



Desreguladores endócrinos em águas de  
abastecimento: Comparação entre as legislações  
brasileira e americana.

Larissa Loureiro Salgueiro Silva

Monografia em Química Industrial

Orientador:

Prof.<sup>a</sup> Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, DSc.

Fevereiro de 2014

# **Desreguladores endócrinos em águas de abastecimento: Comparação entre as legislações brasileira e americana.**

*Larissa Loureiro Salgueiro Silva*

Monografia em Química Industrial submetida ao corpo docente da Escola de Química,  
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Juacyara Carbonelli Campos, DSc

Ysrael Marrero Vera, DSc

Leticia Sobral Maia, MSc

Orientado por:

Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, DSc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2014

Silva, Larissa Loureiro Salgueiro

Desreguladores endócrinos em águas de abastecimento: Comparação entre as legislações brasileira e americana./ Larissa Loureiro Salgueiro Silva, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientador: Fabiana Valéria da Fonseca Araújo.

1. Desreguladores Endócrinos. 2. Portaria 2914 e USEPA. 3. Tratamentos Avançados. 4. Monografia. (Graduação UFRJ/EQ). 5. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo | Desreguladores endócrinos em águas de abastecimento: Comparação entre as legislações brasileira e americana.

*Dedico este Trabalho à minha mãe,  
meu irmão e aos amigos enviados por Deus .  
Obrigada por estarem sempre ao meu lado  
e a transformar um sonho em realidade!*

*“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”*

Chico Xavier

## Agradecimentos

À minha professora e orientadora Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, DSc, por passar com prazer, paciência e dedicação todo o conteúdo por ela adquirido, mesmo que o tempo fosse mínimo.

À professora Juacyara Carnonelli Campos, DSc, por me orientar como aluna de Iniciação Científica e por também me dar aulas em mais de cinco matérias durante esses 5 anos e meio de graduação.

À professora Magali Criste Cammarota, DSc, por me orientar em projetos de Iniciação Científica, os quais me fizeram aprender muito sobre tratamentos de efluentes.

À minha mãe, Lia Maria, que esteve todos os momentos comigo, desde o pré-vestibular e as noites sem dormir, ao grande encerro, com noites também sem dormir por causa da monografia. Estamos juntas para sempre mãe, este título é para você.

Ao meu irmão Mário Sérgio, por estar sempre me defendendo e por ser o ícone ao qual eu deveria seguir. Por sua causa fiz uma Federal. Obrigada também por todos os refrigerantes e doces que me faziam ter prazer para passar noites em claro estudando.

À minha família, por que mesmo distantes sempre torceram pelo meu sucesso. À vovó Baia, à Dani e à Isinha por me proporcionarem um ambiente calmo e tranquilo para estudar. À minha tia Telma pela sua preocupação. Ao meu pai, Ralph, por me apoiar em momentos difíceis.

Às meninas do LTA, Suzi, Nath, Jaque, Ju e Lu que estiveram comigo por no mínimo três anos. Ao Luciano que me ajudou na obtenção de lodo.

Aos amigos do LACOL, por me incentivarem a procurar sempre trabalhos melhores.

Aos amigos do LABTARE que participaram desses últimos momentos.

Aos meus amigos de faculdade, Monique, William, Raissa e Diego porque com vocês minha vida nesses cinco anos foi mais doce, mas salgada e mais apimentada.

A todos os amigos da faculdade que me ajudaram na hora dos estudos e dos descansos.

Às minhas amigas Ariadne, Mariana, Amanda e Daniela, que me acompanham há mais de dez anos.

À Deus que me enviou amigos invisíveis para me auxiliarem nesta trajetória da vida. Sem suas orientações, puxões de orelha e risos, nada disso teria acontecido.

Agradeço também, à banca examinadora por ter aceito tão prontamente o convite e pelo tempo investido no estudo e crítica ao trabalho.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

**Desreguladores endócrinos em águas de abastecimento: Comparação entre as legislações brasileira e americana.**

Larissa Loureiro Salgueiro Silva

Fevereiro de 2014

Orientador: Fabiana Valéria da Fonseca Araújo

Poluentes como fármacos, pesticidas e desreguladores endócrinos, estão sendo encontrados em águas superficiais em baixas concentrações, sendo chamados de micropoluentes emergentes. Este estudo analisou como agem esses compostos nos corpos hídricos, nos animais e seres humanos. Buscou-se também identificar as metodologias efetivas para determinação e remoção dos micropoluentes em águas, bem como realizar uma análise comparativa entre as legislações brasileira e americana sobre monitoramento dessas substâncias em águas de abastecimento. Os efeitos adversos destes micropoluentes nos seres humanos ainda não foram comprovados, contudo, na literatura são encontradas referências confirmando alguns efeitos dos desreguladores endócrinos na biota aquática, tais como: feminização de peixes e disfunção no sistema reprodutor de várias espécies aquáticas. Os desreguladores endócrinos são caracterizados por atuarem da mesma forma que os hormônios, contudo, geram respostas diferentes ou não geram resposta, o que contribui para um mau funcionamento do sistema endócrino. Ainda não há na legislação brasileira para potabilidade de água, a portaria do MS nº 2914, parâmetros que possam restringir a presença de micropoluentes em águas de abastecimento. Comparativamente, os Estados Unidos da América também não possuem restrições para os desreguladores endócrinos, contudo, desde 2013 já possuem uma lista com 109 substâncias químicas que irão ser avaliadas experimentalmente e, se aprovadas, irão fazer parte das substâncias controladas pela EPA em águas de abastecimentos. No Brasil o sistema de tratamento de águas mais utilizado é constituído por clarificação (coagulação, floculação e decantação), filtração e desinfecção. É relatado, em diversos trabalhos, que este tipo de tratamento não consegue remover de forma eficiente substâncias presentes em baixas concentrações. Diante disso, para que haja a remoção dos micropoluentes em águas de abastecimento, é necessária uma combinação dos tratamentos convencionais já existentes e das tecnologias avançadas de tratamento de água. Neste trabalho são sugeridos alguns tipos de tratamentos que podem ser associados aos convencionais, tais como: ozonização, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV; Processos de separação por membranas; carvão ativado em pó e granular.

# ÍNDICE

<b>I. Introdução e Objetivos</b> .....	<b>1</b>
<b>II. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
<b>1. Micropoluentes</b> .....	<b>3</b>
1.1 Desreguladores Endócrinos .....	6
1.2 Hormônios .....	10
1.3 Fármacos.....	13
1.4 Pesticidas .....	16
1.5 Métodos de Determinação de Desreguladores Endócrinos .....	19
1.5.1 Indicadores Biológicos ou Biomarcadores .....	20
1.5.2 Ensaios de Gene Repórter Recombinante.....	21
1.5.2.1 Método YES.....	21
1.5.3 Cromatografia Gasosa (CG) Acoplada à Espectrometria de Massas (EM)....	23
1.5.4 Cromatografia Líquida.....	23
<b>2. Micropoluentes em Águas e Legislação</b> .....	<b>25</b>
2.1 Histórico Mundial .....	25
2.2 Água no Brasil .....	27
2.2.1 Legislação Brasileira.....	27
2.2.2 A Portaria 2914/2011.....	28
2.2.3 Micropoluentes e o Brasil.....	38
2.3 Água nos Estados Unidos da América (EUA) .....	44
2.3.1 Histórico .....	44
2.3.2 Legislação dos EUA (USEPA).....	46
2.3.3 Desreguladores Endócrinos e os EUA.....	51
2.4 Comparação das Legislações .....	54
<b>3. Tratamento da Água para Abastecimento</b> .....	<b>55</b>
3.1 Processos Convencionais .....	56
3.1.1 Coagulação/Floculação.....	57
3.1.1.1 Coagulação.....	58
3.1.1.2 Floculação.....	59
3.1.2 Decantação.....	59
3.1.3 Filtração .....	60
3.1.4 Desinfecção e Fluoretação.....	62

3.2 Processos Avançados ou não Convencionais .....	62
3.2.1 Adsorção em Carvão Ativado (CA).....	63
3.2.1.1 Remoção de Desreguladores Endócrinos por CA .....	66
3.2.2 Filtração em Membranas .....	67
3.2.2.1 Processo de Separação por Membranas (PSM) .....	67
3.2.2.2 PSM para remoção de Desreguladores Endócrinos .....	71
3.2.3 Ozonização.....	72
3.2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA).....	76
<b>III.Sugestões para a Remoção de Desreguladores Endócrinos no Brasil .....</b>	<b>78</b>
<b>IV. Conclusão .....</b>	<b>81</b>
<b>V. Referências .....</b>	<b>83</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Caminho percorrido pelos micropoluentes no ambiente (BRADT 2012).....	5
<b>Figura 2.</b> Disfunções Endócrinas: (a)Resposta; (b)Agonista; (c)Antagonista (GHISELLI 2006) .....	7
<b>Figura 3.</b> Caminho Percorrido pelos Desreguladores Endócrinos .....	9
<b>Figura 4.</b> Estruturas químicas dos Principais Hormônios Estrogenos ( Reis Filho et al., 2006) .....	10
<b>Figura 5.</b> Representação Esquemática da principal via de entrada de desreguladores endócrinos hormonais em sistemas aquáticos (FILHO, ARAÚJO, VIEIRA 2006) .....	12
<b>Figura 6.</b> Desenho Esquemático da extração em cartuchos: 1) Condicionamento, 2) Percolação da amostra, 3) Clean up, 4) Eluição (OTOMO 2010) .....	20
<b>Figura 7.</b> Placas do teste YES. (A) mostra os testes do 17 $\beta$ -estradiol (fileira A e C) iniciando os testes com diluição a partir de 54,46 $\mu$ g/L e do Bisfenol-A (E e G) iniciando a diluição a partir de 1,43g/L; (B) mostra os testes com a estrona nas diluições a partir de 0,05mg/L (A e C) e 0,002mg/L (E e G) (SILVA, MELO E OLIVEIRA 2007) .....	22
<b>Figura 8.</b> Esquema de um sistema de CG composto por: 1) gás de arraste, 2) Manômetro de gás, 3) Injetor, 4) Coluna cromatográfica, 5) Forno, 6) Detector, 7) Registrador (OTOMO 2010).....	23
<b>Figura 9.</b> Esquema de um CLAE (CAMPOS 2011) .....	24
<b>Figura 10.</b> Bomba d'água proposta por Dános (Tatton 2006).....	25
<b>Figura 11.</b> Parafuso de Arquimedes (TATTON 2006) .....	26
<b>Figura 12.</b> Depósitos de Cloro de tratamento de água no séc. XX (TATTON 2006)....	26

<b>Figura 13.</b> Distribuição e Características das impurezas presentes na água (LIBÂNIO 2008) .....	56
<b>Figura 14.</b> Sequencia convencional do tratamento da água para abastecimento público (FUNASA 2012) .....	57
<b>Figura 15.</b> Ativação do CA pelo processo físico (SANTOS 2012) .....	64
<b>Figura 16.</b> Ativação do CA pelo processo químico (SANTOS 2012) .....	65
<b>Figura 17.</b> Estrutura do CA (ALPHACARBO 2014) .....	65
<b>Figura 18.</b> Comparação esquemática entre a filtração convencional e a filtração tangencial (HARBERT, BORGES e NOBREGA) .....	69
<b>Figura 19.</b> Representação da seção transversal das diferentes morfologias das membranas sintéticas (HARBERT, BORGES e NOBREGA) .....	71
<b>Figura 20.</b> Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio (FILHO 2006) .....	73
<b>Figura 21.</b> Geração de ozônio por descarga elétrica (BILA 2005) .....	74
<b>Figura 22.</b> Ozonização antes da Coagulação.....	79
<b>Figura 23.</b> Ozonização antes da Coagulação e POA após o filtro de areia.....	79
<b>Figura 24.</b> Membranas de Micro e Ultrafiltração após o filtro de areia.....	79
<b>Figura 25.</b> Ozonização antes da Coagulação e Membranas de Micro e Ultrafiltração após o filtro de areia.....	80
<b>Figura 26.</b> CAP antes da Coagulação.....	80
<b>Figura 27.</b> CAG depois do filtro de areia.....	81

## ÍNDICE DE TABELAS

<b><u>Tabela 1.</u></b> Micropoluentes Emergentes (RODRIGUES <i>et. al.</i> 2007).....	4
<b><u>Tabela 2.</u></b> Propriedades físico-químicas dos Estrogênios (BILA 2005).....	12
<b><u>Tabela 3.</u></b> Estudos brasileiros acerca da ocorrência de fármacos em diferentes matrizes ambientais ( BRANDT 2012) .....	14
<b><u>Tabela 4.</u></b> Classificação dos pesticidas quanto ao alvo de ataque (VILARINHO 2011) 17	
<b><u>Tabela 5.</u></b> Algumas doenças relacionados aos efeitos agudo e crônico de pesticidas. ...	18
<b><u>Tabela 6.</u></b> Evolução do número de parâmetros abordados nos padrões de potabilidade brasileiro.....	28
<b><u>Tabela 7.</u></b> Padrão Microbiológico de Potabilidade da Água para Consumo Humano MS 518.....	30
<b><u>Tabela 8.</u></b> Padrão Microbiológico de Potabilidade da Água para Consumo Humano MS 2914/2011.....	31
<b><u>Tabela 9.</u></b> Padrão de Turbidez para Água. Tabela II (MS 518) e Anexo II (MS 2914). (Elaboração própria).....	32
<b><u>Tabela 10.</u></b> Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde Tabela III (MS 518) e Anexos VII e VII (MS2914) - INORGÂNICOS.....	32
<b><u>Tabela 11.</u></b> Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde Tabela III (MS 518) e Anexos VII e VII (MS2914) - ORGÂNICOS.....	33
<b><u>Tabela 12.</u></b> Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde Tabela III (MS 518) e Anexos VII e VII (MS2914) - AGROTÓXICOS .....	33

<b><u>Tabela 13. Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde Tabela III (MS 518) e Anexos VII e VII (MS2914) - DESINFETANTES</u></b> .....	35
<b><u>Tabela 14. Proporção de municípios com ocorrência de poluição do recurso água, por tipo de causas mais apontadas, segundo as regiões, em 2002 (IBGE 2005)</u></b> .....	40
<b><u>Tabela 15. Excreção diária de estrogênio pelos seres humanos (Pádua 2009)</u></b> .....	42
<b><u>Tabela 16. Estimativa de carga de alguns estrógenos lançada no ambiente pelos seres humanos referente ao ano de 2004 (Adaptado de PÁDUA 2009)</u></b> .....	42
<b><u>Tabela 17. Estimativa de carga de alguns estrógenos lançada no ambiente pelos seres humanos referente ao ano de 2011. (elaboração própria baseado em IBGE 2010)</u></b> .....	43
<b><u>Tabela 18. Nível Máximo de Microorganismos Contaminantes (USEPA 2009)</u></b> .....	48
<b><u>Tabela 19. Nível Máximo de Bioprodutos Desinfetantes (USEPA 2009)</u></b> .....	48
<b><u>Tabela 20. Nível Máximo de Desinfetantes (USEPA 2009)</u></b> .....	48
<b><u>Tabela 21. Níveis Máximo de Orgânicos (USEPA 2009)</u></b> .....	49
<b><u>Tabela 22. Nível Máximo de Contaminantes Secundários (USEPA 2009)</u></b> .....	51
<b><u>Tabela 23. Segunda lista de Compostos Químicos para Averiguação da ESDP (EPA 2013)</u></b> .....	52
<b><u>Tabela 24. Diferenças das filtrações ascendentes e descendentes</u></b> .....	61
<b><u>Tabela 25. Características gerais do PSM (adaptado de STREIT 2011 e BARBOSA 2009)</u></b> .....	68
<b><u>Tabela 26. Agentes químicos utilizados na limpeza de membranas (adaptado de STREIT 2011)</u></b> .....	70

## **I. Introdução e Objetivos**

Atualmente, a imprensa tem noticiado a potencial falta de recursos hídricos pelo alto crescimento populacional/industrial, o que tem aumentado a poluição ambiental, especialmente dos reservatórios de água. Muitos estudos vem sendo realizados com o intuito de a população estar sempre sendo abastecida com água de boa qualidade. Contudo, estes estudos nunca acompanham a real necessidade de se implantar métodos eficientes que removam todos os contaminantes presentes em águas de abastecimento, já que estes mesmos poluentes estão, a todo o momento, se renovando, ou pelas próprias reações entre si que ocorrem no ambiente, ou até mesmo pela inserção de novos compostos químicos na sociedade.

A questão dos micropoluentes emergentes é um exemplo de inserção de novos compostos no ambiente. Estes tipos de poluentes são enquadrados como novos, especialmente pela concentração em que são encontrados nas águas de abastecimento e residuais, na ordem de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ , e ainda assim podem causar efeitos irreversíveis ao ambiente. Uma das classes de micropoluentes que tem sido muito investigada são os desreguladores endócrinos, substâncias que interferem diretamente no ambiente aquático como, por exemplo, na feminização de peixes e mutações de outras espécies. Ainda não se sabe quais são os reais efeitos dos desreguladores endócrinos em seres humanos, mas já se sabe que uma pequena quantidade pode causar disfunções em seres vivos.

Países desenvolvidos como os Estados Unidos da América (EUA), já possuem algumas diretrizes sobre a necessidade de adequação, dos sistemas de tratamento de água de abastecimento, a fim de que haja uma remoção eficiente desses micropoluentes. Entretanto, até o ano de 2013 ainda não foi expedida nenhuma legislação, a qual forneça limites máximos de substâncias que atuam como desreguladores endócrinos. O que há, até agora, é uma lista na qual estão disponíveis algumas substâncias que deverão ser analisadas, e a partir desses estudos se dará início a formulação de leis que disponham sobre níveis máximos permitidos e sugestões para tratamentos. O órgão que comanda o fornecimento de limites de poluentes em águas de abastecimento nos EUA é a USEPA, ou simplesmente EPA. Este mesmo órgão está sujeito à lei que rege sobre os parâmetros da qualidade da água de abastecimento, chamada de SDWA.

Contrariamente, no Brasil, ainda não existem legislações específicas a respeito dos desreguladores endócrinos, somente uma recomendação do Ministério do Meio Ambiente para que haja incentivos à ciência, e esta, por sua vez, deve ser capaz de

averiguar quais são os micropoluentes emergentes que estão presentes nas águas superficiais e subterrâneas do Brasil, e identificar quais as formas de tratamentos que possuem a capacidade de removê-los dos aquíferos. No caso brasileiro, a portaria 2914, sobre potabilidade da água, é a que vigora desde 2011, e nela estão expostos os parâmetros que a água de abastecimento deve possuir assim que chega à casa dos consumidores.

Algumas tecnologias estão sendo desenvolvidas por cientistas de todo o mundo para estudar os métodos de remoção de desreguladores endócrinos de águas residuárias. Contudo, todas elas se deparam em problemas essenciais como: quais são os micropoluentes que atuam como desreguladores endócrinos? Quais os métodos possíveis de quantificação e detecção de substâncias que se apresentam com teores na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ ? Como adaptar os métodos, que apresentam bons rendimentos de remoção, aos tratamentos convencionais? etc.

Os tipos de tratamentos que estão surtindo algum efeito na remoção de desreguladores endócrinos são considerados métodos avançados de tratamento de água. Dentre vários, destacam-se os tratamentos por carvão ativado (CA), filtração por membranas, ozonização e processos oxidativos avançados.

Com o exposto acima, este trabalho tem como objetivo elaborar uma análise baseada em levantamento bibliográfico sobre: quais micropoluentes estão sendo considerados como desreguladores endócrinos no Brasil e nos EUA; quais as diferenças entre as legislações, brasileira e norte americana no que se referem às águas de abastecimento; quais os possíveis tratamentos que possuem alta eficiência na remoção de desreguladores endócrinos e que podem ser associados aos tratamentos convencionais já existentes.

## **II. Revisão Bibliográfica**

### **1. Micropoluentes**

Para o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), micropoluentes emergentes são: “compostos orgânicos e inorgânicos que apresentam risco potencial para saúde e para o meio ambiente, englobando uma grande diversidade de compostos químicos naturais ou sintetizados. Os micropoluentes emergentes incluem, entre outros: fármacos; drogas ilícitas; produtos de beleza, higiene pessoal e limpeza; esteróides e hormônios; surfactantes; compostos perfluorados; retardadores de chama; aditivos industriais; aditivos de gasolina; agrotóxicos; nanopartículas; e produtos oriundos da transformação desses micropoluentes.” (BRASIL 2012).

O termo “micropoluentes emergentes” abrange não somente o fato de serem poluentes que foram descobertos recentemente, mas também aqueles que, por terem características peculiares, estão aumentando gradualmente seu uso, afetando os níveis de contaminação. Com isso, alguns grupos de poluentes que podem se apresentar com pequenas concentrações nos dias de hoje, podem, daqui a alguns anos, aumentar consideravelmente tanto os seus volumes no ambiente quanto afetar diretamente a saúde humana (FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS *et al.* 2007)

A crescente repercussão dos micropoluentes emergentes acontece pelo fato de serem tipos de poluentes que, ao mesmo tempo em que tem uma grande motivação de serem utilizados no ambiente e em seres vivos, podem oferecer problemas futuros relativos à saúde humana. Ou seja, seu uso se faz necessário para diversas aplicações, ao mesmo tempo em que podem contaminar os recursos hídricos, solo e ar.

A tabela 1 classifica os micropoluentes emergentes da seguinte maneira:

**Tabela 1. Micropoluentes Emergentes (RODRIGUES *et.al.* 2007)**

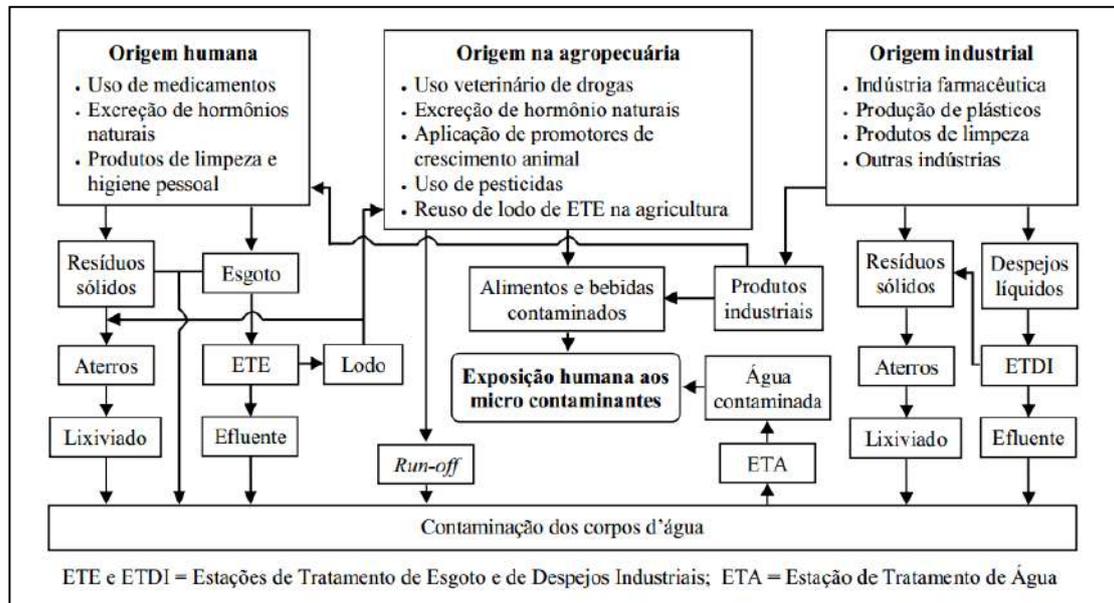
Grupo/Classe de Compostos		Compostos
Farmacêuticos	Antibióticos Humanos e Veterinários	Trimetropina, Eritromicina, Lincomicina, Sulfamethaxola, Chloramphenicol, Amoxicilina
	Analgésicos e Antiinflamatórios	Ibuprofeno, Diclofenaco, Fenoprofeno, Acetaminopheno, Naproxeno, Ácido Acetilsalicílico, Fluoxetina, Cetoprofeno, Indometacina, Paracetamol
	Drogas Psiquiátricas	Diazepam, Carbamazepina, Primidona
	Reguladores Lipídicos	Ácido Clofibrico, Bezafibrato, Ácido fenofibrico, Etofibrato, Gemfibrozil
	Beta-bloqueadores	Metoprolol, Propranolol, Timolol, Sotalol, Atenolol
	Contrastes Raio-X	Iopromida, Iopamidol, Iopamidol,
	Hormônios e esteróides	Estradiol, Estrona, Estriol, Dietilestilbestrol
Produtos de Cuidado Pessoal	Fragâncias	Nitro, Perfumes Policíclico e Macrocíclico, Ftalatos
	Bronzeadores	Benzofenona, Cânfora, Metilbenzilideno
	Repelentes de Insetos	N,N-dietiltoluamida
	Antissépticos	Triclosan, Clorofeno
Interferentes Endócrinos	Produtos Químicos Industriais	Alquifenóis, Ftalatos, Bisfenol-A, Estireno, Retardantes de chama bromados (PBDEs), Surfactantes (incluindo perfluoroctanosulfonatos - PFOS)
	Hormônios e esteróides	Estradiol, Estrona, Estriol, Etinilestradiol
	Defensivos Agrícolas	Atrazina, Lindano, Triclosan, DBCP (dibromocloropropano), PCP (pentaclorofenol), Rifuralin

Ainda segundo o CNRH, os agrotóxicos são considerados como micropoluentes emergentes não por não haverem ainda especificações de concentração máxima permitida na legislação, mas sim pelo fato de que os valores contidos na legislação não representarem o potencial poluidor (os valores máximos permitidos estão obsoletos – VMP) de cada agrotóxico (BRASIL 2012). Ou seja, a legislação vigente (no caso a portaria do Ministério da Saúde 2914) é pouco rigorosa com relação a esses micropoluentes tendo em vista o potencial risco que podem oferecer tanto à saúde humana quanto ao ambiente.

Algumas ocorrências ocasionadas por micropoluentes emergentes e seus metabólitos já foram identificados e incluem: toxicidades letais e sub-letais em

organismos aquáticos, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e desregulação endócrina.

A Figura 1 mostra o caminho no qual os micropoluentes percorrem até chegarem aos corpos d'água:



**Figura 1. Caminho percorrido pelos micropoluentes no ambiente (BRADT 2012)**

Pode-se observar que diversas são as fontes de exposição de micropoluentes nos corpos d'água, seja pelas indústrias através das Estações de Tratamento de Efluentes e pela população através das Estações de Tratamento de Esgoto, assim como aqueles provenientes dos resíduos sólidos e da agricultura.

Para se determinar um micropoluente em algum ambiente devem-se levar em consideração vários métodos que sejam capazes de avaliar a extensa faixa espectral de substâncias disponíveis, além da dificuldade de quantificação de concentrações em níveis de traços na faixa de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ . Ainda assim, a grande variedade de ambientes (águas naturais, solo, sedimentos, lodo biológico e efluente de ETE) que podem ser analisados pela grande quantidade de micropoluentes faz com que dificulte ainda mais a determinação dos mesmos (BILA; DEZOTTI, 2007).

Como foi visto na Tabela 1 os desreguladores endócrinos são considerados micropoluentes emergentes e o presente trabalho irá focar no tema “desreguladores endócrinos” por afetarem diretamente a saúde humana.

## 1.1 Desreguladores Endócrinos

Segundo o CNRH, perturbadores endócrinos (ou desreguladores endócrinos) são: “Grupo particular dentre os micropoluentes emergentes que englobam substância exógena ou mistura que altera funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos à saúde de indivíduos, de seus descendentes e/ou de populações.” (BRASIL 2012).

Ainda segundo o CNRH as conseqüências desses desreguladores endócrinos são: “mimetizar os efeitos de hormônios endógenos”; “antagonizar o efeito de hormônios endógenos”; “desregular a síntese e o metabolismo de hormônios endógenos”; e “desregular a síntese de receptores de hormônios”. Os compostos que são considerados como perturbadores endócrinos são: “hormônios naturais (estradiol, estrona, estriol) liberados no ambiente por animais e humanos; compostos químicos naturais, que incluem toxinas produzidas por plantas (fitoestrogênios) e por alguns fungos; produtos farmacêuticos sintéticos, produzidos intencionalmente por serem hormonalmente ativos (por exemplo, pílulas anticoncepcionais); e produtos químicos sintéticos que incluem agrotóxicos, produtos químicos industriais (alquilfenóis, bisfenóis policlorinados-PCBs, dioxinas, entre outros) e seus resíduos ou metabólitos” (BRASIL 2012).

Bila (2005) cita como podem ser agrupados os desreguladores endócrinos:

- Substâncias sintéticas utilizadas na agricultura e seus subprodutos, como pesticidas, herbicidas, fungicidas e moluscicidas;
- Substâncias sintéticas utilizadas nas indústrias e seus subprodutos, como dioxinas, PCB, alquilfenóis e seus subprodutos, HAP, ftalatos, bisfenol A;
- Substâncias naturais como fitoestrogênios, tais como, genisteína e metaresinol, e os estrogênios naturais, como 17 $\beta$ -estradiol, estrona e estriol;
- Compostos farmacêuticos como DES e o 17 $\alpha$ -etinilestradiol.

Desreguladores endócrinos foi o termo escolhido para ser utilizado no presente trabalho, contudo na literatura encontram-se diversas denominações para o mesmo assunto. Podem ser encontrados como: “interferentes endócrinos”, “perturbadores endócrinos”, “disruptivos ou disruptores endócrinos”, “estrogênios ambientais”, dentre

outros (BAIRD, 2002; BIRKETT ;LESTER, 2003; BILA e DEZOTTI, 2007; GHISELLI, 2007; WRITER;BARBER et al., 2010).

Internacionalmente, os desreguladores endócrinos são listados pelas principais organizações mundiais de monitoramento ambiental e controle de qualidade de água. São elas: EPA nos Estados Unidos, UKEA no Reino Unido, JEA no Japão e OSPAR de Paris.

As consequências dos desreguladores endócrinos no ambiente são as mais variadas possíveis, sendo que quando presentes no ambiente esses micropoluentes podem facilmente serem ingeridos por seres humanos. Quando presentes no corpo de humanos, mesmo em concentrações baixas, eles são capazes de interferir diretamente no funcionamento natural do sistema endócrino podendo causar câncer e prejudicar o sistema reprodutivo (GHISELLI e JARDIM 2007). Ainda segundo os autores esses dois efeitos são uma resposta que o próprio organismo projeta pela desregulagem da síntese e do metabolismo de hormônios endógenos e da alteração da síntese de receptores hormonais. Um receptor hormonal possui elevada especificidade e afinidade com um hormônio específico no organismo, ou seja, funciona como um sistema de “chave-fechadura” (GHISELLI 2006).

As doenças que podem ser encontradas em pessoas que ingerem essas substâncias são: câncer de mama, testículo e de próstata, ovários policísticos e redução da fertilidade masculina (BILLA e DEZZOTI 2003).

A Figura 2 explica de forma ilustrativa o que acontece quando há ou não um desregulador endócrino no organismo.

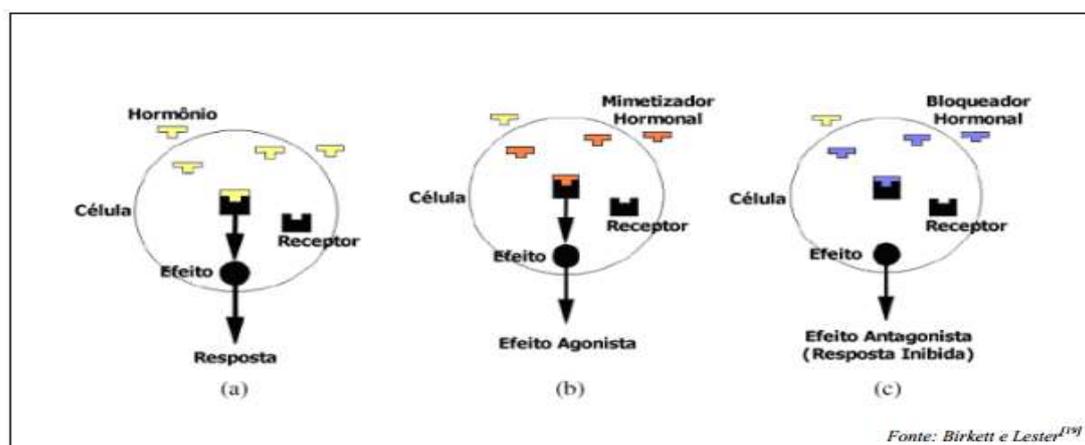


Figura 2. Disfunções Endócrinas: (a)Resposta; (b)Agonista; (c)Antagonista (GHISELLI 2006)

A figura “2.a” demonstra pouca quantidade de hormônio, produzido no próprio organismo, que é “encaixado” no receptor específico, gerando uma resposta natural. Tem-se que, um hormônio gerado pelo próprio organismo só poderá gerar resposta se este se “ligar” a um receptor específico, mas o mesmo não acontece quando se avalia o próprio receptor, já que este pode sim se “ligar” a outros compostos químicos que não sejam os naturais. Isso explica o motivo de concentrações baixas de desreguladores endócrinos no corpo humano gerarem respostas não desejáveis e não naturais no organismo.

Nas figuras “2.b e “2.c”, respectivamente, é mostrado que um composto estranho pode se ligar ao receptor e fornecer uma resposta mimetizadora, ou seja, imitando a ação de um determinado hormônio (processo denominado como efeito agonista) podendo gerar respostas diferentes aos do natural; por outro lado quando a substância que se liga ao receptor não gera nenhuma resposta ela é chamada de bloqueador gerando um efeito antagonista.

Segundo Reys (2001) os desreguladores endócrinos podem ser classificados de acordo com o modo de ação no organismo, são eles:

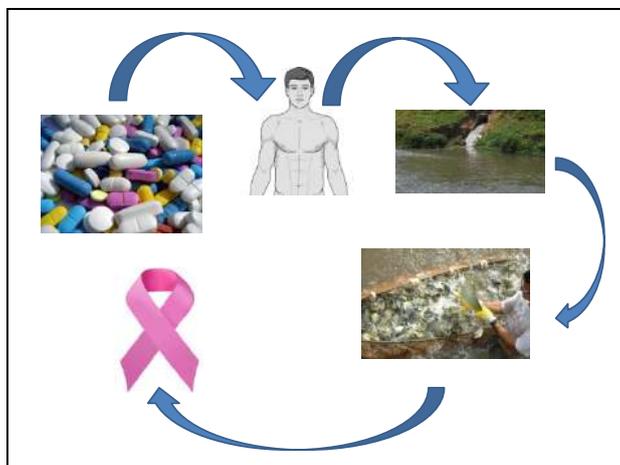
- Agonistas: imitam os efeitos dos hormônios naturais, ocupando os receptores hormonais;
- Antagonistas: bloqueiam os receptores hormonais naturais;
- Estimuladores: estimulam a formação de receptores hormonais nas células;
- Depletors Hormonais: aceleram a degradação e a eliminação dos hormônios naturais;
- Inibidores Enzimáticos: Interferem com as enzimas que metabolizam os hormônios naturais;
- Destruidores Hormonais: reagem direta ou indiretamente com um hormônio natural, modificando sua estrutura ou influenciando o ritmo da síntese de hormônios naturais;

Ultimamente tem havido publicações, em revistas e noticiários, de descobertas sobre a crescente feminização de peixes e invertebrados em rios, como acontece no rio

Llobregat localizado em Barcelona na Espanha no qual foi detectado pelo Conselho Superior de Pesquisas Científicas (CSIC). Este cenário aumenta a cada ano, devido à presença de desreguladores endócrinos em rios. Uma substância que afeta diretamente a feminização dos peixes é o estrogênio quando exposto a determinadas concentrações no período de diferenciação sexual (Bila e Dezotti 2003). Isso foi observado em espécies de peixes como *Cyprinos carpio* e *Rutilus rutilus* (CHEE-SANFORD 2001 e Koger 2001).

Os desreguladores endócrinos são persistentes no ambiente, acumulam-se no solo e nos sedimentos de rios, são facilmente transportados através da cadeia trófica atingindo até o topo da cadeia, ou seja, os seres humanos (GUIMARÃES 2013). Ainda segundo o autor, esses micropoluentes normalmente são encontrados em depósito de lixo que pelo fenômeno de lixiviação podem ser transportados para lençol freático e mananciais de água para abastecimento público; pode, também, haver queima de lixo hospitalar e industrial por incineradores, nos quais essas substâncias podem oferecer riscos à saúde de trabalhadores no local da queima.

A Figura 3 demonstra o caminho ou ciclo percorrido pelos desreguladores no ambiente no qual certo paciente ingere por prescrição médica, ou por qualquer outro motivo, hormônios e fármacos e esses por sua vez nunca são completamente absorvidos no organismo e com isso são expelidos pela urina. Assim, essas substâncias vão para coletores de dejetos, esgotos ou até mesmo fossas e por falta de tratamentos adequados esses micropoluentes vão se acumulando no ambiente poluindo-o. Com isso, populações que têm contato com este tipo de poluição podem apresentar futuramente problemas (já relatados anteriormente) por ingerirem, mesmo em baixas concentrações, hormônios e fármacos.



**Figura 3. Caminho Percorrido pelos Desreguladores Endócrinos**

## 1.2 Hormônios:

Hormônios esteróides são produzidos nas glândulas endócrinas e são excretados diretamente na corrente sanguínea, estimulando ou inibindo a atividade metabólica no organismo. Hormônios sexuais são aqueles que controlam a maturação e a reprodução e podem ser classificados em três grupos (BILA 2005):

- Hormônios sexuais femininos: estrogênios e progesterona;
- Hormônios sexuais masculinos: androgênios;
- Corticosteróides: que são divididos em glicocorticóides e mineralocorticóides.

Pela Tabela 1 verifica-se que os principais desreguladores endócrinos hormonais são: Estradiol, Estrona, Estriol e Etinilestradiol. Esses hormônios são considerados como estrógenos naturais, ou seja, compostos extremamente ativos biologicamente e que estão relacionados a vários tipos de câncer. Essas substâncias são muito utilizadas como métodos contraceptivos e de reposição hormonal. Pelo seu uso contínuo e em grande escala, esses compostos vem sendo alvo de grande preocupação em relação à bioacumulação no ambiente (SCHIAVINI, CARDOSO e RODRIGUES 2011). A figura abaixo mostra as estruturas químicas desses hormônios:

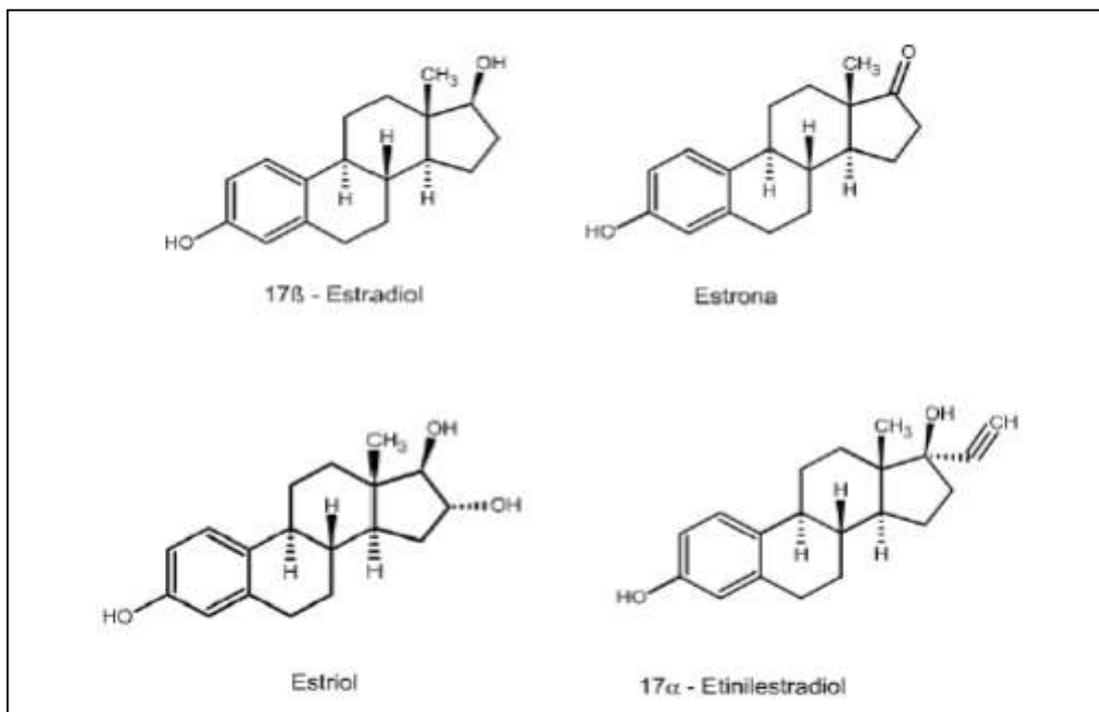


Figura 4. Estruturas químicas dos Principais Hormônios Estrogenos ( Reis Filho et al., 2006)

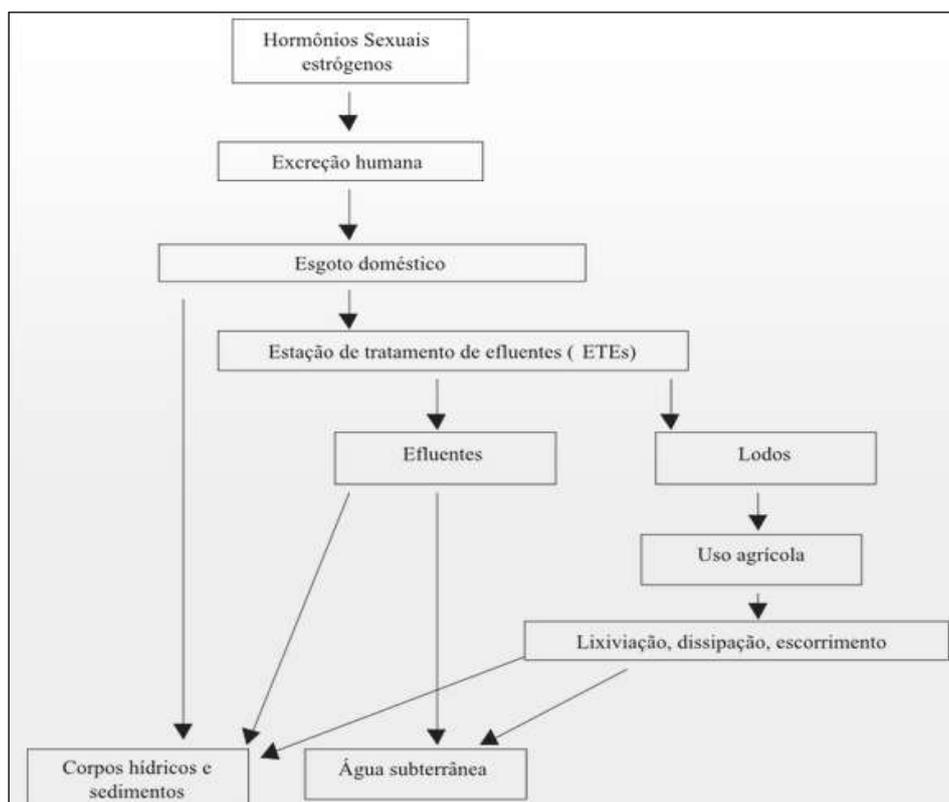
Pela figura 4 pode-se perceber que os estrogênios são caracterizados por seu anel fenólico, o qual tem um grupamento hidroxila, o que lhe confere atividade biológica (atividade estrogênica). Possui também um grupamento hidroxila (17 $\beta$ -estradiol, estriol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol) ou cetona (estrona). Apresentam 18 carbonos em suas estruturas sendo referidos como C<sub>18</sub> (BILA 2005).

Os estrogênios contidos na Figura 4, são encontrados em lixo hospitalar e em resíduos domésticos pelo uso de anticoncepcionais. O não tratamento adequado desses rejeitos permite o transporte desses micropoluentes para o esgoto e conseqüentemente para os corpos d'água, facilitando assim, a contaminação do ambiente, de animais e humanos, como explicados anteriormente na figura 3 (VERGUEIRO JUNIOR 2010).

Há dois tipos de desreguladores hormonais: os sintéticos e os naturais (SANTAMARTA 2001). Os naturais, segundo o autor, são conhecidos como fitoestrógenos, ou seja, hormônios vegetais, os quais podem ser encontrados em grão de soja. O autor relata sobre a grande diferença entre os desreguladores hormonais naturais e os sintéticos: o primeiro é facilmente expelido do corpo humano, permanecendo apenas por algumas horas, ou seja, são mais facilmente metabolizados; já o segundo fica acumulado no tecido adiposo por muito mais tempo, pois geralmente não são metabolizados pelo organismo.

Os desreguladores hormonais podem causar deformações genitais, desenvolvimento de tumores, diminuição da quantidade e qualidade de espermatozoides prejudicando a fecundação e depressão do sistema imune (DELLAZARI 2009).

A figura 5 mostra as etapas de transporte dos hormônios no ambiente. Observa-se que para a contaminação dos corpos hídricos, sedimentos e águas subterrâneas, é necessário uma seqüência de falhas no tratamento, tais como: a falta de direcionamento correto e sem falhas de esgoto doméstico, tratamento do efluente adequado e disposição de sólidos a fim de que não haja o efeito da lixiviação e posteriormente contaminação das águas subterrâneas. Essas falhas podem permitir que os estrógenos cheguem até as casas dos consumidores por intermédio dos corpos hídricos, pois o tratamento de águas para abastecimento não possui a intenção de remover essas substâncias.



**Figura 5. Representação Esquemática da principal via de entrada de desreguladores endócrinos hormonais em sistemas aquáticos (REIS FILHO, ARAÚJO, VIEIRA 2006)**

Esse caminho que os hormônios percorrem no ambiente é confirmado pelas características e propriedades físico-químicas que apresentam, as quais estão contidas na Tabela 2.

**Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos Estrogênios (BILA 2005)**

Propriedades	Estrogênios			
	Estrona	Estriol	17 $\beta$ -estradiol	17 $\alpha$ -etinilestradiol
Massa Molecular	270,37	288,4	272,39	296
Solubilidade na água (m./L <sup>-1</sup> a 20°C)	13	13	13	4,8
Pressão de Vapor (mm Hg)	2,3.10 <sup>-10</sup>	6,7.10 <sup>-15</sup>	2,3.10 <sup>-10</sup>	4,5.10 <sup>-11</sup>
Log Kow	3,43	2,82	3,94	4,25
Koc	4882	1944	3300	4770
Constante de Henry (Pa m <sup>3</sup> /mol)	6,2.10 <sup>-7</sup>	2,0.10 <sup>-11</sup>	6,3.10 <sup>-7</sup>	3,8.10 <sup>-7</sup>

Pelas propriedades apresentadas, observa-se que esses estrogênios são compostos orgânicos hidrofóbicos, com baixa volatilidade, moderadamente solúveis em água e adsorvem em sedimentos/partículas sólidas. Com isso, é de se esperar que a

sorção no solo, ou sedimento, ou lodo biológico, seja um fator significativo na redução de concentrações na fase aquosa. Durante o tratamento biológico esses hormônios podem ficar retidos no lodo biológico, devido à hidrofobicidade que apresentam, podendo, assim, ocorrer a bioacumulação (BILA 2005).

### **1.3 Fármacos**

Os fármacos são compostos ativos complexos, desenvolvidos e usados com o objetivo de promover efeitos biológicos específicos nos organismos. Tais compostos podem ser administrados oralmente, por aplicação direta sob a pele ou por injeções e infusões subcutâneas. Depois da administração dos fármacos pelos pacientes, as substâncias são adsorvidas, distribuídas, parcialmente metabolizadas e finalmente excretadas do corpo (via fezes e urina) em suas formas originais, conjugadas ou como metabólitos (BRANDT 2012).

Como explicado anteriormente, no tópico de desreguladores endócrinos, os fármacos excretados pelos seres humanos são, na maioria das vezes, lançados diretamente na rede de esgoto. E por uma série de motivos, eles podem chegar até as águas residuárias, superficiais e de abastecimento. Neste sentido, alguns fármacos são encontrados nesses ambientes, tais como: antibióticos, hormônios, anestésicos, reguladores lipídicos, meios de contraste de raios-X e antiinflamatórios (BILA e DEZOTTI 2003)

A quantidade encontrada de fármacos em águas de abastecimento é bem menor do que a quantidade encontrada em despejos domésticos e industriais (no caso de indústrias farmacêuticas) (BRANDT 2012). Contudo, ainda segundo o autor estudos a respeito da quantidade de fármacos encontrados em efluente de ETE e em esgoto sanitário são muito mais comuns em comparação a estudos feitos em águas superficiais e águas de abastecimento.

O exposto acima pode ser visualizado na Tabela 3, a qual relata alguns fármacos que foram estudados no ambiente nacional:

**Tabela 3. Estudos brasileiros acerca da ocorrência de fármacos em diferentes matrizes ambientais ( BRANDT 2012)**

Classe	Composto	Ocorrência (ng/L)				
		Esgoto Sanitário	Efluente de ETE	Água Superficial	Água de Abastecimento	Local da amostra
Analgésicos	Ác. Acetilsalicílico	-	< 50	-	-	(1)
	Dipirona	36.400	23.700	-	-	(2)
	Paracetamol	18.100	59.000	< 8.300	< 8.300	(2)
Anti-inflamatório	Cetoprofeno	570	150 - 290	< 10	-	(1)
	Diclofenaco*	790	270 - 700	< 10-60	-	(1)
		2.870	1.780	2.000 - 6.000	< 3.200	(2)
	Ibuprofeno*	350	70 - 600	< 10	-	(1)
		54.200	48.400	< 22.300	< 7.400	(2)
Naproxeno	600	120 - 600	< 10 - 50	-	(1)	
Reguladores lipídicos	Bezafibrato	1.180	580 - 1.050	< 25	-	(1)
	Genfibrozil	300	180 - 400	-	-	(1)

(1)Dados encontrados no Rio de Janeiro, Niterói, Resende, Três Rios e Campos (RJ)

(2) Dados encontrados em Campinas (SP)

Os maiores produtores de medicamentos são: União Européia (UE) a qual lidera a produção de fármacos no mundo, seguida pelos EUA, Ásia, Japão e Brasil. O Brasil ocupa o quinto lugar de produção de medicamentos nos quais se destacam as produções de genéricos. Em relação ao consumo os EUA estão em primeiro lugar sendo seguido pela França, Alemanha e Brasil (ARAÚJO *et. al.*2010).

A presença de microsubstâncias farmacológicas em águas superficiais, estações de tratamento e em águas naturais, estão sendo encontradas no mundo todo. Cientistas de vários países como Alemanha, Canadá, Suécia, EUA, Itália, Holanda, Inglaterra e Brasil, confirmaram essa presença em seus próprios territórios. São vários os fármacos encontrados como: Ácido acetilsalicílico (Alemanha); Bezafibrato (Alemanha e Brasil); Carbamazepina (Alemanha); Cetoprofeno (Alemanha); Clorotetraciclina (EUA); Diazepam (Alemanha); Diclofenaco (Brasil, Alemanha, Suécia); Eritromicina (EUA e Alemanha); 17 $\alpha$ -etinilestradiol (Alemanha, Brasil, Canadá, EUA, Itália, Holanda e

Suécia); Ibuprofeno (Canadá, Alemanha, Brasil e Suécia); Penicilina (Alemanha); entre outros (BILA E DEZOTTI 2003) .

Brandt (2012) cita, em sua tese, alguns fármacos, considerados como micropoluentes, mais citados na literatura:

- Anti-inflamatórios: Ibuprofeno e diclofenaco;
- Reguladores lipídicos: Benzafibrato;
- Antibióticos: penicilinas, tetraciclina, sulfonamidas, fluoroquinolonas, trimetoprima, sulfametoxazol.

Ainda não se sabe quais são todos os efeitos que os antibióticos proporcionam no ambiente aquático, contudo um deles é mencionado por Bila e Dezotti (2003), o chamado efeito resistência de bactérias, no qual estes microrganismos, por estarem em contato com pequenas doses de antibióticos, adquirem resistência a estas substâncias, o que faz com que o medicamento perca sua eficácia ao longo do tempo. Outro efeito encontrado é produzido pelo 17 $\alpha$ -etinilestradiol, o qual se comporta como um desregulador endócrino e é encontrado em grandes quantidades em águas residuais por ser um componente muito utilizado em pílulas de contraceptivos.

A contaminação do ambiente por fármacos pode acontecer de várias maneiras sendo a mais comum a excreção fisiológica por humanos. Contudo, parte da contaminação acontece também pelo uso de material veterinário, os quais são usados em larga escala. A contaminação pode acontecer também pelo descarte indevido de medicamentos em desuso pela população, ou seja, o consumo excessivo de medicamentos gera grandes quantidades que não foram aproveitadas e consumidas sendo dispensadas e lançadas diretamente em vasos sanitários ou no próprio sistema de recolhimento de lixo doméstico, sem passar por nenhum tratamento prévio, contaminando, assim todo o ambiente. Os EUA e a Itália possuem programas de recolhimentos de medicamentos excedentes que não foram consumidos por vários motivos, como o prazo de validade. Esses programas permitem o controle sobre acidentes com crianças, redução da automedicação, e redução do impacto ambiental. Diferentemente desses países, o Brasil não conta com nenhum programa que estimule a devolução de medicamentos ociosos, ajudando, portanto, na contaminação do ambiente por parte desses microcontaminantes (LOPES *et. al.* 2013).

## 1.4 Pesticidas

Os pesticidas, “venenos da lavoura” ou “agrotóxicos” são compostos utilizados na agricultura para combater plantas, insetos ou fungos indesejáveis (herbicidas, inseticidas e fungicidas, respectivamente) visando garantir a maior produtividade possível (CALHEIROS, DORES e OLIVEIRA 2006). Os pesticidas de uso agrícola, ou simplesmente agrotóxicos, tiveram grande expansão após a Segunda Guerra Mundial (AMARO 2003).

Muitos deles foram utilizados como armas químicas durante as guerras da Coréia e do Vietnã, os conhecidos como “agentes laranjas”, desfolhantes que contaminaram toda uma população e seu ambiente. Na década de 50 foram considerados os promotores da Revolução Verde, juntamente com os fertilizantes e maquinários. A partir da década de 60 é que se começou um pensamento controverso às antigas idéias de que os agrotóxicos eram bons e combatiam diretamente a fome mundial. Em 1962 Rachel Carson, publicou nos EUA, o livro Primavera Silenciosa (*Silent Spring*), que foi a primeira obra a detalhar os efeitos adversos da utilização dos pesticidas e inseticidas químicos sintéticos, iniciando o debate acerca das implicações da atividade humana sobre o ambiente e o custo ambiental dessa contaminação para a sociedade humana. A autora advertia para o fato de que a utilização de produtos químicos, para controlar pragas e doenças, estava interferindo com as defesas naturais do próprio ambiente natural. O Brasil começou a consumir, em larga escala, esse tipo de produto a partir dos anos 70, nas monoculturas de soja, trigo e arroz. Atualmente, o Brasil é um dos maiores consumidores dessas substâncias no mundo (LUCCHESI 2005).

Segundo a EPA um pesticida pode ser definido como uma substância ou mistura de substâncias com capacidade de prevenir, destruir, repelir ou atenuar qualquer peste. Podem ser agrupados por suas funções: algicidas, fungicidas, acaricidas, inseticidas, herbicidas, etc. Podem também ser incluídas nessa categoria as substâncias desfolhantes, dessecantes ou reguladoras do crescimento de insetos e plantas (PEREIRA 2010).

De acordo com Vilarinho (2011) os pesticidas são produtos, fabricados em laboratório ou de origem natural, usados para destruir pestes e entende-se por “peste”, qualquer animal, planta ou microorganismo que prolifera e vive em ambientes que não desejado pelo homem. Uma maneira de classificá-los é em relação ao tipo de organismo que atacam:

**Tabela 4. Classificação dos pesticidas quanto ao alvo de ataque (VILARINHO 2011)**

Tipo de Pesticida	Alvo de Ataque
Acaricida	Aranhas e Acarinos
Antimicrobiano	Micróbios
Avicida	Pássaro
Fungicida	Fungos
Herbicida	Plantas e ervas daninhas
Inseticida	Insetos
Moluscicida	Caracóis e lesmas
Piscicida	Peixes
Rodenticidas	Roedores (ratos)

Ainda de acordo com Vilarinho (2011), podem, também, serem classificados quanto à origem química na qual são produzidos:

- Orgânicos:
  - Orgânicos de síntese: clorados, clorofosforados, fosforados e carbamatos;
  - Origem vegetal: à base de nicotina, piretrina, sabatina, rotenona;
- Inorgânicos: à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco.

Os agrotóxicos são considerados um dos maiores fatores de risco à saúde humana, principalmente no ambiente rural. As principais exposições humanas aos pesticidas ocorrem nos seguintes setores: agropecuário, de saúde pública, firmas desinsetizadoras, transporte, comercialização e produção de agrotóxicos. Além dessa exposição ocupacional, outros grupos populacionais podem estar expostos devido a contaminações alimentares e ambientais. Mesmo assim o maior impacto é na população de agricultores, suas famílias e populações vizinhas a alguma unidade produtiva que utilize esses tipos de insumos (CAMARGO 2010).

Os pesticidas podem sofrer uma série de processos degradativos ou serem transportados para outros compartimentos ambientais, provocando contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Sabe-se que menos de 0,1% da quantidade de pesticidas aplicados alcançam a peste alvo, enquanto que 99,9% tem capacidade de se mover para outras localidades. A contaminação da água subterrânea por pesticidas pode ocorrer pelos processos de lixiviação e de erosão dos solos. Assim, para saber qual a

capacidade de poluição de certo pesticida, é necessário haver conhecimento sobre o uso e as características do solo, clima, propriedades do aquífero e propriedades intrínsecas dos pesticidas (solubilidade, tempo de meia vida, coeficiente de sorção normalizado ao carbono orgânico do solo, entre outros). Pesquisas, que estão sendo realizadas no mundo todo, relatam a existência de certas substâncias químicas, originárias de pesticidas, em águas subterrâneas. Alguns países nos quais esse cenário é verificado são: Inglaterra, Alemanha, EUA, Grécia, Bulgária, Espanha, Portugal e Brasil (RIBEIRO, LOURENCETTI e TEIXEIRA 2006).

Os efeitos causados pelos pesticidas em seres humanos são vários e podem ser divididos em dois tipos: agudos e crônicos. Os efeitos agudos são caracterizados por sinais e sintomas que se tornam aparentes em um curto período de tempo, em geral, 24 horas após a exposição a níveis normalmente elevados do agente em questão. Em contrapartida, os efeitos crônicos causados por pesticidas são aqueles resultantes de exposições continuadas e a doses relativamente baixas de uma ou mais substâncias. Esses efeitos podem se tornar evidentes desde meses até anos após o período de exposição e por esse motivo são mais difíceis de serem relacionados aos agentes de exposição (CAMARGO 2010).

Os efeitos associados aos pesticidas podem ser expostos conforme a Tabela 5:

**Tabela 5. Algumas doenças relacionados aos efeitos agudo e crônico de pesticidas.**

Efeitos	Substâncias	Doenças
Agudo	Organofosforados	Cialorréia intensa, cefaléia, tontura, tremores ataxia, fraqueza muscular e paralisia dos centro respiratório e circulatório.
	Carbamatos	
	Organoclorados	Hiperexcitabilidade do sistema nervoso central: náuseas, vômito, diarreia agitações psicomotoras e convulsões.
	Piretróides	Sonolência, cefaléia, anorexia, fadiga, fraqueza, pneumonite.
Crônico	DDT (organoclorado)	Diminuição na contagem de espermatozóides e da fertilidade em homens.

Pela Tabela 5, pode-se ver que efeitos agudos, ocasionados pela exposição de seres humanos a pesticidas, são muito mais conhecidos em comparação aos efeitos crônicos. Isso acontece, pois, como os efeitos crônicos se dão em longo prazo, é mais difícil conduzir pesquisas relacionadas a este tipo de efeito.

Contudo, um efeito crônico que vem chamando a atenção da comunidade científica é a capacidade de alguns pesticidas atuarem como desreguladores endócrinos. Estes pesticidas possuem capacidade estrogênica e competem com o  $17\beta$ -estradiol pelos receptores de estrogênio podendo assim exercer efeito sobre um organismo (BRANDT 2012). Um pesticida, muito citado na literatura, que é considerado um desregulador endócrino, é o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) (PEREIRA 2010). Este pesticida, num primeiro momento, foi muito utilizado para a erradicação do mosquito transmissor da malária nos países desenvolvidos. Com o tempo passou-se a perceber que este composto era muito tóxico e surtia efeitos em longo prazo, justamente pelo fato de ele ser um composto capaz de sofrer bioacumulação nos próprios tecidos dos animais.

Muitos pesticidas (agrotóxicos) ainda estão sendo testados por cientistas no mundo todo para saberem quais estão envolvidos na temática dos desreguladores endócrinos. Contudo, tanto no Brasil quanto nos EUA já há recomendações de usos e níveis máximos permitidos desses microcontaminantes. Isso acontece não só pelo fato dessas substâncias serem suspeitas de se comportarem como desreguladores endócrinos, mas também devido ao seu potencial poluidor.

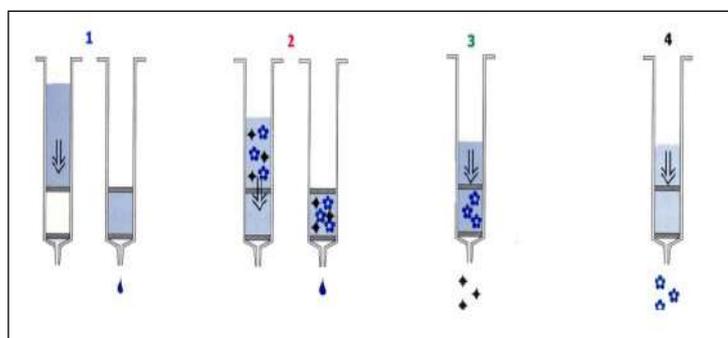
### **1.5 Métodos de Determinação de Desreguladores Endócrinos**

Estudos sobre como identificar e quantificar quais substâncias estão atuando como desreguladores endócrinos estão sendo cada vez mais comuns, evidenciando que certos organismos terrestres e aquáticos são afetados por estrogênios resultando no desenvolvimento de anormalidades e deterioração dos organismos expostos. Uma maneira que tem sido usada para essa identificação é a utilização de biomarcadores para identificar a atividade estrogênica dessas substâncias (BILA; DEZOTTI 2003).

As etapas de procedimentos analíticos comuns englobam vários passos com a preparação da amostra, isto inclui filtração, extração, purificação, e evaporação. E, por exemplo, se a determinação final for feita por cromatografia gasosa, os métodos de derivatização e hidrólise, serão, provavelmente, necessárias (FILHO, ARAÚJO, VIEIRA, 2006).

Quando se deseja retirar estrógenos da água o método mais utilizado atualmente é a extração em fase sólida em discos ou em cartuchos. Como adsorvente utiliza-se o octadecilsilano (C18) que pode ser quimicamente ligado à sílica. Esta técnica é muito utilizada quando se deseja isolar e analisar os desreguladores endócrinos, já que normalmente eles não são as únicas substâncias presentes na amostra retirada, seja de um rio, aquífero ou da rede de esgoto (OTOMO 2010). Após a extração esses compostos podem ser quantificados por cromatografia.

A dinâmica desse sistema se dá pela ligação por Forças de Van der Waals da fase estática (sílica mais C18) com o composto que se deseja retirar da fase móvel, assim os desreguladores endócrinos que normalmente são hidrofóbicos se separam da fase aquosa mais facilmente. A Figura 6 mostra como isso acontece:



**Figura 6. Desenho Esquemático da extração em cartuchos: 1) Condicionamento, 2) Percolação da amostra, 3) Clean up, 4) Eluição (OTOMO 2010)**

### **1.5.1 Indicadores Biológicos ou Biomarcadores**

Outra forma de identificação são os biomarcadores, estes englobam toda a substância ou seu produto de biotransformação, assim como qualquer alteração bioquímica precoce, cuja determinação nos fluidos biológicos, tecidos ou ar exalado, avalie a intensidade da exposição e o risco à saúde (AMORIN, 2003).

Para Rocha (2009) biomarcadores são respostas biológicas obtidas num nível abaixo do indivíduo (molecular, celular e tecidual), que podem ser medidos em células, fluidos corpóreos, tecidos ou órgãos e são indicativos de exposição e/ou contaminação.

De acordo com Silva e Conforti (2013) o VTG (vitelogenina) é um biomarcador que mostra os níveis de atividade estrogênica em machos jovens, indução de hermafroditismo, feminização de peixes machos, assim como a diminuição do desenvolvimento das gônadas causando malefícios à reprodução.

O ensaio da indução de síntese de VTG é um ensaio usado para avaliar a síntese de estrogênios em organismos presentes no ambiente aquático, ou seja, quando um

macho apresenta níveis altos de estrogênios em seu sangue é porque este esteve em contato direto com desreguladores endócrinos. É um bioensaio realizado em curto prazo, comparativamente de custo baixo em relação a outros métodos, mostra uma resposta direta e pode ser facilmente medido (BILA 2005).

Dias (2012) fornece alguns nomes de biomarcadores que podem ser utilizados para desreguladores endócrinos. São eles: VTG (como explicado no parágrafo anterior); HSI (Hepatosomático) e GSI (Gonadossomático).

Para Dias (2012) HSI seria um biomarcador que indicaria a exposição e os efeitos para contaminantes ambientais e está relacionado ao peso do animal (no caso o peixe). A desvantagem de utilizá-lo como um biomarcador é a grande possibilidade de ele ser influenciado por fatores que não estejam ligados a poluentes. Já o GSI é uma resposta da ação de contaminantes sobre o sistema reprodutivo.

Este método é válido somente para a detecção de desreguladores endócrinos presentes no ambiente em que os animais testados vivem.

## **1.5.2 Ensaios de Gene Repórter Recombinante**

Este tipo de ensaio utiliza células que permitirão a identificação da atividade estrogênica da amostra injetada. Existem dois tipos de ensaios de gene repórter recombinante: gene repórter baseado em células de mamíferos e gene repórter baseado em células de leveduras. Comparativamente, a utilização de células de levedura é muito mais simples por causa de sua estrutura molecular e biológica, apresenta maior facilidade de manipulação com baixos custos (BILA 2005).

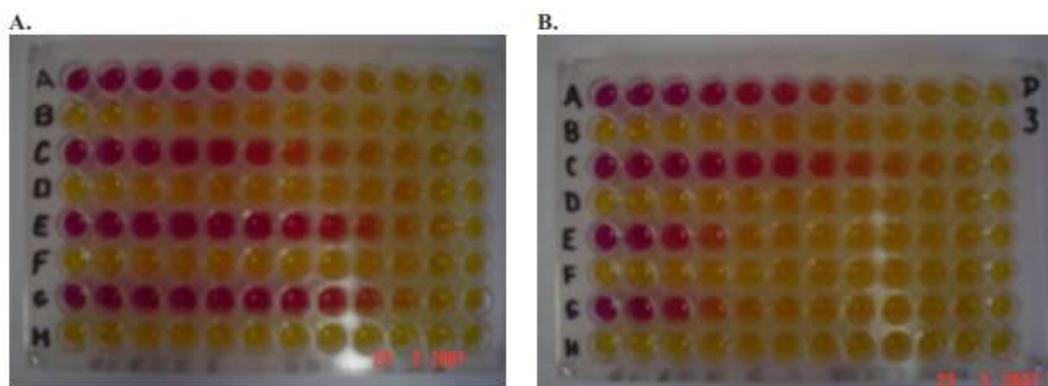
### **1.5.2.1 Método YES**

Um método que é bastante utilizado pela sua alta especificidade, sensibilidade, capacidade de realizar análises em grande quantidade, fácil manuseio e não necessita de substâncias radiomarcadas, é o método YES (*recombinant yeast estrogenic system*). Este método é conhecido por utilizar células de levedura nas quais foi inserido um gene receptor de estrogênio humano (REh) para identificar substâncias estrogênicas pela interação com o próprio REh. Os ensaios de YES também são utilizados para identificar outras atividades, de diversas substâncias, que também apresentam capacidade de deterioração do sistema endócrino, como: anti-estrogênios, androgênios e anti-androgênios (BILA 2005).

O método consiste em transformar as células de leveduras, pela introdução de vetores (permitem detectar a existência de substâncias que promovem respostas nas células) contendo seqüências de DNA de receptores humanos ou de animais, junto com o gene repórter (gene que produz uma proteína que pode ser detectada e quantificada utilizando um teste simples) contendo elementos de resposta. A ativação do receptor pela substância testada resulta na estimulação da expressão do gene repórter seguida pela ativação de um elemento resposta. O gene repórter normalmente utilizado para células de leveduras é a  $\beta$ -galactosidase (BILA 2005).

Este método foi utilizado por Silva, Melo e Oliveira (2007) e foi conduzido fazendo-se uso de uma cepa recombinante da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. A levedura possui um gene cromossômico que codifica o receptor estrogênico humano (REh) e um plasmídio com um gene reporte *lacZ*, que expressa a enzima  $\beta$ -galactosidase ( $\beta$ -Gal). A região promotora de *lacZ* possui uma alta afinidade por seqüências específicas de DNA, os chamados elementos de resposta estrogênica (ERE). O desregulador endócrino forma um complexo receptor-substância no citosol da levedura ligando-se em seguida à região promotora de *lacZ*, ocorrendo, assim, sua expressão. A enzima  $\beta$ -Gal quando é secretada é capaz de clivar o agente cromogênico presente na análise (vermelho de clorofenol  $\beta$ -D-galactopiranosida - CPRG). A leitura positiva do teste foi confirmada pela mudança de cor que vai de amarelo (CPRG) para o vermelho.

A Figura 7 mostra a identificação das amostras contendo estrogênios em sua composição, feita pelo método YES:



**Figura 7. Placas do teste YES. (A) mostra os testes do 17 $\beta$ -estradiol (fileira A e C) iniciando os testes com diluição a partir de 54,46 $\mu$ g/L e do Bisfenol-A (E e G) iniciando a diluição a partir de 1,43g/L; (B) mostra os testes com a estrona nas diluições a partir de 0,05mg/L (A e C) e 0,002mg/L (E e G) (SILVA, MELO E OLIVEIRA 2007)**

### 1.5.3 Cromatografia Gasosa (CG) Acoplada a Espectrometria de Massas (EM)

Para a determinação de desreguladores endócrinos atualmente, usa-se a CG acoplada a EM (Figura 8). Para que uma amostra seja “lida” pelo cromatógrafo é necessário que ela seja volátil e termicamente estável. Se isso não for possível pode-se utilizar a técnica de derivatização, na qual o objetivo é transformar uma certa substância química em outra com estrutura semelhante para facilitar a detecção e a quantificação (FILHO, ARAÚJO, VIEIRA, 2006).

Ainda de acordo com Filho, Araújo e Lima (2006) esta técnica pode ser passível de grande erro pois pode haver erro nas etapas de recuperação, extração e quantificação resultado de uma possível baixa eficiência na hidrólise. A grande possibilidade de perda de analito e o tempo que demora a análise está fazendo com que pesquisadores prefiram uma técnica nova chamada de Cromatografia Líquida.

Este é um método que pode ser tanto para a detecção de micropoluentes no ambiente, quanto para a quantificação dos mesmos.

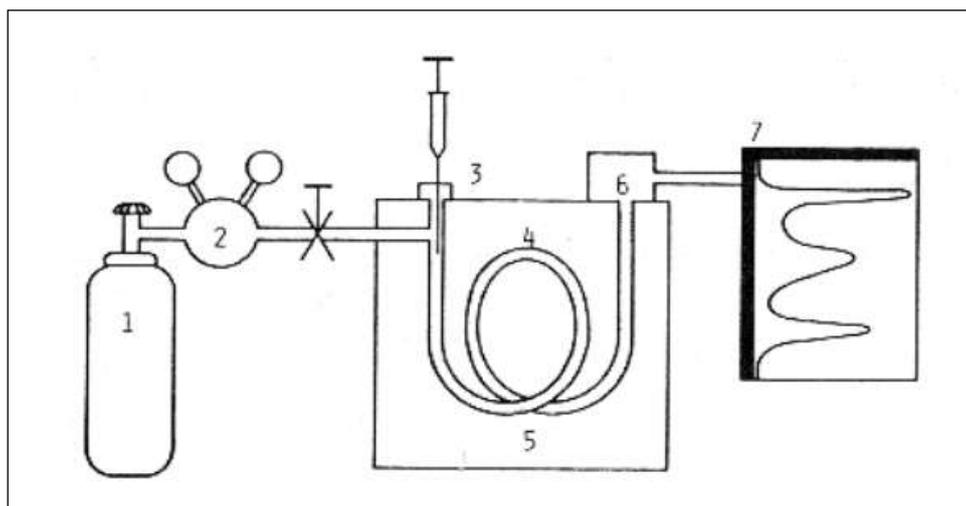


Figura 8. Esquema de um sistema de CG composto por: 1) gás de arraste, 2) Manômetro de gás, 3) Injetor, 4) Coluna cromatográfica, 5) Forno, 6) Detector, 7) Registrador (OTOMO 2010)

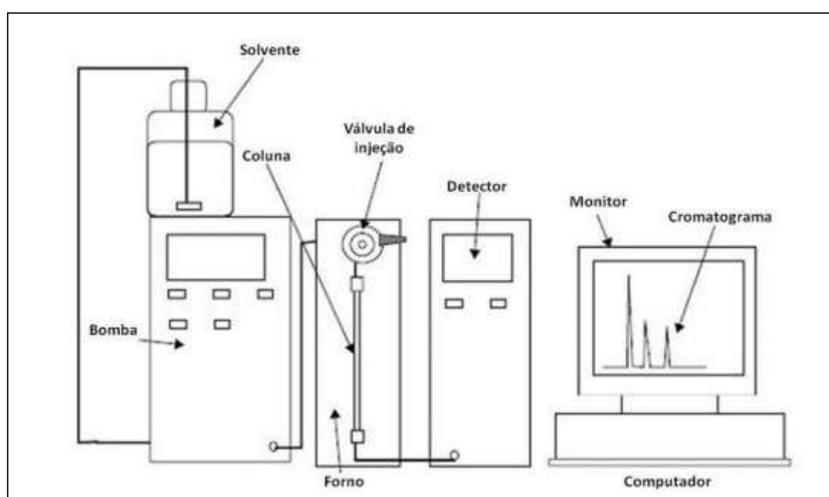
### 1.5.4 Cromatografia Líquida (CL)

A CLAE utiliza uma fase estacionária, colunas recheadas com resinas específicas, e uma fase móvel eluída sob pressão. Esta técnica fornece quantificação e separação de uma amostra que contenha vários compostos diferentes. A duração da análise é feita em poucos minutos cuja resposta apresenta alta resolução, eficiência e detectibilidade (CAMPOS 2011).

A CL tem uma grande vantagem em relação à CG para a análise de desreguladores endócrinos. Nela, o analito não precisa ser volátil, o que acontece com a maioria dos poluentes orgânicos que estão dissolvidos em esgotos domésticos. De acordo com vários autores a técnica de CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) pode ser utilizada com uma grande variedade de detectores de hormônios tais como: eletroquímico; fluorescência; espectrômetro de massas; ultravioleta com varredura de diodo; e ultravioleta de diodo acoplado com espectrômetro de massas (FILHO, ARAÚJO, VIEIRA, 2006).

Contudo, mesmo que a CLAE seja uma cromatografia de alta eficiência, para a análise de micropoluentes é necessário promover metodologias adicionais que possibilitem a identificação de compostos a concentrações muito baixas utilizando a CLAE (CAMPOS 2011).

De acordo com Otomo (2010) técnicas acopladas como CL-EM vem sendo aperfeiçoadas ao longo dos anos, chegando, nos dias atuais, a um alto nível de detecção de substâncias que permanecem ativas e cujas concentrações são muito baixas. Esse tipo de técnica pode chegar a detectar níveis de traços na faixa de ng/L a pg/L de esteróides. Como a CG acoplada a EM, a CLAE é uma técnica tanto de qualificação, quanto de quantificação das amostras analisadas. Na Figura 9 é mostrado o esquema básico de um CLAE:



**Figura 9. Esquema de um CLAE (CAMPOS 2011)**

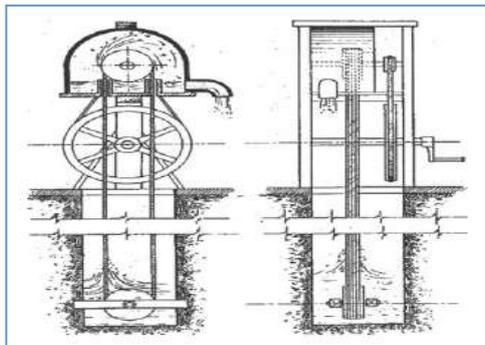
## 2. Micropoluentes em Águas e Legislação

### 3.2 Histórico Mundial

Segundo Freitas (2001) a busca por água para satisfazer uma necessidade essencial humana sempre ocorreu, e neste sentido as populações vem desenvolvendo meios que facilitem a captação, o transporte e o armazenamento do maior volume possível de água potável.

A história relacionada à busca de facilidades para se ter acesso à água potável acontece desde antes de 3000 a.C. no qual baldes eram usados para captar água de rios em maior quantidade, embora a maior parte das comunidades procuravam se situar próximas aos rios. Por volta de 1485 a.C. Dános inventou uma bomba de água muito eficiente que facilitava sua retirada de poços (TATTON 2006).

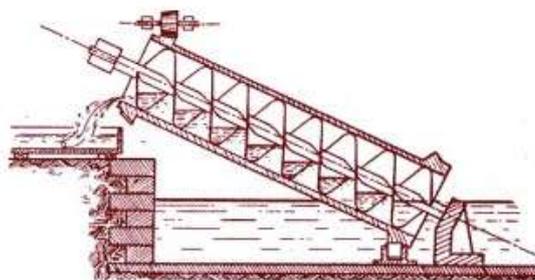
A bomba descrita anteriormente é representada na Figura 10:



**Figura 10. Bomba d'água proposta por Dános (Tatton 2006)**

Em 350 a.C. Aristóteles desenvolveu a idéia de obtenção de água para consumo humano a partir de água salgada pelo método da destilação. Contudo essa novidade (para a época) só foi passada para o Ocidente somente 1400 anos depois. Nos anos que procedem 1500, as cidades européias começaram a se organizar de um modo a fim de possibilitar a construção de sistemas de abastecimento de água. A pioneira neste assunto foi a cidade de Ausburgo na Baviera (local pertencente hoje à Alemanha). Esses sistemas eram compostos de noras que acionavam parafusos de Arquimedes, os quais elevavam a água até as torres altas, de onde eram canalizadas até as residências das pessoas (TATTON 2006).

A Figura 11 ilustra o sistema falado anteriormente:



**Figura 11. Parafuso de Arquimedes (TATTON 2006)**

Em termos de tratamento da água há registros de filtros de louça, barro ou arenito produzidos por egípcios e japoneses (FREITAS 2001) desde os anos antes de Cristo. Em 1500 a.C., no Egito, já se usava alumínio para a remoção de sólidos suspensos e na Índia já se tinha noção sobre a fervura da água e sua exposição sob o sol para uma possível descontaminação (PÁDUA 2009).

Com o passar dos anos a necessidade de obtenção de água pura foi aumentando (civilizações passaram a se fixar em um local específico e foram cada vez mais aumentando, tanto em relação ao espaço físico quanto em número populacional). Um dos motivos desse aumento foi a falta de uma destinação eficaz de esgoto doméstico, o que gerava situações incômodas à saúde pública como epidemias e pestes. Com isso começaram-se os estudos de como obter água potável que pudesse ser destinada ao consumo humano sem gerar nenhuma complicação. A primeira Lei Sanitarista datada em 1848 ocorreu na Inglaterra e foi implementada após um surto epidêmico de cólera no ano de 1831 (PÁDUA 2009). Ela contemplava o uso de substâncias a base de cloro para a desinfecção de águas destinadas ao consumo humano. A Figura 12 mostra como era armazenado o cloro antes de ele ser posto na linha de tratamento.



**Figura 12. Depósitos de Cloro de tratamento de água no séc. XX (TATTON 2006)**

A partir de estudos anteriores pesquisadores começaram a pensar não mais na qualidade da água baseada em cor, sabor e odor, mas sim, também, na parte que não é visível a olho nu, como a parte microbiológica. John Snow, médico pesquisador, em 1855 publicou um trabalho que demonstrava a transmissão da cólera via água. A partir de então, a microbiologia passou a ser um estudo imprescindível quando se quer redigir normas e técnicas de controle da qualidade da água (PÁDUA 2009).

Hoje, a popularidade está nos chamados micropoluentes, e como no passado, a tecnologia de detecção de poluentes, deve ainda ser bastante explorada e aprimorada, concomitantemente à melhoria das técnicas de purificação de água e esgotos.

## **2.2 Água no Brasil**

### **2.2.1 Legislação Brasileira**

A primeira lei expedida no Brasil, que relatava sobre os cuidados que se deve ter com a água e seu grau de potabilidade, foi o Decreto Federal nº 79.367 de 1977. Este Decreto incumbia ao Ministério da Saúde (MS) a definição das normas em relação a água destinada ao consumo humano. Neste mesmo ano foi criada a portaria nº56/BSB que estabeleceu o padrão de potabilidade que seria usado no território nacional (PÁDUA 2009). Nesta portaria a quantidade de poluentes era mínima totalizando 20 poluentes, dentre eles já se encontravam alguns agrotóxicos como o Lindano, o DDT e o Clordano.

Em 1990 a Portaria 56/BSB foi revisada e substituída pela portaria nº36GM/90. As principais mudanças ocorreram na área de análises com substituições no padrão de potabilidade e dos planos de amostragem. Foram introduzidos os conceitos de controle e vigilância da qualidade da água e alguns aspectos operacionais também foram modificados, como a manutenção de cloro residual e de pressão positiva nos sistemas de distribuição. Nesta nova portaria também foram introduzidos mais compostos orgânicos e agrotóxicos para serem regulados, um deles foi o Metoxicloro (BRASIL 1990).

No ano de 2000 a Portaria de 1990 foi reeditada e passou a ser conhecida como Portaria MS nº1469/2000. Nesta portaria como exemplo de agrotóxico não relacionado nas portarias antigas é o Endossulfan (BRASIL 2000). Essa mudança teve como motivo principal a morte de 60 pacientes de hemodiálise, no Instituto de Doenças Renais em Caruaru, PE, por toxinas geradas por cianobactérias, no ano de 1996 (Coelho 1998). Passados 4 anos a portaria passou novamente por mudanças no âmbito de transferência

de competências do MS e a prorrogação de prazos para cumprimentos de alguns quesitos (PÁDUA 2009). Esta nova portaria era chamada de Portaria 518/2004 e que seria substituída pela atual Portaria 2914/2011.

As portarias que vem sendo publicadas ao longo dos anos mostram que seus organizadores se baseavam em normas já publicadas internacionalmente como: *United States Environmental Protection Agency* (USEPA); *International Standardization Organization* (ISO) e a Organização Mundial da Saúde (OMS). Contudo, mesmo que haja um consenso de seguir padrões mundiais, isso não é feito de uma maneira rápida e dinâmica. Por exemplo, a primeira edição dos *Guidelines for Drinking Water Quality* (GDWQ) tem uma diferença de aproximadamente sete anos da primeira portaria lançada no Brasil (56/BSB) (PÁDUA 2009).

A seguir é mostrada uma tabela retirada de Pádua (2009) na qual mostra a evolução das portarias, até o ano de 2004, referenciando o aumento do número de parâmetros a serem analisados e monitorados. Para a portaria 2914 de 2011 os dados foram retirados de Brasil (2011):

A Tabela 6 mostra a evolução dos parâmetros durante as reformulações das portarias.

**Tabela 6. Evolução do número de parâmetros abordados nos padrões de potabilidade brasileiro**

	Inorgânico	Orgânico	Agrotóxico	DPSD <sup>2</sup>	Cianotoxina	PACH <sup>1</sup>	Total
Portaria 56/1977	10		12			14	36
Portaria 36/1990	11	7	13	2		17	50
Portaria 1469/2000	13	12	22	6	1	18	72
Portaria 518/2004	13	12	22	6	1	20	74
Portaria 2914/2011	15	15	27	7	2	21	87

(1) Padrão de aceitação para consumo humano

(2) Desinfetantes e produtos secundários da desinfecção

### 3.2.3 A Portaria 2914/2011

No Brasil a lei que organiza e caracteriza o sistema de abastecimento de água tratada para consumo humano hoje em dia é a Portaria 2914. Nela estão especificados os contaminantes que devem ser analisados a fim de que as empresas fornecedoras de água tratada sigam os padrões nacionais e que forneçam um produto que não ofereça

riscos à saúde humana. Ela também especifica quais órgãos devem ser responsáveis por fiscalizar controlar e reprimir práticas que não estejam condizentes com o especificado nesta portaria.

A Portaria 2914 foi formulada em Dezembro de 2011 e ela é uma revisão de portarias antigas (como a última: Portaria MS nº 518/2004) destinadas à qualidade da água para consumo. Esta é a quinta versão de uma sequência de tentativas que visavam o enquadramento das normas e dos padrões de qualidade nas reais necessidades de obtenção de águas tratadas destinadas ao consumo.

A sua formulação teve como coordenação os seguintes órgãos: Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador e da Secretaria de Vigilância em Saúde do Ministério da Saúde. E teve como participação, representantes do setor da saúde, de instituições de ensino e pesquisa, de associações de empresas de abastecimento de água e de órgãos de meio ambiente e recursos hídricos.

As substâncias químicas que eram reconhecidas pela legislação como perigosas e que ofereciam riscos a saúde na antiga portaria (518/2004) totalizavam 74 itens. Agora, nesta atual portaria (2914/2011), esse número subiu para 87 substâncias (RIBEIRO 2012). Contudo, percebe-se que dentro desses 87, nenhuma substância é um desregulador endócrino. Este está sendo um ponto bastante criticado por diversos especialistas da área, já que estudos mostram o grande potencial poluidor e as diversas consequências de alguns desreguladores endócrinos.

As Tabelas a seguir mostram quais foram as evoluções ocorridas em comparação das portarias 518 e 2914:

**Tabela 7. Padrão Microbiológico de Potabilidade da Água para Consumo Humano MS 518**

<b>MS 518/2004</b>				
<b>TIPO DE ÁGUA</b>		<b>PARÂMETRO</b>		<b>VMP<sup>1</sup></b>
<b>ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO</b>		Escherichia coli ou coliformes termotolerantes		Ausência em 100mL
<b>ÁGUA TRATADA</b>	<b>NA SAÍDA DO TRATAMENTO</b>	Coliformes totais		Ausência em 100mL
	<b>NO SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO (RESERVATÓRIO E REDE)</b>	Escherichia coli ou coliformes termotolerantes		Ausência em 100mL
		Coliformes totais	Sistemas que analisam menos de 40 amostras por mês	Apenas uma amostra poderá apresentar mensalmente resultado positivo em 100mL
			Sistemas que analisam 40 ou mais amostras por mês	Ausência em 100mL em 95% das amostras examinadas por mês

(1) Valor máximo permitido

**Tabela 8. Padrão Microbiológico de Potabilidade da Água para Consumo Humano MS 2914/2011**

<b>MS 2914/2011</b>				
<b>TIPO DE ÁGUA</b>		<b>PARÂMETRO</b>		<b>VMP<sup>1</sup></b>
<b>ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO</b>		Escherichia coli		Ausência em 100mL
<b>ÁGUA TRATADA</b>	<b>NA SAÍDA DO TRATAMENTO</b>	Coliformes totais		Ausência em 100mL
	<b>NO SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO (RESERVATÓRIO E REDE)</b>	Escherichia coli		Ausência em 100mL
		Coliformes totais	Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem menos de 20.000 habitantes	Apenas uma amostra, entre as amostras examinadas por mês, poderá apresentar resultado positivo
			Sistemas ou soluções alternativas coletivas que abastecem a partir de 20.000 habitantes	Ausência em 100mL em 95% das amostras examinadas por mês

(1) Valor Máximo Permitido

Comparativamente, as tabelas 7 (referente à MS 518) e 8 (referente à MS 2914) apresentam diferenças no método analítico no qual os coliformes totais deixam de ser analisados pelo total de amostras fornecidas por mês e passam a ser analisados pela quantidade de habitantes que recebem água potável através de sistemas de abastecimento coletivos. Essa mudança está de acordo com o crescimento populacional já que é mais condizente fazer análises relacionadas à quantidade da população do que à simples retirada de amostra a qual depende da capacidade de análise dos laboratórios oficiais. As quantidades de Escherichia coli e coliformes totais continuam as mesmas.

**Tabela 9. Padrão de Turbidez para Água. Tabela II (MS 518) e Anexo II (MS 2914). (Elaboração própria)**

<b>PADRÃO DE TURBIDEZ PARA ÁGUA PÓS-FILTRAÇÃO OU PRÉ-DESINFECÇÃO</b>		
<b>TRATAMENTO DA ÁGUA</b>	<b>VMP<sup>1</sup> MS 518</b>	<b>VMP<sup>1</sup> MS 2914</b>
<b>DESINFECÇÃO (PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA)</b>	1,0 uT <sup>2</sup> em 95% das amostras	1,0 uT <sup>2</sup> em 95% das amostras
<b>FILTRAÇÃO RÁPIDA (TRATAMENTO COMPLETO OU FILTRAÇÃO DIRETA)</b>	1,0 uT <sup>2</sup>	0,5 uT <sup>2</sup> em 95% das amostras
<b>FILTRAÇÃO LENTA</b>	2,0 uT <sup>2</sup> em 95% das amostras	1,0 uT <sup>2</sup> em 95% das amostras

(1) Valor Máximo Permitido

Na tabela 9 a mudança que houve foi em relação ao padrão de turbidez na etapa de filtração rápida e na de filtração lenta. Nas duas etapas o valor máximo permitido (VMP) passou a ser mais rigoroso com uma redução de 50% do VMP antigo.

**Tabela 10. Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde Tabela III (MS 518) e Anexos VII e VII (MS2914) - INORGÂNICOS**

<b>PARÂMETRO (MS 518 e MS 2914)</b>	<b>VMP<sup>1</sup> (MS 518) mg/L</b>	<b>VMP<sup>1</sup> (MS 2914) mg/L</b>
ANTIMÔNIO	0,005	0,005
ARSÊNIO	0,01	0,01
BÁRIO	0,7	0,7
CÁDMIO	0,005	0,005
CIANETO	0,07	0,07
CHUMBO	0,01	0,01
COBRE	2	2
CROMO	0,05	0,05
FLUORETO(3)	1,5	1,5
MERCÚRIO	0,001	0,001
NITRATO(COMO N)	10	10
NITRITO(COMO N)	1	1
NÍQUEL	-	0,07
SELÊNIO	0,01	0,01
URÂNIO	-	0,03

(1) Valor Máximo Permitido

A tabela 10 mostra a relação de compostos inorgânicos que devem ser controlados em águas de abastecimento. Fazendo-se uma análise desta, vemos que não houve nenhuma diminuição nos VMP para os compostos já listados na portaria anterior. Contudo, foi inserido novos compostos para serem analisados, são eles: níquel e urânio.

**Tabela 11. Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde  
Tabela III (MS 518) e Anexos VII e VII (MS2914) - ORGÂNICOS**

PARÂMETRO (MS 518 e MS 2914)	VMP <sup>1</sup> (MS 518) µg/L	VMP <sup>1</sup> (MS 2914) µg/L
ACRILAMIDA	0,5	0,5
BENZENO	5	5
BENZO[a] PIRENO	0,7	0,7
COLORETO DE VINILA	5	2
1,2 DICLOROETANO	10	10
1,1 DICLOROETENO	30	30
1,2 DICLOROETANO (CIS + TRANS)	-	50
DICLOROMETANO	20	20
DI(2-ETILHEXIL)FTALATO	-	2
ESTIRENO	20	20
PENTACLOROFENOL	-	9
TETRACLORETO DE CARBONO	2	4
TETRACLOROETANO	40	40
TRICLOROBENZENOS	20	20
TRICLOROETANO	70	20

(1) Valor Máximo Permitido

Para os orgânicos (tabela 11) alguns compostos tiveram seus VMP modificados. No caso do cloreto de vinila a mudança foi para um valor mais rigoroso, passando de 5µg/L para 2µg/L. Já a mudança do valor do tetracloroeto de carbono teve como objetivo afrouxar o VMP de 2µg/L para 4 µg/L. Alguns compostos também foram inseridos neste grupo como: 1,2 dicloroetano (cis+trans); di(2-etilhexil)ftalato e o pentaclorofenol.

**Tabela 12. Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde  
Tabela III (MS 518) e Anexos VII e VII (MS2914) - AGROTÓXICOS**

AGROTÓXICOS		
PARÂMETRO (MS 518 E MS 2914)	VMP <sup>1</sup> (518)	VMP <sup>1</sup> (2914)
ALACLOR	20	20
ALDRIN E DIELDRIN	0,03	0,03
ALDICARBE +	-	10
ALDICARBESULFONA +	-	10
ALDICARBESULFÓXIDO	-	10
ATRAZINA	2	2
BENOMIL	-	120
BENTAZONA	300	-

CARBENDAZIM	-	120
CARBOFURANO	-	7
CLORDANO	0,2	0,2
CLORPIRIFÓS	-	30
CLORPIRIFÓS-OXON	-	30
2,4 D	30	30
2,4,5 T	-	30
DDD	-	1
DDE	-	1
DDT	2	1
DIURON	-	90
ENDOSSFULFAN	20	-
ENDOSSFULFAN ( $\alpha$ $\beta$ e sais)	-	20
ENDRIN	0,6	0,6
GLIFOSATO	500	-
GLIFOSATO + AMPA	-	500
HEPTACLORO E	0,03	-
HEPTACLORO EPÓXIDO	0,03	-
HEXCLOROBENZENO	1	-
LINDANO (gama-BHC)	2	2
MANCOZEBE	-	180
METAMIDOFÓS	-	12
METALACLORO	10	10
METOXICLORO	20	-
MOLINATO	6	6
PARATIONA METÍLICA	-	19
PENDIMETALINA	20	20
PENTACLOROFENOL	9	-
PERMETRINA	20	20
PROFENOFÓS	-	60
PROPANIL	20	-
SIMAZINA	2	2
TEBUCANAZOL	-	180
TREBUFÓS	-	1,2
TRIFLURALINA	20	20

(1) Valor Máximo Permitido

Pela tabela 12 pode-se observar um grande avanço na legislação perante as substâncias químicas consideradas como agrotóxicos. O número de agrotóxicos inseridos na portaria 2914 foi de 21 itens. Isso reflete a grande preocupação da sociedade quanto ao mal que essas substâncias podem causar tanto ao ambiente quanto à saúde humana. Contudo, como dito anteriormente, esses VMP's ainda são obsoletos,

pois não representam o real potencial poluidor dessas substâncias, por isso os agrotóxicos são considerados micropoluentes emergentes.

**Tabela 13. Padrão de Potabilidade para Substâncias Químicas que Representam Risco à Saúde Tabela III (MS 518) e Anexos VII e VII (MS2914) - DESINFETANTES**

DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECÇÃO		
PARÂMETRO (MS 518 E MS 2914)	VMP <sup>1</sup> (518)	VMP <sup>1</sup> (2914)
BROMATO	0,025	0,01
CLORITO	0,2	1
CLORO LIVRE	5	5
MONOCLORAMINA	3	-
2,4,6 TRICLOROFENOL	0,2	0,2
TRIHALOMETANOS	0,1	0,1
CLORAMINAS TOTAL	-	4
ÁCIDOS HALOACÉTICOS TOTAL	-	0,08

(1) Valor Máximo Permitido

Em relação aos desinfetantes listados na nova portaria, cloraminas total e ácidos haloacéticos total não estavam relacionados na portaria anterior. Na tabela 13 vemos também que o Bromato teve seu VMP diminuído, diferentemente, o clorito teve seu VMP aumentado, o que retrata a condição de que para alguns parâmetros houve afrouxamento e para outros houve um maior rigor.

Fazendo uma análise um pouco mais concisa, Ribeiro (2012) selecionou algumas mudanças que irão afetar diretamente o sistema de tratamento e abastecimento de água, são elas:

- “Não será mais necessário realizar análises de flúor nas Rede de Distribuição. Somente os resultados de produção serão suficientes para a Vigilância Sanitária. Para SABESP isso representa uma redução de aproximadamente 55mil ensaios por ano neste parâmetro.
- “Para parâmetros físico-químicos, é necessário considerar o histórico de resultados para avaliar se a água está atendendo ou não aos padrões da Portaria. Anteriormente qualquer resultado unitário fora dos padrões já poderia desclassificar a potabilidade da água.”
- “O limite de turbidez após a filtração reduziu de 1,0 para 0,5NTU, com prazo de quatro anos para atendimento. As unidades que operam ETAs

já podem fazer análise crítica de seus sistemas para avaliar se estão atendendo a este novo limite.”

- “Deverá ser feita uma análise de turbidez para cada análise de bacteriologia. Isso já era recomendação na Portaria anterior e agora virou exigência.”
- “A frequência mínima exigida de visitas a sistemas de produção por poços reduziu de diária para duas vezes por semana.”
- “As análises de gosto e odor deverão ser feitas em todos os sistemas produtores, com frequência semestral para poços e trimestrais para mananciais superficiais. Mas está bem mais definido na Portaria um prazo de dois anos para isso.”
- “Fica permitido concentrações de ferro e manganês acima do VMP desde que os mesmos estejam complexados e possuam concentração máxima de 2,4 e 0,4mg/L respectivamente. Na portaria anterior o fato de clarificar a água com a adição de complexantes ainda classificava a água como “não potável” já que o teor de ferro e manganês não eram reduzidos.”
- “Foram inseridos 19 novos parâmetros de ensaio para monitoramento, a maioria deles orgânicos e agrotóxicos. Já começamos a implantar a metodologia necessária para a realização desses parâmetros no laboratório do TOQ.”
- “Fica obrigatório o ensaio de *Cryptosporidium* e *Giardia* para captações que apresentem resultados de *E. Coli* acima de 1000/100mL, considerando uma média geométrica anual. O TOQ já realiza esses ensaios, mas termos que levantar os dados dos mananciais para dimensionar qual será a demanda a partir de agora.”

Nesse sentido, como se pode verificar, na Portaria 2914 não há menção de micropoluentes relacionados às substâncias farmacológicas e hormonais.

A Portaria 2914 foi elaborada com a participação de vários setores, todos voltados para uma só finalidade: “proteção da saúde humana” (RIBEIRO 2012). Ainda

segundo o autor: “Naturalmente, em se tratando de uma norma de uso obrigatório em todo território nacional, heterogêneo por natureza, sempre haverá críticas, às vezes considerando a norma excessivamente permissiva, e outras, desnecessariamente exigente ou rigorosa”.

Ainda, de acordo com Ribeiro (2012) a portaria foi criada levando em consideração, também, critérios de avaliação de risco. Esses critérios de avaliação de riscos são evidenciados nas inclusões de novos poluentes e contaminantes e na retirada ou no afrouxamento de concentrações de alguns poluentes. “Obviamente, o que se busca é a minimização de riscos tomando como referência o que se tem de mais atual em termos de abordagem científica, as mesmas utilizadas pela Organização Mundial da Saúde” (RIBEIRO 2012).

Em sua entrevista Reibeiro (2012) cita: “Nós, as empresas de saneamento, não tivemos todas as nossas solicitações atendidas, mas elas foram bastante discutidas e pudemos passar nossa visão de como a empresa trabalha para atender a portaria diariamente. A experiência das empresas de saneamento foi importante na definição de algumas exigências.” Ou seja, vê-se que opiniões de vários segmentos foram ouvidas, mas não necessariamente acatadas, reforçando mais ainda o fato desta portaria ter sido amplamente divulgada.

Outros pontos que chamam a atenção para a nova portaria e que não foram abordados por Ribeiro (2012) são mostrados abaixo:

- A portaria 2914 “se aplica à água destinada ao consumo humano proveniente de sistema e solução alternativa de abastecimento de água” por esse motivo esta portaria não pode ser aplicada à água obtida de forma natural direta da fonte. Por outro lado, ela se preocupa com toda água proveniente de sistema ou solução alternativa coletiva e individual de abastecimento de água, ou seja, deve haver um controle rígido desse tipo de sistema.
- Em caso de surto de diarreia aguda ou qualquer outra doença de transmissão feco-oral cabe aos Estados em parceria com os Municípios realizar os seguintes procedimentos: análise microbiológica completa; análise para pesquisa de vírus e protozoários; e envio de cepas de

*Escherichia coli* aos laboratórios de referência nacional para a identificação sorológica.

- Só poderá ser utilizada água proveniente de solução alternativa coletiva quando não houver rede de distribuição de água ou em situações de emergência e intermitência. Cabe à autoridade municipal de saúde pública a análise da situação de emergência e intermitência.
- A água proveniente de sistema de tratamento não pode ser misturada a rede de distribuição.
- Para a avaliação de risco microbiológico recomenda-se a análise de vírus entéricos.
- Para as análises de qualidade da água os laboratórios responsáveis devem estar de acordo com as exigências de gestão de qualidade perante aos requisitos da NBR ISSO/IEC 17025:2005. E as metodologias analíticas aplicadas devem seguir as normas nacionais ou internacionais mais recentes como: “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW) de autoria das instituições APHA, AWWA e WEF; United States Environmental Protection Agency (USEPA); Normas publicadas pela International Standardization Organization (ISO); e metodologias propostas pela organização mundial da saúde (OMS)”.

### **2.2.3 Micropoluentes e o Brasil:**

No Brasil o tema “micropoluentes em águas que atuam como desreguladores endócrinos” é um parâmetro relativamente novo em centros de pesquisas e ETAs. Mesmo que haja, internacionalmente, métodos de análises para a detecção desses poluentes, o Brasil ainda não possui uma bancada especializada neste assunto, para uma implementação disseminada. São poucos os trabalhos encontrados na literatura, entretanto, este cenário tem mudado a cada ano, visto que cada vez mais, estudos sobre micropoluentes em águas tem sido incentivados.

O primeiro estudo sobre este tipo de poluentes foi feito em 1999 no Estado do Rio de Janeiro, onde foi avaliada a presença de resíduos de fármacos como antiinflamatórios, analgésicos e antilipêmicos (diminuem a quantidade de lipídeos no

sangue) em água potável, rios de captação e afluentes e efluentes de ETEs. A ordem de grandeza achada nesta primeira análise foi de 100 a 10ng/L (ROSA 2013).

Somente 10 anos depois foi feito um novo estudo no qual foi encontrado interferentes endócrinos como: estrogênios, progestogênios, fitoestrogênios. As concentrações achadas foram na mesma ordem de grandeza dos poluentes encontrados 10 anos antes. Recentemente Gonçalves (2012) fez um estudo no qual testou a presença de 35 poluentes em diversas amostras coletadas em diferentes rios como o Rio Guandu e o Rio Paraíba do Sul. Como resultado obteve positivo para a presença desses compostos em todas as amostras que retirou.

Mesmo com os resultados demonstrados anteriormente a presença desses novos micropoluentes (mais basicamente desreguladores endócrinos como os hormônios) é de certa maneira relevante. Contudo, ainda não foi feito um estudo e uma quantificação dessas substâncias na água ao longo do tempo no Rio de Janeiro.

De acordo com (ROSA 2013), o grande problema dessa temática no Brasil é a falta de mão-de-obra especializada, ou seja, há uma falta de profissionais qualificados para esse tipo de pesquisa, a qual geraria mais publicações sobre o assunto e conseqüentemente uma maior disseminação do tema “desreguladores endócrino”. Juntamente a este problema existem outros empecilhos que dificultam o esclarecimento, como: investimento em infraestrutura laboratorial; concessão de bolsas destinadas pesquisa e desenvolvimento; interação entre centros de pesquisa, universidades, poder público e empresas privadas; dificuldade de acreditação de métodos analíticos desenvolvidos nacionalmente, entre outras.

Mesmo que haja o desenvolvimento de técnicas analíticas que detectem quantidades mínimas de micropoluentes, que haja o aumento da conscientização pública e que haja a necessidade da melhoria do tratamento de água para consumo, isso tudo não irá ter grandes repercussões se a legislação brasileira não acompanhar essas necessidades. E o que se pode perceber é que nessa nova Portaria (2914/2011) não há nenhuma referência aos desreguladores endócrinos como os hormônios. Contudo, a Portaria trata de alguns micropoluentes como os agrotóxicos, os quais devem ser respeitados os valores máximos de cada componente.

Percebendo essa carência de uma legislação mais repressiva com relação aos micropoluentes o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (Ministério do Meio Ambiente) publicou em Diário Oficial, no dia 10 de Julho de 2012, a Moção número 61, no qual “Recomenda promoção de ações de ciência e tecnologia para melhoria de

técnicas de monitoramento e de tratamento de água de abastecimento e de efluentes, visando a remoção de micropoluentes emergentes e eliminação de microorganismos patogênicos emergentes”.

Segundo Pádua (2009) a contaminação de micropoluentes no Brasil acontece não só pela falta de monitoramento de lançamento de esgoto e resíduos, mas também acontece pelo crescimento urbano desordenado que não permite a construção de uma rede de coleta de esgoto, tanto doméstica quanto industrial, eficaz. O aumento da atividade industrial do país também contribui para este cenário. Atualmente, no Brasil, as indústrias procuram não mais se localizar nos grandes centros urbanos, mas em regiões um pouco mais afastadas (interior) que permitam uma logística boa, menos impostos e valores de hectare e de mão-de-obra mais baratos. Contudo, a fixação dessas indústrias gera efluentes e rejeitos onde a região não se preparou para receber, ou seja, os poluentes podem ser despejados em locais inapropriados contaminando, assim, aquíferos e mananciais que abastecem a população. E normalmente nessas regiões mais afastadas a fiscalização é menos efetiva.

Em relação aos motivos com que ocorre a poluição a Tabela 14 mostra dados do IBGE (2005) que fornecem as principais causas:

**Tabela 14. Proporção de municípios com ocorrência de poluição do recurso água, por tipo de causas mais apontadas, segundo as regiões, em 2002 (IBGE 2005)**

	Brasil	Norte	Nordeste	Sudeste	Sul	Centro-Oeste
Despejo de esgoto doméstico	75	63	80	82	68	62
Uso de agrotóxicos e fertilizantes	43	19	38	35	63	46
Criação de animais	39	25	35	32	58	40
Disposição inadequada de resíduos sólidos	39	49	44	38	32	35

A tabela 14 mostra que o despejo de esgoto doméstico é o maior contribuinte para a poluição no Brasil e é bem mais significativo nos estados do Sudeste e Nordeste por causa da quantidade populacional. Contudo, ainda sim, foi o maior motivo de poluição em todas as regiões. O uso de agrotóxicos ou fertilizantes e a atividade de suinocultura estão mais relacionados à poluição em ambientes em que o ruralismo é mais intensificado, ou seja, no Centro-Oeste e no Sul onde tem muitas plantações e criação de gado, por exemplo. A disposição inadequada de resíduos sólidos é um fator

significante para as regiões Norte e Nordeste. Nessas duas regiões a disposição é feita sem os cuidados necessários como o estudo prévio da geografia onde serão depositados os resíduos. Assim, pode-se concluir que regiões que possuem menor densidade populacional têm problemas de poluição do recurso água por causa do uso de agrotóxico ou fertilizantes e da criação de animais; já as regiões que possuem uma maior densidade populacional possuem problemas como o despejo de esgoto doméstico (IBGE 2005).

Segundo Pádua (2009) algumas regiões brasileiras possuem bacias hidrográficas em condições críticas de poluição e essas regiões ficam localizadas próximas a centros urbanos. Algumas bacias destacadas foram:

- Região hidrográfica do Pará: bacias do Alto Iguaçu (Curitiba), alto Tietê (São Paulo), Piracicaba (Campinas), Meia Ponte (Goiânia), Rio Preto (São José do Rio Preto);
- Região Hidrográfica do São Francisco: bacia do Rio das Velhas, Pará e Paraopeba (Belo Horizonte);
- Região Hidrográfica do Atlântico Leste: bacia dos rios Joanes e Ipitanga (Salvador);
- Região Hidrográfica do Atlântico Sul: bacia dos rios dos Sinos e Gravataí (Porto Alegre);
- Região Hidrográfica Atlântico Sudeste: bacia do Rio Paraíba do Sul (Juiz de Fora), bacia do rio Jucu (Vitória);
- Região Hidrográfica do Paraguai: bacia do rio Miranda (Aquidauama).

Com a demonstração dos tipos de poluição em recurso água feita anteriormente, pode-se ver que a poluição de recursos hídricos por micropoluentes pode afetar todas as regiões do Brasil sendo o despejo inadequado de esgoto doméstico o principal deles. Isso é confirmado pela quantidade e pela concentração com que os hormônios desreguladores são excretados dos seres humanos.

Na Tabela 15 é mostrado a quantidade média de hormônio excretado por uma pessoa diariamente.

**Tabela 15. Excreção diária de estrogênio pelos seres humanos (Pádua 2009)**

Categoria (µg/dia)	17β-Estradiol	Estrona	Estriol
Homens	1,6	3,9	1,5
Mulheres Férteis	3,5	8	4,8
Mulheres na Menopausa	2,3	4	1
Mulheres Grávidas	259	600	6000

Para a substância 17α-etinilestradiol, foi considerado um grupo de mulheres que consomem essa substância em 35µg/dia.

Como a quantificação no Brasil de micropoluentes é ainda obsoleta, não há nenhum controle sobre o despejo dessas substâncias e como elas se comportam ao longo do tempo. Contudo, pode-se fazer uma estimativa deste lançamento através de dados obtidos a partir de entidades governamentais que regulam e acompanham outros indicadores, como a quantidade de água consumida nacionalmente, a quantidade da população e a excreção desses micropoluentes pelos seres humanos. A tabela 16 é uma adaptação de Pádua (2009) utilizando um volume de água anual consumido no valor de 142,7 L/hab.dia relativo ao ano de 2004 (SNSA 2005). Esta tabela representa uma estimativa referente à quantidade de estrógeno lançada no ambiente pelos seres humanos. Para a construção desta tabela foi utilizado dados do censo demográfico feitos pelo IBGE no ano de 2000 e foi considerado também que 35% das mulheres entre 12 e 49 anos utilizam anticoncepcionais.

**Tabela 16. Estimativa de carga de alguns estrógenos lançada no ambiente pelos seres humanos referente ao ano de 2004 (Adaptado de PÁDUA 2009)**

Categoria	Quantidade de pessoas	Carga anual (kg)			
		17β-Estradiol	Estrona	Estriol	17α-Etinilestradiol
Homens acima de 12 anos	61.608.671	35,98	87,7	33,73	-
Mulheres entre 12 e 49 anos	50.437.982	64,43	147,28	88,37	225,52
Mulheres acima de 49 anos	14.508.639	12,18	21,18	4,3	-
Total	126.555.292	112,59	256,16	126,4	225,52
Concentração nos esgotos (ng/L)		17,1	38,9	19,2	34,2

Fazendo uma correlação desta tabela para dados atuais tem-se que o volume de água anual consumido passou para 162,6 L/hab.dia no ano de 2011 (SNSA 2013). O censo demográfico utilizado na elaboração da tabela 17 a seguir foi do ano de 2010 (IBGE 2010) e a consideração de 35% das mulheres entre 12 e 49 anos que utilizam anticoncepcionais foi mantida.

**Tabela 17. Estimativa de carga de alguns estrógenos lançada no ambiente pelos seres humanos referente ao ano de 2011. (elaboração própria baseado em IBGE 2010)**

Categoria	Quantidade de pessoas	Carga anual (kg)			
		17 $\beta$ -Estradiol	Estrona	Estriol	17 $\alpha$ -Etinilestradiol
Homens acima de 12 anos	75.623.422	44,16	107,65	41,40	-
Mulheres entre 12 e 49 anos	58.755.014	75,06	171,56	102,94	750,60
Mulheres acima de 49 anos	21.104.028	17,72	30,81	7,70	-
Total	155.482.464	136,94	310,03	152,05	750,60
Concentração nos esgotos (ng/L)		14,84	33,60	16,48	81,34

Os valores totais de carga anual de cada hormônio lançados foram obtidos da seguinte maneira:

$$Q \times H \times 365 \times 10^{-9}$$

Sendo:

- Q: quantidade de pessoas em determinada categoria
- H: quantidade de hormônio excretada em determinada categoria

Os valores de concentrações nos esgotos foram obtidos pela seguinte equação:

$$\frac{C \times 10^3 \times 10^9}{T \times V \times 365}$$

Sendo:

- C: total de carga anual de cada hormônio [kg/ano]
- T: total de habitantes considerados [hab]
- V: volume de água consumido [L/dia.hab]

Os resultados apresentados nas tabelas permitem ver que a estimativa de concentração de poluentes como 17 $\beta$ -estradiol, estrona e estriol diminui com o tempo. Contudo isto pode ser um falso resultado, pois os cálculos levam em consideração o consumo de água e o aumento da população nos quais não aumentaram na mesma proporção que o aumento de excreção desses poluentes pelos seres humanos. A carga total excretada aumentou por causa do aumento da população (21% para o 17 $\beta$ -estradiol, 21% para a estrona, 20% para o estriol). Contudo esse aumento não foi maior que o aumento do consumo de água (13%) juntamente com o aumento do total de habitantes (23%), conferindo, assim, valores menores de concentração de poluentes nos esgotos no ano de 2011. Diferentemente, o hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol apresentou um valor de concentração nos esgotos maior no ano de 2011 do que no ano de 2004. Isto está relacionado a um aumento maior da carga total de poluente excretado (233% para 17 $\alpha$ -etinilestradiol) comparado ao aumento do consumo de água e do total de habitantes.

Apesar dos cálculos feitos, seria necessário considerar mais dados para essa estimativa no qual consideraria o somatório das concentrações desses hormônios lançados ao ambiente ao longo dos anos, o volume de esgoto lançado por ano, o volume de remoção por tratamento desses micropoluentes, a quantidade degradada naturalmente, a vazão com que esses micropoluentes são lançados ao mar, entre outros. Contudo, fazendo uma comparação dos resultados obtidos pela estimativa com valores reais de amostras coletadas por Pádua (2009) há semelhanças nos resultados. Como, por exemplo, nas amostras reais que foram coletadas nos mananciais da Região Metropolitana de Minas Gerais foram achados valores entre 1,5 e 36,8 ng/L de estradiol e de 3 a 54ng/L para o 17 $\alpha$ -etinilestradiol.

### **3.4 Água nos Estados Unidos da América (EUA)**

#### **2.3.1) Histórico**

A crescente industrialização nos anos 90, a revolução americana e o estopim da urbanização, fez com que a poluição no território norte americano aumentasse cada vez mais (EPA 1992). Desde 1893 o governo dos EUA já compartilhava da idéia de controle e monitoramento da água que seria fornecida ao consumo humano. Essa idéia é comprovada pela criação, organizada pelo congresso norte americano, do *Interstate Quarantine Act*, no qual autoriza a *United States Public Health Service* (USPHS) a produção de normas e técnicas que controlem a disseminação de doenças infectocontagiosas. Em 1914 foi instituída a primeira norma referente a padrões

microbiológicos, cujos organismos patogênicos podiam ser transportados por intermédio da água. Este mesmo órgão (USPHS) foi o que instituiu a *Safe Drinking Water Act* (SDWA) a qual listava os padrões de potabilidade. A USPHS sofreu três alterações nos anos de 1925, 1946 e 1962 com o intuito de aumentar o número de parâmetros relacionados e esteve ativa até o ano de 1972 quando a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) entrou em vigor (PÁDUA 2009).

A nova reformulação da SDWA foi proposta pela EPA no ano de 1973 com o intuito de providenciar soluções efetivas para o sistema público de abastecimento de água (USEPA 1973). Um Ano depois (1974) o presidente americano Ford assinou a reestruturação da SDWA. Essa nova legislação, que incumbia a EPA a estabelecer métodos analíticos para a água destinada ao consumo humano, também exigia que a agência enviasse ao congresso um relatório sobre os resultados da pesquisa dentro de seis meses, pesquisa na qual a EPA deveria realizar para saber qual era o cenário das fontes de água no território norte americano. Neste estudo foram consideradas 70 cidades que iriam fornecer amostras das fontes de água para consumo. As análises foram feitas com o intuito de determinar alguns compostos orgânicos voláteis (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano, bromofórmio, tetracloro de carbono e 1,2-dicloroetano) que provavelmente seriam resíduos do tratamento de desinfecção da água, o qual utilizava compostos clorados (USEPA 1974).

Após três anos de pesquisa os padrões de água potável dos EUA entraram em vigor. Dentre os padrões expostos na SDWA de 1977 estão: contaminantes microbiológicos, seis pesticidas orgânicos, turbidez e contaminação radiológica. Contudo, as companhias que administravam os sistemas de distribuição não necessariamente deveriam estar com todas as amostras dentro dos padrões estabelecidos no mesmo momento em que foi assinada a reformulação da SDWA. Os únicos parâmetros que deveriam estar de acordo com os valores estabelecidos eram a turbidez e os coliformes, para o resto dos parâmetros, foi dado um tempo para que as companhias se reestruturassem e reorganizassem seus tratamentos (EPA 1977).

Até 1986 a SDWA não era reconhecida como lei, mas sim como uma regulamentação a boas práticas, ou seja, uma recomendação para que as companhias fornecessem água potável à população norte americana. Contudo, neste ano, o presidente Ronald Reagan assinou algumas alterações a serem feitas na SDWA e com isso virar lei em todo o país. A garantia de lei da SDWA permitiu que a questão do fornecimento de água própria para o consumo humano fosse tratada com penalidades

civil e criminal, para as irregularidades encontradas e comprovadas. Nesta alteração foram inclusos 83 novos contaminantes e foi inserido o conceito de *Maximum Contaminant Levels* (MCL) o qual se refere à quantidade máxima permitida de contaminante (EPA 1986).

Em 1992 a SDWA passou por outra mudança, na qual foram inseridos mais 23 contaminantes, sendo que cinco desses contaminantes eram considerados prováveis carcinogênicos e outros nove, inseticidas. Foi inserido também o conceito de *Maximum Contaminant Level Goals* (MCLG) o qual fornece o nível do contaminante que não foi registrado nenhum efeito e que permite uma margem adequada de segurança (EPA 1992).

A SDWA foi mais uma vez revisada no ano de 1996 e foi assinada pelo presidente Clinton. Esta revisão permitiu que os cidadãos norte americanos pudessem saber e conhecer quais são as substâncias monitoradas e quais as concentrações que elas estão se apresentando. Esses parâmetros deveriam estar descritos nas próprias contas de água. Além dessa nova vantagem também houve restrições ainda maiores com os parâmetros relacionados (EPA 1996). Foi nesta revisão que foi introduzido no ambiente norte americano o conceito de desreguladores endócrinos e que incumbia à EPA a realizar pesquisas sobre este tema, ou seja, a EPA seria a responsável por identificar as substâncias que atuavam como desreguladores endócrinos e para que isto acontecesse foi criada no mesmo ano a *Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee* (EDSTAC) a qual ajudaria a EPA nas pesquisas (EPA 2011).

### **2.3.2) Legislação dos EUA (USEPA)**

O congresso americano designou uma agência regulatória, chamada EPA (“Environmental Protection Agency”), para relacionar as necessidades de implementação de leis voltadas para as questões ambientais. Além disso, há também as chamadas EOs que são um número de Ordens executivas presidenciais que desempenham um papel central nas atividades da EPA.

A EPA está subordinada às leis e às EOs que direcionam seus trabalhos e que visam a proteção da saúde humana e do ambiente. A seguir estão destacadas algumas leis nas quais a EPA é influenciada: Administrative Procedure Act (APA); Congressional Review Act (CRA); EO 12866 (Regulatory Planning Review); EO 13132 (Federalism); EO 13175 (Consultation and Coordination With Indian Tribal Governments); Federal Advisory Committee Act (FACA); Freedom of Information Act

(FOIA); Paperwork Reduction Act (PRA); Privacy Act; Regulatory Flexibility Act (RFA); e Unfunded Mandates Reform Act (UMRA).

A EPA também está subordinada a administrar e regularizar Algumas leis como: Atomic Energy Act (AEA); Clean Air Act (CAA); Clean Water Act (CWA); Endangered Species Act (ESA); Energy Police Act; Noise Control Act; Oil Pollution Act; Pollution Prevent Act (PPA); Safe Drinking Water Act (SDWA); Shore Protection Act (SPA); e Toxic Substances Control Act (TSCA). No presente trabalho iremos discursar sobre as leis voltadas para o controle de qualidade da água destinada ao consumo humano, ou seja, a lei norte americana SDWA.

A lei *Safe Drinking Water Act* (SDWA) foi estabelecida para a proteção da qualidade da água de consumo nos Estados Unidos. Esta lei é focada em todas as águas que são destinadas direta ou indiretamente para o consumo, mesmo que sejam águas subterrâneas ou superficiais. Ela autoriza a EPA a estabelecer métodos que visem à proteção da água que sai da torneira e a requerer que todos os responsáveis (diretores e operadores), do sistema público de abastecimento de água potável, obedeçam às regras e metodologias por ela estipuladas. Contudo, os governos estatais também devem fomentar a implementação de metodologias secundárias além da EPA que podem ser ou não aprovadas. Porém a EPA é a organização de maior relevância na formulação de metodologias e padrões dos Estados Unidos. Além disso, a EPA estabelece padrões mínimos para que os programas estatais possam proteger as fontes de água subterrâneas, que são direcionadas para o consumo humano, e de perigos contra a pureza desta água por injeção de fluidos. A SDWA não regulariza poços privados que sirvam a menos de 25 pessoas.

O objetivo da EPA é selecionar certos contaminantes e estipular limites de concentração aceitáveis. Esses limites devem estar de acordo com as necessidades do bem-estar do ser humano e das possibilidades de tratamento que se pode fazer na água que servirá para consumo, ou seja, no momento de estipular os limites de cada contaminante a EPA se preocupa tanto com a tecnologia disponível para tratamento tanto com os níveis aceitáveis para não afetar o consumidor. Outro fator importante é que a EPA fornece desde os tipos de ensaios que devem ser feitos para a análise da qualidade da água até como deve ser feito e conduzido o sistema de tratamento de água natural e contaminada.

Além das regras que a EPA estipula a SDWA também oferece a possibilidade de cada estado estipular outros limites aceitáveis de contaminantes, contudo estes limites

devem ser mais rigorosos que os estipulados pela EPA, e os próprios estados e territórios dos Estados Unidos devem vistoriar os sistemas de tratamento de água dentro de suas fronteiras.

A EPA divide os principais (ou básicos) contaminantes a serem analisados em: microorganismos, desinfetantes, subprodutos de desinfetantes, inorgânicos, orgânicos e radioativos. As Tabelas 18, 19, 20, 21 são baseadas nos valores disponibilizados pela EPA.

**Tabela 18. Nível Máximo de Microorganismos Contaminantes (USEPA 2009)**

Microorganismos	MCLG <sup>1</sup> (mg/L)	MCL <sup>2</sup> ou TT <sup>3</sup> (mg/L)
<i>Cryptosporidium</i>	zero	TT
<i>Giardia Lamblia</i>	zero	TT
heterotróficos	n/a	TT
Coliformes Totais (inclui coliformes fecais e <i>E. Coli</i> )	zero	5%
Turbidez	n/a	TT
vírus	zero	TT

(1) Nível Máximo de Contaminante que não surte efeito

(2) Nível Máximo de Contaminante

(3) Técnica de Tratamento

**Tabela 19. Nível Máximo de Bioprodutos Desinfetantes (USEPA 2009)**

Bioprodutos Desinfetantes	MCLG <sup>1</sup> (mg/L)	MCL <sup>2</sup> ou TT <sup>3</sup> (mg/L)
Bromato	zero	0,01
Cloreto	0,8	1
Ácidos Haloacéticos	n/a	0,06
Trihalometanos	n/a	0,08

(1) Nível Máximo de Contaminante que não surte efeito

(2) Nível Máximo de Contaminante

(3) Técnica de Tratamento

**Tabela 20. Nível Máximo de Desinfetantes (USEPA 2009)**

Desinfetantes	MRDLG <sup>1</sup>	MRDL <sup>2</sup>
Cloroamina	4	4
Cloro	4	4
Dióxido de Cloro	0,8	0,8

(1) Nível Máximo de Desinfetante Residual que não surte efeito

(2) Nível Máximo de Desinfetante Residual

Tabela 21. Níveis Máximo de Orgânicos (USEPA 2009)

Orgânicos	MCLG <sup>1</sup> (mg/L)	MCL <sup>2</sup> ou TT <sup>3</sup> (mg/L)
Acrilamida	zero	TT
Alaclor	zero	0,002
Atrazina	0,003	0,003
Benzeno	zero	0,005
Benzeno(a)pireno	zero	0,0002
Carbofurano	0,04	0,04
Tetracloroeto de Carbono	zero	0,005
Clordano	zero	0,002
Clorobenzeno	0,1	0,1
2,4-D	0,07	0,07
1,2-Dibromo-3-cloropropano (DBCP)	zero	0,0002
o-diclorobenzeno	0,6	0,6
p-diclorobenzeno	0,075	0,075
1,2-dicloroetano	zero	0,005
1,1-Dicloroetano	0,007	0,007
cis-1,2-Dicloroetano	0,07	0,07
trans-1,2-Dicloroetano	0,1	0,1
Diclorometano	zero	0,005
1,2-dicloropropano	zero	0,005
Di(2-etilhexil)adipato	0,4	0,4
Di(2-etilhexil)fatlico	zero	0,006
Dinoseb	0,007	0,007
Dioxina (2,3,7,8 - TCDD)	zero	0,00000003
Diquat	0,02	0,02
Endothal	0,1	0,1
Edrin	0,002	0,002
Epiclorohidrina	zero	TT
Etilbenzeno	0,7	0,7
Dibrometo de Etileno	zero	0,00005
Glifosato	0,7	0,7
Heptacloro	zero	0,0004
Epóxido Heptacloro	zero	0,0002
Hexaclorobenzeno	zero	0,001
Hexaclorociclopentadieno	0,05	0,05
Lindano	0,0002	0,0002
Metoxicloro	0,04	0,04
Oxamil	0,2	0,2
PCB	zero	0,0005
Pentaclorofenol	zero	0,001
Picloram	0,5	0,5
Simazina	0,004	0,004
Estireno	0,1	0,1
Tetracloroetileno	zero	0,005
Tolueno	1	1
Toxaphene	zero	0,003

2,4,5-TP	0,05	0,05
1,2,4-Triclorobenzeno	0,07	0,07
1,1,1- Tricloroetano	0,2	0,2
1,1,2-Tricloroetano	0,003	0,005
Tricloroetileno	zero	0,005
Cloreto de vinila	zero	0,002
Xilenos (total)	10	10

(1) Nível Máximo de Contaminante que não surte efeito

(2) Nível Máximo de Contaminante

(3) Técnica de Tratamento

Há também um subgrupo regularizado pela EPA chamado de *Secondary Drinking Water Regulations* o qual seleciona contaminantes que podem afetar as características estéticas da água (sabor, odor e cor), mas não oferecem riscos a saúde humana. Os contaminantes que estão relacionados na Tabela 22 são recomendados pela EPA para serem analisados, contudo isso não é estritamente necessário já que é somente uma recomendação para a obtenção de uma água pura. Cabe aos estados definirem se vão adotá-lo ou não.

É importante que o sistema de tratamento de águas de cada Estado leve em consideração os contaminantes secundários, pois caso haja alguma alteração na coloração, no odor ou no paladar, os consumidores podem não querer mais utilizar a água vinda desta estação de tratamento, mesmo que eles saibam que a mesma está fora do enquadramento de potencial poluidor, não oferecendo, portanto, risco a saúde. Essa repulsa pode acarretar problemas como a imagem da empresa perante aos consumidores afetando diretamente o Estado.

**Tabela 22. Nível Máximo de Contaminantes Secundários (USEPA 2009)**

Contaminante	Padrões Secundários (mg/L)
Alumínio	0,5 a 0,2
Cloro	250
Cor	15 UC
Cobre	1
Corrosividade	não corrosivo
Flúor	2
Agentes Espumantes	0,5
Ferro	0,3
Manganês	0,05
Odor	3 TON
pH	6,5-8,5
Prata	0,1
Sulfato	250
STD	500
Zinco	5

### **2.3.3) Desreguladores Endócrinos e os EUA**

A ideia de desreguladores endócrinos foi disseminada na comunidade norte americana a partir da revisão feita na SDWA, no ano de 1996. Foi decidido que seria a EPA, o órgão que promoveria todas as buscas para saber quais substâncias que permaneciam nas águas de abastecimento e que poderiam atuar como desreguladores endócrinos. Contudo, essas pesquisas que estão sendo realizadas esbarram no problema de quantificação e identificação de substâncias, as quais se apresentam com concentrações tão pequenas que dificultam todo esse rastreamento. Como este tipo de ciência é completamente novo, cientistas de todo mundo ainda desenvolvem métodos válidos que permitam a detecção dessas substâncias (EPA 2011).

Atualmente, a EPA se preocupa com alguns tipos de desreguladores endócrinos que estão diretamente ligados aos estrógenos, andrógenos e hormônios da tireóide. A consideração feita é de que os poluentes que dão origem à contaminação estão relacionados a pesticidas, substâncias químicas comerciais (fármacos) e contaminantes ambientais (EPA 2011).

A EPA desenvolve um estudo junto com a EDSP (*Endocrine Disruptor Screening Program*) e uma das etapas para selecionar os contaminantes é a *Tier 1*. Esta fase passou, e ainda passa, por várias etapas de seleção de micropoluentes, contudo,

todos esses contaminantes relacionados possuem alguma relação com o sistema endócrino. Essas substâncias foram listadas a partir de avaliações feitas através de métodos computacionais toxicológicos avançados que permitem escanear compostos químicos, considerando suas propriedades físicas, meios de exposição e os efeitos que proporcionam (JONES 2013).

A última atualização da lista de contaminantes foi feita em Junho de 2013 e conta com 109 substâncias químicas (68 comerciais e 41 aditivos de pesticidas); 20 dos químicos comerciais são encontrados em fontes de água para consumo humano. Contudo, essa lista ainda não tem caráter regulamentador, ela é apenas uma seleção feita pela EPA de possíveis microcontaminantes que podem atuar como desreguladores endócrinos, e devem, ainda, passar por testes (também estão sendo implementados e serão realizados pelo EDSP) para validar a proposição e as quantidades permitidas no ambiente aquático (EPA 2013).

**Tabela 23. Segunda lista de Compostos Químicos para Averiguação da ESDP (EPA 2013)**

<b>1,1,1,2 Tetracloroetano</b>	<b>4,4' Metilenodianilina</b>	<b>Anilina</b>
<b>1,1,1 Tricloroetano</b>	<b>Acetaldeído</b>	<b>Bensulida</b>
<b>1,1,2 Tricloroetano</b>	<b>Acetamida</b>	<b>Benzeno</b>
<b>1,1 Dicloroetano</b>	<b>Acetocloro</b>	<b>Benzo(a)pireno</b>
<b>1,1Dicloroetileno</b>	<b>Ácido Acetocloro etanosulfônico</b>	<b>Butilatado hidroxianisol</b>
<b>1,2,3 Tricloropropano</b>	<b>Ácido Acetocloro oxanílico</b>	<b>Tetracloroeto de Carbono</b>
<b>1,2,4 Trichlorobenzene</b>	<b>Acroleína</b>	<b>Clorobenzeno</b>
<b>1,2 Dicloroetano</b>	<b>Acrilamida</b>	<b>cis 1,2 Dicloroetileno</b>
<b>1,2 Dicloropropano</b>	<b>Alaclor</b>	<b>Cletodim</b>
<b>1,3 Dinitrobenzeno</b>	<b>Ácido Alaclor etanosulfônico</b>	<b>Clofentezina</b>
<b>1,4 Dioxina</b>	<b>Ácido Alachlor oxanílico</b>	<b>Clomazona</b>
<b>1 Butanol</b>	<b><math>\alpha</math>-hexaclorociclohexano</b>	<b>Coumaphos</b>
<b>2Metoxietano</b>		<b>Cianamida</b>
<b>2 Propeno</b>		<b>Ciromazina</b>

<b>Denatonio sacarídeo</b>	<b>Isoxaben</b>	<b>Piclorano</b>
<b>Di(2 ethylhexyl) adipato</b>	<b>Lactofen</b>	<b>Policlorinatado bifenilas</b>
<b>Diclorometano</b>	<b>Lindano</b>	<b>Profenofós</b>
<b>Dicrotophos</b>	<b>Metanol</b>	<b>Ácido Propiônico</b>
<b>Diuron</b>	<b>Metil tert butil eter</b>	<b>Quinclorac</b>
<b>Endotal</b>	<b>Ácido Metolacloro etanosulfônico</b>	<b>Quinolina</b>
<b>Epiclorohidrin</b>	<b>Ácido Metolacloro oxanílico</b>	<b>Quizalofop P etil</b>
<b>Eritromicina</b>	<b>Nitrobenzeno</b>	<b>RDX</b>
<b>Ethilbenzeno</b>	<b>Nitroglycerina</b>	<b>di Butilbenzeno</b>
<b>Ethileno glicol</b>	<b>N Methyl 2 pirrolidona</b>	<b>Estireno</b>
<b>Ethileno tiourea</b>	<b>N Nitrosodimetilamina</b>	<b>Terbufós</b>
<b>Etiluretano</b>	<b>n Propilbenzeno</b>	<b>Terbufós sulfona</b>
<b>Etofenprox</b>	<b>o Diclorobenzeno</b>	<b>Tetracloroetileno</b>
<b>Fenoxaprop P ethil</b>	<b>o Toluidina</b>	<b>Tiofanato metil</b>
<b>Flumetsulam</b>	<b>Oxidemetonina-metil</b>	<b>Tolueno disocianato</b>
<b>Fomesafen sodio</b>	<b>Oxifluorfenó</b>	<b>trans 1,2 Dicloroetileno</b>
<b>Fosetil Al (Aliete)</b>	<b>Paclobutrazol</b>	<b>Tricloroetileno</b>
<b>Glufosinato amonio</b>	<b>p Diclorobenzeno</b>	<b>Triflumizolina</b>
<b>HCFC</b>	<b>Pentaclorofenol</b>	<b>Trinexapac etil</b>
<b>Hexaclorobenzeno</b>	<b>Perclorato</b>	<b>Hidróxido de Trifeniltina</b>
<b>Hexacloro ciclopentadieno</b>	<b>Ácido Perfluoroctano sulfônico</b>	<b>Vinclozolina</b>
<b>Hexano</b>	<b>Ácido Perfluoroctanoico</b>	<b>Xilenos (total)</b>
<b>Hexitiazox</b>		<b>Ziram</b>
<b>Hidrazina</b>		

## 2.4 Comparação das legislações

O Brasil é considerado, hoje, um país emergente, no qual apresenta um razoável IDH (índice de desenvolvimento humano) e conseqüentemente um PIB favorável, entretanto, possui uma industrialização tardia, carência nos sistemas públicos que fornecem serviços essenciais à população e alta desigualdade social. Em contrapartida, os EUA são considerados um país desenvolvido com elevado IDH, economia consolidada e baixa desigualdade social. Neste sentido, quando se compara os dois países com qualquer tema, na maioria das vezes, os EUA sempre terão alguma vantagem ou pioneirismo no assunto. Isso acontece muito no âmbito da ciência e tecnologia, pois a consolidação de parques tecnológicos, da mentalidade de inovação e da motivação oferecida por parte de empresas privadas conjuntamente com o governo para a ciência, faz com que haja sempre novas descobertas e novos assuntos a serem tratados.

Em relação às legislações, normas e portarias tratadas neste trabalho, referentes aos dois países, pode-se ver o que foi disposto acima:

- A primeira portaria, lançada no Brasil, referente ao acompanhamento de fornecimento de água para consumo humano, foi instituída em 1977, 63 anos após serem lançadas normas, nos EUA, referentes ao mesmo assunto;
- As portarias instituídas no Brasil foram todas baseadas em normas já consolidadas internacionalmente, como a própria USEPA e a OMS;
- Desde 1986 os EUA já promovem campanhas para a regulamentação dos desreguladores endócrinos. O Brasil começou a fomentar pesquisas sobre micropoluentes em águas no ano de 2012, por uma Moção do Ministério da Saúde, sendo que ainda não foi lançada a idéia de desreguladores endócrinos;
- Foram 5 o número de revisões que as portarias brasileiras sofreram. Já nos EUA a EPA juntamente com a USPHS sofreram 8 revisões, o que reflete o modo organizacional dos EUA em estarem se atualizando constantemente;
- Os EUA apresentam parâmetros mais rigorosos que o Brasil. O primeiro possui em sua lista 113 poluentes, quanto o segundo possui somente 87.

### 3. Tratamento da água para abastecimento

Para o desenvolvimento econômico, social e político de um país, a água se faz necessária. Entretanto, parte da população não se preocupa com o manejo correto de resíduos ou com o uso excessivo da mesma, gerando assim, grandes desperdícios. Devido ao ciclo hidrológico, a água é renovável, porém a crescente poluição de rios e mananciais fez com que fosse necessário seu tratamento prévio, antes de chegar aos consumidores (FRANCISCO, POHLMANN e FERREIRA 2011).

Aparentemente a água no planeta é inesgotável, contudo, dados mostram que dos 1.370 milhões km<sup>3</sup> de água disponível sobre a Terra, 97% é de água salgada (não utilizável para a agricultura, consumo humano e industrial) e dos 3% de água doce restantes, apenas 0,3% é aproveitável, pois, deve-se levar em consideração que a maior parte dessa água encontra-se em neve, gelo ou lençóis subterrâneos situados abaixo de uma profundidade de 800m, tornando seu consumo inviável (MANUAL DE SANEAMENTO - FNS). Isso explica o motivo de entidades não governamentais (ou até mesmo, atualmente, de empresas privadas) estarem fazendo campanhas para a reutilização da água e para a remoção de poluentes que podem diminuir ainda mais a quantidade de água própria para consumo disponível.

Para a utilização desta pequena quantidade de água disponível no planeta, é preciso considerar diversos fatores, como alguns indicadores físicos, químicos e biológicos, para possibilitar o seu consumo. A caracterização prévia da água se faz necessária pela grande diversidade das fontes de água, e a partir disso pode-se então elaborar um tratamento eficaz para uma dada finalidade, ou seja, trata-se a água para torná-la apta a ser utilizada para diversos fins (LINÂNIO 2008).

Libânio (2008) divide os métodos de caracterização da água da seguinte maneira:

- Físicos:
  - Cor: é derivada da existência de substâncias em solução, a maioria é de natureza orgânica;
  - Turbidez: é decorrente da presença de materiais em suspensão, chamados de partículas coloidais que desviam os raios luminosos;
  - Sabor e Odor: estão associados a existência de poluentes industriais ou de outras substâncias indesejadas, como matéria orgânica em decomposição, algas e etc;

- Químicos: salinidade, dureza, alcalinidade, corrosividade, ferro e manganês, impurezas orgânicas, nitrogênio e cloretos, compostos tóxicos, fenóis, detergentes, agrotóxicos e radioatividade.
  - Salinidade: é decorrente da presença de sais como os bicarbonatos, cloretos e sulfatos;
  - Dureza: quando há a presença de íons metálicos, principalmente os de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ).
  - Alcalinidade: quando há a presença de bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ).
- Biológicos:
  - Algas: pode gerar grande formação de lodo e liberação de compostos orgânicos gerando mau cheiro e incrustações.
  - Microorganismos patogênicos: bactérias, vírus e protozoários. A determinação é feita pelo índice de coliformes fecais.

As características das impurezas da água podem ser dispostas como na Figura 13:

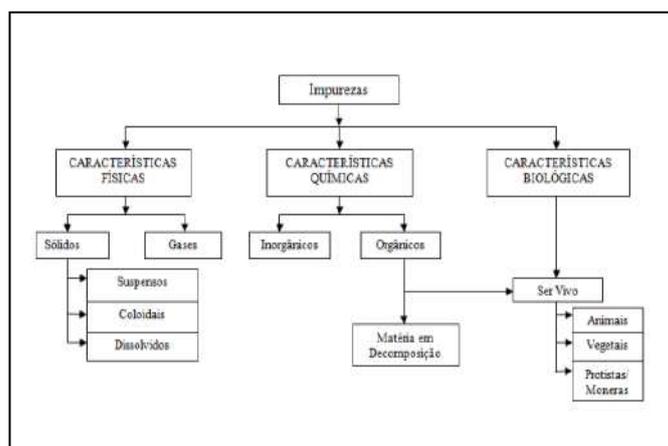
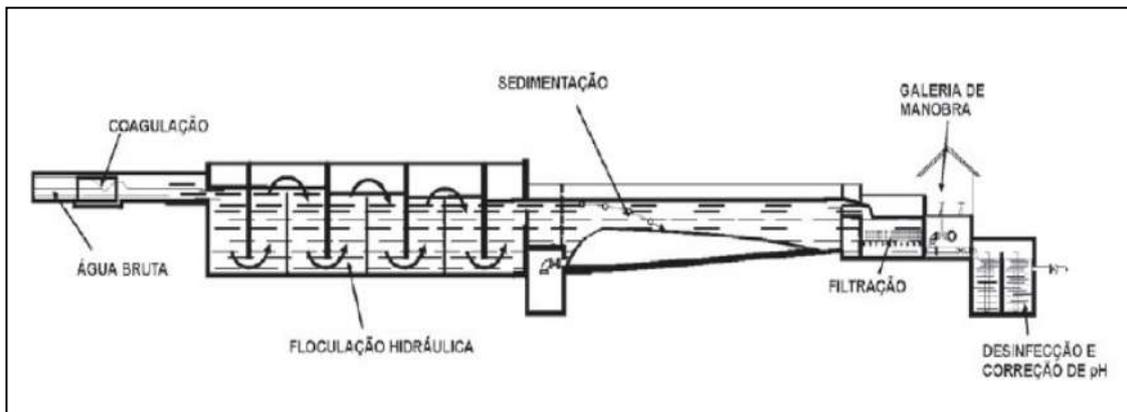


Figura 13. Distribuição e Características das impurezas presentes na água (LIBÂNIO 2008)

### 3.1 Processos Convencionais

De acordo com IBGE (2011), entende-se por tratamento convencional o conjunto dos processos seqüenciais de Coagulação, Floculação, Decantação, Filtração,

Desinfecção, Fluoretação e Correção de pH. Na Figura 14 é mostrado um esquema de um tratamento convencional retirado do Manual de Saneamento da FUNASA (2012):



**Figura 14. Sequencia convencional do tratamento da água para abastecimento público (FUNASA 2012)**

No Brasil, a maior parte do volume de água tratada distribuída (69,2%) sofre o processo convencional de tratamento empregado em maiores proporções nas regiões Nordeste, Sudeste e Sul. Segundo IBGE (2011) na região Norte o tratamento convencional é empregado em menos que a metade (40,8%) da água distribuída e que recebe algum tipo de tratamento, sendo que 31,7% do tratamento da água é feito por processos não convencionais e 27,4% é feito, somente, uma simples desinfecção. É importante saber que o tratamento utilizado varia de acordo com o tamanho da população abastecida. Observa-se que o tratamento convencional é mais utilizado para populações que possuem mais de 100mil habitantes, e o tratamento não convencional com uma simples desinfecção é observado em populações que possuem menos de 20mil habitantes (IBGE 2011).

Diferentemente do Brasil, nos EUA o sistema de Tratamento de Águas não é uniforme. Isso acontece pois não são os órgãos públicos que promovem o tratamento (como é o que acontece no Brasil), mas são as empresas particulares licenciadas que estabelecem qual a melhor maneira de um afluente ser tratado para corresponder aos padrões estipulados pela EPA.

### **3.1.1 Coagulação/Floculação**

Esta primeira etapa é um processo físico-químico, responsável pela clarificação da água, no qual estão envolvidos as operações de: coagulação, floculação, e decantação. A coagulação é destinada à agregação de colóides e de partículas

dissolvidas em flocos maiores, que podem ser removidos por processos de sedimentação ou flotação, dependendo das características dos flocos. Este tratamento é utilizado para remoção de turbidez, cor, redução de bactérias, vírus e outros organismos patogênicos; assim como algas, e outros organismos planctônicos; eliminação parcial de substâncias responsáveis por gostos e cheiros; remoção parcial de fosfatos e metais pesados. As variáveis que devem ser controladas nesta etapa são: tipo e tamanho das partículas em suspensão, pH, concentração de coagulante, alcalinidade, temperatura, tipo e concentrações de íons no meio líquido, tipo de reator e velocidade, tanto da etapa lenta quanto da etapa de mistura rápida (LIBÂNIO 2008).

### **3.1.1 1 Coagulação**

A coagulação corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, obtida por redução das forças de repulsão entre as partículas com cargas negativas, pela adição de um coagulante. Os principais mecanismos que atuam na coagulação são: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura, e adsorção e formação de pontes (LIBÂNIO 2008).

A coagulação tem início assim que o coagulante é inserido no meio reacional, ocorrendo sob condições de forte agitação. Como os colóides possuem cargas elétricas que criam uma força de repulsão entre eles impedindo a aglomeração e a sedimentação, o agente coagulante é definido, justamente para a desestabilização dessas cargas superficiais, fazendo com que as cargas negativas dos colóides se desestabilizem, diminuindo, assim, o potencial zeta para praticamente zero. O potencial zeta é a medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta que se desenvolve ao redor da partícula e o meio líquido em que ela está inserida (LIBÂNIO 2008). Portanto um dos objetivos da coagulação é a diminuição dessa dupla camada composta pela camada compacta e pela camada difusa:

- Compressão da camada difusa: ocasiona a desestabilização das partículas coloidais através da adição de íons de carga contrária;
- Adsorção e neutralização: baseado na adição de íons com cargas elétricas opostas às partículas coloidais, que adsorvem e neutralizam as mesmas;
- Varredura: ocorre quando a quantidade adicionada de coagulante é alta e excede o limite de solubilidade na água. Com isso, há a formação de

precipitados no qual os flocos, em geral, são maiores e sedimentam mais facilmente. É o mecanismo que está sendo mais utilizado;

- Adsorção e formação de pontes: utilização de compostos de cadeias longas (polímeros) que, ao serem adsorvidos nas superfícies das partículas, deixam seguimentos livres para serem adsorvidos por outras partículas, formando pontes entre elas.

### **3.1.1 2 Floculação**

A floculação consiste em colocar as partículas coloidais já desestabilizadas em contatos umas com as outras, de modo a permitir sua aglomeração. A velocidade de formação dos flocos depende do tamanho das partículas em relação ao estado de agitação do líquido, da concentração das mesmas, e do seu grau de desestabilização. A partir de movimentos Brownianos (movimento aleatório das partículas) é que as partículas vão se chocando e se aderindo. Esta etapa é conhecida como etapa lenta (LIBÂNIO 2008).

Nesta etapa é importante que a velocidade esteja bem dimensionada, pois se estiver alta, poderá “quebrar” os flocos e se estiver baixa poderá deixar decantar os flocos.

### **3.1. 2 Decantação**

A decantação é um processo físico natural e corresponde a etapa de deposição das impurezas, aglutinadas em flocos nas etapas anteriores (coagulação/floculação), devido à ação da força gravitacional. Esta etapa serve como etapa preliminar para o processo de filtração (LIBÂNIO 2008).

Podem-se destacar dois tipos principais de decantadores: fluxo horizontal e fluxo ascendente. Os primeiros são caracterizados pela simplicidade, no qual a corrente da água é horizontal e os flocos se depositam nas paredes e no fundo dos decantadores; os segundos permitem o aumento da região de contato da água com a superfície dos decantadores, no qual a corrente de água circula de baixo para cima e os flocos ficam depositados no fundo. Os decantadores de fluxo ascendente são mais eficientes do que os de fluxo horizontal, contudo, são mais caros (FERNANDES, LOPES e SANTOS, 2014).

O decantador de fluxo horizontal deve ser construído de forma a considerar a taxa de sedimentação da menor partícula formada na etapa anterior. Este caso é

considerado uma sedimentação flocculenta, na qual possui uma taxa variável de sedimentação dependente do tamanho da partícula, ou seja, uma partícula menor demorará mais tempo para sedimentar e com isso o tanque precisará de uma maior extensão para permitir que essa partícula se deposite no fundo.

No tanque de sedimentação com fluxo ascendente, a água a ser tratada é adicionada pelo fundo do decantador. Os módulos tubulares servem para não permitir a passagem de flocos pela saída do tanque e conseqüentemente não causar incrustações desnecessárias na etapa seguinte de filtração.

Os decantadores apresentados acima podem ser divididos em quatro zonas:

- Zona de turbilhamento: é a zona situada na entrada da água. Observa-se nesta zona uma certa agitação onde a localização das partículas é variável;
- Zona de decantação: nesta zona não há agitação e as partículas avançam e descem lentamente;
- Zona de ascensão: os flocos que não alcançam a zona de repouso seguem o movimento da água e aumentam a velocidade (no caso do tanque de fluxo ascendente isto não acontece pela presença de módulos tubulares);
- Zona de repouso: onde se acumula o lodo. Esta zona não sofre influência da corrente de água do decantador em condições normais de operação.

### **3.1.3 Filtração**

As partículas que não são removidas na sedimentação, por apresentarem tamanhos muito pequenos ou por possuírem densidades próximas a da água, são enviadas para a filtração com o intuito de serem removidas. É na filtração que todas as partículas em suspensão são removidas para que a água atenda aos padrões de potabilidade. O processo consiste em fazer com que a água passe através de um meio granular para a remoção das impurezas. O filtro mais utilizado é o filtro de areia por causa do custo (LIBÂNIO 2008).

A água que passou pelo processo de filtração é considerada límpida, podendo, em operações bem conduzidas, chegar a remover bactérias além das partículas em suspensão. A remoção de bactérias pode chegar até um grau de 90% de remoção. Um fator que é muito importante ser levado em consideração na hora do planejamento é a granulometria da areia que permitirá saber até que tamanho de partículas a filtração

poderá remover, e de acordo com a granulometria poderá saber qual será a velocidade de filtração (FUNASA 2012).

A filtração é um tratamento que requer, após certo tempo de funcionamento, lavagem do próprio filtro que geralmente é realizada pela inserção de água em sentido contrário (ascendente) ao de operação e no mesmo sentido (descendente), com uma velocidade relativamente alta para promover a fluidificação parcial do meio granular com a liberação das impurezas (Di BERNARDO *et. al.* 2003).

O mecanismo da filtração se dá pelo transporte de partículas, que estão em suspensão na água, para as proximidades da superfície dos meios filtrantes (coletores), as quais podem permanecer aderidas a estes por meio de forças superficiais, que resistem as forças de cisalhamento resultantes das características do escoamento ao longo do meio filtrante (antracito, areia, granada). Quando as forças de cisalhamento superam as forças de aderência, tem-se o desprendimento das partículas. Se a taxa de filtração (vazão afluyente dividida pela área do filtro) permanecer constante, a velocidade de escoamento nos poros, denominada velocidade intersticial, aumenta em decorrência das partículas retidas e causa o arrastamento das partículas para camadas inferiores (filtro descendente) ou para camadas superiores (filtros ascendentes) do meio filtrante e surge na água já filtrada, podendo ocasionar o fenômeno conhecido como traspasse (Di BERNARDO *et. al.* 2003). A Tabela 24 mostra as diferenças das filtrações ascendentes e descendentes:

**Tabela 24. Diferenças das filtrações ascendentes e descendentes.**

Características	Filtros	
	Ascendentes	Descendente
Meios filtrantes estratificados	Vazios intergranulares maiores - grãos maiores	Vazios intergranulares menores - grão menores
Pressão	Maior e aumenta com o tempo	Menor e diminui com o tempo
Lavagem com água	Mesmo sentido	Sentido contrário

Os meios filtrantes na filtração ascendente possuem, normalmente, granulometrias maiores que a descendente para permitir uma lavagem melhor, evitando assim, um consumo muito maior de água de lavagem (normalmente já é utilizado mais água de lavagem para a filtração ascendente).

### 3.1.4 Desinfecção e Fluoretação

A simples desinfecção caracteriza-se por uma simples cloração antes da água ser distribuída à população. O cloro é o desinfetante mais empregado, porém existem outros métodos químicos de desinfecção, como: ozônio; iodo; prata coloidal ou iônica; sal de cozinha, etc. (IBGE 2011).

A desinfecção possui a função de inativar microorganismos patogênicos, tanto no próprio tratamento como também nas redes de distribuição de água potável. A ação dos desinfetantes nos microorganismos pode acontecer de três mecanismos diferentes (DANIEL *et. al.* 2001):

- Destruição ou danificação da organização estrutural da célula;
- Interferência no nível energético do metabolismo (interferência na ação de enzimas);
- Interferência na biossíntese e crescimento.

O grande problema da desinfecção é a formação de subprodutos que podem se caracterizar como refratários. A formação de subprodutos está diretamente ligada à quantidade de desinfetante adicionado. A adição de cloro, por exemplo, na desinfecção pode gerar organoclorados, os quais a remoção é muito difícil de ser feita. No processo convencional o cloro, por ser de menor custo, é o mais utilizado. Os outros processos não são considerados como convencionais.

O composto de cloro mais comum utilizado é o ácido hipocloroso (HOCl) e a sua dissociação depende do pH da água, por isso a etapa de correção de pH é importante. A reatividade do cloro diminui com o aumento do pH. As águas para abastecimento público apresentam, geralmente, um valor de pH entre 5 e 10. Nesta faixa a forma predominante do cloro é o cloro livre (ion hipoclorito) e o ácido, definido como cloro residual livre (CRL). A reação de hidrólise que acontece quando o cloro é adicionado à água é (FERNANDES, LOPES e SANTOS, 2014):



A fluoretação não é considerada uma forma de tratamento, este processo corresponde a adição de flúor na forma de ácido fluorsilícico, fluorsilicato de sódio, fluoreto de sódio ou fluoreto de cálcio, com a finalidade de prevenir a decomposição dos esmaltes dos dentes da população.

### 3.2 Processos Avançados ou não convencionais

De acordo com IBGE (2011) os processos não convencionais são aqueles onde a água bruta não atende todas as etapas descritas no tratamento convencional.

Este trabalho tem como foco apresentar tratamentos que possibilitem a remoção dos desreguladores endócrinos. Percebe-se com base em dados da literatura, que apenas

com o tratamento convencional não é possível remover as substâncias endócrinas com total eficiência, pois neste tipo de tratamento, os poluentes removidos da água são as partículas dissolvidas (cor), partículas em solução (turbidez), metais pesados e microrganismos patogênicos, ou seja, sólidos sedimentáveis e matéria orgânica. Pelas suas características físico-químicas (normalmente são substâncias recalcitrantes, se apresentam numa forma menor que os poros de um material filtrante, não conseguem se aglutinar na coagulação, etc.), os desreguladores endócrinos, após todo esse tratamento, ainda continuam na água.

Alguns estudos encontrados na literatura fazem referência aos seguintes tratamentos para a remoção de desreguladores endócrinos: adsorção em carvão ativado (CA); filtração em membranas poliméricas; processos oxidativos como a ozonização, os processos oxidativos avançados (POA) e a fotocatalise heterogênea. Contudo, esses processos nunca são realizados sozinhos, eles podem vir acompanhados de outros tratamentos como os convencionais. Normalmente estes tratamentos avançados são realizados após os convencionais com o intuito de dar “polimento” à água para consumo humano.

### **3.2.1 Adsorção em Carvão Ativado**

O Carvão Ativado (CA) é um material carbonáceo de estrutura porosa, apresentando uma pequena presença de heteroátomos, principalmente o oxigênio, ligados aos átomos de carbono. É caracterizado por possuir uma elevada área superficial específica e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto na fase líquida quanto na fase gasosa. Os CAs podem ser do tipo granular ou em pó, de acordo com o tamanho e a forma dos poros e cada um tem uma aplicação para a qual apresenta um melhor desempenho. Uma característica que a matéria prima do CA deve possuir é um alto teor de carbono em sua composição, a qual pode ser adquirida em cascas de côco, de arroz, de nozes, carvões minerais, madeiras, ossos de animais, caroços de frutas, grãos de café, entre outros. Os precursores do CA são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos (Niedersberg 2012).

Os CAs são obtidos através de duas etapas: carbonização do material precursor, através da queima, e carbonização propriamente dita. A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do material precursor em material inerte, em temperatura

superior a 200°C. É uma etapa de preparação do material onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura microporosa primária que favorece a ativação posterior. Esses microporos formados são vulneráveis a um preenchimento pelos resíduos e produtos da decomposição e para isso ser evitado faz-se a ativação (Niedersberg 2012).

Na ativação dos carvões, podem ser empregados dois métodos: ativação por processo térmico (físico) ou ativação por processo químico. O objetivo nesta etapa é aumentar o volume e o diâmetro dos poros (SANTOS 2012). Segundo Niedersberg (2012) esta etapa visa a retirada de compostos orgânicos como o alcatrão, creosoto e naftas; e levam à formação de sítios eletricamente insaturados com grande capacidade de adsorção.

- Ativação física: também chamada de gaseificação, é o processo pelo qual o precursor desenvolve uma estrutura porosa, aumentando sua área superficial, pela ação de um tratamento térmico que pode variar de 700 – 1000°C sob o fluxo de um apropriado gás oxidante, vapor d'água, CO<sub>2</sub>, ou ar atmosférico, os quais podem ser utilizados separadamente ou combinados. A ativação física está relacionada com a remoção de átomos de carbono havendo assim, um decréscimo da massa do precursor (chamado de “*burn-off*”). Esta perda de massa aumenta com a temperatura e o tempo de ativação (SCHETTINO 2004).

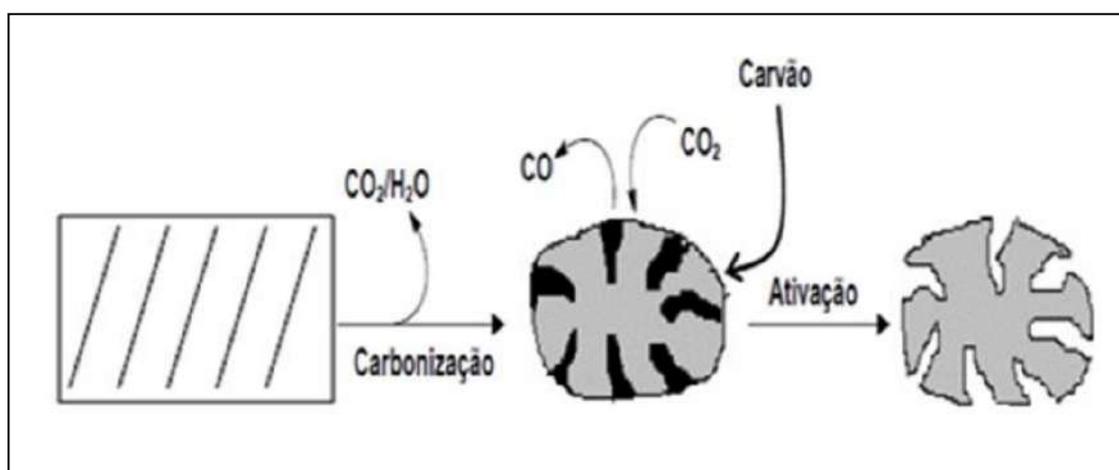


Figura 15. Ativação do CA pelo processo físico (SANTOS 2012)

- Ativação química: o precursor é impregnado com um agente ativador que pode ser o ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, hidróxidos, entre outros. Estes agentes tem capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise, inibindo a formação de betuminosos no interior dos poros. Contudo o mecanismo ainda não foi completamente elucidado. A ativação química possui algumas vantagens e desvantagens perante a ativação física. Como vantagens pode-se citar: baixas temperaturas para a pirólise, maior rendimento, obtenção de maior área superficial e melhor controle e manutenção dos tamanhos dos poros (SCHETTINO 2004).

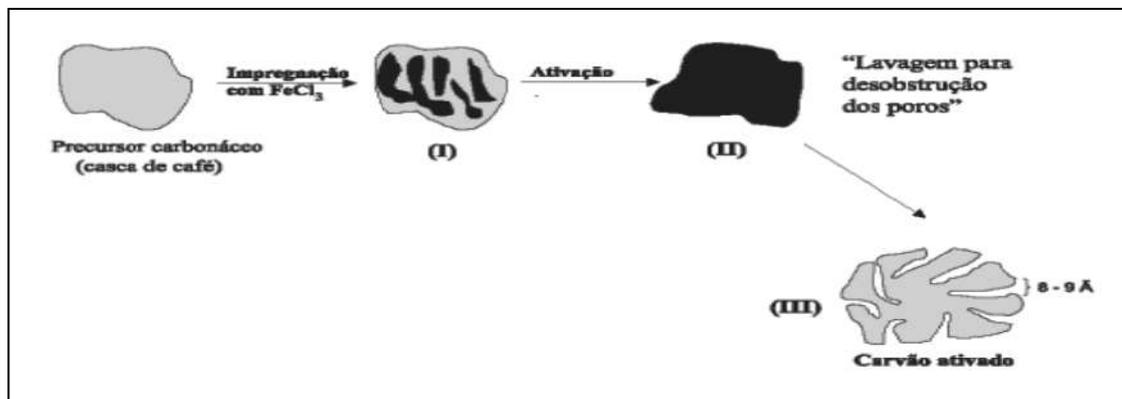


Figura 16. Ativação do CA pelo processo químico (SANTOS 2012)

Na Figura 17 é mostrado uma estrutura de um carvão ativado fornecido pela empresa AlphaCarbo:

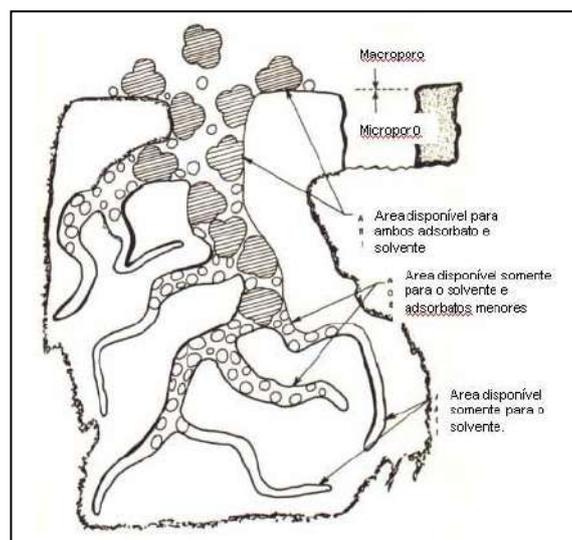


Figura 17. Estrutura do CA (ALPHACARBO 2014)

A adsorção é um fenômeno que envolve a concentração espontânea de um fluido ou um gás sobre a superfície de um sólido, devido a existência de forças atrativas não compensadas na superfície do mesmo. O sólido sobre o qual ocorre adsorção é chamado de adsorvente. Enquanto que as moléculas retidas na superfície são denominadas de adsorvatos. A adsorção pode ser química (quimiossorção) ou física (VERAS 2006).

- Adsorção física: atuação de forças do tipo Van der Waals, a qual possibilita uma maior facilidade de recuperação do CA. Neste caso o CA apresenta múltiplas camadas para serem adsorvidas;
- Adsorção química: interações químicas covalentes (interações de polarização, dipolo e quadripolo) que são capazes de modificar a estrutura molecular do CA. Apresenta grande energia de ativação, pequena reversibilidade (ligações mais fortes) e apenas uma monocamada.

A adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volumes dos poros disponíveis. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido. Este processo também depende de outros fatores como natureza do adsorvente (estrutura química), adsorvato (polaridade, hidrofobicidade, tamanho e envergadura da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade) e condições de adsorção (concentração da solução, temperatura, pH, tempo de contato e velocidade de agitação) (Niedersberg 2012).

### 3.2.1.1 Remoção de Desreguladores Endócrinos por CA

O CA já é bem conhecido e aplicado em tratamentos de efluentes industriais e de águas de abastecimento, mas existem poucos estudos de aplicação na remoção de microcontaminantes emergentes em água naturais de abastecimento.

Lima (2013) comenta sobre referências que investigaram o carvão ativado para a remoção de alguns desreguladores endócrinos. O que se percebe é uma grande remoção (acima de 90%) de micropoluentes pelo emprego do carvão ativado em pó (CAP). Contudo esses trabalhos não são realizados com amostras reais, na qual há a presença de muitos outros contaminantes. Quando se analisa amostras retiradas diretamente do corpo hídrico, que possuem diversos tipos de substâncias, deve-se levar em consideração que os sítios ativos do carvão irão favorecer à adsorção mais estável (com

ligações mais fortes), ou seja, haverá uma competição entre os desreguladores endócrinos e centenas de outros poluentes pelos sítios livres. Os trabalhos realizados somente com um microcontaminante são necessários para saber o comportamento do mesmo quando em contato com o CAP. Contudo é necessário que se faça estudos para saber o real comportamento do CAP em amostras de água para consumo humano.

Lima (2013) testou um CAP com uma amostra de água de abastecimento e observou que este uso não retrata a eficiência apresentada por outros autores no caso de uma ação conjunta ou após a clarificação. Em contrapartida, quando se utiliza o CAP como um pré-tratamento, este apresenta uma eficiência de remoção de alguns desreguladores endócrinos de até 99,9% com um tempo de contato de 120min. A partir deste estudo percebe-se que a utilização de CAP como pré-tratamento em uma ETA seria uma possível alternativa para remoções de desreguladores endócrinos em águas.

Para a EPA (2001), o CA é um dos métodos melhor empregado na remoção dos desreguladores endócrinos. Contudo, para uma melhor remoção, este deve estar empregado conjuntamente a outros métodos de remoção.

### **3.2. 2 Filtração em Membranas**

#### **3.2.2 1 Processo de Separação por Membranas (PSM)**

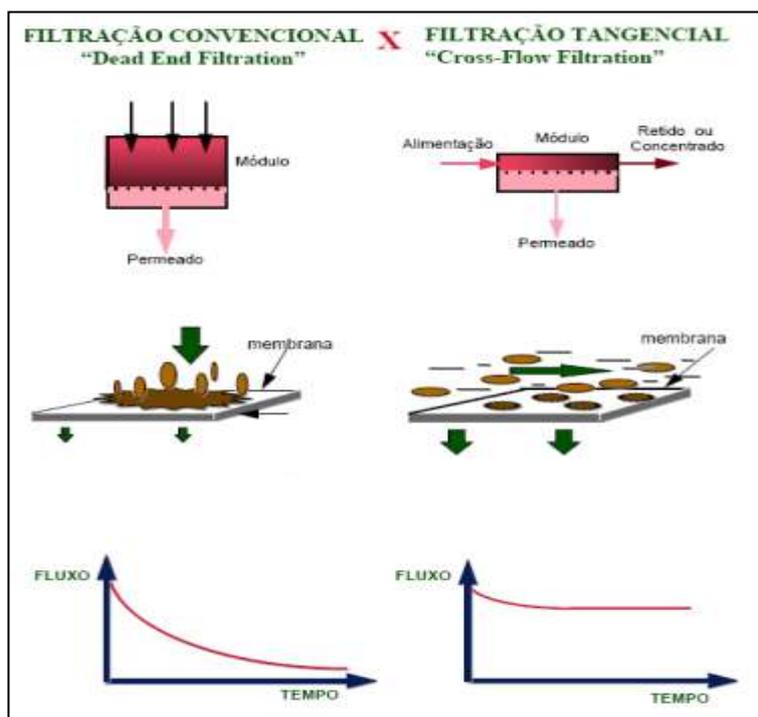
Membranas são camadas seletivas comumente utilizadas para a separação de íons, nano, micro e macromoléculas, vírus, bactérias, colóides e substâncias particuladas de águas residuais. Além de seletivas as membranas devem ser térmica, e quimicamente resistentes. A membrana possui como característica intrínseca a semipermeabilidade (ou permeabilidade seletiva – o que passa pela membrana deve possuir características semelhantes às da membrana). Comparadas aos filtros convencionais, as membranas tem capacidade de remover solutos dissolvidos, tais como macromoléculas e moléculas de baixa massa molar como sais ou íons (ALBERTO, BORGES e NOBREGA 2006).

Os PSM, bem como as características principais de cada um, estão dispostos na Tabela 25:

**Tabela 25. Características gerais do PSM (HABERT, BORGES e NOBREGA 2006)**

Processo	Força Motriz	Material Retido	Material Permeado	Tamanho dos Poros
Microfiltração	$\Delta P$ (0,5 - 2 atm)	Material em suspensão	Água e sólidos dissolvidos	Macroporos (>50nm)
Ultrafiltração	$\Delta P$ (1- 7 atm)	Colóides e macromoléculas	Água e sais solúveis	Mesoporos (2-50nm)
Nanofiltração	$\Delta P$ (5 - 25 atm)	Colóides e macromoléculas e íons divalentes	Água e sais solúveis	Microporos (<2nm)
Osmose Inversa	$\Delta P$ (15 - 80 atm)	Material em suspensão e solúvel	solventes	Densa (<2nm)
Diálise	$\Delta C$	Moléculas PM > 5000	Íons orgânicos de baixo PM	Mesoporos (2-50nm)
Eletrodiálise	$\Delta E$	Co-íons	Contra-íons	Microporos (<2nm)
Permeação de gases	$\Delta P, \Delta C$	Gás menos permeável	Gás mais permeável	-

O modo mais comum de operação de um sistema de membranas é o de filtração conduzida tangencialmente, ou seja, a solução que se deseja filtrar é aplicada à membrana de forma tangencial, diferentemente do que acontece na filtração convencional, o qual acontece verticalmente (Figura 18). A membrana divide a corrente de entrada em duas correntes de saída: uma que permeia através da membrana (permeado) e outra que é retida pela membrana (concentrado). A grande vantagem de se inserir a corrente de entrada tangencialmente é a diminuição dos efeitos de polarização da concentração e do “*fouling*”. Entende-se por polarização da concentração uma característica intrínseca do PSM e da concentração da solução, no qual está relacionado à deposição ou precipitação de partículas, num primeiro momento, na superfície da membrana (ALBERTO, BORGES e NOBREGA 2006). Uma maneira de diminuir o efeito da polarização da concentração é a diluição da corrente de entrada.



**Figura 18. Comparação esquemática entre a filtração convencional e a filtração tangencial (HABERT, BORGES e NOBREGA)**

O “*fouling*” é um depósito sobre a superfície ou no interior dos poros da membrana, causado por quaisquer espécies que possam se aderir à membrana, diminuindo a capacidade de difusão dos íons, ou até mesmo uma obstrução completa dos poros da membrana. Essa obstrução também pode ser causada por microorganismos e é chamada de “*biofouling*”. A deposição de microorganismos sobre a membrana pode acarretar em um crescimento de consórcio microbiano no meio podendo causar até uma rápida perda total da membrana. Esses efeitos causam uma queda no fluxo de permeado. Uma maneira de se evitar esse efeito é fazendo um tratamento prévio da corrente de entrada para a remoção de material mais grosseiro, aumentando, assim, o tempo de vida útil da membrana. Outra maneira de evitar a perda total da membrana e aumentar seu tempo de vida útil é fazer uma limpeza constante da mesma. Esta limpeza pode ser de caráter físico (inversão do fluxo ou enxágües com água) ou de caráter químico (ALBERTO, BORGES e NOBREGA 2006).

A diferença entre os fenômenos de polarização da concentração e do “*fouling*” é a dependência destes com o tempo. A polarização da concentração é dependente de parâmetros operacionais (pressão, temperatura, concentração da alimentação e velocidade tangencial). Diferentemente, o “*fouling*” é dependente do tempo do

processo, além de ser também dependente da concentração da alimentação (ALBERTO, BORGES e NOBREGA 2006).

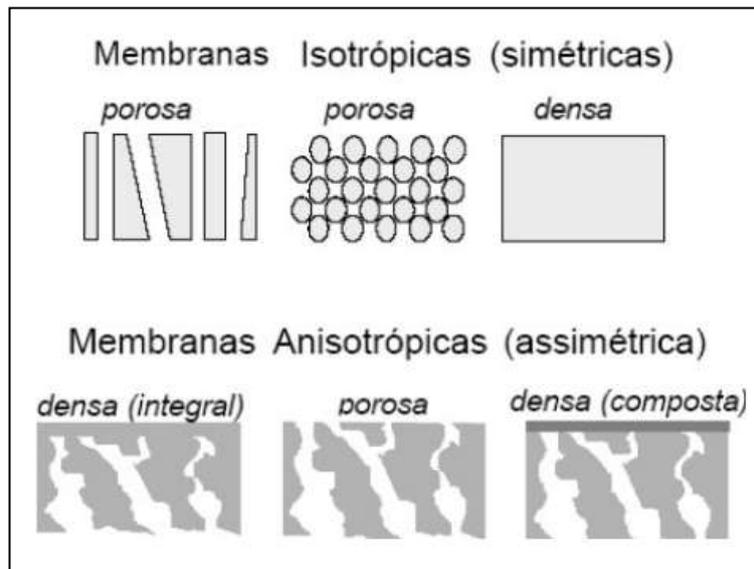
Alguns agentes químicos utilizados estão dispostos na Tabela 26:

**Tabela 26. Agentes químicos utilizados na limpeza de membranas (adaptado de STREIT 2011)**

Agente	Exemplo	Reação
Base	Hidróxido de sódio	Hidrólise, solubilização e saponificação
Oxidante	Hipoclorito	Oxidação e desinfecção
	Peróxido de hidrogênio	
Ácido	Ácido clorídrico	Solubilização
	Ácido sulfúrico	
	Ácido nítrico	
Quelato ácido	Ácido cítrico	Quelatação
Quelato alcalino	EDTA	Quelatação
Surfactantes	-	Emulsificação e dispersão

Existem vários tipos de membranas que podem ser utilizadas para diversas separações. De acordo com ALBERTO, BORGES e NOBREGA (2006), elas podem ser classificadas da seguinte maneira (figura 19):

- Densas: praticamente sem poros – não possuem poros que estejam em contato com a solução alimentada. O processo consiste em uma etapa de dissolução (sorção dos componentes na superfície da membrana, difusão através do material e dessorção do componente);
- Porosas: o transporte ocorre através dos poros;
- Homogêneas: constituídas apenas por um único material;
- Compostas ou heterogêneas: constituídas por mais de um material;
- Simétricas ou isotrópicas: apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua estrutura;
- Assimétricas ou anisotrópicas: apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular à superfície.



**Figura 19. Representação da seção transversal das diferentes morfologias das membranas sintéticas (HERBERT, BORGES e NOBREGA)**

### 3.2.2.2 PSM para Remoção de Desreguladores Endócrinos

Morandi (2011) relata sobre alguns trabalhos encontrados na literatura, nos quais foram utilizadas membranas de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa para a remoção de desreguladores endócrinos. O autor aponta que membranas de nanofiltração e a osmose inversa conseguem separar esses micropoluentes de maneira efetiva, deixando as águas de abastecimento com qualidades ultra puras. Contudo, a utilização dessas membranas requer gastos excessivos com energia (precisam ser aplicadas altas pressões) e por não haver somente micropoluentes, mas, também, outros tipos de moléculas maiores, essas membranas incrustam rapidamente, apresentando altos efeitos de “*fouling*”. Assim, fica inviável a utilização deste tipo de membrana em ETAs.

Contudo, alguns estudos feitos com membranas de microfiltração e ultrafiltração forneceram ótimos resultados na remoção de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento. Porém os melhores resultados foram obtidos quando o tratamento se dá de uma maneira conjunta, no qual a corrente de entrada é primeiramente passada em uma membrana de microfiltração e posteriormente em uma membrana de ultrafiltração (Morandi 2011).

O exposto acima é confirmado por Schäfer e Waite (2014). Os autores demonstram que o PSM pode acontecer de duas formas: exclusão por partículas ou adsorção. No caso de membranas de micro e ultrafiltração para a remoção de

estrógenos, ocorre o efeito de adsorção, no qual essas substâncias ficam retidas na membrana devido às ligações de hidrogênio e sorção hidrofóbica. Contudo, para que a remoção aconteça é necessário que a água a ser tratada possua pH baixo ou neutro, pois foi constatado que a altos pHs (10,0) os estrógenos começam a se degradar em partículas menores, dificultando a filtração por membranas. Os autores também estudaram sobre a remoção de estrógenos por membranas de nanofiltração e perceberam que estas demonstravam resultados melhores que as membranas de micro e ultrafiltração, pois além de possuírem poros menores fornecendo o efeito de exclusão por partículas, ainda possuem efeito de adsorção e não dependem do pH do meio. Em contrapartida, verificaram que as membranas de nanofiltração duravam menos que as outras.

Razak, Ujang e Ozaki (2007), estudaram os efeitos da temperatura, pressão e fluxo, quando uma solução contendo o desregulador endócrino pentaclorofenol (PCP), passa por um sistema de osmose inversa à baixa pressão. Neste estudo, os autores confirmaram a capacidade de remoção de micropartículas por membranas utilizadas na osmose inversa, obtendo resultados de remoção na faixa de 86,3 a 94,6%.

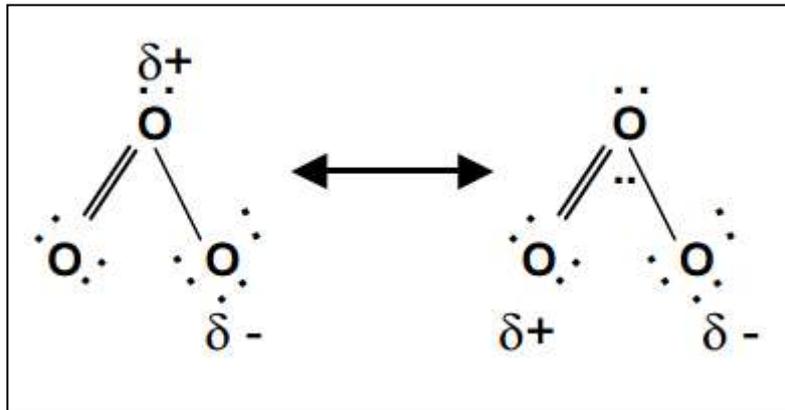
A utilização de membranas de micro e ultrafiltração é a mais viável do que as membranas de nanofiltração e osmose inversa, pois não há a necessidade do emprego de altas pressões e a utilização das duas membranas conjuntamente diminui o efeito causado pelo “*fouling*”. A partir desses estudos pode-se concluir que um sistema de PSM pode ser utilizado em uma ETA desde que, também, seja utilizada como “polimento” ou pós-tratamento, evitando, assim, efeitos adversos.

### **3.2.3 Ozonização**

O ozônio é uma forma molecular do oxigênio pouco estável. Possui um alto potencial de oxidação (2,076 volts) e somente o radical  $\text{OH}^*$  e o flúor possuem potenciais de oxidação maiores: 2,760 e 2,870 volts, respectivamente. É um gás incolor, parcialmente solúvel em água e é facilmente detectável em água em concentrações muito baixas (0,01 à 0,05 mg/L). Seu odor característico é resultante da presença de um composto não estabilizado cuja estrutura química é de um triângulo triatômico alotrópico (figura 20). Quando o ozônio está dissolvido em água podem acontecer diversas reações em cadeia, como (FILHO 2006):

- Reação direta com compostos dissolvidos;

- Decomposição em oxidantes secundários altamente reativos ( $\text{OH}^*$  e  $\text{HO}_2^*$ );
- Formação de oxidantes secundários adicionais, a partir da reação do ozônio com outros solutos;
- Subsequentes reações destes oxidantes secundários com solutos.



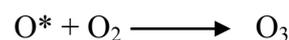
**Figura 20. Possíveis formas da estrutura molecular do ozônio (FILHO 2006)**

A decomposição do ozônio é influenciada pelo pH, temperatura, radiação UV, concentração do próprio ozônio e presença de substâncias inibidoras. O aumento de pH favorece a formação do radical  $\text{OH}^*$  o qual é um oxidante menos seletivo para compostos orgânicos, mas, diferentemente do  $\text{O}_3$ , é muito mais reativo. Por outro lado quando a reação ocorre a baixos pH as reações ocorrem via ozônio molecular ( $\text{O}_3$ ), o qual é seletivo e reage especificamente com certos grupos funcionais como o grupamento amino, compostos aromáticos e grupamentos fenólicos (SOUZA 2009). No caso da temperatura, como o ozônio segue a lei de Henry (a concentração de um gás é diretamente proporcional as suas pressões parciais na fase vapor sobre o líquido) e esta leva em consideração a temperatura, por isso a solubilidade do ozônio diminui com o aumento da temperatura (BILA 2005).

A transferência de ozônio para a água é usualmente feita por processos heterogêneos que envolvem transferência de massa do ozônio por meio de bolhas, através da interface gás-líquido da água. A transferência de ozônio para a água começa com a dispersão do gás na fase líquida, em forma de pequenas bolhas. Posteriormente o ozônio é incorporado à massa líquida através da interface gás-líquido. A transferência do ozônio depende da turbulência entre as fases gasosa e líquida, do número e tamanho

das bolhas e da área de transferência interfacial entre as duas fases do fluido (FILHO 2006).

A produção de ozônio pode ser feita através de eletrólise, reações fotoquímicas ou radioquímicas, através de descargas elétricas e através de luz ultravioleta (UV). O ozônio é obtido através das seguintes reações (ROQUE 2009):



Para o caso de tratamento de água o ozônio deve ser produzido “*in situ*” para uso imediato. Ele pode ser produzido comercialmente pelas técnicas de exposição do oxigênio à radiação UV ou pela descarga elétrica no gás oxigênio, que é a técnica mais utilizada para a geração de ozônio (BILA 2005). O esquema para a geração de  $\text{O}_3$  por descarga elétrica está representado na Figura 21:

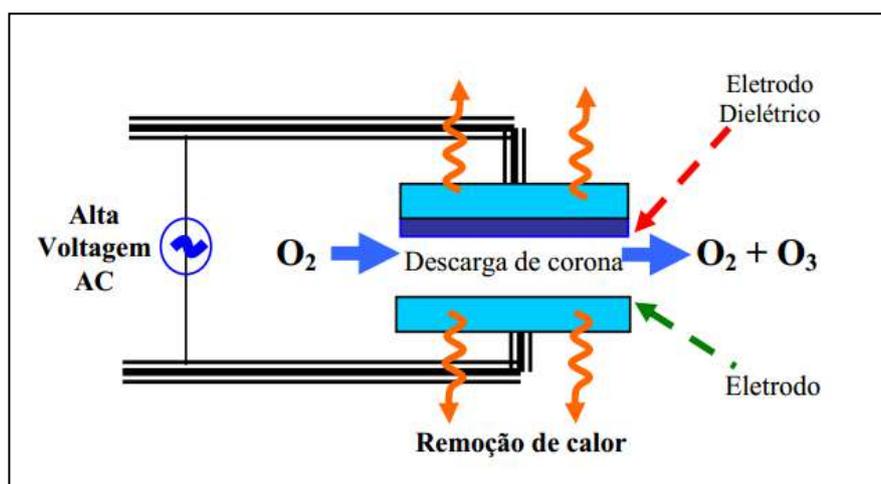


Figura 21. Geração de ozônio por descarga elétrica (BILA 2005)

O ozônio é gerado pela passagem de um gás contendo oxigênio através da alta energia na descarga elétrica (ou descarga de corona). O ozônio quando gerado do ar, tem uma cor azulada na célula do gerador, mas misturas de ar/ozônio são invisíveis na saída do gerador. Este tipo de gerador de ozônio é o mais requerido para tratar grandes volumes, pois é capaz de gerar altas concentrações de ozônio, necessárias para a suficiente solubilização em água (BILA 2005).

O ozônio pode ser usado em tratamento de águas como pré ou pós-tratamento. Como pré tratamento é utilizado antes da coagulação para a oxidação de metais e matéria orgânica, desinfecção preliminar, para reduzir o consumo de coagulantes, diminuir a turbidez e a cor aparente e verdadeira, remover compostos que causam sabor

e odor, diminuir o consumo de compostos derivados do cloro, diminuir a quantidade de trihalometanos e destruir algas. No pós-tratamento ele é utilizado como um poderoso agente desinfetante (FILHO 2006). Seu uso como agente desinfetante permite a diminuição de adição excessiva de substâncias cloradas o que, conseqüentemente, diminui a formação de organoclorados. Contudo, este último caso possui uma desvantagem: o ozônio é instável e sua ação desinfetante ocorre por pouco tempo, fornecendo um ambiente propício para a proliferação de microrganismos nos dutos de abastecimento de água potável. A partir disso, quando se usa o ozônio como pós-tratamento, é necessário também que se faça a cloração, pois este evita o crescimento de microorganismos até a chegada da água nas casas dos consumidores.

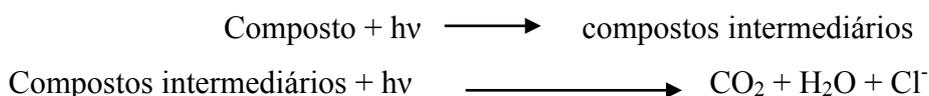
Pelas suas características oxidativas, o ozônio tem sido considerado uma tecnologia promissora na remoção de estrogênios naturais e sintéticos de água potável. Esses estudos indicam que os estrogênios (considerados desreguladores endócrinos) são rapidamente oxidados com baixas doses de ozônio, alcançando remoções maiores que 97%. Contudo, em alguns testes, visualizou-se que, após o tratamento com o ozônio, havia resquícios de atividade estrogênica. Provavelmente isto acontece devido aos subprodutos da oxidação (BILA e DEZOTTI 2003).

Com relação aos fármacos, a ozonização tem se mostrado ser um processo eficiente na remoção de fármacos em águas para consumo humano. Contudo, isto acontece somente com alguns tipos de fármacos como o Diclofenaco; Carbamazepina antibióticos (remoção de mais de 95%) como: Carbadox, Sulfaclopiridazina, Suladimetoxina, Sulfamerazina, Sulfametazina, Sulfatiazol, Trimetropina; Paracetamol (BILA 2005).

### 3.2.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos avançados de oxidação envolvem a geração de um oxidante não específico, altamente reativo, denominado por radical hidroxila (OH\*) capaz de destruir milhares de compostos orgânicos em águas. Dos vários processos avançados destacam-se os UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton, Foto-fenton e fotocatalise (ROQUE 2009):

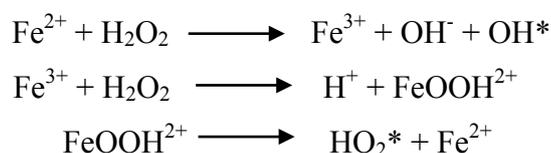
- UV: envolve a interação da luz de UV com as moléculas, de modo que se dissociem em fragmentos, como demonstrado no exemplo a seguir:



- UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: baseia-se na formação de radicais OH\* através da fotólise do peróxido de hidrogênio e nas subseqüentes reações de propagação. Há a necessidade de se usar uma quantidade maior de peróxido ou um tempo maior de exposição ao UV:



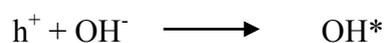
- Fenton: há a produção de radicais OH\* pelo reagente de fenton, ou seja há a adição de peróxido de hidrogênio de sais de ferro (Fe<sup>2+</sup>). O ferro pode ser considerado como um catalisador, contudo, não consegue levar à mineralização completa dos compostos orgânicos:



- Foto-fenton: é uma extensão do processo fenton que utiliza o UV nos comprimentos de onda superiores a 300nm. A fotólise dos complexos de Fe<sub>3</sub><sup>+</sup> permite a regeneração de Fe<sub>2</sub><sup>+</sup> e a ocorrência de reações de fenton associadas a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



- Fotocatálise: utiliza luz UV artificial e um semicondutor como o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$ . É um processo lento e leva à mineralização incompleta dos compostos orgânicos. A absorção da radiação excita os elétrons iniciando-se a reação, e o poder redutor dos elétrons permite a redução do metal formando-se o radical  $\text{O}_2^{*-}$  o qual consegue oxidar a  $\text{H}_2\text{O}$  e a  $\text{OH}^-$  a radicais  $\text{OH}^*$ :



Para águas de abastecimento, os POAs que vem sendo investigados para a remoção de desreguladores endócrinos são:  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , fotocatálise e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (BILA e DEZOTTI 2003). Os resultados mostram que a vantagem de se utilizar POA é a possibilidade fazer combinações entre os tratamentos. Contudo, ainda precisa haver muito estudo para saber quais combinações são mais favoráveis para a remoção completa dos desreguladores endócrinos, sem a utilização de grandes doses de ozônio e peróxido (BILA 2005; MORANDI 2011).

Esta técnica apresenta-se muito favorável para a remoção de alguns compostos orgânicos recalcitrantes. Souza (2009) estudou a remoção de desreguladores endócrinos por Fotocatálise Heterogênea. De acordo com a autora, foi alcançada remoção de 98% da substância  $17\beta$ -estradiol.

Tambosi (2008) comparou os processos de ozonização, de foto-fenton e de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  para a remoção de fármacos como acetaminofeno, cetoprofeno, naproxeno, roxitromicina, sulfametazol e trimetoprina. O autor concluiu que a maioria dos fármacos apresenta maiores degradações quando é utilizado o processo de ozonização. Contudo, para alguns fármacos específicos como cetoprofeno e sulfametazol (os quais possuem

grande reatividade quando em presença a uma fotocélula) o processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV é o que apresenta melhores resultados de remoção (99%).

De acordo com Khiari (2007) a utilização de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, deve ser feito a altas doses de UV (>400 mJ/cm<sup>2</sup>) para que os estrógenos e os fármacos sejam removidos com alta eficiência da água de abastecimento.

O grande problema da utilização dos POAs é a formação de intermediários, os quais podem ter atividades estrogênicas. Este tipo de tratamento, também, teria grande eficácia se utilizado como um pré-tratamento, no qual esses intermediários (menos recalcitrantes e menos difíceis de degradar) pudessem ser removidos por outros tratamentos, como a utilização de membranas de micro e ultra-filtração, CA ou até mesmo a coagulação.

### **III. Sugestões para a Remoção de Desreguladores Endócrinos no Brasil**

A grande problemática da remoção de desreguladores endócrinos no Brasil é a falta de monitoramento em águas de abastecimento. O monitoramento dessas substâncias em águas superficiais deve ser constante para saber dentre outras coisas, o melhor tratamento que aquele afluente deve receber para ser fornecido à sociedade.

Sabendo-se, portanto, quais são as reais características do afluente, pode-se prever o melhor tratamento que irá remover tanto partículas maiores, quanto as dissolvidas. Se for constatada a presença de desreguladores endócrinos em águas, que servirão para abastecimento, o tratamento convencional não é suficiente. Será necessário o emprego de técnicas consideradas avançadas.

Uma modificação que pode ser empregada no sistema convencional de tratamento de água para abastecimento brasileiro é a inserção de um sistema gerador de ozônio, o qual estaria posicionado antes do processo de coagulação (Figura 22). Neste caso o ozônio seria um pré-tratamento que “quebraria” as partículas recalcitrantes e de difícil degradação, como os pesticidas, hormônios, fármacos, etc, possibilitando uma posterior remoção pelo sistema convencional. Neste caso, como essas substâncias já estariam previamente degradadas, muitos dos subprodutos poderiam ser removidos por adsorção nos flocos.



**Figura 22. Ozonização antes da Coagulação**

Como pós-tratamento no sistema proposto anteriormente, pode ser sugerido o  $H_2O_2/UV$ , que atuaria como polimento aos micropoluentes que pudessem ainda continuar na linha de abastecimento (Figura 23). Este POA poderia ficar antes da desinfecção com o cloro, evitando, assim, a formação de subprodutos organoclorados



**Figura 23. Ozonização antes da coagulação e POA após o filtro de areia**

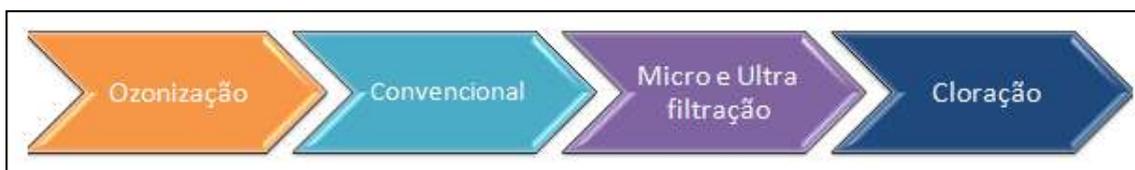
Outra possibilidade de inserção no sistema convencional de tratamento é a utilização de membranas de micro e ultrafiltração após a etapa convencional da filtração com areia (Figura 24). Neste caso, problemas como incrustações seriam bem menores do que se as colocassem no início do tratamento. Após esta etapa de filtração por membranas, seria realizada a desinfecção com o cloro.



**Figura 24. Membranas de Micro e Ultrafiltração após o filtro de areia**

Uma nova proposta poderia ser o emprego de ozônio como pré-tratamento, antes do processo de coagulação química, associado ao processo de filtração por membranas como pós-tratamento convencional (Figura 25). É possível que este sistema fique um pouco mais caro que os propostos acima, contudo, podem-se haver menores problemas com incrustações (menores gastos com limpeza e troca de membranas) pela diminuição

das partículas com o uso de  $O_3$  e também evitaria uma etapa de polimento com  $H_2O_2/UV$ , o qual pode formar subprodutos.



**Figura 25. Ozonização antes da Coagulação e Membranas de Micro e ultrafiltração depois do filtro de areia**

Já existem sistemas de tratamento de água utilizando CA, contudo, não são utilizados com a finalidade de remover micropoluentes. No caso de utilização de CA para a remoção de desreguladores endócrinos é possível utilizá-los de duas maneiras: CAP como pré-tratamento e CAG como pós-tratamento.

No caso do CAP, Lima (2013) percebeu que os sítios ativos do carvão se ligam mais fortemente com os grupos funcionais dos desreguladores endócrinos e, portanto, utilizar o CAP antes da coagulação forneceria uma remoção desses micropoluentes com alto rendimento e, também, facilitaria as etapas seguintes, não necessitando de tratamentos posteriores ao filtro de areia (Figura 26). Contudo, a utilização do CAP pode acarretar em maiores custos, pois não há a possibilidade de regeneração do carvão, já que ficaria retido no lodo gerado na etapa seguinte de decantação.



**Figura 26. CAP antes da Coagulação**

No caso do CAG, este, por causa de sua área superficial menor e por fornecer menor número de sítios ativos com ligações específicas, a competição de outras substâncias orgânicas com os desreguladores endócrinos é muito mais expressiva (VERAS 2006). Por esse motivo, é importante que sejam removidas essas substâncias orgânicas antes da água entrar em contato com o CAG, ou seja, a utilização do CAG deve ser depois do filtro de areia (Figura 27). A grande vantagem de se utilizar o CAG no pós-tratamento é a possibilidade de regeneração do carvão quando este estiver saturado.



**Figura 27. CAG depois do filtro de areia**

As possibilidades de alternativas dos sistemas de tratamento de águas de abastecimento convencionais que foram mostradas acima devem ser avaliadas experimentalmente (para saber as remoções reais de desreguladores endócrinos no final do tratamento) e, também, devem ser avaliados os custos gerados. Todas elas apresentam vantagens e desvantagens e a melhor escolha deve estar baseada nas características da água e viabilidade técnica/econômica do processo.

#### **IV. Conclusões**

A questão dos micropoluentes emergentes está sendo inserida no mundo todo e não somente nos países desenvolvidos. O crescimento exponencial da utilização de fármacos, hormônios e inseticidas para diversos fins, está fazendo com que a concentração dessas substâncias cresça no ambiente aquático gerando esses novos tipos de poluentes. Nesta pesquisa foi visto que ainda não se sabe qual o real efeito que os desreguladores endócrinos (uma das classes dos micropoluentes) do tipo fármacos, hormônios e inseticidas, provocam nos seres humanos, mas já se tem certeza que são capazes de causarem feminização de peixes em baixas concentrações, deformações genitais, desenvolvimento de tumores, diminuição da quantidade e qualidade de espermatozoides prejudicando a fecundação e depressão do sistema imune.

Por causa desse problema gerado pela presença de desreguladores endócrinos nas águas superficiais e aquíferos, percebeu-se que seria necessário buscar métodos que fossem eficientes para a remoção desses micropoluentes. Contudo, primeiramente, foi necessário saber como se comporta a legislação brasileira a respeito deste tema e compará-la à legislação de um país cujo tratamento de água para abastecimento fosse referência mundial.

O país escolhido foi os EUA cuja legislação vigente é a SDWA e os padrões a serem seguidos são produzidos pela USEPA. Analisando-se a portaria 2914 e os padrões da EPA, percebe-se uma grande discrepância, sendo os EUA os detentores de uma legislação bem mais rígida e mais completa. Com relação aos desreguladores

endócrinos, percebe-se também, que os EUA já possuem uma lista com substâncias as quais deverão ser verificadas para se saber sobre seus potenciais poluidores. Contrariamente, a portaria 2914 e o governo brasileiro não fazem nenhuma menção à temática, estando, portanto, o sistema de tratamento de água de abastecimento brasileiro, defasado perante o outro país.

Como intuito de fornecer informações sobre como se podem remover esses desreguladores endócrinos das águas de abastecimento no Brasil, neste trabalho, foram propostos alguns sistemas avançados os quais forneceriam grande rendimento de remoção. São eles:

- Emprego de ozônio antes da coagulação conjuntamente ao emprego de  $H_2O_2/UV$  após o filtro de areia;
- Uso de membranas de micro e ultrafiltração após o filtro de areia;
- Uso de ozônio antes da coagulação e membranas de micro e ultrafiltração após o filtro de areia;
- Uso de CAP antes da coagulação;
- Uso de CAG após o filtro de areia.

De acordo com a EPA (2001) o CA é um método muito eficiente na remoção de desreguladores endócrinos, sendo este método o sugerido para as ETAs dos EUA. O Brasil tem muito que evoluir ainda nessa questão de remoção de micropoluentes, principalmente na área da legislação, pois, enquanto as substâncias pertencentes aos grupos dos desreguladores endócrinos não forem inseridas na portaria de abastecimento de águas, não haverá controles e remoções nas ETAs brasileiras a fim de remover estes microcontaminantes.

## V. Referências

ALPHACARBO – Empresa especializada na fabricação de carvão ativado. Disponível em: <http://alphacarbo.com.br/empresa/>. Acessado em 08/02/2014.

AMARO, P. A redução dos riscos dos pesticidas pela proteção integrada. PROJECTO AGRO 13. Lisboa. 2003.

AMORIN, L. C. A. Os biomarcadores e sua aplicação na avaliação da exposição aos agentes químicos ambientais. Rev. Bras. Epidemiol. vol 6, supl. 1, 2003. Minas Gerais, MG.

ARAÚJO, C. *et. al.* Fármacos Residuais: um problema de caráter ambiental. V CONNEPI. Maceió. 2010.

BAIRD, C., Ed. Química Ambiental. Porto Alegre: Bookman, 2 ed. 2002.

BARBOSA, G. M. Processo de clarificação convencional combinado com microfiltração visando ao reuso de efluentes da indústria sucroalcooleira. UFRJ/EQ. Rio de Janeiro. Dissertação. 2011.

BARBOSA, I. L. Avaliação de processos de separação por membranas para geração de águas de reuso em um centro comercial. UFRJ – Escola de Química. Dissertação. Rio de Janeiro. 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Moção nº61. Recomenda ações de ciência e tecnologia para melhoria de técnicas de monitoramento e de tratamento de água de abastecimento e de efluentes, visando a remoção de micropoluentes emergentes e remoção de microrganismos patogênicos emergentes. Diário Oficial. nº156, DOU, seção 1, p.36. Brasília. 2012.

\_\_\_\_\_. Ministério da Saúde. Portaria nº36. Aprova normas e o padrão de potabilidade da água para consumo humano em todo território nacional. Diário oficial da União. 1990.

\_\_\_\_\_. Portaria nº1469. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da União. 2000.

\_\_\_\_\_. Portaria nº2914. 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. 2011.

BILA, D. M. Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 $\beta$ -estradiol pelo processo de Ozonização. COPPE/UFRJ. Tese. Rio de Janeiro. 2005.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. Química nova, v. 26, p. 523-530, 2003. ISSN 0100-4042.

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N., Eds. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. LLC: USA: Lewis Publishers CRC Press, 1 ed. 2003.

BRANDT, E. M. F. Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento). Dissertação. UFMG – Escola de Engenharia. Belo Horizonte. 2012

CALHEIROS, F. D.; DORES, E. F. G.; OLIVEIRA, M. D. Poluição por pesticidas, nutrientes e material em suspensão nos rios formadores do Pantanal Mato-grossense. ADM – Artigo de Divulgação na Mídia, EMBRAPA Pantanal, MS, n.096 p.1-4. 2006

CAMARGO, A. M. Defeitos congênitos e exposição a agrotóxicos no Brasil. UFRJ – Instituto de Estudos em Saúde Coletiva. Dissertação. Rio de Janeiro. 2010.

CAMPOS, J. M. B. Detecção e quantificação de fármacos e disruptores endócrinos na urina humana durante o processo de estocagem com vistas ao uso agrícola. Tese de Mestrado em Engenharia Ambiental. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Centro Tecnológico. UFES. Vitória. 2011.

CESTESB – Ficha de Informação Tecnológica. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e microbiologia Ambiental. 2012.

Chee-Sanford, J. C.; Aminov, R. I.; Krapac, I. J.; Garrigues-Jeanjean, N.; Mackie, R. I.; Appl. Environ. Microbiol. 2001, 67, 1494.

COÊLHO, S. N. A água de Caruaru. Revista Virtual de Medicina - MED. ed 3, vol 1, ano 1. 1998.

DANIEL, A. L. *et. al.* Processo de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. PROSAB. São Carlos. 2001.

DIAS, L. C. A. Biomarker responses to endocrine disruptors in *Pomatoschistus microps*. Universidade de Aveiro, Departamento de Biologia, 2012.

DELLAZARI, L. Sistema endócrino e desreguladores hormonais dispersos no ambiente: avaliação de uma proposta educacional. 2009. Dissertação. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Di BERNARDO, L. *et. al.* Tratamento de água para abastecimento por filtração direta. PROSAB. 1ed. ABES. São Carlos. 2003.

FERNANDES, P. I.; LOPES, N. M. S.; SANTOS, J. M. Análises dos processamentos de uma estação de tratamento de água (ETA): um estudo de caso. Revista INGEPRO. Disponível em: <http://biblioteca.planejamento.gov.br/biblioteca-tematica-1/textos/infra-estrutura-hidrica/texto-8.pdf>. Acessado em 06/02/2014.

FILHO, L. C. M. Avaliação da ozonização como pré ou pós-tratamento à filtração direta descendente na remoção de cianobactérias e saxitoxinas. Tese. UFSC – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis. 2006.

FILHO, W. R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.

FRANCISCO, A. A.; POLHMANN, P. H. M.; FERREIRA, M. A. Tratamento convencional de águas para abastecimento humano: uma abordagem teórica dos processos envolvidos e dos indicadores de referência. II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. 2011.

FREITAS, M. B. Tratamento de água para consumo humano. Ministério da Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro. 2001.

FUNASA – Fundação Nacional da Saúde. Manual de Saneamento básico. Disponível em: [http://www.sebrae.com.br/customizado/gestao-ambiental-biblioteca/bib\\_manual\\_saneamento.pdf](http://www.sebrae.com.br/customizado/gestao-ambiental-biblioteca/bib_manual_saneamento.pdf). Acessado em 08/02/2013

GHISELLI, G. Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP). 2006. 181 Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. Interferentes endócrinos no ambiente. Química nova, v. 30, p. 695-706, 2007a. ISSN 0100-4042.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. Química nova, v. 30, p. 695-706, 2007b. ISSN 0100-4042.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. J. Interferentes endócrinos no ambiente. Química nova, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007c.

GHISELLI, G. J., W. J. Interferentes endócrinos no ambiente. Química nova, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GONÇALVES, E. S. Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-A em alguns corpos hídricos no Estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado em Geoquímica Ambiental. UFF. Niterói. 2012.

GUIMARÃES, J. R. P. F. Disruptores endócrinos no meio ambiente: um problema de saúde pública e ocupacional. Disponível em: [http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/texto\\_disruptores.pdf](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/trabalhador/pdf/texto_disruptores.pdf). Acessado em 17/12/2013.

HARBER, A. C.; BORGES, C. P. e NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. Livro. Série Escola Piloto de Engenharia Química. COPPE/UFRJ. e-papers. 2006.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Perfil dos municípios brasileiros. Meio Ambiente 2002. Rio de Janeiro. 2005. Disponível em:

[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/perfilmunic/meio\\_ambiente\\_2002/meio\\_ambiente2002.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/perfilmunic/meio_ambiente_2002/meio_ambiente2002.pdf). Acessado em 04/02/2014.

\_\_\_\_\_. Censo Demográfico 2010. População residente, por situação do domicílio e sexo, segundo os grupos de idade – Brasil 2010. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Censos/Censo\\_Demografico\\_2010/Caracteristicas\\_Gerais\\_Religiao\\_Deficiencia/tab1\\_1.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Censos/Censo_Demografico_2010/Caracteristicas_Gerais_Religiao_Deficiencia/tab1_1.pdf). Acessado em 04/02/2012.

\_\_\_\_\_. Atlas de Saneamento 2011.

JONES, J. Endocrine disruptor screening program: final second list of chemicals and substances for Tier 1 screening. EPA. 2013

VERGUEIRO JUNIOR, A. M. K. Efeito Disruptor Endócrino 17 $\beta$ -estradiol sobre as espécies *Arapaima gigas* e *Colossoma macropomum*: bioindicadores fisiológicos e moleculares. Dissertação. 2010. Manaus. INPA.

KHIARI, D. Endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care productis in drinking water: an overview of AwwaRF research date. Awwa Research Foudation. Drinking Water Research. Washington. 2007.

Koger, C. S.; Teh, S. J.; Hinton, D. E.; Mar. Environ. Res. 2000, 50, 201

LAURENT. Disponível em: <http://www.iceb.ufop.br/dequi/professores/Laurent/aula15-dioxinas.pdf>. Acessado em 27/12/2013.

LIBÂNIO, M. Fundamentos da Qualidade e Tratamento de Água. Livro. Editora Átomo. ed 2. Campinas. 2008

LIMA, D. R. S. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó. Dissertação. UFOP – Núcleo de Pesquisas e pós-graduação em Recursos Hídricos. Ouro Preto. 2013.

LIMA, T; HIPOLITO, R. Afinal, o que é dioxina?. Correio Cidadania, a.4, n.148, 1999.

LUCCHESI, G. Agrotóxicos – Construção da Legislação. Bivlioteca digital da Câmara dos Deputados. 2005. Disponível em: [http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/2227/agrotoxicos\\_construcao\\_lucchese.pdf?sequence=1](http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/2227/agrotoxicos_construcao_lucchese.pdf?sequence=1). Acessado em 04/01/2014.

LOPES, E. S. Métodos analíticos utilizados para determinação de fármacos contaminantes do meio ambiente. Disponível em: <http://blog.newtonpaiva.br/pos/wp-content/uploads/2013/02/E2-FARM-13.pdf>. Acessado em 05/01/2014.

LÓPEZ-ROLDÁN, R *et. al.* Advanced monitoring of pharmaceuticals and estrogens in the Llobregat River basin (Spain) by liquid chromatography–triple quadrupole-tandem mass spectrometry in combination with ultra performance liquid chromatography–time of flight-mass spectrometry. 2010. ed. Elsevier.

MAOCHO, F. Para quien le interese lo que a nosotros nos interesa. 2013. Disponível em: <http://felixmaocho.wordpress.com/2013/11/06/huerto-familiar-filtrado-del-agua-de-riego/>. Acessado em 12/01/2013.

MORANDI, C. G. Síntese, Caracterização e otimização de membranas poliméricas adsorventes para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais. Trabalho Final de Curso. UFRGS – Escola de Engenharia. Porto Alegre. 2011.

NIEDERSBERG, C. Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca Tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo. Dissertação. UNISC – Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental. Santa Cruz do Sul. 2012.

PÁDUA, V. L. *et.al.* Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. PROSAB. 1 ed. Rio de Janeiro. ABES. 2009

PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Tese. USP. São Carlos. 2001.

PEREIRA, A. I. G. Monitorização de desreguladores em água. Instituto Politécnico do Porto. Tese. Portugal. 2010.

RAZAK, A. R. A., UJANG, Z. e OZAKI, H. Removal of endocrine disrupting chemicals (EDCs) using low pressure reverse osmosis membrane (LPROM). Water Science & Technology, vol 56, n 8, pp 161-168. Malaysia. 2007.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M.; Hormônios sexuais estrógenos: Contaminantes bioativos. Química Nova, v.29, n.4,2006.

REYS, L. L. Tóxicos ambientais desreguladores do sistema endócrino. Revista da Faculdade de Medicina de Lisboa. 6: 213-225 p. 2001.

RIBEIRO, L. M.; LOURENCETTI, C.; TEIXEIRA, D. Cenários de contaminação da água subterrânea por atividades agrícolas. Revista UNIARA. N.17/18. 2006.

RIBEIRO, M. C. M. Nova portaria de potabilidade de água. Revista DAE. SABESP. n 189. 2012

ROCHA, M. L. C. F. Indicadores ecológicos e biomarcadores de contaminação ambiental na ictiofauna da Baía de Santos e do Canal de Bertioiga, São Paulo, Brasil. Tese. Universidade de São Paulo, 2009, SP.

RODRIGUES, A. S. *et. al.* Poluentes e fontes: Orgânicos. Química das Águas. Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental. p 18. São Paulo. 2007.

ROQUE, A. L. R. R. Remoção de compostos farmacêuticos persistentes das águas efluentes no ambiente e na saúde humana. Dissertação. Universidade Nova de Lisboa – Faculdade de Ciências e Tecnologia. Lisboa. 2009.

ROSA, J. N. S. Contaminantes Emergentes. Revista de Química Industrial. n 738. 2013.

RUIBIM, C. Uso de filtros multimídia. Revista Técnica do Tratamento de Água e Efluentes - TAE. 2012.

SANTAMARTA, J. Ameaça dos disruptores endócrinos. Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, Porto Alegre, v.2, n.3, 2001.

SANTOS, L. M. Preparação e caracterização de carvão ativado a partir do sabugo de milho. UEB. Bahia 2012. Disponível em: <http://www.pgqa.uneb.br/UserFiles/File/SGII-Lilian-Longo.pdf>. Acessado em 08/02/2014.

SCHÄFER, A. I. e WAITE, T. D. Removal of endocrine disrupters in advanced treatment - The Australian approach. University of New South Wales. Center for Water and Waste Technology. Sydney. Disponível em: <http://www.maclester.edu/academics/environmentalstudies/students/projects/endocrine-disrupterswebsite/articles/05.pdf>. Acessado em 16/02/2014.

SCHETTINO JUNIOR, M. A. Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH. Dissertação. UFES – Centro de Ciências Exatas. Vitória. 2004.

SCHIAVINI, J. A.; CARDOSO, C. E.; RODRIGUES, W. C. Desreguladores Endócrinos no meio ambiente e o uso de potenciais bioindicadores. Revista eletrônica, Vassouras, v.4, n.3, p.33-48, 2011.

SILVA, M. C.; CONFORTI, V. A. Disruptores endócrinos. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia, v.9, n.17, p 1098, 2013.

SILVA, D. P.; MELO, F. C.; OLIVEIRA, J. L. M. Avaliação “in vitro” da desregulação estrogênica causada por poluentes orgânicos. Saúde e Ambiente em Revista, v.2, n.2, p.82-91, RJ, 2007.

SNAS – Secretaria Nacional de Saneamento Básico. Diagnóstico de serviços de água e esgotos – 2011. MCIDADES. Brasília, 2013.

\_\_\_\_\_. 2004. MCIDADES. Brasília, 2005.

SOUZA, F. G. C. Remoção de desreguladores endócrinos por fotocatalise heterogênea e ozonização. Tese. USP/EESC. São Carlos. 2009.

STREIT, K. F. Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise. Tese UFRGS – Escola de Engenharia. Porto Alegre 2011.

TAMBOSI, J. L. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. Tese UFSC – Centro Tecnológico – DEQEA. Florianópolis. 2008.

TATTON, J. E.; Histórico da água. Disponível em: [http://www.arq.ufsc.br/arq5661/trabalhos\\_2006-1/agua/historico.htm](http://www.arq.ufsc.br/arq5661/trabalhos_2006-1/agua/historico.htm). Acessado em 08/12/2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. List of Contaminants and their (MCLs). 2009.

\_\_\_\_\_. EPA voices support for Safe Drinking Water Act. EPA. 1973.

\_\_\_\_\_. Train names 80 cities for EPA drinking water survey. EPA. 1974.

\_\_\_\_\_. EPA Safe Drinking Water Standards go into effect today. EPA. 1977.

\_\_\_\_\_. President signs Safe Drinking Water Amendments. EPA. 1986.

\_\_\_\_\_. The guardian: origins of the EPA. EPA history publication - 1. 1992.

\_\_\_\_\_. President Clinton signs legislation to ensure Americans safe drinking water. EPA 1996

\_\_\_\_\_. EDSP background. 2001. Disponível em: <http://epa.gov/endo/pubs/edspoverview/background.htm>. Acessado em 10/01/2014

\_\_\_\_\_. Final Second List for Tier 1 Screening in the EDSP. EPA ICR 2488.01; Attachment G. 2013.

\_\_\_\_\_. Removal of endocrine disruptor chemicals using drinking water processes. EPA/625/R-00/015. Office of Research and Development. Washington. 2001.

VERAS, D. F. Remoção de perturbadores endócrinos 17 $\beta$ -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada. Dissertação. ENC/FT/UnB. Brasília. 2006.

VILARINHO, F. Pesticidas. Instituto Nacional de Saúde. Ministério da Saúde. 2011. Disponível em: <http://www.insa.pt>. Acessado em 05/02/2014