e magnitudes de Micropoluentes Orgânicos

Composto	Classe	Concentração (ng L ⁻¹)	Rio/País	Referência
Claritromicina	Fármaco	17	Ter/Espanha	Collado (2012)
Codeine	Fármaco	14	Ter/Espanha	Collado (2012)
DEET	Miscellaneous	2.0–69	Youngsan/ Coréia do Sul	Kim (2007)
Diazinon		nd	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Diclofenaco	Fármaco	nd-30,1	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido; Ter/Espanha	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009); Collado (2012)
Dilantin	Pharmaceutical	8,9	Youngsan/ Coréia do Sul	Kim (2007)
Diuron	Pesticida	nd	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Eritromicina	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
		4,8	Youngsan/ Coréia do Sul	Kim (2007)
Estradiol	Disruptor Endócrino	nd-2,4	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Estriol	Disruptor Endócrino	nd-1,5	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Estrona	Disruptor Endócrino	nd-65,1	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Etinilestradiol	Disruptor Endócrino	nd-72,6	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Furosemida	Fármaco	92	Ter/Espanha	Collado (2012)
Galaxolida		nd-35,6	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)

Continua ..

ContinuaçãoAPÊNDICE A- Ocorrências e magnitudes de Micropoluentes Orgânicos

Composto	Classe	Concentração (ng L ⁻¹)	Rio/País	Referência
Gemfibrozil	Fármaco	nd-159,2	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido; Ter/Espanha	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009); Collado (2012)
HCTZ		841,5	Ter/Espanha	Collado (2012)
Hidrocodona	Fármaco	2,2	Youngsan/ Coréia do Sul	Kim (2007)
Ibuprofeno	Fármaco	nd-79,1	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido; Ter/Espanha	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009); Collado (2012)
Indomethacine		8	Ter/Espanha	Collado (2012)
Iopromida	Fármaco	20,1-27,0	Youngsan/ Coréia do Sul; Ter/Espanha	Kim (2007) Collado (2012)
Irbesartan	Fármaco	100	Ter/Espanha	Collado (2012)
Ketoprofeno	Fármaco	nd-102,4	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido; Ter/Espanha	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009); Collado (2012)
Levamisole	Fármaco	14	Ter/Espanha	Collado (2012)
Losartan	Fármaco	58	Ter/Espanha	Collado (2012)
Ácido Mefenâmico	Fármaco	nd	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Meloxicam	Fármaco	18	Ter/Espanha	Collado (2012)
Metoprolol	Fármaco	46	Ter/Espanha	Collado (2012)
Nadolol	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
Naproxeno	Fármaco	nd-19,1	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido; Ter/Espanha	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009); Collado (2012)
Nonylphenol	Surfactante	nd-55,3	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido; Ter/Espanha	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009); Collado (2012)
Ofloxacina	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
Oxybenzone	Miscellaneous	1,2	Youngsan/ Coréia do Sul	Kim (2007)

Continua ..

ContinuaçãoAPÊNDICE A- Ocorrências e magnitudes de Micropoluentes Orgânicos

Composto	Classe	Concentração (ng L ⁻¹)	Rio/País	Referência
Paroxetina	Fármaco	30	Ter/Espanha	Collado (2012)
Fenazona	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
Piroxicam	Fármaco	134	Ter/Espanha	Collado (2012)
Ranitidina	Fármaco	68	Ter/Espanha	Collado (2012)
Ácido Salicílico	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
Sulfamethoxazol	Fármaco	nd-12,45	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
TCEP	Produto Industrial	nd-14,4	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
TCPP	Produto Industrial	nd-4,1	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Tenoxicam	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
Tiabendazol	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
Tonalide	Fármaco	nd-5,6	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Trazodone	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)
Triclosan	Fármaco	0,4-35,1	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido;	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009)
Trimethoprim	Fármaco	nd-3,23	Thames/Canadá; Pearl/ China; Rhône/França; Nidda/Alemanha; Aisonas/ Grécia; Taff/Reino Unido; Ter/Espanha	Kleywift (2007), Peng (2008); Vulliet (2011), Regnery (2011) Stasinikis (2012); Kasprzyk (2009); Collado (2012)
Valsartan	Fármaco	13,3	Ter/Espanha	Collado (2012)
Venlafaxina	Fármaco	16,54	Ter/Espanha	Collado (2012)
Xilazina	Fármaco	nd	Ter/Espanha	Collado (2012)

Referências

AUSTRALIAN GOVERNMENT (2014). Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. **Drinking water guidelines—pesticides**. Disponível em: <<http://apvma.gov.au/node/317>>. Acesso em: 26 abr 2015.

AUSTRALIAN GOVERNMENT (2015). ADWG - Australian Drinking Water Guidelines 6. **National Water Quality Management Strategy**. Version 3.1, 2011, atualizado mar 2015. Disponível em: <http://www.nhmrc.gov.au/_files_nhmrc/publications/attachments/eh52_australian_drinking_water_guidelines_150413.pdf> Acesso em: 26 abr 2015.

BARCELÓ, D.; PETROVIĆ, M. Emerging Contaminants from industrial and municipal waste: Occurrence, Analysis and Effects, 2008.

BERMÚDEZ-COUSO, A.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; ÁLVAREZ-ENJO, M. A.; et al. Pollution of surface waters by metalaxyl and nitrate from non-point sources. **Science of the Total Environment**, v. 461, p. 282–289, 2013.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>>.

BRASIL. Portaria n° 2914 (2011), de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de

controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Diário Oficial da União. Brasília, DF, 14 de dez 2011, Seção 1, p. 39-46.

COLLADO, N.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; GROS, M.; et al. Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 185, p. 202–12, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24286695>>. Acesso em: 12/11/2014.

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.

DU, B.; PRICE, A. E.; SCOTT, W. C.; et al. 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. 976–84, 2014.. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23988745>>.

DWI - **DRINKING WATER INSPECTORATE**. 2014 Disponível em: <<http://dwi.defra.gov.uk/about/index.htm>>. Acesso em: 28 abr 2015.

EPA UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Basic Information about the Unregulated Contaminant Monitoring Rule 3 (UCMR 3)**. 2013. Disponível em: < <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/ucmr/ucmr3/basicinformation.cfm#four>> Acesso em: 26 abr 2015.

EPA, United States Environmental Protection Agency. **Drinking water contaminant**, 2014. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/>>. Acesso em: 26 abr 2015.

ETCHEPARE, R.; HOEK, J. P. VAN DER. Health risk assessment of organic micropollutants in greywater for potable reuse. **Water Research**, v. 72, p. 186–198, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135414007465>> . .

UNIÃO EUROPEIA. **Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho**. 2008.

EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOU, I. K.; LAMBROPOULOU, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 905–926, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>> .

GUZZELLA, L.; FERETTI, D.; MONARCA, S. Advanced oxidation and adsorption technologies for organic micropollutant removal from lake water used as drinking-water supply. **Water Research**, v. 36, n. 17, p. 4307–4318, 2002.

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.

HESPAÑHOL, I. Normas Anormais. **Revista DAE**, n. 194, p. 6-23, 2014.

HUERTA-FONTELA, M.; GÁLCELAN, M. T.; VENTURA, F. Fast liquid chromatography–quadrupole-linear ion trap mass spectrometry for the analysis of pharmaceuticals and hormones in water resources. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 25, p. 4212–4222, 2010.

JELIC, A.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D.; GUTIERREZ, O. Impact of in-sewer transformation on 43 pharmaceuticals in a pressurized sewer under anaerobic conditions. **Water Research**, v. 8, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135414006630>>. Acesso em: 14/10/2014.

JOHNSON, A. C.; SUMPTER, J. P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 24, p. 4697–4703, 2001. ACS Publications.

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. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>>.

KLEYWEGT, S.; PILEGGI, V.; YANG, P.; et al. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada - Occurrence and treatment efficiency. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 8, p. 1481–1488, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.010>>.

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.

LI, S.; SUN, W. Photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol in mono- and binary systems of fulvic acid and Fe(III): Application of fluorescence excitation/emission matrixes. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 101–108, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894713013168>>. Acesso em: 26/1/2014.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.039>> .

LOOS, R.; LOCORO, G.; COMERO, S.; et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. **Water Research**, v. 44, n. 14, p. 4115–4126, 2010. Elsevier.

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. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>> .

MACHADO, A. E. H.; FURUYAMA, A. M.; FALONE, S. Z.; et al. Photocatalytic degradation of lignin and lignin models, using titanium dioxide: the role of the hydroxyl radical. **Chemosphere**, v. 40, n. 1, p. 115–124, 2000.

MAENG, S. K.; AMEDA, E.; SHARMA, S. K.; GRUETZMACHER, G.; AMY, G. L. Organic micropollutant removal from wastewater effluent-impacted drinking water sources during bank filtration and artificial recharge. **Water Research**, v. 44, n. 14, p. 4003–4014, 2010.

MOTA, J. P. B.; LYUBCHIK, S). **Recent advances in adsorption processes for environmental protection and security**. Springer, 2008.

NAM, S.; CHOI, D.; KIM, S.; HER, N.; ZOH, K. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144–152, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.037>> .

NGHIEM, L. D.; MANIS, A.; SOLDENHOFF, K.; SCHÄFER, A. I. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 242, n. 1-2, p. 37–45, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738804003333>>. Acesso em: 24/11/2014.

OMS ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4 WHO Word Health Organization, Geneva, 564 p, 2011.

PAL, A.; HE, Y.; JEKEL, M.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle Untreated water Sewer system. **Environment International**, v. 71, p. 46–62, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>> .

PARLAMENTO EUROPEU. **Processo: 2011/0429(COD) Textos Aprovados - Substâncias prioritárias no domínio da política da água**. Estrasburgo, 2 jul 2013. Disponível em: <<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+TA+P7-TA-2013-0298+0+DOC+XML+V0//PT#BKMD-14>>. Acesso em: 23 abr 2015.

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

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, n. 0, p. 3–27, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>> .

PNDU, PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO . **Ranking IDH Global 2013. Organização das Nações Unidas (ONU)**, 2014. Disponível em: <<http://pnud.org.br/atlas/ranking/Ranking-IDH-Global-2013.aspx>>. Acesso em: 26 abr 2015.

PORTUGAL. **Decreto-Lei n° 236/98 (1998)**, de 1 de agosto. Diário da República. Lisboa, 1 ago 1998, n 176, p. 3676 – 3722.

PORTUGAL. **Decreto-Lei n° 261/2003 (2003)**, de 21 de outubro. Diário da República. Lisboa, 21 out 2003, n 244, p. 7032 – 7033.

PUTRA, E. K.; PRANOWO, R.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMAJLI, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2419–2430, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.039>> .

RAKI, V.; RAC, V.; KRMAR, M.; OTMAN, O.; AUROUX, A. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 141–149, 2015.

REGNERY, J.; PÜTTMANN, 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.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOAZ, S.; et al. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **The Science of the total environment**, v. 461-462, p. 302–16, 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23732224>>. Acesso em: 20/7/2014.

SCHÄFER, A. I.; WAITE, T. D. Removal of endocrine disrupters in advanced treatment - the Australian approach. **International Water Association**, p. 37–51, 2002. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/229005753_Removal_of_endocrine_disrupters_in_advanced_treatment-the_Australian_approach/file/504635285e10975582.pdf>.

SIMAZAKI, D.; KUBOTA, R.; SUZUKI, T.; et al. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. **Water Research**, v. 76, p. 187–200, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135415001645>>.

STASINAKIS, A. S.; THOMAIDIS, N. S.; ARVANITI, O. S.; et al. Science of the Total Environment Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. **Science of the Total Environment**, v. 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. Elsevier.

TERNES, T.; JOSS, A.; OEHLMANN, J. Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water). **Water Research**, v. 72, p. 1–2, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135415001360>>.

USEPA. **Targeted National Sewage Sludge Survey Statistical Analysis Report**. United States Environmental Protection Agency Office of Water. 2010.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2929–2934, 2011.

WANG, L.; YING, G.-G.; CHEN, F.; et al. Monitoring of selected estrogenic compounds and estrogenic activity in surface water and sediment of the Yellow River in China using combined chemical and biological tools. **Environmental pollution**, v. 165, p. 241–9, 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22015335>>. Acesso em: 16/7/2013.

WATER, ENGLAND AND WALES. n° 3911 (W.323). **The Water Supply (Water Quality) Regulations**, National Assembly for Wales, 2001.

WATER, ENGLAND AND WALES. n°991, **The Water Supply Regulations**, 2010a.

WATER, ENGLAND AND WALES. n° 994 (W.99). **The Water Supply (Water Quality) Regulations**, 2010b.

ZHANG, D.; GERSBERG, R. M.; NG, W. J.; TAN, S. K. Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review. **Environmental pollution**, v. 184, p. 620–39, 2014. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24080393>>. Acesso em: 21/1/2014.

Thiago Caique Alves	Fundação Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, Brasil. E-mail: thiago.caique@gmail.com
Contribuição do autor:	
Levantamento bibliográfico, compilação dos dados, redação do manuscrito.	
Rúbia Girardi	Fundação Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, Brasil. E-mail: ru.girardi@gmail.com
Contribuição do autor:	
Levantamento bibliográfico da regulamentação, contribuindo na redação do manuscrito.	
Adílson Pinheiro	Fundação Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC, Brasil. E-mail: pinheiro@furb.br
Contribuição do autor:	
Concepção do trabalho, discussão dos dados coletados, revisão do manuscrito.	