

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GLENDIA MACHADO DIAS

**Poluentes emergentes: cenário atual e desafios com ênfase na aplicação da
modelagem matemática**

São Paulo

2020

GLENDIA MACHADO DIAS

**Poluentes emergentes: cenário atual e desafios com ênfase na aplicação da
modelagem matemática**

Versão Corrigida

Monografia apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Especialista em
Gestão de Áreas Contaminadas,
Desenvolvimento Urbano Sustentável
e Revitalização de Brownfields.

Área de Concentração: Contaminantes
emergentes e modelagem matemática

Orientador: Prof. Luiz Carlos Kauffman
Marasco Ferrari

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Dias, Glenda Machado

Poluentes emergentes: cenário atual e desafios com ênfase na aplicação da modelagem matemática / G. M. Dias -- São Paulo, 2020.
61 p.

Monografia (MBA em MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Poluição ambiental 2. Substâncias tóxicas 3. Poluentes emergentes
4. Modelos matemáticos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II. t.

AGRADECIMENTOS

Os principais atores que contribuíram para a conclusão do presente trabalho foram: meu orientador, Professor Luiz, com sua imensa bagagem técnica, disposição e profundo amor para orientar e motivar; meus pais, Jesus e Maria, que viabilizaram em todos os sentidos, principalmente no aspecto emocional, a elaboração e conclusão da monografia; meu parceiro de vida, Lucas, que ofereceu suporte através de palavras e ações de incentivo, amor e compreensão todos os dias durante todo o processo; meus queridos irmãos, Giulia e Grieco, e minha sogra, Kátia, que sempre dedicavam palavras de credibilidade na minha capacidade em todos os momentos em que eram necessários; minhas sócias, Cláudia e Geovana, que ofereceram suporte através do amor e cuidado com a nossa empresa durante os períodos em que minha dedicação a esta não era possível; Deus, que sempre proveu tudo que era necessário para que eu conseguisse focar cada vez mais na monografia, bem como força para continuar. A todos os meus amigos e familiares que participaram, direta e indiretamente, do processo de elaboração do presente trabalho um “Muito Obrigada”.

RESUMO

DIAS, Glenda Machado. Poluentes Emergentes: Cenário Atual e Desafios com Ênfase na Aplicação da Modelagem Matemática. 2020. 61 f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Os poluentes emergentes ou substâncias de preocupação emergente são compostos não regulamentados ou aqueles cujas propriedades e efeitos no ecossistema e na saúde humana ainda são pouco conhecidos. Tais compostos pertencem a diversas classes, dentre elas, fármacos, produtos de higiene pessoal, retardantes de chama, hormônios, toxinas de algas, dentre outras, e representam um desafio em âmbito global. No cenário mundial, há diversas instituições que já se engajaram em pesquisas relacionados à temática. No entanto, no Brasil tal engajamento expressivo ainda permanece apenas em nível acadêmico. As agências ambientais brasileiras estão dando os seus primeiros passos no sentido de aprofundar o conhecimento sobre tais poluentes para posteriormente regulamentá-los. Sabendo que são contaminantes complexos e que não há uma base de dados consolidada a seu respeito, a utilização da modelagem matemática é de suma importância na previsão de sua ocorrência, comportamento no meio e efeitos no ecossistema, principalmente aquático, bem como na vida humana. Logo, a partir de modelos matemáticos e das confirmações por meio de dados analíticos, tais contaminantes poderão ser melhor conhecidos, consequentemente poderão ser gerenciados de maneira assertiva e otimizada.

Palavras-chave: Poluição ambiental. Substâncias tóxicas. Poluentes emergentes. Modelos matemáticos.

ABSTRACT

DIAS, Glenda Machado. Emerging Pollutants: Current Scenario and Challenges with Emphasis on the Application of Mathematical Modeling. 2020. 61 p. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Emerging pollutants or substances of emerging concern are unregulated compounds or those little known about their properties and effects on the ecosystem and human health. Such compounds belong to several classes, among them, there are drugs, personal hygiene products, flame-retardants, hormones, algae toxins, among others, and they represent a global challenge. On the world stage, there are several institutions that have already engaged in research related to the theme. However, in Brazil, such expressive engagement still remains only at the academic level. Brazilian environmental agencies are taking their first steps towards deepening knowledge about such pollutants and later regulating them. Knowing that they are complex contaminants and that there is no consolidated database about them, the use of mathematical modeling is of paramount importance in predicting their occurrence, behavior in the environment and effects on the ecosystem, especially aquatic, as well as on human life. Therefore, based on mathematical models and confirmations through analytical data, such contaminants may be better known, consequently, they can be managed in an assertive and optimized manner.

Keywords: Environment pollution. Toxic substances. Emerging pollutants. Mathematical models..

LISTA DE SIGLAS

AC	Carbono ativado
AOP	Processos avançados de oxidação
BAC	Carvão ativado biológico
BDS	<i>BioDetection Systems</i>
CAT	Catalase
CCL	Lista de Candidatos Contaminantes
CE	Contaminantes emergentes
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CX-IBU	Carboxybuprofeno
DBP	Produtos de Desinfecção
DNT	Dinotefuran
DEET	Dietiltoluamida
E2	17 β -estradiol (estradiol)
EDA	Análise direcionada à efeitos
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético (agente quelante)
EE2	17 α -etinilestradiol (etinilestradiol)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ERA	Avaliação de Riscos Ambientais
EPA/USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ETA	Estações de Tratamento de Água
ETE	Estações de Tratamento de Esgoto
GAC	Carvão ativado granular
GAC	Gerenciamento de Áreas Contaminadas
GIS	Sistema de Informações Geográficas
GSTs	Glutathione S-transferases
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBU	Ibuprofeno
ICCM	Conferência Internacional sobre Gerenciamento de Produtos Químicos
IMD	Imidacloprid
L	Litro
LC	Cromatografia líquida
LDAC	Carvão Ativado Desenvolvido em Laboratório
LNG	Levonorgestrel
LOQ	Limite de quantificação
LQA	Laboratório de Química Ambiental
M	metros
MF	Microfiltração
MMA	Ministério do Meio Ambiente

MS	Espectrometria de massa
MTBE	Metil-t-butil éter
nAg	Nanoprata
NBR	Norma Brasileira
nCeO ₂	Dióxido de Cério
NDMA	N-nitrosodimetilamina
NF	Nanofiltração
nFe(0)	Ferro zero valente
ng	Nanogramas
NM	Nanomateriais
NOEC	Concentração de nenhum efeito observado
NPX	Naproxeno
nTiO ₂	Dióxido de titânio
nZnO	Óxido de zinco
O ₃	Ozônio
OH	Hidroxila
OH-IBU	Hydroxyibuprofeno
PAC	Carvão Ativado em Pó
PBDE	Difenil éteres polibromados
PCP	Produtos de cuidado/higiene pessoal
PFAS	Per e Poli-fluoroalquilos
PFOA	Ácido perfluorooctanóico
PFOS	Perfluorooctanossulfonato
PNEC	Concentrações previstas sem efeito
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
RD	Determinações Regulatórias
RO	Osmose Reversa
RTI	Índice de tempo de retenção
SAICM	Abordagem Estratégica para o Gerenciamento Internacional de Produtos Químicos
SMN	Sulfametazina
SNIS	Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento
TCEP	Tris (2-carboxietil) fosfina
THM	Thiamethoxam
TP	Produtos de transformação
UF	Ultrafiltração
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USGS	Serviço Geológico dos Estados Unidos
UV	Radiação ultravioleta
VTG	Vitelogenina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. JUSTIFICATIVA.....	13
3. OBJETIVOS	14
3.1. Objetivo Geral.....	14
3.2. Objetivo Específico	14
4. METODOLOGIA.....	15
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
5.1. Contaminantes emergentes	17
5.1.1. Contaminantes emergentes: meios de entrada no ambiente	21
5.1.2. Contaminantes emergentes: efeitos	22
5.1.3. Contaminantes emergentes: tratamentos convencionais	24
5.2. Tecnologias de Tratamento Disponíveis	27
5.3. Contaminantes emergentes no mundo	32
5.3.1. Cenário Global	32
5.3.2. Cenário Brasileiro.....	36
5.4. Aplicação da Modelagem Matemática na temática de Contaminantes Emergentes	39
5.4.1. Conceitos	41
5.4.2. Exemplos de Aplicação.....	44
6. DISCUSSÃO	48
7. CONCLUSÃO	53
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço do conhecimento científico e o crescimento exponencial da população, cada vez mais substâncias químicas naturais ou antrópicas, estão sendo disponibilizadas no ambiente. Na última década a comunidade científica tem voltado esforços para entender o comportamento dos chamados “contaminantes emergentes”, visto que alguns desses compostos (fármacos, pesticidas, hormônios, etc.) começaram a ser identificados em Estações de Tratamento de Água - ETA, Estações de Tratamento de Esgoto – ETE e em corpos hídricos, indicando a incapacidade de tais sistemas em removê-los e aumentando a preocupação de entidades quanto à sua caracterização e os efeitos destes na saúde pública e dos ecossistemas (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Os compostos recentemente identificados foram denominados contaminantes emergentes - CEs, que de acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2018), são poluentes não regulamentados e pouco monitorados, sem valores de referência estabelecidos, e quando presentes no meio ambiente, até onde é conhecido, podem afetar processos biológicos, consequentemente, a vida selvagem e a vida humana que faz uso dos recursos hídricos contendo tais substâncias.

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (2018), os contaminantes emergentes podem ser hormônios endógenos, hormônios sintéticos (anticoncepcionais), fármacos de diversas composições, produtos de limpeza e de higiene pessoal, protetores solares, nanomateriais, cafeína, sucralose, bactericidas, inseticidas, algicidas, herbicidas, produtos de cloração e ozonização de águas, entre outros, e não são removidos por processos tradicionais de tratamento de água.

Conforme consta no periódico da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION, 2011), *A World of Science*, todos os dias, cerca de 12.000 (doze mil) novos produtos químicos entram no mercado, resultando na existência de mais de 49 (quarenta e nove) milhões de compostos químicos disponíveis para serem comercializados, porém apenas 1% (um por cento) deles são regulados ou possuem inventários.

Como a preocupação sobre a temática de contaminantes emergentes é relativamente nova, e ganhou destaque apenas na década passada (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017), as entidades legislativas e reguladoras ainda estão em processo de pesquisa e validação para o estabelecimento de políticas públicas adequadas. Sendo este um problema global de ameaça à qualidade ambiental e à vida humana e selvagem, alguns países e entidades estão aos poucos fomentando a pesquisa científica para aprofundamento do conhecimento sobre tais compostos e posterior regulamentação.

No cenário brasileiro já existem diversas pesquisas científicas de diferentes universidades, entidades e órgãos ambientais, sobre os efeitos dos CEs na vida aquática, soluções de tratamentos alternativos, cenário da regulação de determinados CEs, entre outros. Por exemplo, a utilização de HDL (Hidróxidos Duplos Lamelares) como adsorvente para a remoção de Ibuprofeno em meio aquoso, garantindo mais de 80% de remoção (PACHECO; AMARAL; CANOBRE, 2019); os efeitos de indução de vitelogenina (VTG) plasmática em peixes jundiás (*Rhamdia quelen*) nativos da região do Paraná expostos à E2 (hormônio endógeno - 17 β -estradiol) e EE2 (hormônio sintético - 17 α -etinilestradiol) (SANCHEZ, 2006); a indução de alterações substanciais nas atividades enzimáticas de catalase (CAT) e de glutathione S-transferases (GSTs) de Tilápias (*Oreochromis niloticus*) expostas a misturas de herbicidas (Diuron+ Hexazinona, Ametrina e Tebutiuron) amplamente utilizados em culturas de cana de açúcar (JONSSON et al., 2017); e um estudo realizado nos rios Dourados e Brilhante em Mato Grosso do Sul, apontando que misturas de altas concentrações de diversos poluentes emergentes podem causar alterações transcricionais de genes (cat, cyp19a1b, and cyp1a) de peixes (SPOSITO et al., 2018).

Mesmo com pesquisas e empenho das entidades em estudar o assunto, estas não foram suficientes para incorrer em mudanças nas legislações. As legislações brasileiras ainda possuem valores de referência de qualidade que desconsideram a presença de poluentes emergentes. Portanto, conforme a visão de Hespanhol (2015), independentemente de um manancial estar contaminado, considerando as legislações atuais, este ainda pode estar atendendo aos padrões de qualidade para abastecimento público de água potável, e sendo considerado próprio para consumo humano.

Algumas das principais problemáticas em relação aos contaminantes emergentes é a sua detecção e a avaliação de seu risco, seja à vida humana ou à vida aquática e selvagem, devido à sua toxicidade a partir de exposições crônicas mesmo em concentrações extremamente baixas - na ordem de nanogramas (10^{-12} kg) a picogramas (10^{-18} kg) por litro, (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Como tais contaminantes estão sendo detectados, estudados e regulamentados em velocidade desproporcional à sua introdução no ambiente, não se sabe quais são de fato seus efeitos a longo prazo. Logo, é imprescindível o uso da modelagem matemática para prever e simular o seu comportamento no meio ambiente, bem como seus impactos ecotoxicológicos. Atualmente existem modelos matemáticos numéricos e computacionais adaptados para o estudo dessas substâncias que serão abordados no presente trabalho.

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para tratamento de águas e esgotos contaminados com tais substâncias, dentre elas pode-se citar membrana de filtração, ultrafiltração, nano-osmose, osmose reversa, adsorção com carbono ativado ou materiais alternativos, entre outros (UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION, 2011). No entanto, a aplicação dessas tecnologias em larga escala é extremamente dispendiosa. Devido a tal fator, existem diversas linhas de pesquisa a procura de materiais alternativos e técnicas que possam ser aplicadas em larga escala e sejam viáveis não apenas economicamente, mas também em relação à disponibilidade da matéria prima para sua aplicação (GRASSI et al., 2012).

Portanto, o presente trabalho visa realizar um levantamento bibliográfico sobre as classes de poluentes emergentes, bem como a aplicação da modelagem matemática no entendimento de sua ocorrência, seu transporte e interação com as matrizes ambientais.

2. JUSTIFICATIVA

Os contaminantes emergentes são compostos com características pouco conhecidas e/ou substâncias não regulamentadas, no entanto estão presentes no mundo todo e impactam a qualidade ambiental global, consequentemente a vida humana e a vida selvagem em diversos compartimentos ambientais.

Portanto é de suma importância o incentivo a estudos relacionados a tais compostos, para que, ao conhecê-los e entender seu processo de transporte, interação com o meio, ocorrência e destino, seja possível desenvolver técnicas de tratamento e consequentemente regulamentá-los. A partir de sua regulamentação será possível exigir, através de legislações, que estes sejam sempre tratados ou removidos a concentrações que assegurem a saúde pública e ambiental, e por vezes, até implementar pesquisas para descoberta/uso de compostos alternativos e menos prejudiciais.

Dada a importância de estudos relacionados aos poluentes emergentes e da modelagem matemática para simular ou prever o comportamento de contaminantes no meio, o presente trabalho pode proporcionar uma junção dessas duas linhas em linguagem acessível à tomadores de decisão, gerando impacto e aumento da consciência sobre a temática.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Analisar o cenário atual e desafios para o futuro, levando em consideração a ocorrência dos poluentes emergentes, desde suas características físico-químicas e comportamentais até os seus impactos no meio ambiente e nos seres vivos.

3.2. Objetivo Específico

Elaboração de uma revisão da literatura sobre as características físico-químicas de poluentes emergentes, com ênfase na aplicação da modelagem matemática para prever e simular seu comportamento, contribuindo no gerenciamento ambiental de áreas e recursos contaminados por tais compostos.

4. METODOLOGIA

A metodologia utilizada para a elaboração do presente trabalho consistiu na pesquisa de palavras chaves pertinentes ao assunto no Google scholar, Portal de Periódico da Capes, Science Direct etc., na língua portuguesa e principalmente na língua inglesa, pois observou-se que a maioria dos estudos relacionados ao tema estão nesta segunda linguagem.

Dentre os termos pesquisados para encontrar publicações relacionadas ao tema, cita-se: *emerging pollutants, emerging contaminants, modelling of emerging contaminants, occurrence and effects of emerging contaminants, pharmaceuticals, nanomaterials, detection of emerging contaminants, endocrine disruptors, emerging contaminants treatments, hormones*, contaminantes emergentes, poluentes emergentes, fármacos, modelagem de contaminantes emergentes, dentre outros. Tais termos foram pesquisados no Portal de Periódico da Capes (BRASIL, 2020). Foram encontrados diversos artigos de diversas bases científicas, tais como Elsevier (*Chemosphere, Water Research, Environmental Technology & Innovation, Journal of Hydrology, Environmental Science & Technology, Water Air Soil Pollut*, Química Nova, *Environmental Sciences Europe*, dentre outras. Tais artigos foram divididos de acordo com sua proposta e contribuição mais expressiva para o trabalho, tais como, definição e classes de contaminantes emergentes, efeitos, métodos de tratamento, cenário brasileiro, cenário global, modelagem e tendências.

Ao ter tais artigos organizados foi dado início à escrita do trabalho, e a partir da leitura e estudo do material, foi-se descobrindo novos artigos e estudos realizados que seriam importantes acrescentar ao trabalho, sendo estes também pesquisados no Portal de Periódicos da Capes. Foi dada preferência a estudos realizados nos últimos dez anos (2010 à 2020), no entanto, foram encontrados alguns materiais importantes que foram publicados anteriormente a esta data. No presente trabalho foi considerada a ocorrência dos CEs em matrizes aquáticas e efeitos em organismos vivos.

Para entender melhor os cenários brasileiro e global, foram realizadas pesquisas com os termos “contaminantes emergentes” e “emerging pollutants/contaminants” em Agências Ambientais ou relacionadas, tais como Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - EPA (*Environmental Protection Agency*), Serviço Geológico dos Estados Unidos - USGS (*United States Geological Survey*), Ministério do Meio

Ambiente – MMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, e instituições que possuem forte interesse na temática, tais como Organizações das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura - UNESCO e NORMAN Network (Instituição da União Europeia).

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. Contaminantes emergentes

Contaminantes emergentes - CE são poluentes não regulamentados, cujos efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos são desconhecidos ou pouco entendidos, porém estes podem ser regulamentados a partir de pesquisas sobre seus efeitos potenciais à saúde e dados de monitoramento de sua ocorrência (BARCELÓ, 2003; DULIO et al., 2018). Tais compostos não precisam, necessariamente, persistir por muito tempo no ambiente para causar efeitos adversos (BARCELÓ, 2003), pois são introduzidos no ambiente continuamente (NASCIMENTO; ARAÚJO; ALVAREZ, 2015) e, mesmo em concentrações significativamente baixas, podem ser perigosos, devido à alta influência sobre órgãos vivos e, alguns contaminantes, devido à sua persistência ambiental (SOPHIA A.; LIMA, 2018).

De acordo com Nascimento, Araújo e Alvarez (2015), o termo contaminante/polvente emergente não é designado apenas para novos compostos. Tais substâncias podem ser divididas em três categorias; a primeira refere-se às substâncias introduzidas a pouco tempo no ambiente; a segunda diz respeito aos contaminantes presentes no ambiente há tempos, porém só agora, com o avanço da tecnologia, foi possível detectá-los; e a terceira compreende os compostos conhecidos há mais tempo, porém apenas recentemente foi descoberta/confirmada sua toxicidade para o ecossistema e seres humanos.

Barceló (2003) classificou os contaminantes emergentes como fármacos, esteróis e hormônios (contraceptivos), produtos de uso/higiene pessoal – ou em inglês, *Personal Care Products* (PCP), Antissépticos, Surfactantes, retardantes de chama, agentes e aditivos industriais, aditivos de gasolina e produtos de desinfecção. Tal classificação encontra-se na Tabela 1 abaixo. Além dos compostos supracitados, toxinas de algas, microrganismos, nanomateriais, microplásticos e recentemente, ácidos halometanossulfônicos, também são considerados contaminantes emergentes (RICHARDSON; TERNES, 2018). Algumas das classes serão descritas a seguir.

Tabela 1 - Classes de poluentes emergentes.

Classe de Substâncias	Exemplos
Fármacos	
Antibióticos	Trimetoprim, eritromicina, lincomicina, sulfametazona
Analgésicos e drogas anti-inflamatórias	Codeína, ibuprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofeno
Drogas psiquiátricas	Diazepan
Reguladores lipídicos	Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β -Bloqueadores	Metoprolol, propanolol, timolol
Contrastes (raio x)	Iopromide, iopomidol, diatrizoate
Esteróis e hormônios (contraceptivos)	Estradiol, estrona, estriol, dietilestilbestrol
Produtos de uso pessoal	
Fragrâncias	Nitropolicíclicos e macrocíclicos
Agentes de protetor solar	Benzofenona, cânfora metilbenzilideno
Repelentes	N, N-dietiloluamida
Antissépticos	Triclosan, clorofeno
Surfactantes	Alquifenol etoxilados, alquifenóis (nonilfenol e octifenol), alquifenol carboxilados
Retardantes de chama	Difenil éteres polibromados PBDEs, tetrabromo bisfenol A, Tris(2-cloroetil)fosfato
Agentes e aditivos industriais	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos
Aditivos de gasolina	Dialquiléteres, metil-t-butil éter (MTBE)
Produtos de desinfecção	Iodo-THMs, bromoácidos, bromoacetônitrilas, bromoaldeídos, cianoformaldeídos, bromatos, NDMA

Fonte: Barceló et al. (2003).

Rivera-Utrilla et al. (2013), descrevem a classe dos fármacos como sendo uma categoria que está presente no meio ambiente há décadas, mas apenas recentemente com o desenvolvimento de novas técnicas analíticas, tais como cromatografia líquida – LC (do inglês, liquid chromatography) combinada à espectrometria de massa MS (do inglês, mass spectrometry) – LC-MS, estes vem sendo identificados e

quantificados. Ainda de acordo com Rivera-Utrilla et al. (2013, p. 02, tradução nossa), os grupos de compostos terapêuticos mais encontrados na água são:

- (i) anti-inflamatórios e analgésicos (paracetamol, ácido cetilsalicílico, ibuprofeno e diclofenaco);
- (ii) antidepressivos (benzodiazepínicos);
- (iii) antiepiléticos (carbamazepina);
- (iv) drogas hipolipemiantes (fibratos);
- (v) bloqueadores β (atenolol, propranolol e metoprolol);
- (vi) anti-úlceras e anti-histamínicos (ranitidina e famotidina);
- (vii) antibióticos (tetraciclina, macrolídeos, β -lactamas, penicilinas, quinolonas, sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol e derivados de imidazol);
- (viii) outras substâncias (cocaína, barbitúricos, metadona, anfetaminas, opiáceos, heroína e outros entorpecentes)”.

Os autores ainda descrevem que na Indústria farmacêutica é utilizado o termo Ingredientes Farmacêuticos Ativos a fim de descrever os compostos ativos, resistentes à degradação, altamente persistentes e que possuem alta probabilidade de causarem efeitos adversos em organismos aquáticos e na saúde humana.

Ademais, os fármacos formam-se a partir de moléculas grandes e quimicamente complexas, suas moléculas são polares com mais de um grupo ionizável, alguns podem ser permanentes no ambiente por anos ou até décadas e se bioacumularem em organismos aquáticos, e por fim, podem ter sua estrutura química alterada por processos e reações metabólicas (RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

De acordo com Richardson e Kimura (2017), os hormônios, naturais ou sintéticos, entram no ambiente através da agricultura e do esgotamento urbano. Tais contaminantes são de elevada importância ambiental devido ao seu efeito estrogênico e androgênico na vida selvagem, relacionados às atividades biológicas oriundas dos hormônios femininos e masculinos, respectivamente. Na sua terceira lista de Candidatos Contaminantes – CCL 3 (do inglês, *Contaminant Candidate List 3*), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos definiu 104 compostos/grupos químicos e 12 contaminantes microbiológicos, dentre essa lista de compostos há a presença de 9 hormônios, 17 α -estradiol, equilenina, equilin, estradiol (17-beta estradiol), estriol, estrona, etinil Estradiol (17-alfa etinil estradiol), Mestranol e Noretindrona (19-Noretisterona), que a EPA decidiu incluí-los em sua lista devido aos potenciais efeitos adversos à saúde e à significativa ocorrência em sistemas públicos de abastecimento de água (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009).

Os produtos de higiene/uso pessoal são descritos por Rodriguez-Narvaez et al. (2017), como sendo produtos apenas de uso externo portanto não ocorrem mudanças metabólicas em sua estrutura química, no entanto devido a esse fator são também facilmente liberados para o ambiente. Outra característica agravante de tais produtos é que estes são lipossolúveis, conferindo-os alta capacidade de bioacumulação (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Tais químicos estão amplamente presentes em áreas urbanizadas devido sua presença em cosméticos, fragrâncias, protetores solares, inseticidas repelentes, agentes antifúngicos, cremes preservativos, dentre outros (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

No que diz respeito aos surfactantes e retardantes de chamas, as substâncias Per e Poli-fluoroalquilos (PFAS) são amplamente encontradas no ambiente e possuem propriedades lipofóbicas (repelem lipídeos) e hidrofóbicas (repelem água). Estes são extremamente estáveis no ambiente e na biota, devido às suas fortes ligações de Carbono-Flúor, dificultando sua degradação e, favorecendo sua bioacumulação nos organismos (RICHARDSON; KIMURA, 2017), sendo considerados Poluentes Orgânicos Persistentes – POPs (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). O grupo de PFAS compreende os perfluorooctanossulfonato (PFOS) e o ácido perfluorooctanóico (PFOA) que dentre todos os PFAS se apresentam no ambiente com maior frequência e em níveis mais altos (RICHARDSON; KIMURA, 2017; MATTSSON et al., 2019). Tais substâncias também estão presentes na CCL-3 da EPA e conforme consta em suas descrições, os PFOSs são utilizados em espumas de combate a incêndio e em diversos usos surfactantes; os PFOAs são utilizados na fabricação de fluoro-polímeros os quais proporcionam a característica anti-aderente de painéis e membranas impermeáveis de roupas e embalagens (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009).

Os Produtos de Desinfecção – DBP (do inglês, *Desinfection by-products*) são originados da reação de desinfetantes (cloro, cloraminas, ozônio, dióxido de cloro, UV) com matéria orgânica, brometo e iodeto. Tais substâncias são formadas a partir dessa reação no processo de remoção de patógenos presentes na água tornando-a própria para consumo, bem como no tratamento de águas de piscinas. Portanto, ao tentar desinfetar tais águas são formados os DBPs (RICHARDSON; KIMURA, 2017; RICHARDSON; TERNES, 2018). De acordo com os autores supracitados, foram identificados cerca de 700 (setecentos) DBPs no ambiente, podendo estes serem

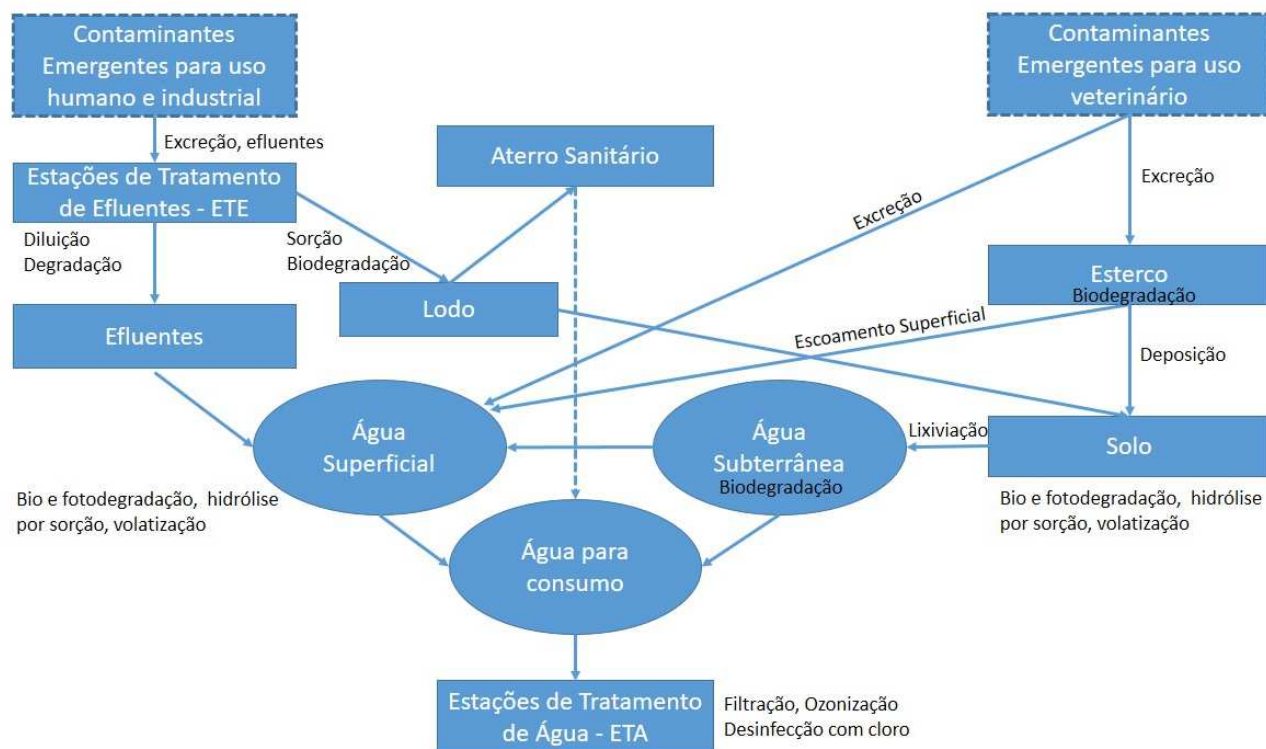
halogenados (halometanos, haloácidos, halonitrometanos, haloamidas, halonitrilos, haloaldeídos, halopirróis, halofuranonas, oxihaleto e haloquinonas) e não halogenados (nitrosaminas, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos).

Os nanomateriais (NMs) possuem entre 1 a 100 nanômetros (10^{-9} m) e suas propriedades incluem grande resistência, estabilidade térmica e baixa permeabilidade (RICHARDSON; KIMURA, 2017). Os NMs proporcionam o desenvolvimento de produtos inovadores que contribuem no avanço da tecnologia e da medicina, no entanto há poucas pesquisas sobre seus efeitos na saúde humana e nos ecossistemas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, [2013]). De acordo com Richardson e Ternes (2018), a nanoprata - nAg (do inglês, nanosilver) continua sendo a substância dominante entre os NMs (fulerenos, nanotubos de carbono, nanopartículas de óxido de zinco (nZnO), de dióxido de Cério (nCeO₂), de dióxido de titânio (nTiO₂), de ferro zero valentes (nFe(0)), nano ouro, pontos quânticos e oxanos metálicos) e que tais materiais continuam sendo um tópico muito debatido no que tange aos poluentes emergentes (RICHARDSON; KIMURA, 2017; RICHARDSON; TERNES, 2018).

5.1.1. Contaminantes emergentes: meios de entrada no ambiente

Farré et al. (2008) relata que a entrada dos CEs no ambiente depende do seu padrão de uso e seu modo de aplicação. Ainda, de acordo com o autor, a maior fonte desses contaminantes no ambiente é através de Estações de Tratamento de Efluentes – ETEs (doméstica/industrial) e a segunda por meio de escoamento superficial em ruas, telhados, calçadas, bem como em terras agriculturáveis. Pode ocorrer lixiviação de drogas veterinárias/herbicidas/pesticidas para o solo e para a água subterrânea, bem como por escoamento superficial para os corpos hídricos. Fármacos podem entrar no ambiente assim como drogas de abuso, pela ingestão e excreção dos compostos pais ou seus metabólitos/Produtos de Transformação; e Produtos de Cuidados Pessoais podem entrar no ambiente por meio dos efluentes gerados no banho, sendo todos estes direcionados a ETEs convencionais, incapazes de removê-los, voltando à malha hídrica ou sendo lixiviados para o solo e águas subterrâneas através de vazamento nas tubulações. O autor criou um esquema que pode facilitar a visualização dos diversos caminhos de entrada e os processos que podem ocorrer durante tais rotas. Tal esquema pode ser visto na Figura 1 (FARRÉ et al., 2008).

Figura 1 - Distribuição de produtos químicos sintéticos e principais transformações no ambiente.



Fonte: Farré et al. (2008).

Ademais, este ciclo permanece fechado devido à incapacidade das estações de tratamento de água e de esgoto em realizarem a remoção efetiva desses compostos, pois nas condições atuais não são próprias para removê-los, fazendo assim com que os CE acabem retornando à água para consumo humano (PATIÑO; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2015).

5.1.2. Contaminantes emergentes: efeitos

Os efeitos adversos para o ambiente e para a saúde humana e animal ainda não são totalmente conhecidos na presença dessas substâncias. Patiño, Díaz e Ordóñez (2015) relatam que após a eliminação dos poluentes emergentes para o meio, estes podem ser degradados e serem distribuídos em diferentes fases, favorecendo a ocorrência de diversos efeitos adversos em organismos, tais como, toxicidade crônica, interferências endócrinas, bioacumulação, entre outros.

No que diz respeito aos interferentes endócrinos, Montagner, Vidal e Acayaba (2017) relacionaram estudos em que devido à exposição de organismos aquáticos à tais contaminantes, foram constatadas a feminização de peixes, alterações no

desenvolvimento de moluscos e anfíbios, dentre outros efeitos. De acordo com Sophia A. e Lima (2018), os desreguladores endócrinos dificultam as funções hormonais naturais, particularmente em peixes e humanos, podendo ser fármacos, hormônios e produtos de higiene pessoal.

Frankel, Meyer e Orlando (2016) realizaram um estudo avaliando os efeitos da exposição da progestina - progesterona sintética (*Levonorgestrel* – LNG), comumente utilizada como componentes de pílulas contraceptivas e produtos farmacêuticos de reposição hormonal - em peixes-mosquito (*Gambusia holbrooki*). O experimento foi realizado em laboratório com concentrações de LNG semelhantes às encontradas em águas residuais – 10 ng/L e 100 ng/L. Os autores verificaram que os peixes fêmeas apresentaram masculinização, evidenciada pelo aumento no crescimento da nadadeira anal, e os machos apresentaram mudanças no comportamento reprodutivo, reduzindo a atividade reprodutiva e desenvolvendo barbatanas anais mais alongadas. Svensson et al. (2014) mostraram também que a presença de concentrações de LNG podem atrapalhar o ciclo sazonal de reprodução dos gafanhotos machos de três espinhas (*Gasterosteus aculeatus*), mesmo em concentrações de 6,5 ng/L de LNG, dentro da faixa de níveis de LNG em águas superficiais. Os autores ainda expõem que esse pode ser um dos contaminantes androgênicos mais potentes conhecido devido aos seus efeitos adversos mesmo em baixas concentrações.

Um estudo toxicológico de Li et al. (2016) demonstrou que dois DBPs, clorito e ácido iodoacético, tiveram efeitos semelhantes aos de antibióticos, levando ao aumento da resistência (evolução de cepas resistentes) da *Escherichia Coli*, sob exposição a altas e baixas concentrações dos DBPs supracitados, bem como a facilitação de mutações distintas em pequenos conjuntos de genes que podem estar relacionados com a resistência a múltiplas drogas.

Mattsson et al. (2019) relatam os efeitos de PFOS e PFOA em aves. A partir dos modelos aviários estudados e a confirmação com análises químicas, tais concentrações induziram efeitos no desenvolvimento, cardio-toxicidade, alteração no metabolismo de ácidos graxos, interrupção de hormônio tireoidiano e imunotoxicidade nas aves.

Jorgenson et al. (2018) estudaram os efeitos de contaminantes emergentes em três grupos de peixes – “*Black-bass*” (*Micropterus salmoides*), “*White-sucker*” (*Catostomus*

commersonii) e peixes-sol (múltiplos *Lepomis spp.*) - nas bacias dos três rios Fox, Cuyahoga e Raquette, localizados na região dos Grandes Lagos Laurentinos, nos Estados Unidos. Os autores concluíram que haviam alterações diferentes de acordo com as espécies de peixes, mesmo estando expostos aos mesmos contaminantes - cerca de 111 CEs, dentre eles, hormônios esteroides sexuais, produtos de cuidados pessoais, produtos farmacêuticos, produtos químicos industriais e pesticidas. As alterações nas respostas biológicas foram agrupadas em três tipos, alterações relacionadas à saúde do organismo nos Peixes-sol, à saúde hepática nos “*Black bass*” e à saúde reprodutiva nos “*White-suckers*”.

Calderón-Preciado, Matamoros e Bayona (2011) constataram a presença de diversos poluentes emergentes (bromofórmio, clorofórmio, diclofenaco, cafeína, ibuprofeno, naproxeno, di-hidro-jasmonato de metila, galaxolida, hidroxitolueno butilado e hidroxianisole butilado) em frutas e vegetais na Província de Barcelona – Espanha, oriundas da água de irrigação contaminada com mais de quarenta CEs. Os autores concluíram que através do consumo desses vegetais, os seres humanos estão ingerindo tais contaminantes em concentrações na faixa de <1 a 461 ng por pessoa por dia.

5.1.3. Contaminantes emergentes: tratamentos convencionais

Muitos contaminantes emergentes não são efetivamente removidos em estações de tratamento convencionais (GRASSI et al., 2012), devido a estas estações serem em sua maioria projetadas principalmente para a remoção de matéria orgânica e nutrientes presentes em concentrações maiores (g.L⁻¹) (PATIÑO; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2015).

Rivera-Utrilla et al. (2013) realizaram um estudo compreendendo uma extensa revisão da literatura sobre a presença de compostos de origem farmacêutica na água, bem como sua remoção. Uma de suas principais conclusões, apontou que os sistemas convencionais de tratamento de esgoto são incapazes de remover completamente a quantidade significativa de micro poluentes farmacêuticos no esgoto urbano. Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações de vários fármacos detectados na entrada e na saída de estações de tratamento de esgoto, mostrando a ineficiência do tratamento convencional no que diz respeito à remoção de tais compostos.

Tabela 2 - Concentrações de fármacos detectados no esgoto de diversas Estações de Tratamento de Esgoto - ETE da Europa (França, Grécia, Itália e Suécia), antes e depois do tratamento.

Tipo de fármaco	Substância Detectada	Entrada ETE (ng L-1)	Saída ETE (ng L-1)	% de remoção
Analgésicos e anti-inflamatórios	Cetoprofeno	451	318	29,49%
	Naproxeno	99	108	-9,09%
	Ibuprofeno	516	266	48,45%
	Diclofenaco	250	215	14,00%
	Paracetamol	10.194	2.102	79,38%
Medicamentos hipolipemiantes	Bezafibrato	23	10	56,52%
	Clofibrato	72	28	61,11%
	Gemfibrozil	155	120	22,58%
Antiepiléticos	Carbamazepina	420	410	2,38%
Antiácidos	Ranitidina	188	135	28,19%
Antibióticos	Azitromicina	152	96	36,84%
	Metronidazol	80	43	46,25%
	Sulfametoxazol	590	390	33,90%
	Trimetoprim	1.172	290	75,26%
β-Bloqueadores	Atenolol	400	395	1,25%
	Sotalol	185	167	9,73%
	Propranolol	290	168	42,07%

Fonte: Rivera-Utrilla et al. (2013).

A partir da Tabela 2 acima, pode-se determinar a capacidade média de remoção desses contaminantes como sendo de 34,02%, a capacidade máxima de 79,38% e a mínima de 9,09% negativos, ou seja aumento da concentração ao invés da redução, demonstrando que para seu tratamento efetivo se faz necessária a utilização de técnicas específicas e mais aprimoradas.

Além da incapacidade de remoção dos poluentes emergentes, tais como fármacos, por tratamento convencional, outra questão a ser levada em consideração é a possibilidade de ocorrência de uma “falsa remoção”. Stadler et al. (2012) afirmam que o percentual de remoção é utilizado para definir a redução de poluentes convencionais em estações de tratamento de esgoto. No entanto, este critério não deve ser utilizado para micropoluentes emergentes, visto que estes podem se transformar em “Produtos

de Transformação” – TP (*Transformation Products*), os quais podem exceder as concentrações e a toxicidade de seus compostos pais em ETEs.

Os autores ainda explicam que o foco da avaliação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto deve ser alterado de percentual de remoção para um entendimento mais aprofundado do seu destino, integrando os mecanismos e a cinética de formação e desaparecimento desses TPs (STADLER et al., 2012).

De acordo com Farré et al. (2008), os poluentes emergentes quando descartados, não se limitando apenas às estações de tratamento de esgoto, passam por diversos processos, como biodegradação e degradação química e fotoquímica, que contribuem para sua eliminação. No entanto, a partir de tais processos e o compartimento em que estas substâncias se encontram (ambiental ou de esfera tecnológica - ETE), podem ocorrer transformações gerando substâncias quase sempre mais persistentes que seus compostos “pais” e que apresentam ainda maior toxicidade. Tais produtos podem ser de tipo conjugados ou formas metabolizadas (metabólitos) de seus compostos “pais” (STADLER et al., 2012).

Farré et al. (2008) apresentam alguns exemplos de metabólitos das categorias de fármacos, esteroides e drogas de abuso que apresentam maior concentração do que os seus compostos “pais”, tais como, o Ibuprofeno (IBU) que tem como metabólitos o carboxyibuprofeno (CX-IBU) e o hydroxyibuprofeno (OH-IBU). De acordo com os autores, analisando amostras de afluentes, o metabólito CX-IBU foi encontrado em concentrações significativamente maiores do que o composto pai e o outro metabólito, com percentual de concentrações semelhantes à quando o IBU é excretado pelo ser humano, sendo suas concentrações (como composto pai) de 15%, CX-IBU de 43% e OH-IBU de 26% (WEIGEL et al., 2004); foi constatado pelos autores que o citalopram e seu metabólito (desmetilcitalopram) possuíam o mesmo comportamento em uma ETE localizada na Noruega.

A revisão da publicação “*Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues*” (RICHARDSON; TERNES, 2018) reitera que os produtos de transformação continuam sendo de significativa importância na temática de estudos referentes aos CE, relatando que diversas pesquisas estão realizando análises químicas e toxicológicas combinadas, devido à maior toxicidade dos TPs quando comparados aos compostos pais, bem como, aplicando uma abordagem de análise direcionada à efeitos (EDA, do

inglês *effects-directed analysis*) para que seja possível definir qual é de fato o composto ativo em uma mistura complexa.

5.2. Tecnologias de Tratamento Disponíveis

De acordo com a literatura foi possível estabelecer que há diversas formas de tratamento para poluentes de preocupação emergente. Segundo a UNESCO (UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION, 2011), visto que o tratamento convencional não é eficaz para a remoção dos contaminantes e seus produtos de transformação, há diversas técnicas mais avançadas, tais como, adsorção, membrana de filtração, ultra filtração, nano-osmose, osmose reversa, entre outras técnicas. Ainda assim, conforme os estudos de Richardson e Kimura (2017), é necessária a utilização de técnicas de engenharia combinadas devido às diferentes características químicas, biológicas, e propriedades físicas dos CEs.

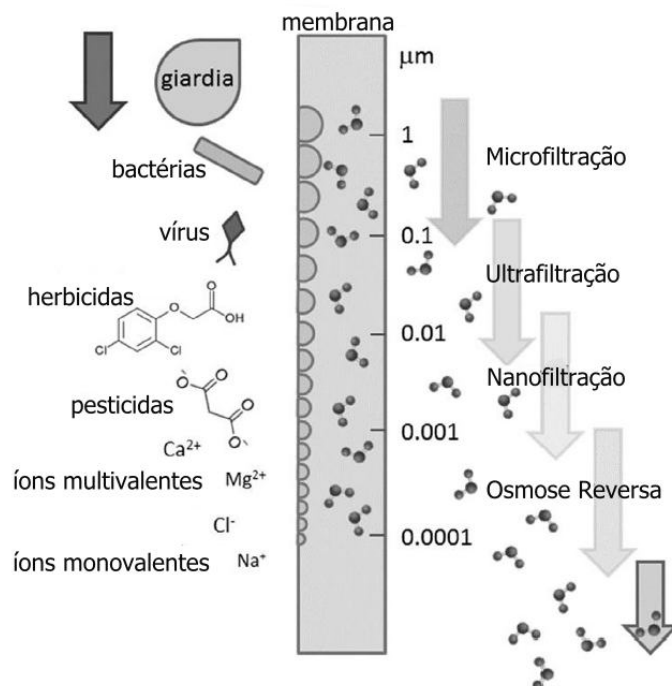
Rodriguez-Narvaez et al. (2017) dividiram os tipos de tratamento não-convencionais de contaminantes emergentes de forma abrangente em três grupos, (1) tecnologias de mudança de fase, (2) tratamento biológico e (3) processos avançados de oxidação.

As tecnologias de mudança de fase são capazes de mover os CEs de uma fase para outra, por exemplo, da fase líquida para a fase sólida. Os processos de adsorção são exemplos desse grupo, podendo ser através de Carbono Ativado - AC (do inglês, *Activated Carbon*), Biochar ou biocarvão (produzido a partir do aquecimento de biomassa a altas temperaturas sem a presença de oxigênio - pirólise), Nanotubos de Carbono (alótropo de carbono com estrutura semelhante ao grafite, podendo ser de parede única ou de paredes múltiplas), Minerais Argilosos, dentre outros materiais adsorventes (zeólitas, materiais meso e microporosos, resinas e óxidos metálicos). Ressalta-se que a eficiência do processo de adsorção é altamente dependente da estrutura do material adsorvente (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Os processos de filtração por membranas estão inseridos ainda no primeiro grupo. Rodriguez-Narvaez et al. (2017) definem que tais processos são baseados na pressão hidrostática, retraindo os sólidos em suspensão e solutos de elevado peso molecular, permitindo a passagem da água e solutos de peso molecular reduzido. Tais membranas podem ter origem de diversos materiais e são classificadas, de acordo com o tamanho dos poros, carga superficial e hidrofobicidade, em ultrafiltração (UF),

nanofiltração (NF), microfiltração (MF), osmose direta e osmose reversa. A Figura 2 apresenta o esquema elaborado por Meng et al. (2015), relacionando os processos de filtração conforme as características da membrana e o tamanho dos poros e os tipos de contaminantes.

Figura 2 - Diferentes tipos de membranas, faixas de tamanho de poro e exemplos de contaminantes de água removidos para cada faixa de tamanho de poro.



Fonte: Meng et al. (2015).

No grupo de processos biológicos, Rodriguez-Narvaez et al. (2017) apresentam o lodo ativado como sendo comumente utilizado para o tratamento dos CEs e processos aeróbicos e anaeróbicos associados a tratamentos terciários. Os autores ainda relatam que outros sistemas biológicos, tais como filtração biológica, também vêm apresentando bons resultados.

Sui et al. (2011) estudaram a remoção de doze fármacos e produtos de higiene pessoal em ETEs de Pequim - China, contendo três tipos de tratamentos biológicos: lodo ativado convencional, remoção de nutrientes biológicos e biorreator de membrana. Os autores concluíram que o percentual de remoção foi maior em CEs mais facilmente biodegradáveis (diclofenaco e trimetoprim) utilizando a tecnologia de biorreator de membrana, porém os CEs pouco biodegradáveis não foram removidos; outra conclusão foi que no verão, com temperaturas mais altas, a eficiência da biodegradação foi significativamente aumentada.

A terceira classe de tratamentos não-convencionais para poluentes emergentes são os processos de oxidação avançada (do inglês, *Advanced Oxidation Processes* – AOPs). De acordo com Rodriguez-Narvaez et al. (2017), as altas taxas de remoção de CEs por tais processos estão associadas à formação de radicais de hidroxila ($\text{OH}^\cdot$ - com alto potencial de oxidação) no processo; e o tipo de reação em que elas são formadas e as condições experimentais são significativas. Os oxidantes mais utilizados para a remoção de CEs são peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio, radiação Ultra Violeta – UV, Foto-Fenton, Solar-Foto-Fenton, e associações com mais de um oxidante, por exemplo, UV/ H_2O_2 , UV/Ozônio e Ozônio/ H_2O_2 /UV. Os estudos levantados pelos autores para a avaliação dos processos de oxidação avançada indicaram que todos os AOPs citados apresentaram alto desempenho de degradação dos CEs (Estrona 90% de remoção, doxiciclina 100%, cafeína > 95%, estradiol (E2) > 99%, etinilestradiol (EE2) 80%, Naproxeno (NPX) 80%, Ibuprofeno (IBP) 90%) sendo a principal diferença entre eles, a fonte de energia utilizada para o processo.

Richardson e Kimura (2017) realizaram um resumo sobre os tipos de tratamento disponíveis elencando suas vantagens e desvantagens. Esse resumo é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Opções de tratamento: vantagens e desvantagens. Continua.

Vantagens		Desvantagens	
Oxidação	Ozônio	Oxidante seletivo; boa capacidade de desinfecção de bactérias, vírus e protozoários; boa remoção de bisfenol A, naproxeno, carbamazepina, diclofenaco, sulfametoxazol, triclosan e trimetoprim; remoção moderada de gemfibrozil e atenolol	Podem ser necessários contadores grandes de ozônio (> 20 min HRT); formação de bromato; baixa remoção de DEET, ibuprofeno, ácido para-clorobenzoico (pCBA), fenitoína, primidona, 1,4-dioxano, atrazina, meprobamato, TCEP, cetona de almíscar e meio de contraste para raios-X
	Cloro	Oxidante seletivo; fornece boa desinfecção para bactérias e vírus; Boa remoção de 17α-etinilestradiol, sulfametoxazol e ciproflaxina	Reage com aminas para formar cloraminas; pode formar subprodutos clorados; má remoção de meios de contraste de carbamazepina, atenolol, ibuprofeno e raios X
	Dióxido de cloro	Oxidante seletivo; não forma cloraminas; reage com compostos com alta densidade de elétrons (aminas terciárias e fenóxidos); oxidante mais potente que o cloro; boa remoção de estrogênio (estrone, 17β-estradiol, 17α-etinilestradiol) e sulfonamidas (sulfametoxazol)	Oxidante menos potente que o ozônio; má remoção de bezafibrato, carbamazepina, diazepam, atenolol, ibuprofeno e ioprometo
	Ferrato (VI)	Oxidante seletivo; reativo a porções ricas em elétrons, incluindo estrógenos (estrone, 17β-estradiol, 17α-etinilestradiol, dietilestilbestrol), triclosan, carbamazepina, progesterona (19-noretindrona, norgestrel, medroxiprogesterona), androgênios selecionados, glicocorticóides, aminas secundárias de medicamentos sulfonamidas, fluoroquinolonas, tetraciclina, sulfametoxazol)	Má remoção de atenolol, ibuprofeno, ácido clofíbrico, genfibrozila, cetoprofeno, eritromicina, andrógenos selecionados
	Permanganato de potássio	Oxidante seletivo; boa remoção de compostos fenólicos (estrone, 17β-estradiol, 17α-etinilestradiol e 4-nonilfenol) em doses mais baixas que o cloro e o ferrato, mas com cinética mais lenta; remoção moderada de ciprofloxacina, lincomicina e trimetoprim	Cinética de reação mais lenta com compostos fenólicos que cloro e ferrato; alto custo

Fonte: Richardson e Kimura (2017).

Tabela 3 - Opções de tratamento: vantagens e desvantagens. Continuação.

		Vantagens	Desvantagens
AOPs	UV/H ₂ O ₂	Só o UV é eficaz para inativação microbiana e mitigação de NDMA; UV / H ₂ O ₂ pode oxidar compostos recalcitrantes, incluindo diclofenaco e triclosan; Remoção moderada de fenitoína, ibuprofeno, atenolol, gemfibrozil, naproxeno, trimetoprim, carbamazepina, bisfenol A	Para uma oxidação eficaz, muitas vezes são necessárias altas doses de UV e H ₂ O ₂ ; Má remoção de TCEP, atrazina, meprobamato, primidona, DEET
	O ₃ /H ₂ O ₂	Altamente reativo; formação reduzida de bromato em comparação ao uso isolado de ozônio; H ₂ O ₂ pode ser aplicado para reduzir a pegada de ozônio e obter oxidação; boa remoção de bisfenol A, naproxeno, carbamazepina, gemfibrozil, atenolol, diclofenac, sulfametoxazol, triclosan, trimetoprim, DEET, ibuprofeno, pCBA, fitoína, primidona; remoção moderada de 1,4-dioxano, atrazina, meprobamato	A matéria orgânica não seletiva pode competir pelos radicais OH e pode reduzir a remoção dos compostos-alvo, ineficiente para micróbios formadores de esporos, má remoção do TCEP e da cetona de almíscar
Adsorção	GAC ou BAC	Bom adsorvente para compostos orgânicos; O GAC pode ser combinado com ozônio para O ₃ / BAC	O desempenho é severamente impactado pela presença de matéria orgânica natural
Física	RO ou NF	Alta rejeição de grandes compostos orgânicos	Alto custo, incrustações na membrana, pequenos compostos podem passar (NDMA)
	MF ou UF	Remoção de partículas grandes e TOC; alguma remoção de compostos orgânicos persistentes	Menor rejeição de compostos orgânicos em comparação com RO ou NF

Fonte: Richardson e Kimura (2017).

5.3. Contaminantes emergentes no mundo

De acordo com a UNESCO os poluentes emergentes representam um desafio global e uma ameaça para a qualidade da água potável (UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION, 2019). Portanto, é de suma importância entender o cenário atual em relação à essa temática, nas principais potências e no Brasil, para que assim, seja possível entender as ações realizadas até o momento e, as demandas para o futuro.

5.3.1. Cenário Global

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental Americana – *Environmental Protection Agency* publica em seu *website* fichas técnicas de contaminantes de preocupação emergente que representam problemas e desafios para a comunidade ambiental e para a própria agência, devido à presença de contaminação por tais compostos em áreas federais (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2019). Tais fichas técnicas são atualizadas anualmente e apresentam um resumo sobre os poluentes, com suas propriedades físicas e químicas, seus usos, ocorrência, potenciais efeitos à saúde, tecnologias e métodos disponíveis para sua detecção, caracterização e para seu tratamento, entre outras informações que servem como base para orientação de gestores e trabalhos de campo, bem como fonte de pesquisa para agências ambientais de outros países.

A EPA possui também as Listas de Candidatos Contaminantes -CCL e as Determinações Regulatórias – RD (do inglês, *Regulatory Determination*) que contribuem para o gerenciamento e a regulamentação dos Contaminantes Emergentes. A CCL consiste em uma lista contendo contaminantes de água potável que podem ocorrer nos sistemas públicos de água e não estão regulamentados. Atualmente a EPA já está avaliando a quinta lista, já foram publicadas quatro listas, a CCL 1 em 1998, a CCL 2 em 2005, a CCL 3 em 2009 e a CCL 4 em 2016. Já a RD consiste em uma exigência da Lei da Água Potável Segura – SDWA (do inglês, *Safe Drinking Water Act*) que determina que periodicamente a EPA deve decidir se deve regulamentar ou não, pelo menos 5 candidatos contaminantes prioritários da CCL. Sendo as RDs um resultado da regulamentação de substâncias presentes na CCL, atualmente existem também quatro RDs, sendo a primeira RD anunciada em 07/2003, a segunda em 07/2008, a terceira em 01/2016, e a quarta ainda está em processo de

avaliação para publicação (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2020).

Em 2007 o Serviço Geológico dos Estados Unidos – USGS (do inglês, United States Geological Survey) publicou em seu website a primeira matéria relatando o aumento na publicação de relatórios sobre a ocorrência de contaminantes emergentes, e consequentemente realizou uma conferência para discuti-los com cientistas e formadores de política (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2007). A partir de então foi possível observar diversas publicações (372), dentre notícias, artigos e livros, em seu website, mostrando o engajamento da instituição com estudos relacionados à ocorrência, destino e efeitos adversos dos CEs (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

Já a União Europeia começou a financiar em 2005, o Projeto NORMAN, viabilizando o intercâmbio de informações entre redes de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações acerca de contaminantes de preocupação emergente, bem como incentivando a validação de métodos de medição e ferramentas de monitoramento comuns (NORMAN-NETWORK, 2020).

A rede NORMAN é uma organização autossustentável e sem fins lucrativos, compreendendo setenta membros de vinte países da União Europeia (DULIO et al., 2018). A instituição é constituída por seis grupos de trabalho e duas atividades integradas entre os grupos de trabalho, todos lidando com diversos assuntos relacionados aos compostos emergentes (NORMAN-NETWORK, 2020). Na Tabela 4 pode ser observada a estrutura das atividades realizadas pela NORMAN.

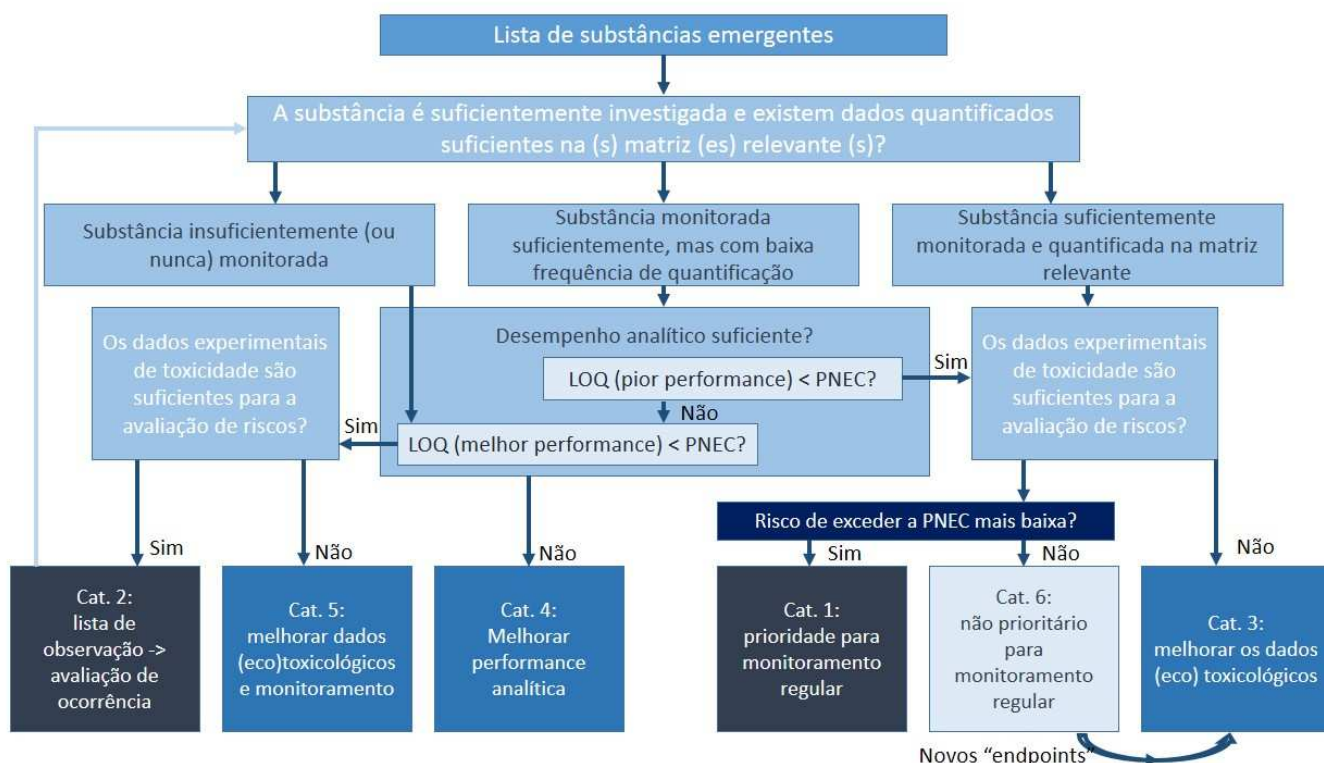
Tabela 4 - Estrutura de trabalho do Projeto NORMAN-Network.

Grupo de Trabalho 1	Grupo de Trabalho 2	Grupo de Trabalho 3
Priorização de substâncias emergentes	Bioensaios e biomarcadores no monitoramento da qualidade da água	Análise dirigida a efeitos para identificação de poluentes perigosos
Atividade entre Grupos de Trabalho:		
Amostragem passiva para contaminantes emergentes		
Técnicas de triagem não-alvo para monitoramento ambiental		
Grupo de Trabalho 4	Grupo de Trabalho 5	Grupo de Trabalho 6
Contaminantes de partículas em nano e micro escala	Reutilização da água e apoio a políticas	Substâncias emergentes no ambiente interno

Fonte: NORMAN-NETWORK, 2020.

Dulio et al. (2018) realizaram um estudo sobre os poluentes emergentes na União Europeia levando em consideração os dez anos em que o Projeto NORMAN vem servindo como base para políticas e regulamentos ambientais. O estudo aponta diversos aspectos do Projeto, dentre eles, ressalta-se a importância dada à priorização dos contaminantes a fim de definir com precisão as ações prioritárias de prevenção e controle das contaminações, bem como para a gestão otimizada e direcionada de recursos. Na Figura 3 é exposto o esquema contendo o processo de priorização dos contaminantes.

Figura 3 - Esquema de Priorização de contaminantes emergentes da NORMAN Network.



Fonte: Dulio et al. (2018).

Um segundo aspecto importante abordado no estudo é que com o advento de novas tecnologias de química analítica e o aumento dos monitoramentos, estão sendo detectadas cada vez mais novas substâncias, se fazendo necessários a complementação e o desenvolvimento dos métodos de avaliação de riscos utilizados atualmente. Em seguida, o terceiro item importante é a criação do banco de dados de espectros de massa de mais de mil contaminantes, que contribuem na identificação das substâncias “não-alvo” (com estrutura química não identificada), bem como o desenvolvimento de um modelo harmonizado para predição do índice de tempo de retenção (RTI, do inglês *Retention Time Index*) para identificação desses compostos não-alvos (DULIO et al. 2018).

Já nos Emirados Árabes Unidos, em Dubai, aconteceu em 06 de Fevereiro de 2006, a Conferência Internacional sobre Gerenciamento de Produtos Químicos – ICCM (do inglês, *International Conference on Chemicals Management*) na qual foi adotada a Abordagem Estratégica para o Gerenciamento Internacional De Produtos Químicos (SAICM, do inglês *Strategic Approach to International Chemicals Management*) a fim de garantir que os produtos químicos sejam produzidos e utilizados, levando em consideração seu ciclo de vida e minimizando os efeitos adversos na saúde humana

e no meio ambiente (BASEL CONVENTION, 2011). O mandato da SAICM venceu em dezembro de 2019, contribuindo com um total de 184 projetos, e dentre os desafios remanescentes, cabe citar, o gerenciamento de pesticidas, perturbadores endócrinos e nanomateriais; lacunas de implementação de gerenciamento de produtos químicos; e o combate ao tráfico internacional ilegal de resíduos perigosos e produtos falsificados (SAICM, 2020).

5.3.2. Cenário Brasileiro

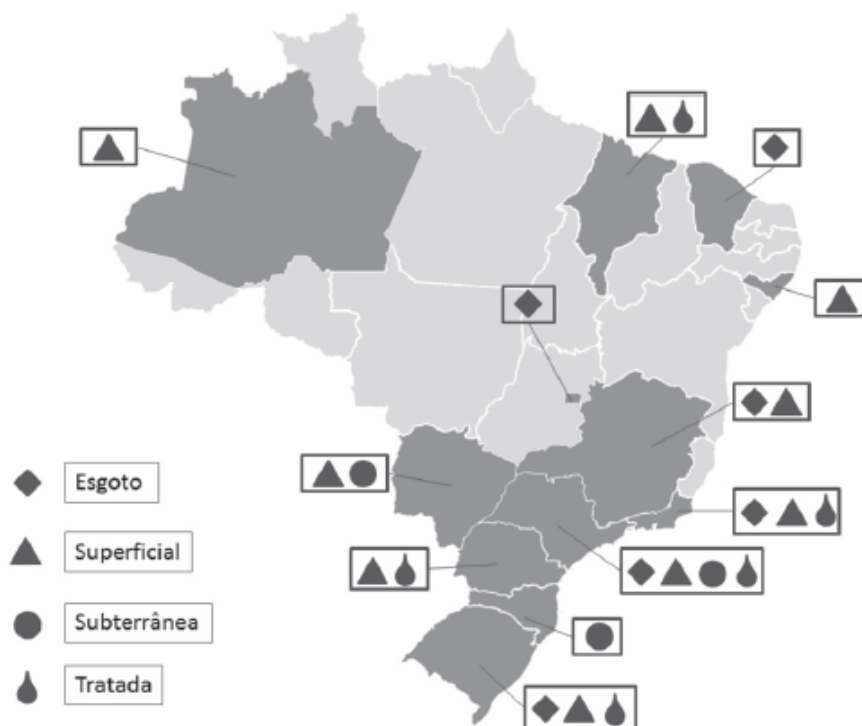
No tocante ao ministério responsável por definir as diretrizes ambientais no Brasil e à temática dos CEs, em 2012 o Ministério do Meio Ambiente - MMA, através do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) aprovou a moção Nº 61, de 10 de Julho de 2012 (BRASIL, 2012) que propõe ações de ciência e tecnologia incentivando pesquisas a fim de possibilitar o desenvolvimento das técnicas de tratamento e monitoramento de água e efluentes para que haja a remoção efetiva de micropoluentes emergentes e microrganismos patogênicos emergentes. Além disso, consta na moção que serão incentivadas pesquisas para o desenvolvimento de padrões de qualidade ambiental. Em seu *website* (BRASIL, 2012), o MMA deu ênfase na importância da moção no que diz respeito aos nanomateriais, devido à dificuldade de removê-los no tratamento. No entanto, tal ato engloba também outros CEs, tais como, fármacos, drogas ilícitas, produtos de cuidados pessoais, agrotóxicos, aditivos industriais, aditivos de gasolina, bem como seus Produtos de Transformação (BRASIL, 2012).

No que tange à gestão de substâncias químicas, de acordo com o MMA (BRASIL, [2012]), o Brasil é signatário dos compromissos celebrados nas Convenções Internacionais de Químicos, dentre elas, a Convenção de Estocolmo (redução dos poluentes orgânicos persistentes), Convenção de Basileia (resíduos perigosos), Convenção de Roterdã (comércio de substâncias perigosas) e Convenção de Minamata (redução e eliminação do mercúrio). Além de tais compromissos o Brasil participou das ações da SAICM, sendo o MMA o responsável por coordenar a implementação nacional das ações definidas nas convenções (BRASIL, [2012]).

Com relação às pesquisas relacionadas ao tema no âmbito nacional, Montagner, Vidal e Acayaba (2017) fizeram um levantamento de todos os estudos realizados no Brasil, em que os contaminantes emergentes foram identificados em compartimentos

ambientais aquáticos, de acordo com os estados brasileiros. Tal levantamento foi transformado em mapa, como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 - Mapa do Brasil destacando as regiões em cinza escuro onde foram estudadas a presença de pelo menos uma classe de contaminantes emergentes.



Fonte: Montagner, Vidal e Acayaba (2017). Nota: Símbolos representam as matrizes aquáticas em que tais CEs foram identificados nos estudos. A cor cinza escuro diz respeito a identificação de mais de uma classe de contaminantes

Através do mapa é possível observar que as regiões que mais pesquisam sobre o assunto compreendem a região sul e sudeste do país, coincidentemente são as regiões em que o índice de coleta de esgotos estão entre os maiores do Brasil (79,20% e 45,2%, respectivamente), com exceção da região Centro-Oeste que possui o segundo maior índice (52,90%) (BRASIL, 2019), e no entanto, apenas Mato Grosso do Sul e Distrito Federal foram identificados com pesquisas sobre o tema. A partir dessa informação, pode-se considerar que, no cenário brasileiro, quanto maior a preocupação/investimento em Saneamento Básico maior o interesse/condições para a pesquisa relacionada aos poluentes emergentes.

No entanto, ainda há uma parcela significativa de esgoto sanitário gerado, em âmbito nacional, que não é tratado, bem como uma parcela da população que não é abastecida com água potável. De acordo com o Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento – SNIS (BRASIL, 2018), a média do índice de atendimento total

de água tratada no Brasil é de 83,6% e 53,2% de tratamento de esgoto. Logo, considerando o cenário brasileiro onde o saneamento básico ainda não é universalizado, a prioridade das ações são direcionadas à universalização dos serviços, ainda que tais matrizes aquáticas apresentem concentrações significativas de CEs.

Apesar das dificuldades e fragilidades encontradas no Brasil, ressalta-se que mesmo assim, além da universalização do saneamento básico, é necessário que haja uma preocupação através de resoluções e legislações, em relação à qualidade das águas de abastecimento público ofertadas, bem como a remoção desses poluentes nas ETEs e ETAs, para que esse ciclo de contaminação não seja potencializado ainda mais.

Para que seja possível a inserção de tais compostos como parâmetros de qualidade da água em normativas brasileiras é crucial que seja viável tecnicamente e, principalmente, economicamente. Diante disso, o químico Igor Cardoso Pescara, sob orientação do Professor Wilson Jardim desenvolveu um trabalho de tese de doutorado no Laboratório de Química Ambiental (LQA) do Instituto de Química da UNICAMP, apresentando uma possível solução para que seja dado o primeiro passo rumo à inclusão de poluentes emergentes nas normativas brasileiras (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2015).

Tal solução consiste na utilização de um contaminante traço para identificação da presença de outras substâncias, a Cafeína, visto que é inviável economicamente e tecnicamente realizar a detecção de todos os poluentes emergentes existentes. De acordo com Sposito et al. (2018), a cafeína (1,3,7-trimethyl xanthine) pode ser utilizada como um indicador de contaminação por efluentes domésticos em águas superficiais, por ser um composto utilizado em diversos produtos alimentícios e em medicamentos, bem como devido às suas características de alta solubilidade e mobilidade em meio aquoso, alta estabilidade sob condições ambientais variáveis, e volatilidade insignificante (KURISSERY et al., 2012).

Além de trabalhos referentes à detecção e a tentativa de solução para a normatização dos CEs, ressalta-se a importância da avaliação de riscos ecotoxicológicos e à saúde humana a fim de mensurar a concentração de contaminantes que possam causar efeitos adversos. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB possui

diretrizes para a realização da Avaliação de Risco à Saúde Humana, e há Normas Técnicas Brasileiras com diretrizes para a Avaliação Ecotoxicológica para determinados organismos testes, como por exemplo a NBR 15.088: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2016). No entanto tais avaliações não contemplam a extensa lista de contaminantes emergentes.

Com esta preocupação emergente, a CETESB, em 2018, deu início aos primeiros passos para o monitoramento de compostos anti-inflamatórios do tipo glicocorticoides em águas superficiais do Estado de São Paulo. Devido aos efeitos desses fármacos nos processos biológicos e interferências no sistema hormonal, o Setor de Análises Toxicológicas iniciou o seu monitoramento através da realização de bioensaios. A CETESB por meio da aquisição da licença para uso do bioensaio GR-CALUX da *BioDetection Systems* (BDS), foi a primeira instituição da América Latina a utilizá-lo (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018). De acordo com Montagner, Vidal e Acayaba (2017), os bioensaios consistem na utilização de organismos vivos para avaliar os efeitos de determinados compostos em que tais organismos foram expostos durante um tempo conhecido. Tais ensaios complementam os ensaios ecotoxicológicos.

5.4. Aplicação da Modelagem Matemática na temática de Contaminantes Emergentes

Como exposto anteriormente, muitos estudos são realizados acerca de tais contaminantes, visto que sua ocorrência, destino e comportamento são pouco conhecidos, se faz necessário a utilização de modelos matemáticos e computacionais para predizer seu comportamento e concentração nos compartimentos ambientais, bem como seus efeitos em todas as formas de vida. Dito isso, os modelos matemáticos são utilizados para representar a realidade de processos complexos e seus resultados possibilitam o gerenciamento do sistema, bem como a análise de riscos (HILL; TIEDEMAN, 2006).

De acordo com Noutsopoulos et al. (2019), os modelos matemáticos são de significativa importância para avaliar o destino dos contaminantes emergentes em uma bacia hidrográfica, bem como para subsidiar as tomadas de decisões no gerenciamento dessas áreas e realizar a Avaliação de Riscos Ambientais (ERA do

inglês, *Environmental Risk Assessment*). Os autores citam diversos modelos matemáticos para o uso supracitado, tais como, ChemCAN, WASP, QUAL2E, MIKE 11, GREATER e PhATE (NOUTSOPOULOS et al., 2019).

Pistocchi, Sarigiannis e Vizcaino (2010) relatam o aumento do interesse em modelos espacialmente explícitos de transporte e destino de substâncias químicas. Os autores ainda discorrem sobre os diversos tipos de modelos, comentando sobre os modelos em blocos, desenvolvidos na década de 1990 e início dos anos 2000, em que cada bloco representa uma região e características ambientais e químicas, sem de fato prever a concentração de determinada substância em um local específico, podendo-se dizer que são modelos menos refinados; os modelos mais recentes, que já conseguem se aproximar de uma descrição mais realista da contaminação, e a área estudada já consegue ser melhor delimitada, sendo um modelo mais refinado e com maior resolução; e por fim, os modelos de transportes mais complexos, que são modelos ainda mais rebuscados, os quais utilizam a equação de advecção-dispersão bidimensional (para oceanos) e tridimensional (para a atmosfera), sendo que para o transporte no solo, geralmente esta equação é resolvida em escala unidimensional.

Os modelos de transporte de contaminantes em águas subterrâneas se enquadram no último grupo descrito, podendo ser tridimensionais, sendo significativamente refinados. No entanto, para sistemas totalmente tridimensionais, os métodos disponíveis para organização e análise dos dados são bastante dispendiosos, sendo ainda, passíveis de desenvolvimento (HILL; TIEDEMAN, 2006). Dito isso, é comum ver autores simplificando os modelos de fluxo e transporte de contaminantes (NHAM et al., 2015).

Portanto, mesmo os modelos simples até os mais refinados possuem fragilidades, geralmente devido à utilização ou adoção de parâmetros ou corretores empíricos, que na realidade prática são impossíveis de se avaliar, dada a ausência de dados experimentais (PISTOCCHI; SARIGIANNIS; VIZCAINO, 2010).

A fim de entender melhor sobre a aplicação de modelos matemáticos na temática de poluentes emergentes, foram definidos, a seguir, alguns conceitos básicos pertinentes ao assunto.

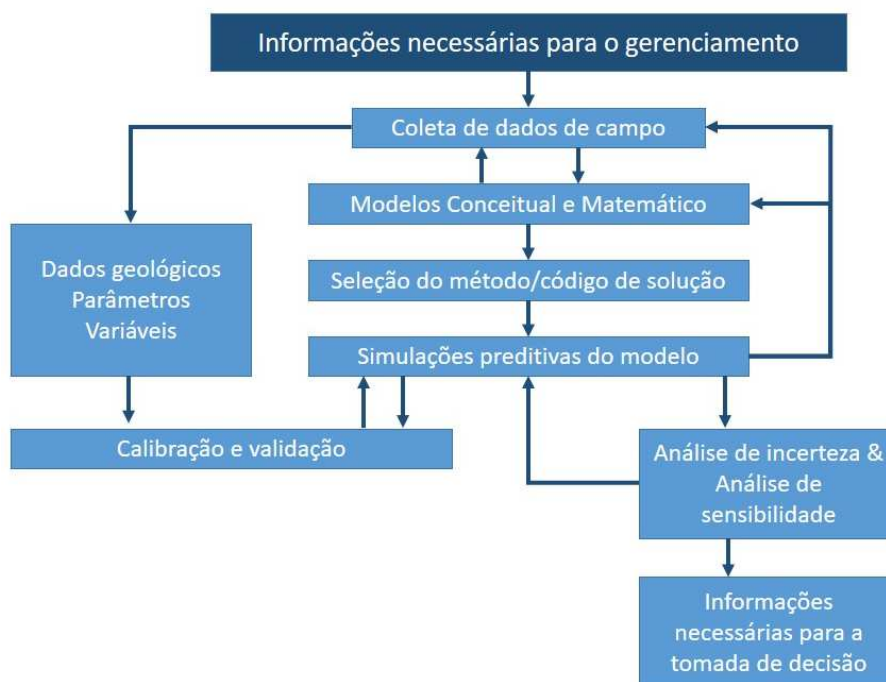
5.4.1. Conceitos

De acordo com Kressic (2007), os modelos podem ser uma miniatura da realidade (físico – real), mais utilizados com intuito educacional, ou matemáticos (abstratos) que se utilizam de equações matemáticas para serem resolvidos. Antes do surgimento dos modelos numéricos computacionais, tais modelos eram denominados análogos, ou seja, utilizavam-se de analogias para serem interpretados, por exemplo, o fluxo da água subterrânea sendo comparado ao fluxo de corrente elétrica por um condutor.

Com relação aos modelos matemáticos, esses são classificados de acordo com a natureza das equações, podendo ser empíricos, probabilísticos ou determinísticos. Os primeiros têm como base a utilização de dados experimentais que podem ser enquadrados em alguma função matemática; os segundos são baseados em leis de probabilidade e estatística; e os terceiros são baseados na premissa de que o estágio atual ou as reações futuras de um sistema são pré-determinadas por leis físicas (KRESSIC, 2007).

Bear e Cheng (2010), definiram o processo de modelagem em onze passos e criaram um esquema para resumir tais passos. Tal esquema é apresentado na Figura 5. O primeiro passo é a identificação de informações que possibilitem o gerenciamento das tomadas de decisões, visto que os problemas podem ter diversas soluções é preciso definir informações que restrinjam as soluções, como por exemplo, a qualidade da água a ser alcançada com o tratamento ou a concentração a ser atingida de determinado contaminante conforme o limite regulatório.

Figura 5 - O processo de modelagem de acordo com Bear e Cheng (2010).



Fonte: Bear e Cheng (2010).

O segundo passo é o desenvolvimento de um modelo conceitual e a restrição de um domínio relevante, que segundo os autores é a parte mais importante para o processo de modelagem. Nessa etapa será necessário definir as suposições que expressem o entendimento do sistema e que consigam representar a realidade de uma maneira simplificada porém satisfatória, para que seja possível alcançar os objetivos esperados para o gerenciamento do problema. No caso da modelagem de fluxo e de transporte de contaminantes, Bear e Cheng (2010) apresentam alguns exemplos tais como, o domínio da hidrogeologia e estratigrafia, a dimensão do modelo (uni, bi, tridimensional), tipo de solo e material rochoso, condições iniciais no domínio e condições de contorno do sistema.

O terceiro passo consiste no Desenvolvimento do modelo matemático, onde o modelo conceitual é transformado em equações, tais como, de equilíbrio (balanço de massa dos fluidos, das espécies de químicos, de energia), das relações de interação entre os compostos químicos e o fluxo, por exemplo, em função da densidade, viscosidade, temperatura, concentração do soluto (BEAR; CHENG, 2010). Ainda, de acordo com os autores, o modelo matemático pode ser contínuo, em que uma equação de balanço diferencial parcial consegue descrever o comportamento em todos os pontos do

domínio, ou de parâmetros agrupados, em que é necessário entender o comportamento médio do domínio todo ou parte dele, utilizando uma equação de equilíbrio.

O quarto passo compreende o desenvolvimento de um modelo numérico e do código do modelo computacional, os quais serão necessários para resolver o modelo matemático. Com a aplicação de métodos numéricos, as equações diferenciais parciais serão representadas por suas contrapartes numéricas, e o código ou programa computacional resolverá tal modelo numérico. O quinto passo diz respeito a tal código gerado, sendo portanto a verificação desse código a partir da comparação entre as soluções obtidas no modelo computacional e as soluções obtidas por métodos analíticos. Entretanto, quando não for possível obter soluções por métodos analíticos, devido à complexidade do modelo, deve-se comparar as soluções do modelo computacional com outros códigos computacionais relacionados, verificando assim se o programa resolve de fato o modelo matemático elaborado.

O sexto passo é a validação do modelo, que consiste em verificar se o modelo descreve corretamente todos os processos relevantes que afetam o sistema em um grau aceitável de acurácia. Geralmente essa validação é realizada por meio da condução de experimentos de laboratório ou de campo em ambiente controlado assegurando que o modelo represente todos os fenômenos importantes. Caso não seja possível realizar tal validação devido à complexidade das características do campo, tais como heterogeneidade e anisotropia, esse passo pode ser combinado com a próxima etapa.

O passo sete é a calibração do modelo que consiste em sua validação e estimativa de parâmetros para um *site* específico de interesse, sendo que os dois processos ocorrem simultaneamente. Essa etapa é denominada pelos autores como sendo a solução inversa do problema, ou seja, “solucionando” o modelo através de dados de campo, experimentos de campo ou de laboratório, coleta de dados históricos, a fim de definir condições iniciais, excitações do sistema e as respostas do sistema à essas excitações. Por exemplo, na modelagem de transporte de contaminantes em águas subterrâneas, a calibração pode ser feita através de uma campanha de amostragem no local, sendo definida como condição inicial do modelo, e uma segunda amostragem que permita a realização de ajustes dos coeficientes e parâmetros do modelo, para que consigam prever tal comportamento de maneira aceitável. Quanto mais

campanhas realizadas, melhor a calibração do modelo, entretanto, maior é o custo para a realização dessas campanhas.

O oitavo passo refere-se a aplicação do modelo propriamente dita, ou seja, depois de validado e calibrado o modelo já pode ser rodado. Depois de rodar o modelo deve ser realizada a etapa nove, que consiste na análise da sensibilidade, em outras palavras, é a avaliação do impacto da incerteza dos valores dos coeficientes do modelo nos resultados previstos por ele. Em detalhe, caso, alterando-se os valores dos coeficientes, os resultados previstos não sofrerem alterações consideráveis, significa que os valores previstos podem ser aceitos, caso contrário deve-se reduzir essa incerteza, investindo mais recursos em adquirir mais dados relacionados à tais parâmetros.

Ademais, através da análise da sensibilidade (etapa nove) pode-se avaliar a confiabilidade dos parâmetros determinados na etapa sete de calibração. De acordo com os autores, o erro residual expresso pela soma das diferenças quadráticas entre os dados medidos e os dados previstos, possibilitam verificar se o parâmetro possui qualidade significativa/confiabilidade ou não. Por exemplo, se uma alteração significativa em determinado parâmetro causa uma mudança mínima no erro residual, diz-se que a calibração é insensível a tal parâmetro.

O passo seguinte, o décimo, consiste na análise estocástica do modelo, sendo esta a análise quantitativa das incertezas, expressando o intervalo dessa incerteza nos dados de entrada ou de saída baseados em estatísticas, tais como média e desvio padrão, bem como correlações temporais e espaciais dos dados. Diferentemente da análise de sensibilidade do passo nove, que apresenta uma análise qualitativa.

O décimo primeiro e último passo consiste na síntese das informações e nas conclusões do modelo, apresentando dados sobre as incertezas envolvidas no modelo, a precisão das informações e as soluções e indicações obtidas através da modelagem.

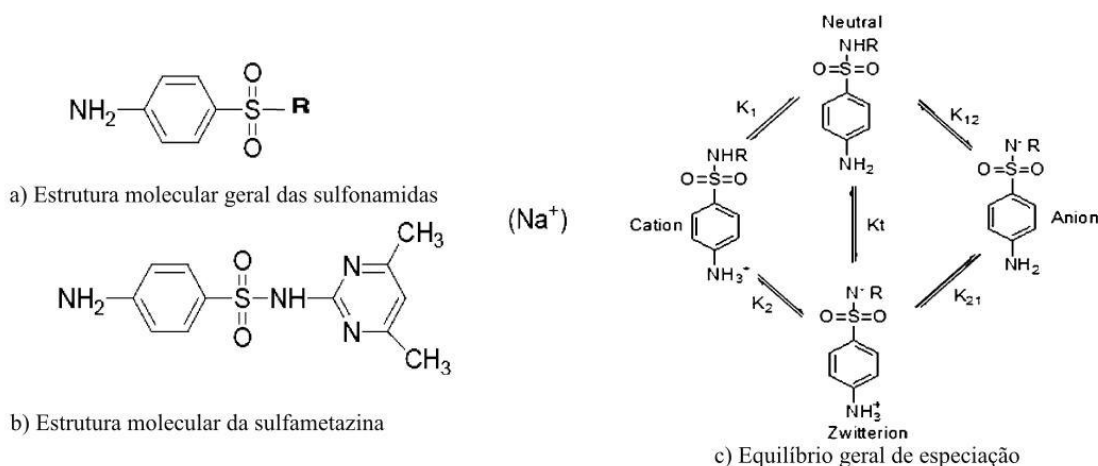
5.4.2. Exemplos de Aplicação

Sudarshan et al. (2015) realizaram um estudo sobre a modelagem do transporte e destino de micro poluentes emergentes no ambiente. Os autores analisaram a mobilidade da Sulfametazina (SMN) pertencente à classe de sulfonamidas –

antibiótico comumente utilizado na agricultura animal, e a hidrólise de três inseticidas neonicotinóides – Dinotefuran (DNT), Imidacloprid (IMD) e Thiamethoxam (THM) no ambiente.

Os autores investigaram a mobilidade da SMN em ambiente sub superficial utilizando coeficientes de sorção desenvolvidos para o Carvão Ativado Desenvolvido em Laboratório (LDAC – sigla em inglês) e para o Carvão Ativado em Pó (PAC – sigla em inglês), representando diversos tipos de solo. Foi considerada a especiação química do composto na modelagem de sua mobilidade mostrando que esta depende diretamente do pH, concluindo que sua mobilidade é maior quando o pH é mais alto (>8) e vice-versa (SUDARSHAN et al., 2015). Na Figura 6 pode ser observada a estrutura molecular do composto, bem como seu equilíbrio geral de especiação.

Figura 6 - Estrutura molecular da sulfonamida e SMN (esquerda) e equilíbrio geral de especiação das sulfonamidas (direita).



Fonte: Sudarshan et al. (2015).

Com relação aos neonicotinóides, de acordo com os autores, como tais substâncias apresentam altas solubilidade e mobilidade, estes certamente atingirão o ambiente aquoso, fazendo-se necessário o entendimento do comportamento da hidrólise. Sendo a hidrólise um dos principais mecanismos de degradação abiótica, sua cinética contribui para o entendimento da estabilidade de tais compostos em ambiente aquoso (SUDARSHAN et al., 2015).

Para a modelagem do comportamento cinético hidrolítico dos compostos foi utilizada uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem, pois como a hidrólise é um processo dependente do pH, e após extensa revisão de literatura, os autores concluírem que a taxa de hidrólise dos três neonicotinóides permaneceria constante

em qualquer pH (ácido, básico e neutro), foi possível simplificar a cinética da taxa de reação. De acordo com tal modelagem, os autores estabeleceram que os fatores que mais exerceram influência na cinética da taxa de hidrólise foram o pH e a temperatura, sendo que o IMD apresenta hidrólise mais rápida quando comparado ao THM e DNT. Ademais, foi possível observar um aumento da taxa de hidrólise em temperaturas mais altas e condições de pH mais extremas, muito ácidas – pH abaixo de 2, ou muito básicas - pH acima de 11, concluindo que a taxa de hidrólise em pH neutro controla a persistência ambiental dos neonicotinóides (SUDARSHAN et al., 2015).

Zhang, Liu e Ho (2015) realizaram um estudo a fim de construir um modelo adaptado do AQUATOX para avaliar a sua aplicabilidade na avaliação de riscos ecológicos à ecossistemas aquáticos naturais contaminados por HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. O AQUATOX foi desenvolvido pela EPA para prever o destino de poluentes e seus efeitos no ecossistema aquático, incluindo peixes, invertebrados e plantas aquáticas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2018). No estudo supracitado, o modelo foi adaptado às condições ambientais e a estrutura da cadeia alimentar dos organismos aquáticos do Lago Baiyangdian, localizado na cidade de Baoding, Província de Hebei, na China.

Os HPAs são compostos orgânicos de significativa preocupação ambiental por serem possíveis agentes cancerígenos e mutagênicos, e como possuem baixa solubilidade e natureza hidrofóbica, tendem a aderir às partículas finas que acabam sendo carregadas para lagos e mares. O modelo adaptado pelos autores possui as espécies encontradas comumente no Lago Baiyangdian, sendo quatro fitoplânctons, três perifítons, duas macrófitas, dois zooplâncton, um inseto bentônico, quatro invertebrados bentônicos e duas populações de peixes. Zhang, Liu e Ho (2015) avaliaram que o modelo apresentou uma representação aceitável do comportamento das populações do lago, e que o modelo é significativamente sensível às limitações de temperatura, sendo que os parâmetros mais sensíveis foram a taxa de respiração e a temperatura ótima.

A aplicação do modelo foi comparada aos valores de NOEC (*No observed effect concentration* - concentração máxima de um contaminante em que nenhum efeito é observado no organismo receptor) obtidos a partir de experimentos de campo para as diversas espécies. De acordo com os autores, as probabilidades de uma redução de 20% na biomassa nas populações do AQUATOX- Baiyangdian foram comparadas

com os valores de NOEC experimental (Exp-NOEC). Os resultados dessa comparação evidenciaram que foram altas as probabilidades de redução de 20% na biomassa populacional para a maioria das populações modeladas, e isso ocorreu na faixa mais baixa dos valores de Exp-NOEC – de 290 a 35.000 ng/L (ZHANG; LIU; HO, 2015).

Zhang, Liu e Ho (2015) concluíram que o modelo estimou de maneira satisfatória os riscos de efeitos tóxicos diretos em cada população modelada e os efeitos ecológicos indiretos que foram distribuídos por toda a cadeia alimentar do ecossistema aquático devido à presença do HPA.

6. DISCUSSÃO

Com relação aos desafios relacionados aos poluentes emergentes, cita-se a dificuldade em detectá-los, principalmente quando há a presença de misturas complexas, na qual existem substâncias desconhecidas, porém que precisam ser caracterizadas e identificadas, tais como os produtos de degradação e metabólitos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Portanto, o desenvolvimento de análises “não-alvo” (do inglês, *nontarget analysis*), por meio do LC-MS são de extrema importância. Conforme a revisão bienal sobre análises de água para contaminantes emergentes e novas tendências, Richardson e Ternes (2018) estabelecem que entre as principais análises, as “não-alvos” continuam sendo tendência, devido à quantidade imensa de químicos a serem identificados. Os autores ainda relatam que a descoberta da nova classe de contaminantes emergentes, os ácidos halometanossulfônicos, foi possível através dessa análise.

A preocupação com a presença dos poluentes emergentes no ambiente ganha um peso exponencial quando é levado em consideração que, geralmente eles não se apresentam individualmente, mas sempre como uma mistura complexa (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN 2015). Ademais, os efeitos combinados de diversos componentes de uma mistura complexa são potencializados, mesmo quando a concentração dos compostos individualizados é baixa e não apresenta efeitos adversos significativos (KÜMMERER, 2009).

Sobre as técnicas de tratamento utilizadas, diversos autores apontam que os tratamentos convencionais de água e de efluentes não são eficazes na degradação e remoção completa dos CEs (PATIÑO; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2015; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). Rodriguez-Narvaez et al. (2017) relatam que mesmo as técnicas avançadas, próprias para tratamento de poluentes emergentes, utilizadas isoladamente, podem apresentar deficiências devido à diversidade das características e propriedades das variadas classes de CEs, se fazendo necessário a utilização de tecnologias de tratamento combinadas para se obter uma maior eficiência.

Outra potencial dificuldade a ser considerada é o impacto das mudanças climáticas nos contaminantes emergentes. Como tais mudanças resultam no aumento e no prolongamento de secas, impactam diretamente reduzindo o nível d'água de corpos

hídricos receptores de efluentes, favorecendo o aumento da concentração dos CEs. Richardson e Kimura (2017) relataram que associado ao aumento das concentrações de CEs nos períodos de seca, os nutrientes presentes nos fertilizantes podem se concentrar, aumentando exorbitantemente a comunidade de algas que liberam toxinas nocivas para os seres humanos e vida aquática.

Rodriguez-Narvaez et al. (2017) ressalta que devido às mudanças climáticas, a necessidade de reutilização da água já é uma realidade, sendo de suma importância adotar ações mitigadoras para os riscos à saúde e ao ecossistema. Considerando que atualmente, até as águas tratadas utilizadas para abastecimento público apresentam poluentes emergentes, a reutilização de águas residuais será ainda mais desafiadora frente à incapacidade dos tratamentos convencionais em remover os CEs e seus TPs. Nos Estados Unidos já existem estações de tratamento diretas para reutilização potável das águas residuais, e conforme aponta Richardson e Kimura (2017), com as pressões nos recursos de água doce advindas do crescimento populacional associado às mudanças climáticas, existe uma tendência no aumento dessas estações.

Com relação a aplicação da modelagem para a predição da ocorrência, efeitos e destino dos contaminantes emergentes, seu uso foi identificado em diversos estudos pesquisados (HENZLER; GRESKOWIAK; MASSMANN, 2014; NHAM et al., 2015; NOUTSOPOULOS et al., 2019). Visto que a temática é recente e podem ter múltiplos fatores que influenciam no comportamento dessas substâncias, a utilização de uma modelagem adequada é essencial (OSORIO et al., 2012).

No entanto, para que seja viável aplicar a modelagem é necessário possuir informações mínimas definidas no estabelecimento do modelo conceitual, dentre elas, as propriedades das substâncias químicas, bem como do meio e da relação entre os próprios contaminantes e o meio. Osorio et al. 2012 estabelecem que a viabilidade do modelo geralmente é definida de acordo com as informações disponíveis para a realização da parametrização necessária.

Em adição, Pistocchi, Sarigiannis e Vizcaino (2010) explanam que essa falta de informações acerca das emissões dos contaminantes para o meio ambiente pode limitar o desenvolvimento de modelos de destino de substâncias químicas. Os autores ainda afirmam que, por conta dessa limitação, é possível que esforços no sentido de desenvolver modelos ainda mais complexos não tragam resultados tão melhores do

que a utilização de cálculos mais simples, como é o caso de modelos espacialmente explícitos, no qual as informações sobre as emissões dos contaminantes explicam uma quantidade significativa de variações das concentrações em escala regional/continental; logo, as informações sobre o inventário de emissões assume uma importância maior do que uma complexidade intensa do modelo.

Dito isso, no que tange a modelagem de destino dos contaminantes, Pistocchi, Sarigiannis e Vizcaino (2010) propõem a utilização de modelos mais simples baseados em sistema de informações geográficas GIS – (do inglês, *Geographic Information System*), e a aplicação de modelos mais complexos apenas quando o nível de detalhamento e refinamento for extremamente necessário. Por exemplo, ao simular o destino de CEs em escala regional, se utilizaria essa abordagem mais simples, porém quando a escala for local e haja necessidade de um nível maior de detalhamento, seriam utilizados modelos mais complexos. Os autores preveem que essa abordagem contribua para a obtenção de simulações mais realistas, em que explicar a discrepância entre as concentrações obtidas no modelo e as analisadas em campo seja levada em consideração tanto quanto a predição em si, senão mais.

Noutsopoulos et al. (2019), estabelecem que para viabilizar a melhoria na modelagem dos CEs é necessário que haja a disponibilidade de dados a respeito das propriedades físico-químicas de tais poluentes, sendo que tais dados deveriam ser oferecidos pelas próprias indústrias fabricantes de tais compostos, além de garantir a qualidade dos dados. Entende-se que essa é uma alternativa viável, do ponto de vista regulatório, visto que as indústrias já realizam estudos para a viabilidade da utilização de compostos em seus produtos, seria pertinente introduzir estudos relacionados à definição de suas propriedades físico-químicas e a partir delas, definir a relação desses compostos com matrizes ambientais.

Concernente ao desafios no cenário brasileiro, foi possível verificar que ao pesquisar o assunto em entidades ambientais governamentais brasileiras é difícil encontrar uma base de dados consistente sobre ações e diretrizes, ou elencando estudos em âmbito nacional. Foram encontradas poucas matérias sobre o tema no *website* do Ministério do Meio Ambiente. As primeiras instituições encontradas ao pesquisar o assunto foram as universidades e entidades não governamentais.

Avalia-se que a partir do momento em que as informações estiverem mais facilmente disponíveis, organizadas e divulgadas periodicamente em plataformas governamentais, maior será a cobrança por parte da população e das entidades para que as empresas façam o tratamento adequado, principalmente das águas de abastecimento público. Além disso, Andersson e Hughes (2012) estabelecem que uma redução no uso de antibióticos, ou seja, conscientizando a população de que utilize-os de maneira prudente e apenas quando necessário de fato, reduziria significativamente a liberação desses compostos no ambiente; assim como a proibição do seu uso para crescimento na produção animal que atualmente representa uma parcela significativa do consumo de antibióticos. Logo, tais mudanças comportamentais somente serão possíveis ao munir a população de todo conhecimento existente, acerca dos efeitos adversos conhecidos e da potencialidade tóxica de cada produto, discutindo a temática de forma abrangente e inclusiva.

Outra problemática que cabe ressaltar é que, a partir da aprovação da moção nº 61 do Conselho Estadual de Recursos Hídricos em 2012, já se passaram oito anos, e não foram encontradas normativas posteriores estabelecendo quaisquer diretrizes ou ações referentes ao gerenciamento dos contaminantes emergentes em âmbito nacional.

Acredita-se que a partir da criação de grupos de trabalho, tais como no projeto NORMAN, e a difusão de informações de maneira sistemática e em linguagem acessível, tal como nos *websites* da EPA, será possível melhorar o cenário brasileiro no que diz respeito ao contaminantes emergentes. Com o presente estudo, verificou-se o empenho de cientistas brasileiros em realizem pesquisas na área (ex. JONSSON et al. 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; SPOSITO et al., 2018), no entanto, a divulgação dos estudos permanecem apenas em âmbito acadêmico, não sendo sequer divulgados nos *websites* do Ministério do Meio Ambiente. Também não foi encontrada nenhuma divulgação dos resultados oriundos da moção aprovada em 2012 acerca da temática.

Por outro lado, com a pesquisa do tema no *website* da CETESB, foi possível encontrar um livro de 2018 sobre os 50 anos da agência ambiental, relatando sua visão para seus laboratórios, embasada na necessidade de se desenvolverem viabilizando a capacidade técnica e tecnológica para lidar com os desafios complexos da contaminação ambiental, tais como os poluentes emergentes, visto que estes exigem

metodologias e técnicas mais avançadas capazes de identifica-los e quantifica-los em concentrações extremamente baixas, na ordem de nano e fentogramas (SÃO PAULO; CETESB, 2018).

Uma outra possível alternativa para o desenvolvimento regulatório dos CEs no Brasil, seria a aplicação de recursos oriundos da cobrança do uso da água para investimento em projetos de tratamento dos CEs nas matrizes ambientais, principalmente aquáticas, em cada Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHI. No Estado de São Paulo (2020) existe o Fundo Estadual de Recursos Hídricos – FEHIDRO oriundo da cobrança do uso da água, que é destinado a projetos que beneficiam a UGRHI, principalmente as Áreas de Proteção de Mananciais contidas na UGRHI. No entanto tais projetos devem estar intimamente ligados aos Programas de Duração Continuada contidos no Plano da Bacia Hidrográfica. A partir da definição da importância da temática a nível de bacia hidrográfica, seria possível destinar parte dos recursos para tal pesquisa criando assim um banco de dados que facilitaria as tomadas de decisões e a regulamentação dos CEs.

7. CONCLUSÃO

Os poluentes emergentes não necessariamente foram produzidos recentemente, estes podem também ser contaminantes que vêm sendo emitidos há décadas, no entanto apenas com o desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas e metodologias analíticas é que foi possível detectá-los no meio, bem como começar a avaliar sua ocorrência e seus efeitos no ambiente e na vida humana.

Dentro dessa temática, pode-se observar que os desafios no seu gerenciamento é de ordem global. Todas as nações, sejam elas desenvolvidas ou em desenvolvimento, possuem um grande caminho pela frente, no que tange à identificação de seu cenário, bem como no de regulamentação e estabelecimento de padrões de qualidade ambiental para os CEs. Outra questão a ser ressaltada é que, ainda que países desenvolvidos consigam definir padrões de qualidade, os países em desenvolvimento ainda deverão adequá-los à realidade local, considerando as peculiaridades e fragilidades locais, não somente no quesito das características físicas, químicas e ambientais, mas também sociais e técnicas.

O cenário brasileiro, concernente ao gerenciamento dos CEs, possui um desafio considerável, pois além da necessidade de incentivo a pesquisas nessa temática, ainda possui o dever e a urgência de universalizar os serviços de saneamento básico. Em outras palavras, é necessário ofertar à população brasileira condições salubres de moradia e qualidade de vida, e ao mesmo tempo buscar meios – técnicos, financeiros, exequíveis, e de fiscalização - para implementar legislações mais abrangentes no quesito de qualidade ambiental, compreendendo os contaminantes emergentes mais estudados e frequentemente identificados nos compartimentos ambientais brasileiros.

Os desafios elencados só serão passíveis de se ultrapassar, a partir do desenvolvimento e utilização de modelos adequados, prevendo o comportamento e os efeitos de tais poluentes, além do avanço das técnicas analíticas. Ademais, todas as predições e avaliações de cenários complexos necessitam da modelagem matemática para embasar as tomadas de decisões em tempo hábil e prevendo as consequências de cada estratégia definida.

No que diz respeito ao Gerenciamento de Áreas Contaminadas – GAC, o desafio será ainda maior, com a introdução da avaliação de substâncias emergentes, complexas e

com alto impacto ambiental, ao mesmo tempo em que as legislações e normativas vão sendo definidas e estabelecidas. Em resumo, prevê-se que ocorrerão diversas mudanças e atualizações no GAC ao longo das próximas décadas, tornando as avaliações ecotoxicológicas e a modelagem ainda mais complexas para gestores, porém as soluções que acompanharão esses desafios representam significativa importância ambiental, social e tecnológica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSSON, D. I.; HUGHES, D. Evolution of antibiotic resistance at non-lethal drug concentrations. **Drug Resistance Updates**, Uppsala, v. 15, n. 3, p. 162-172, jun. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.drug.2012.03.005>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15088**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes (Cyprinidae). Rio de Janeiro, 2016. 25 p.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, Barcelona, v. 22, n. 10, p. xiv-xvi, nov. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)01106-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01106-3). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993603011063?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mai. 2020.

BASEL CONVENTION. **Strategic Approach to International Chemicals Management**. Châtelaine, 2011. Disponível em: <http://www.basel.int/Partners/UNEP/SAICM/tabid/2385/Default.aspx>. Acesso em 30 jul. 2020.

BEAR, J; CHENG, A. H.-D. **Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport**: Theory and Applications of Transport in Porous Media. Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer, v. 23, 2010, 834 p. ISBN 978-1-4020-6681-8. DOI 10.1007/978-1-4020-6682-5.

BRASIL. Ministério da Educação. Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. **Portal de Periódicos CAPES/MEC**. Brasília, 2020. Disponível em: <https://www-periodicos-capes-gov-br.ez67.periodicos.capes.gov.br/>. Acesso em: jan./ago. 2020.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **24º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2018**. Brasília: SNS/MDR, 2019. 180 p.: il. Disponível em: http://www.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2018/Diagnostico_AE2018.pdf. Acesso em: 31 jul. 2020.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento. **Painel de Informações sobre Saneamento**. 2018. Disponível em: <http://snis.gov.br/painel-informacoes-saneamento-brasil/web/>. Acesso em: 13 abr. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **As impurezas que a água esconde**. [S.], jul. 2012. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/informma/item/8515-as-impurezas-que-a-%C3%A1gua-esconde.html>. Acesso em: 30 jul. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. Moção nº 61, de 10 de julho de 2012. *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 micro-organismos patogênicos emergentes. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 ago. 2012. Seção 1, p. 36.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Gestão das substâncias químicas**. [S.l.], [2012]. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/gestao-das-substancias-quimicas.html>. Acesso em: 30 jul. 2020.

CALDERÓN-PRECIADO, D.; MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M. Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. **Science of the Total Environment**, Barcelona, v. 412-413, p. 14-19, dez. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.057>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969711010916>. Acesso em: 29 jul. 2020.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **CETESB inicia monitoramento de compostos anti-inflamatórios na água**. São Paulo, 12 jun. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/blog/2018/06/12/cetesb-inicia-monitoramento-de-compostos-anti-inflamatorios-na-agua/>. Acesso em: 16 abr. 2020.

DULIO, V. et al. Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations. **Environmental Sciences Europe**, Verneuil-en-Halatte, v. 30, n. 5, 13p., fev. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/s12302-018-0135-3>. Acesso em: 27 mai. 2020.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano**. Brasília, DF, 23 mar. 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32796742/contaminantes-emergentes-podem-ser-uma-ameaca-na-agua-para-consumo-humano>. Acesso em: 15 abr. 2020.

FARRÉ, M. *et al.* Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, Barcelona, v. 27, n. 11, p. 991-1007, dez. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993608002100#!>. Acesso em: 10 jun. 2020.

FRANKEL, T. E.; MEYER, M. T.; ORLANDO, E. F. Aqueous exposure to the progestin, levonorgestrel, alters anal fin development and reproductive behavior in the eastern mosquitofish (*Gambusia holbrooki*). **General and Comparative Endocrinology**, Lawrence, v. 234, p. 161-169, ago. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ygcen.2016.01.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016648016300077>. Acesso em: 28 jul. 2020.

GRASSI, M. *et al.* Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In: LOFRANO, G. **Emerging Compounds Removal from Wastewater: Natural and Solar Based Treatments**. 1st ed. Corlu-Tekirdag: Springer Netherlands. 2012, cap. 2, p. 15-37. DOI: 10.1007/978-94-007-3916-1_2.

HENZLER, A. F.; GRESKOWIAK, J.; MASSMANN, G. Modeling the fate of organic micropollutants during river bank filtration (Berlin, Germany). **Journal of Contaminant Hydrology**, Oldenburg, v. 156, p. 78-92, jan. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.10.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772213001538>. Acesso em: 17 jul. 2020.

HESPANHOL, I. Reuso potável direto e o desafio dos poluentes. **Revista USP**, São Paulo, n. 106, p. 79-94, jul./ago./set. 2015. DOI: <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9036.v0i106p79-94>. Disponível em: <http://www.revistas.usp.br/revusp/article/view/109120>. Acesso em: 19 mar. 2020.

HILL, M. C.; TIEDEMAN, C. R. **Effective groundwater model calibration: with analysis of data, sensitivities, predictions, and uncertainty**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006, xviii, 480 p. ISBN: 978-0-471-77636-9.

JONSSON, C. M. *et al.* Herbicide Mixtures from Usual Practice in Sugarcane Crop: Evaluation of Oxidative Stress and Histopathological Effects in the Tropical Fish *Oreochromis niloticus*. **Water Air Soil Pollut**, Jaguariúna, v. 228, n. 332, 16p., ago. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3506-2>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-017-3506-2>. Acesso em: 7 jul. 2020.

JORGENSEN, Z. G. *et al.* Contaminants of emerging concern presence and adverse effects in fish: A case study in the Laurentian Great Lakes. **Environmental Pollution**, [S.l.], v. 236, p. 718-733, mai. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.070>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749117344032>. Acesso em: 22 jun. 2020.

KRESSIC, N. **Hydrogeology and Groundwater Modeling**. 2nd ed. New York: CRC Press, 2007, 828 p. ISBN: 978-0-8493-3348-4.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, Freiburg, v. 90, n. 8, p. 2354–2366, jun. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147970900022X>. Acesso em: 01 ago. 2020.

KURISSERY, S. *et al.* Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. **Ecological Indicators**, Orillia, v. 23, p. 501-508, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.05.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X12002002>. Acesso em: 07 jul. 2020.

LI, D. *et al.* Water Disinfection Byproducts Induce Antibiotic Resistance-Role of Environmental Pollutants in Resistance Phenomena. **Environmental Science & Technology**, Pequim, v. 50, n. 6, p. 3193-3201, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05113>.

MATTSSON, A. *et al.* Developmental exposure to a mixture of perfluoroalkyl acids (PFAAs) affects the thyroid hormone system and the bursa of Fabricius in the chicken. **Scientific Reports: nature research**, v. 9, n. 19808, 14p., dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56200-9>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-56200-9>. Acesso em: 28 jul. 2020.

MENG, S. *et al.* Basic science of water: Challenges and current status towards a molecular picture. **Nano Research**, [S.l.] n. 8, p. 3085-3110, mar./mai. 2015. DOI: 10.1007/s12274-015-0822-y.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C; ACAYABA, R. D. Contaminantes Emergentes em Matrizes Aquáticas do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 1094-1110, abr./mai. 2017.

NASCIMENTO, L. X.; ARAÚJO, R. T.; ALVARÉZ, L. D. G. Poluentes Orgânicos Emergentes: Impactos e Soluções para a Saúde Humana e o Meio Ambiente. **RECYT - Repositorio Español de Ciencia y Tecnología**, Jequie, n. 24, p. 28-34, 2017. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/7013/fa3d05a1b875102fc91fa80a7db58112f708.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2020.

NHAM, H. T. T. *et al.* Modeling the transport behavior of 16 emerging organic contaminants during soil aquifer treatment. **Science of the Total Environment**, Oldenburg, v. 514, p. 450–458, mai. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.096>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715001187>. Acesso em: 17 jul. 2020.

NORMAN-NETWORK. **Welcome to the NORMAN Network**. Verneuil-en-Halatte, 2020. Disponível em: <https://www.norman-network.net/>. Acesso em: 16 jul. 2020.

NORMAN-NETWORK. **Working Groups**. [S.l.], 2020. Disponível em: <https://www.norman-network.net/?q=Working%20Groups>. Acesso em: 16 jul. 2020.

NOUTSOPOULOS, C. *et al.* Analytical and mathematical assessment of emerging pollutants fate in a river system. **Journal of Hazardous Materials**, Atenas, v. 364, p. 48-58, fev. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.033>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418309427>. Acesso em: 17 jul. 2020.

OSORIO, V. *et al.* Occurrence and modeling of pharmaceuticals on a sewage-impacted Mediterranean river and their dynamics under different hydrological conditions. **Science of the Total Environment**, Barcelona, v. 440, p. 3-13, dez. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.040>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969712011242>. Acesso em: 17 jul. 2020.

PACHECO, I. S.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C. Aplicação de composto lamelar sintético para remoção do contaminante emergente ibuprofeno em águas: processo de adsorção. **30º Encontro Técnico AESABESP**, São Paulo, set. 2019. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2019/12/contaminante-emergente-ibuprofeno-aguas-adsorcao.pdf>. Acesso em: 23 abr. 2020.

PATIÑO, Y.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Performance of different carbonaceous materials for emerging pollutants adsorption. **Chemosphere**, Oviedo, v. 119, n. suplementar, p. S124-S130, jan. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.025>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514006493>. Acesso em: 19 mar. 2020.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, Bath, v. 72, p. 3-27, abr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414006307>. Acesso em: 28 jul. 2020.

PISTOCCHI, A.; SARIGIANNIS D. A.; VIZCAINO, P. Spatially explicit multimedia fate models for pollutants in Europe: State of the art and perspectives. **Science of the Total Environment**, Ispra, v. 408, n. 18, p. 3817-3830, ago. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.046>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969709010274>. Acesso em: 18 jul. 2020.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology & Innovation**, Columbia, v. 8, p. 40-56, fev./abr. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186417301177>. Acesso em: 24 jul. 2020.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Anal. Chem.**, [S.l.], v. 90, n. 1, p. 398-428, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.7b04577>. Acesso em: 25 jun. 2020.

RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, [S.l.], v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513010436>. Acesso em: 20 mai. 2020.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. *et al.* Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 323, p. 361-380, set. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717306502>. Acesso em: 29 jul. 2020.

SAICM. STRATEGIC APPROACH TO INTERNATIONAL CHEMICALS MANAGEMENT. UN-environment programme. **The Challenge - What We Do - Impact**. [S.l.], 2020. Disponível em: <http://www.saicm.org/Portals/12/Documents/Publications/SAICM-Factsheet.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2020.

SANCHEZ, D. C. O. **Desreguladores endócrinos na indução da vitelogenina em peixes nativos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Farmacologia) – Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente. FEHIDRO. São Paulo: SIMA. Disponível em: <https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/fundo-estadual-de-recursos-hidricos/>. Acesso em: 31 jul. 2020.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **CETESB 50 Anos de História e Estórias**. São Paulo, 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2018/12/Livro-CETESB-50-anos.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2020.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v. 150, p. 1-17, abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651317308618#!>. Acesso em: 19 mai. 2020.

SPOSITO, J. C. V. *et al.* Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, Dourados, v. 209, 696-704, out. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.046>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518311214>. Acesso em: 22 jun. 2020.

STADLER, L. B. *et al.* Micropollutant Fate in Wastewater Treatment: Redefining “Removal”. **Environmental Science & Technology**, Ann Arbor, vol. 46, n. 19, p. 10485–10486, set. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/es303478w>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es303478w>. Acesso em: 11 jun. 2020.

SUDARSHAN, K. *et al.* Modeling Fate and Transport of Emerging Micro-Pollutants in the Environment. In: MITCHELL, *et al.* **Emerging Micro-Pollutants in the Environment: Occurrence, Fate, and Distribution**. Washington, DC: American Chemical Society, jan. 2015, cap. 5, p. 97-112. DOI: 10.1021/bk-2015-1198.ch005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/295731947_Modeling_Fate_and_Transport_of_Emerging_Micro-Pollutants_in_the_Environment. Acesso em: 18 abr. 2020.

SUI, Q. *et al.* Seasonal Variation in the Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Different Biological Wastewater Treatment Processes. **Environmental Science & Technology**, Pequim, v. 45, p. 3341-3348, mar. 2011.

SVENSSON, J. *et al.* Environmental concentrations of an androgenic progestin disrupts the seasonal breeding cycle in male three-spined stickleback (*Gasterosteus aculeatus*). **Aquatic Toxicology**, Uppsala, v. 147, p. 84-91, fev. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.12.013>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166445X13003548>. Acesso em: 28 jul. 2020.

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. Chemical contaminants: those invisible additives in our drink. **A World of Science**, vol. 9, n. 4, p. 18-21, out./dez. 2011. Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000212222>. Acesso em 13 abr. 2020.

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. Paris, 2019. **Emerging Pollutants in Water and Wastewater**. Disponível em: <https://en.unesco.org/emergingpollutantsinwaterandwastewater>. Acesso em: 13 abr. 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Cleanups at Federal Facilities - Emerging Contaminants and Federal Facility Contaminants of Concern – Technical Fact Sheets**. Washington, 4 apr. 2019. Disponível em: <https://www.epa.gov/fedfac/emerging-contaminants-and-federal-facility-contaminants-concern>. Acesso em: 12 abr. 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Contaminant Candidate List 3 - CCL 3**. [S.l.], 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-3-ccl-3>. Acesso em: 26 jul. 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination**. Washington, 15 jun. 2020. Disponível em: [https://www.epa.gov/ccl#:~:text=The%20Contaminant%20Candidate%20List%20\(CC L,to%20EPA%20drinking%20water%20regulations..](https://www.epa.gov/ccl#:~:text=The%20Contaminant%20Candidate%20List%20(CC L,to%20EPA%20drinking%20water%20regulations..) Acesso em: 01 ago. 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Environmental Modeling Community of Practice - AQUATOX**. Athens, Georgia, 18 sep. 2018. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ceam/aquatox>>. Acesso em: 13 jul. 2020.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Science in Action - Nanotechnology & Nanomaterials Research**. [S.l.] [2013. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2013-12/documents/nanotechnology-fact-sheet.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2020.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Scientists, Policy-makers to Tackle Emerging Contaminants**. [S.l.], 25 jun. 2007. Disponível em: <https://www.usgs.gov/news/scientists-policy-makers-tackle-emerging-contaminants>. Acesso em: 01 ago. 2020.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Science Explorer - Exploring: Emerging Contaminants**. [S.l.], 2020. Disponível em: <https://www.usgs.gov/science-explorer-results?es=Emerging+contaminants>. Acesso em: 01 ago. 2020.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. O perigo dos emergentes. **Jornal da Unicamp**, Campinas, p. 6-7, abr./mai. 2015. Disponível em: https://www.unicamp.br/unicamp/sites/default/files/jornal/paginas/ju_623_paginacor_06e07_web.pdf. Acesso em: 17 abr. 2020.

WEIGEL, S. *et al.* Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, Hamburg, v. 56, n. 6, p. 583-592, fev./abr. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.015>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15212901/>. Acesso em: 08 jun. 2020.

ZHANG, L.; LIU, J.; HO, K. Ecosystem risk assessment modelling method for emerging pollutants. *In*: **Developments in Environmental Modelling/ Advanced Modelling Techniques Studying Global Changes in Environmental Sciences**. Pequim, v. 27, cap. 7, p. 135-162, out. 2015. ISBN: 978-0-444-63536-5. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63536-5.00006-5>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444635365000065>. Acesso em: 20 abr. 2020.