



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA



KAMILLA ACOSTA VIEIRA VON NEUTEGEM

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS DE DESINFECÇÃO POR CLORO E
POR OZÔNIO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA, COM FOCO NA
DEGRADAÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS**

Porto Alegre

2018

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

KAMILLA ACOSTA VIEIRA VON NEUTEGEM

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS DE DESINFECÇÃO POR CLORO E
POR OZÔNIO EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA, COM FOCO NA
DEGRADAÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
submetido à Universidade Federal
do Rio Grande do Sul, como
requisito necessário para obtenção
do grau de Química Industrial.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Andreia Neves Fernandes

Porto Alegre, junho de 2018.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à memória dos meus queridos avós, Adolpho Constantino Acosta e Marizia Recuero Acosta, meus exemplos de vida.

Meu avô além de ser muito diligente à família, dedicou boa parte de sua vida à sociedade, através do tratamento de água em diversas cidades do Rio Grande do Sul. Foi químico da Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN) por 40 anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por me dar a oportunidade de estudar em uma instituição que é referência no país, por me dar forças e me amparar em todos os momentos e principalmente, por me cercar de pessoas incríveis que me fazem sentir o Seu amor a cada dia.

Sou muito grata à minha mãe Ester Acosta, pelo seu esforço sem medidas, pelo seu apoio, por ser tão incentivadora e por sonhar junto comigo. Agradeço à Deus todos os dias por ter uma mãe tão maravilhosa.

Meu imenso agradecimento ao meu marido, Maicon von Neutegem, pelo amor, paciência e ajuda durante todos os anos de faculdade, em especial no período de realização deste trabalho. Obrigada por ser o meu porto seguro, meu melhor amigo e o amor da minha vida.

Agradeço ao meu pai, Samuel Guimarães Vieira, por seu incentivo aos estudos e por despertar em mim a curiosidade científica desde pequena.

Sou grata aos meus dindos David Oliveira e Maura Oliveira pelo incentivo, de modo especial pelo apoio inclusive financeiro no período de cursinho pré-vestibular e por me levar ao local de prova em todos os dias do vestibular.

À minha orientadora, Andreia Fernandes, agradeço por sua amizade durante todo o período de graduação, por sua paciência durante a realização desta pesquisa, pela transferência de conhecimento e aprendizado (em relação à carreira profissional), através de sua excelente capacidade de liderança.

EPÍGRAFE

Não deixe que a saudade sufoque,
que a rotina acomode,
que o medo impeça de tentar.
Desconfie do destino e acredite em você.
Gaste mais horas realizando que sonhando,
fazendo que planejando,
vivendo que esperando porque,
embora quem quase morre está vivo,
quem quase vive já morreu.

Luiz Fernando Veríssimo

RESUMO

As ações antrópicas têm fomentado a presença de diversos contaminantes nos corpos d'água e no abastecimento de água potável. Dentre eles encontram-se os chamados compostos desreguladores endócrinos (EDC), que são substâncias que têm ou são suspeitas de ter um efeito adverso no sistema endócrino, de origem natural ou sintética. Estudos apontam que a água tratada pelas estações de tratamento de águas (ETA) brasileiras apresenta não só os EDC, mas também vários outros contaminantes emergentes. Nessa perspectiva, o trabalho teve por objetivo discutir, por meio de revisão bibliográfica, a eficiência das técnicas de desinfecção por cloro e por ozônio no tratamento de água. Foram avaliados os seguintes aspectos: efeito germicida, toxicidade, formação de subprodutos de desinfecção, tempo de contato, degradação de compostos desreguladores endócrinos e custos de cada técnica. Considerando que a degradação de compostos por oxidação está diretamente relacionada às características da água, inúmeros fatores, como temperatura, pH, turbidez, matéria orgânica e concentração inicial de contaminante, devem ser levados em conta ao se avaliar cada técnica. Sendo assim, o ideal é fazer testes em plantas piloto nas ETA. Os dois métodos se mostraram eficientes como desinfetantes, dos quais o ozônio apresenta maior espectro germicida e mecanismo de ação mais agressivo. Em relação à degradação de compostos desreguladores endócrinos, o ozônio é mais eficiente e exige menores tempos de contato, os mesmos resultados com cloro exigem exposição extremamente longa e inviável (24 horas). Os dois métodos apresentam-se eficientes, de modo geral, cada um com suas peculiaridades.

ABSTRACT

The anthropogenic actions have been raised in the presence of several contaminants in the bodies of water and in drinking water supply. Among them, we have endocrine disruptor compounds (EDCs), which are substances that are or have been suspect to be associated with an adverse effect on the endocrine system with natural or synthetic origin. Studies demonstrate that water treated by Brazilian wastewater treatment plants (WWTPs) shows not only EDCs but also several others emerging pollutants. In this perspective, the purpose of this project is to discuss, by bibliography revision, the chlorine and ozone disinfection efficiency techniques in water treatment. The following aspects were evaluated: germicidal effect, toxicity, disinfection byproducts formation, contact time, degradation of endocrine disrupting compounds and the costs of each technique. Considering the compounds degradation by oxidation is directly related to water characteristics, many factors such as temperature, pH, turbidity, organic matter and initial contaminant concentration, should be taken into account when evaluating each technique. Therefore testing in pilot plants at WWTPs is the ideal. Both methods have proven to be efficient as disinfectants, ozone has a greater germicidal range and more aggressive action mechanism. With respect to endocrine disrupting compounds degradation, ozone is more efficient and requires shorter contact times, the same results with chlorine require extreme long and impracticable exposure (24 hours). Both methods are efficient, in general, each with its own peculiarities.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Rotas de circulação de fármacos no ambiente.....	19
FIGURA 2 - Representação da atuação dos estrogênios no organismo humano.....	22
FIGURA 3 - Locais anatômicos das principais glândulas e tecidos endócrinos.....	23
FIGURA 4 - Disfunções endócrinas.....	25
FIGURA 5 - Fontes e destinos de EDC nos recursos hídricos.....	27
FIGURA 6 - Rotas da cafeína no meio ambiente.....	35
FIGURA 7 - Etapas do tratamento de água no DMAE.....	41
FIGURA 8 - Fórmula estrutural de quatro trihalometanos.....	49
FIGURA 9 - Geração de gás ozônio pelo método corona.....	54
FIGURA 10 - Ação do ozônio sobre a bactéria.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais compostos químicos considerados EDC.....	22
Tabela 2 - Faixa de concentração de EDC detectados em águas brasileiras.....	31
Tabela 3 - Degradação de estrogênios por ozonização.....	63

LISTA DE SIGLAS

EDC	Compostos Desreguladores Endócrinos
OMS	Organização Mundial de Saúde
ETA	Estação de Tratamento de Água
PCP	Produtos para Cuidados Pessoais
USEPA	Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
E2	17 β -estradiol
EE2	17 α -etinilestradiol
E3	Estriol
E1	Estrona
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
BPA	Bisfenol A
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
SPE	Extração em Fase Sólida
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
CORSAN	Companhia Riograndense de Saneamento
DMAE	Departamento Municipal de Águas e Esgotos
ALC	Agentes Liberadores de Cloro
C ₀	Concentração Inicial
THM	Trihalometano
DBP	Subproduto de Desinfecção
NOM	Matéria Orgânica Natural
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
POA	Processo Oxidativo Avançado
RNA	Ácido Ribonucleico
SANASA	Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento
SIHS	Secretaria de Infraestrutura Hídrica e Saneamento da Bahia
EMBASA	Empresa Baiana de Águas e Saneamento
SABESP	Companhia de saneamento básico do estado de São Paulo

THAA	Trihaloacético
DHAA	Dihaloacético
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
ELISA	Ensaio de Imunoabsorção Enzimática
PVC	Policloreto de Vinila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	CONTAMINAÇÃO DE CORPOS AQUÁTICOS.....	17
3.2	CONTAMINANTES EMERGENTES.....	17
3.3	COMPOSTOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS.....	19
3.3.1	Definição	19
3.3.2	Sistema endócrino	22
3.3.3	Danos à saúde humana e animal causados pelos EDC	24
3.3.4	Mecanismos de ação dos EDC	25
3.3.5	Contaminação do meio ambiente por EDC	26
3.3.6	Métodos analíticos utilizados na determinação de EDC em matrizes ambientais	28
3.3.8	Propriedades físico-químicas dos EDCs	28
3.3.7	Ocorrência de EDC em águas e esgoto no Brasil	30
3.4	NECESSIDADE DE REGULAMENTAÇÃO.....	32
3.5	CAFEÍNA COMO INDICADOR.....	34
3.6	TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE EDC EM ÁGUAS.....	36
3.7	TRATAMENTO DA ÁGUA.....	38
3.7.1	Desinfecção	39
3.7.2	Departamento Municipal de Águas e Esgotos	39
3.8	CLORAÇÃO.....	42
3.8.1	Histórico do cloro	42
3.8.2	O cloro	42
3.8.3	O uso do cloro	42
3.8.4	Vantagens e desvantagens da cloração	43
3.8.5	Efeito germicida do cloro	44
3.8.6	Degradação de EDC por cloração	45

3.8.7	Toxicidade da cloração.....	48
3.8.7.1	Danos à saúde causados pelos subprodutos da cloração.....	50
3.9	OZONIZAÇÃO.....	50
3.9.1	Histórico do ozônio.....	50
3.9.2	O ozônio.....	51
3.9.3	O uso do ozônio.....	52
3.9.4	Geração de ozônio.....	54
3.9.5	Decomposição do ozônio.....	55
3.9.5.1	Processos avançados de oxidação.....	55
3.9.5.2	Etapas do método indireto.....	56
3.9.6	Vantagens e desvantagens da ozonização.....	57
3.9.7	Efeito Germicida da ozonização.....	58
3.9.7.1	Mecanismo de inativação de bactérias.....	60
3.9.8	Degradação de EDC por ozonização.....	61
3.9.9	Toxicidade dos subprodutos da ozonização.....	64
3.10	ETA BRASILEIRAS QUE UTILIZAM OZONIZAÇÃO.....	66
3.10.1	Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento.....	66
3.10.2	Secretaria de Infraestrutura Hídrica e Saneamento.....	67
3.10.3	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.....	68
3.11	COMPARAÇÃO ENTRE OZONIZAÇÃO E CLORAÇÃO.....	68
3.12	AVALIANDO ALTERAÇÕES EM ETA.....	69
3.13	NECESSIDADE DE USAR CLORO RESIDUAL.....	70
3.14	COMBINAÇÃO DE CLORO E OZÔNIO.....	71
3.14.1	Toxicidade da desinfecção sequencial.....	72
4	CONCLUSÃO.....	73
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Dentre a vasta gama de contaminantes comumente detectados nos corpos aquáticos, destacam-se os desreguladores endócrinos (EDC), que apesar da sua baixa concentração no meio ambiente, têm o potencial de causar significativos efeitos adversos. Os EDCs, têm biodegradabilidade moderada no meio ambiente, contribuindo para a persistência dos mesmos e causando diversos impactos sobre os organismos aquáticos. Atuam nos organismos confundindo os receptores celulares, podendo alterar as funções do sistema endócrino no organismo e interferir nas mensagens bioquímicas naturais. Eles agem de diferentes formas: imitando hormônios naturais, sendo compostos similares aos estrogênios, obstruindo a atividade de hormônios naturais e alterando a forma como os hormônios e seus receptores são metabolizados.

Garantir o fornecimento de água de qualidade para consumo humano é uma preocupação contínua de governos e organizações, como a Organização Mundial de Saúde (OMS). Vale ressaltar que, atualmente, a produção de água segura para consumo humano passa por uma revisão de seus paradigmas. Isto se deve tanto à descoberta de diversos contaminantes na água, quanto ao desenvolvimento de técnicas analíticas que permitem quantificar compostos em concentrações cada vez menores. De modo geral, as estações de tratamento de águas (ETA) no Brasil têm sido projetadas para remover de forma muito eficaz material particulado e microrganismos. Sendo assim, têm-se o predomínio da tecnologia convencional, que envolve as etapas de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção com cloro. No entanto, estudos apontam que o método convencional de tratamento pode não ser eficiente na remoção de diversos contaminantes. Portanto, muitos países vêm avaliando seus corpos d'água, seus mananciais e a água para abastecimento humano quanto à presença de EDC e aplicando novas tecnologias no tratamento da água.

Dentre os desinfetantes alternativos ao cloro, o ozônio tem se destacado nas últimas décadas. O ozônio é extremamente eficaz como agente germicida, mesmo em relação a microrganismos patogênicos de difícil inativação como oocistos de *Cryptosporidium*. Além disso, por ser um oxidante muito forte, degrada diversos contaminantes emergentes. A produção do ozônio se dá por uma descarga elétrica em uma célula contendo oxigênio, ou seja, sua produção é feita no local de aplicação, não sendo possível armazená-lo. Após o investimento inicial da instalação dos geradores de ozônio, os gastos são apenas com manutenção e energia elétrica, reduzindo os gastos com compra e transporte de reagentes, como no caso do cloro.

Seja a cloração, ozonização ou qualquer outro método de desinfecção, cada técnica tem suas vantagens e desvantagens. Neste estudo serão abordados diversos tópicos relevantes que estão atrelados ao uso do cloro e do ozônio no tratamento de água em estações.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste em realizar um estudo comparativo, teórico, entre os métodos de desinfecção, com cloro e com ozônio, em estações de tratamento de água. Avaliar as técnicas de forma ampla, com foco principal na eficiência em relação à remoção de compostos desreguladores endócrinos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fazer uma revisão bibliográfica dos compostos desreguladores endócrinos e como eles atuam no meio ambiente e em seres humanos, bem como sua ocorrência em águas tratadas;
- Avaliar a eficiência de desinfecção da cloração e da ozonização, no tratamento de água, por meio de dados publicados recentemente;
- Comparar a eficiência da cloração e da ozonização na degradação de desreguladores endócrinos;
- Pesquisar a toxicidade de cada técnica de desinfecção estudada;
- Relacionar as vantagens e desvantagens do uso de ozonização e cloração em estações de tratamento de águas;
- Divulgar a problemática envolvendo a presença de desreguladores endócrinos em águas tratadas, incentivando dessa maneira a elaboração de novas pesquisas sobre o assunto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINAÇÃO DOS CORPOS AQUÁTICOS

Com o passar dos anos, o aumento populacional provocou a expansão das áreas urbanas e atividades industriais. Isso tem contribuído muito para o agravamento da contaminação ambiental, principalmente em relação aos corpos hídricos. A contaminação dos recursos hídricos por elementos físicos, químicos e/ou biológicos podem ser prejudiciais ao ecossistema, animais e seres humanos. Em escala mundial, a poluição de corpos hídricos superficiais é um dos maiores problemas ambientais, causando efeitos negativos para a saúde ambiental e prejudicando a manutenção das condições básicas de qualidade d'água para seus diversos usos.

Cerca de 70% dos rios que fazem parte das bacias hidrográficas que vão do Sergipe ao Rio Grande do Sul, apresentam altos índices de contaminação, principalmente por efluentes urbanos, substâncias lixiviadas de grandes lixões e agrotóxicos, segundo relatório de 2001 da Agência Nacional de Águas (TIBURTIUS e ZAMORA, 2004). Além dos contaminantes que são lançados diretamente nos corpos d'água, os recursos hídricos também recebem contaminantes da atmosfera e do solo. Qualquer contaminante solúvel em água que tenha sido lançado no ar ou no solo, através de processos como a lixiviação, terá como destino: lençóis freáticos, lagos, rios, mares e oceanos.

3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Os contaminantes emergentes são compostos orgânicos sintéticos ou naturais presentes em diversos bens de consumo, utilizados amplamente pela maioria da população, que acabam chegando aos ecossistemas aquáticos por meio de efluentes domésticos com ou sem tratamento. Um aspecto que define os contaminantes emergentes é que ainda não existe legislação pertinente que dite seus limites de concentração máximos nos diferentes ambientes aquáticos.

Essas substâncias têm causado grande preocupação à comunidade científica, pois além de sua ocorrência extensiva, potencial de toxicidade para o meio aquático e riscos à saúde humana, não se tem regulamentação.

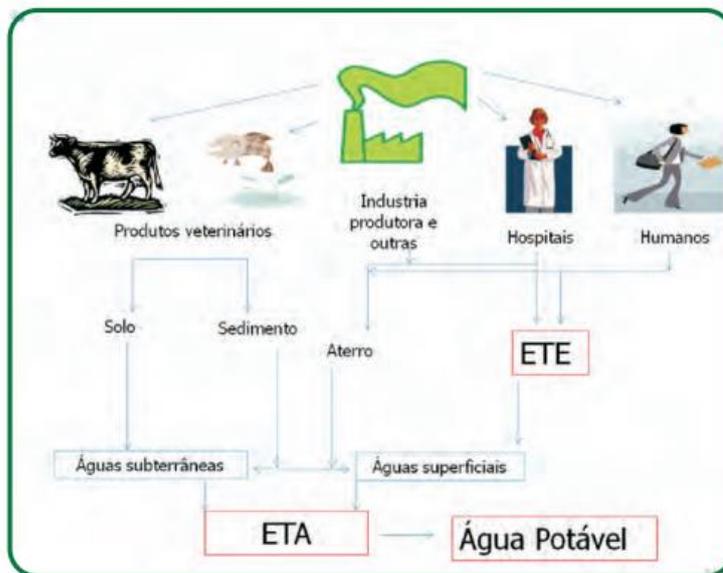
Embora sejam encontrados em baixas concentrações (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$), seus efeitos ao organismo humano não podem ser ignorados, uma vez que algumas dessas substâncias apresentam características acumulativas nos tecidos humanos, resultando em efeitos crônicos nocivos à saúde (GARDINALI e ZHAO, 2002).

Para Ide e colaboradores (2013) é fundamental que cada vez se tenha mais pesquisas voltadas a esta temática, porque o risco que representam para a saúde humana e o meio ambiente ainda não é totalmente compreendido. Estes estudos poderão até servir de base para futuras políticas públicas na área ambiental. Segundo, Montagner, Vidala e Acayabab (2017), conhecer os riscos associados à exposição por centenas de novos compostos que ainda não estão contemplados nas legislações vigentes nos permite antecipar e reduzir sérios danos para as gerações futuras.

Diversas substâncias têm sido consideradas contaminantes emergentes, tais como: fármacos, compostos usados em produtos para cuidados pessoais (PCP), hormônios, plastificantes, alquilfenóis e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, pesticidas, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas, retardantes de chama bromados, compostos perfluorados, siloxanos, benzotriazóis, ácidos naftênicos, percloratos, dioxinas, nanomateriais, líquidos iônicos e microplásticos. Além de alguns microrganismos e toxinas de algas (RICHARDSON e KIMURA, 2016).

Centenas desses compostos têm sido detectados, por diversas pesquisas, nos diferentes compartimentos ambientais (solo, água e ar), sendo eles tanto de origem antrópica (presentes em efluentes domésticos, industriais, hospitalares e aqueles provenientes das atividades agrícola e pecuária), quanto de ocorrência natural (presentes em diferentes espécies de plantas, por exemplo). A contaminação do meio ambiente por fontes antrópicas é bem maior do a ocorrência natural. Na **Figura 1** estão apresentadas as rotas de exposição de fármacos ao meio ambiente.

Figura 1 - Rotas de circulação de fármacos no ambiente.



Fonte: Associação Brasileira de Química (ABQ, 2018).

A *Water Quality Association* aponta que os produtos farmacêuticos, produtos para cuidados pessoais (PCP) e EDC estão entre os principais de contaminantes emergentes. Sendo que até 90% das drogas orais passam pelo corpo humano acabam no abastecimento de água. Para ser candidato a uma futura regulamentação são necessários estudos de ecotoxicidade, efeitos à saúde humana, potencial de bioacumulação, transporte e destino nos diferentes compartimentos ambientais se faz de extrema importância. Além destes, a quantidade em que são lançados e, portanto, da concentração no ambiente. Trata-se de estudos que envolvem diferentes áreas da ciência e que têm sido considerados fundamentais para o esclarecimento dos novos paradigmas relacionados ao estilo de vida moderno (MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017).

3.3 COMPOSTOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS

3.3.1 Definição

Muitas definições têm sido propostas para um composto desregulador endócrino. Entretanto, segundo Ghiselli (2006), para todas elas existe um ponto em comum: se refere a uma substância química que pode interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de

espécies animais e humanos. Esses compostos podem ser de origem antrópica, chamados de xenoestrogênio, ou de origem natural, como por exemplo, os fitoestrogênios.

A Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA), em 1997 propôs uma definição detalhada. Um interferente endócrino é: uma substância ou mistura química exógena que altera uma ou mais funções do sistema endócrino, bem como a sua estrutura, causando efeitos adversos tanto sobre um organismo e sua descendência, como em populações e subpopulações de organismos (GHISELI, 2006). Um número crescente de estudos tem descrito os efeitos adversos desses compostos, como distúrbios das funções reprodutivas de humanos e animais, e aumento de distúrbios metabólicos e câncer. Além de afetar os mecanismos de produção, metabolismo e transporte de hormônios naturais, impactando assim o funcionamento de um organismo (VILELA, BASSIN e PEIXOTO, 2018).

Diferentes denominações são aceitas para este tipo de contaminante, como por exemplo: perturbadores endócrinos, disruptivos ou disruptores endócrinos, desreguladores endócrinos, interferentes endócrinos, estrogênios ambientais, dentre outras. Essas variações se devem a tradução do termo *disruptor* para a língua portuguesa (GHISELI, 2006). De acordo com Montagner, Vidala e Acayabab (2017), os desreguladores endócrinos podem pertencer a diferentes classes. São exemplos os hormônios naturais e sintéticos, os fitoestrogênios, os alquilfenóis, os retardantes de chama bromados, o bisfenol A (BPA), ftalatos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, as bifenilas policloradas, e alguns pesticidas.

Existem basicamente dois grandes grupos de compostos considerados desreguladores endócrinos: os hormônios naturais e os compostos sintéticos ou de origem antrópica. Os estrogênios naturais fazem parte de um grupo de vários hormônios lipossolúveis produzidos principalmente nos ovários, mas também em quantidades consideráveis na placenta e em menores quantidades nos testículos e no córtex adrenal. Os principais são: estradiol, estrona, estriol, progesterona e testosterona. Esses hormônios são excretados diariamente pela urina, de humanos e animais, e em menor proporção pelas fezes, podendo atingir os corpos d'água. A concentração da excreção depende da idade do indivíduo, do estado de saúde, da dieta ou gravidez. Além desses, tem-se os fitoestrogênios, substâncias encontradas em plantas, que nos seres vivos podem agir como determinados hormônios. Os fitoestrogênios são facilmente metabolizados e excretados pelo ser humano por meio da urina e da bÍlis, portanto a inclusão destas substâncias na dieta dos seres humanos traz mais efeitos benéficos à saúde do que maléficis (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Os compostos de origem antrópica, incluem: os hormônios sintéticos (hormônios idênticos aos naturais), cujos principais usos estão relacionados aos contraceptivos orais, terapias de reposição hormonal e aditivos na alimentação animal e os xenoestrogênios, produzidos para a utilização nas indústrias e na agricultura. Estão incluídos nessa categoria os pesticidas, aditivos plásticos (ftalatos), compostos de organoestanho, alquilfenóis, bifenilas policloradas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, retardantes de chama (éteres difenílicos polibromados) e subprodutos de processos industriais, como dioxinas e furanos (**Tabela 1**) (GHISELLI, 2006; MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017).

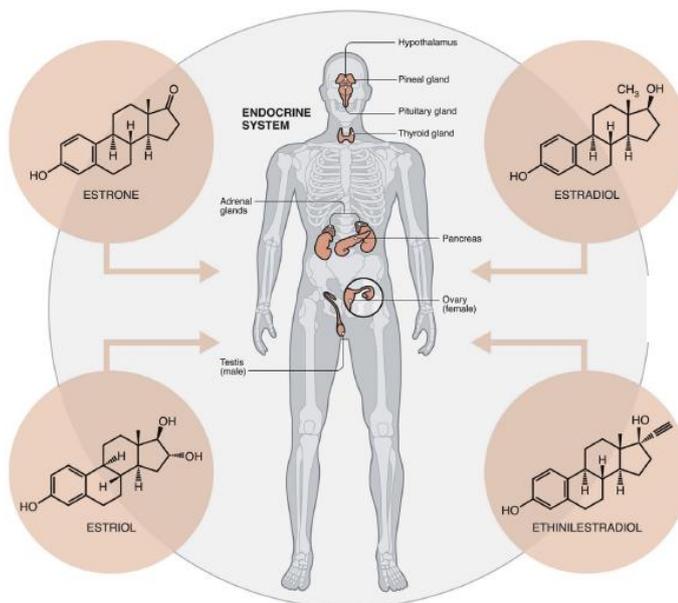
Tabela 1 - Principais compostos químicos considerados EDC.

Compostos químicos		Usos mais comuns
Organo oxigenados	Bisfenol	Usados em fábricas de plásticos para produzir resina epóxi, policarbonato e retardantes de chama. Também usados como antioxidante na fabricação de PVC (Policloreto de Vinila).
	Ftalatos	Empregados como aditivos que fornecem flexibilidade e durabilidade aos plásticos. Usado na fabricação de PVC e outras resinas, repelentes e aditivos.
	Dioxinas	Originadas durante a incineração de diversos materiais, como lixo comum e hospitalar, combustão de óleo e ainda de subprodutos de indústrias de materiais.
Policlorados	Bifenila policloradas (PCB)	Podem ser encontradas em transformadores e capacitores antigos, fluidos hidráulicos, retardantes de chama, plástico, pintura e adesivos etc.
	Retardantes de chama bromados	Usados em plásticos, têxteis, circuitos eletrônicos, etc, para evitar a propagação de chamas. Empregados por gerarem átomos de halogêneos a partir da degradação térmica dos compostos.
	Pesticidas	Usados na agricultura (diclorodifeniltricloroetano, lindano, metoxicloro etc).
Hormônios	Estrogênio natural	Estrona, estriol, 17b-estradiol excretado pelo homem e outros animais com o sistema endócrino semelhante.
	Estrogênio sintético	Etinilestradiol utilizado em pílulas contraceptivas.
Outros	Fitoestrógenos	Plantas que têm substâncias que atuam com fungicidas e também plantas que podem regular os hormonais.
	Surfactantes	Usados em formulações de detergentes, desodorantes, produtos para os cabelos, pinturas, maquiagem, pesticidas, lubrificantes etc.
	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	Encontrados em jazidas de petróleo, carvão e alcatrão e produzidos como subprodutos da queima do combustível. Também podem ser usados na fundição do alumínio e no processamento de petróleo.

Fonte: SANTOS (2011).

Diversos estudos apontam que os principais estrogênios encontrados em corpos d'água são os estrogênios naturais: estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e estriol (E3); e o estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol (EE2) (VILELA, BASSIN e PEIXOTO, 2018). Conforme mostra a **Figura 2**, temos uma ilustração dos locais de ação dos estrogênios no corpo humano.

Figura 2 - Representação da atuação dos estrogênios no organismo humano.



Fonte: VILELA *et al.*, 2018.

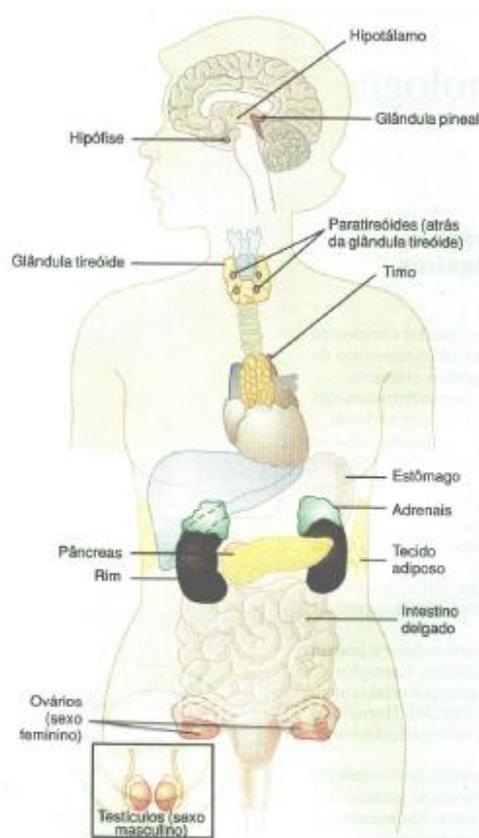
3.3.2 Sistema endócrino

O sistema endócrino é formado por tecidos endócrinos, por um conjunto de glândulas, localizadas em diferentes partes do corpo, como a tireoide, as gônadas e as glândulas suprarrenais e pelos hormônios produzidos por elas, tais como os estrogênios e a adrenalina. Na **Figura 3**, pode-se observar a localização das principais glândulas e tecidos endócrinos do corpo, exceto a placenta, que é uma fonte adicional de hormônios sexuais.

Pode-se dizer que o sistema endócrino é similar a uma rede de comunicação, o qual possui transmissores, sinais e receptores (EUROPEAN COMMISSION, 2006).

Os sistemas nervoso e endócrino frequentemente agem juntos na regulação fisiológica. O sistema nervoso exerce controle sobre todo o corpo através dos nervos, sendo que alguns neurônios funcionam como células endócrinas. Por sua vez, o sistema endócrino transmite suas mensagens hormonais para todas as células por secreções no sangue e fluidos extracelulares (SANTOS, 2011).

Figura 3 - Locais anatômicos das principais glândulas e tecidos endócrinos.



Fonte: Guyton e Hall, 2006.

Para que o corpo tenha suas várias funções reguladas, tais como, metabolismo, o crescimento, o desenvolvimento, o equilíbrio hidroeletrolítico e a reprodução, é necessário que muitos sistemas de mensageiros químicos interajam entre si. De acordo com Guyton e Hall (2006), as interações entre vários tipos de sistemas de mensageiros químicos promovem as diversas atividades das células, tecidos e órgãos do corpo humano. Dentre esses mensageiros químicos, temos os seguintes: neurotransmissores, hormônios endócrinos, hormônios neuroendócrinos, hormônios parácrinos, hormônios autócrinos e citocinas.

A maioria dos hormônios está continuamente circulando em nosso corpo através da corrente sanguínea, mas um certo hormônio, normalmente, atinge apenas um número limitado de células, que são chamadas de células-alvo. Isso ocorre porque uma célula-alvo tem receptores para esse hormônio em específico, possibilitando a produção de uma resposta (SANTOS, 2011). De acordo com Santos (2011), a grande variedade de hormônios, cada um com funções diversas sobre os organismos de humanos e de animais, dificulta a avaliação da interferência dos EDC sobre esses organismos, que pode se dar por vários mecanismos.

3.3.3 Danos à saúde humana e animal causados pelos EDCs

Conforme Ghiselli (2006), desde o início do século XX já existem hipóteses prevendo alterações no funcionamento do sistema endócrino de algumas espécies quando expostas a desreguladores endócrinos. Apesar de já se ter vários estudos e anos de exposição a problemática dos EDC, os efeitos sobre a saúde humana associados ainda não são definitivamente comprovados (LIMA *et al.* 2017; MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017).

Uma evidência dos possíveis efeitos provocados pela exposição humana aos interferentes endócrinos foi observada entre os anos 50 e 70 com mulheres grávidas que tomaram dietilestilbestrol, um estrogênio sintético prescrito para evitar aborto espontâneo e promover o crescimento do feto. A maioria das filhas dessas mulheres nasceu estéril e algumas desenvolveram um tipo raro de câncer vaginal. Nos filhos, provocou anormalidade nos órgãos sexuais, baixa contagem de espermatozoides e tendência a desenvolverem câncer nos testículos. Em relação à exposição de humanos aos EDC, estima-se que mais de 90% seja por absorção pelo sistema digestivo (GHISELLI, 2006; MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017).

A antecipação na idade da menarca; a diminuição da qualidade do sêmen; o aumento da incidência de câncer de mama; a interrupção de funções da tireoide; a predisposição a doenças uterinas, como endometriose e fibrose; a obesidade e o desenvolvimento precoce do cérebro podem estar associados à exposição de seres humanos em fase de desenvolvimento a EDC. Estudos discutem o transporte de EDC, como o bisfenol A, pela placenta e apontam efeitos negativos no desenvolvimento neurológico dos bebês. No ambiente aquático, podem causar diversos danos morfológicos, metabólicos e até alterações sexuais. As alterações provocadas pelos EDC, relatadas na literatura incluem: feminização de peixes, alterações no desenvolvimento de anfíbios, disfunções no metabolismo da testosterona em *Daphnias*, declínio na capacidade de reprodução e o desenvolvimento anormal de órgãos em diferentes organismos aquáticos (MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017; LIMA *et al.* 2018).

De acordo com o estudo feito por Vilela, Bassin e Peixoto (2018), uma hipótese tem sido proposta de que vários contaminantes emergentes podem atuar como EDC e afetar as vias metabólicas, constituindo assim um risco de obesidade. Taxas mundiais de obesidade têm aumentado nas últimas décadas, principalmente nos países desenvolvidos. A obesidade pode estar relacionada a vários outros distúrbios, como: diabetes tipo 2, síndrome metabólica, doença hepática, diferentes tipos de câncer e também pode estar associado a anomalias reprodutivas, ou seja, a obesidade também parece ser direta e / ou indiretamente relacionada aos efeitos do EDC.

3.3.4 Mecanismo de ação dos EDC

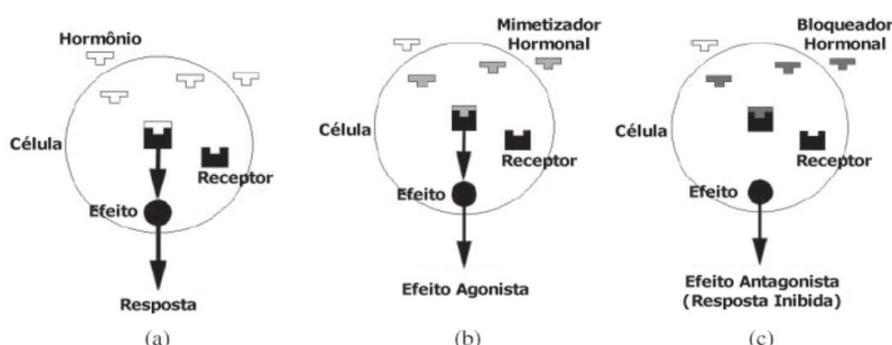
A ação de um determinado hormônio inicia-se através da sua ligação a um receptor específico, no interior de uma célula. O complexo resultante liga-se a regiões específicas do DNA presente no núcleo da célula, o que determina a ação dos genes (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Certas substâncias químicas podem também se ligar ao receptor hormonal e, conseqüentemente, mimetizar ou bloquear a ação do próprio hormônio, ou seja, modificam o padrão de resposta natural do sistema endócrino.

Um receptor hormonal possui elevada sensibilidade e afinidade por um hormônio específico, produzido no organismo. Por isso, concentrações extremamente baixas de um determinado hormônio geram um efeito, produzindo uma resposta natural (**Figura 4**). Entretanto, estes receptores hormonais também podem se ligar a outras substâncias químicas. Isso explica o porquê de determinados interferentes endócrinos presentes no organismo, mesmo em baixíssimas concentrações, serem capazes de gerar um efeito, provocando conseqüentemente uma resposta (SANTOS, 2011).

Os EDC, quando atuam como hormônios imitadores, podem ligar-se ao receptor e ativar uma resposta. Esse efeito é chamado agonístico. Por outro lado, se os desreguladores endócrinos ligarem-se ao receptor e nenhuma resposta for produzida, o hormônio natural não conseguirá interagir. Trata-se do efeito antagonístico. Abaixo têm-se as representações gráficas das respostas obtidas pela combinação do hormônio com o receptor e dos efeitos mencionados.

Figura 4. Disfunções endócrinas.



Fonte: (GHISELLI e JARDIM, 2007).

À medida que ocorrem efeitos agonístico e antagonístico em um mesmo receptor, mudanças sutis na conformação do receptor ocorrem, para que ele dê conta de realizar suas atividades biológicas em resposta às interferências ocasionadas pelos EDC. Outros efeitos que podem ocorrer no sistema endócrino são interrupções da síntese e da remoção dos hormônios e de seus receptores e interação com os múltiplos sistemas hormonais (SANTOS, 2011).

Muitos compostos interferentes endócrinos competem com o estradiol (hormônio sexual feminino produzido naturalmente pelo organismo) pelos receptores de estrogênio. Outros competem com a diidrotestosterona (hormônio sexual masculino produzido naturalmente pelo organismo) pelos receptores de androgênio. Portanto, estes compostos exercem efeitos de feminização ou masculinização sobre o sistema endócrino. Substâncias estrogênicas são as que produzem efeito de feminização e as androgênicas produzem efeitos de masculinização (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Resumindo, os desreguladores endócrinos podem interferir no funcionamento do sistema endócrino pelo menos de três formas: imitando a ação de um hormônio produzido naturalmente pelo organismo, desencadeando deste modo reações químicas semelhantes no corpo; bloqueando os receptores nas células que recebem os hormônios, impedindo assim a ação dos hormônios naturais; ou afetando a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção dos hormônios, alterando as concentrações dos hormônios naturais. (GHISELLI e JARDIM, 2007) e (SANTOS, 2011).

3.3.5 Contaminação do meio ambiente por EDC

Em 1965, Stumm-Zollinger e Fair publicaram o primeiro artigo indicando que os estrógenos não são completamente eliminados pelas ETE (Estação de Tratamento de Esgoto). Em 1970, Tabak e Bunch investigaram o destino de esteróides durante o tratamento de esgoto e alertaram sobre a importância de se estudar a degradação deles nas ETE e no ambiente, considerando que estes compostos são fisiologicamente ativos mesmo em baixas concentrações (MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017).

Apesar das primeiras publicações relacionados a presença dos interferentes endócrinos no ambiente serem da década de 1960, o assunto não ganhou importância significativa até os anos 90, quando a presença de hormônios naturais e sintéticos em ETE foram relacionadas com o impacto na reprodução de peixes expostos aos efluentes da ETE. A partir de então, iniciaram-se os estudos com foco na ocorrência destes contaminantes em ETE e nos corpos d'água em concentrações abaixo de microgramas por litro (MONTAGNER, 2011).

Paralelamente, estudos *in vitro* e *in vivo* começaram a ser reportados sobre os possíveis mecanismos de ação de compostos xenoestrogênicos no organismo de mamíferos. Um dos exemplos mais conhecidos é o caso envolvendo a contaminação de crocodilos no lago Apopka (Flórida/EUA), na década de 1980 (MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017).

Alguns pesquisadores notaram que a população dos crocodilos estava diminuindo anualmente. Estudos comprovaram que a exposição contínua a alguns pesticidas, mesmo em

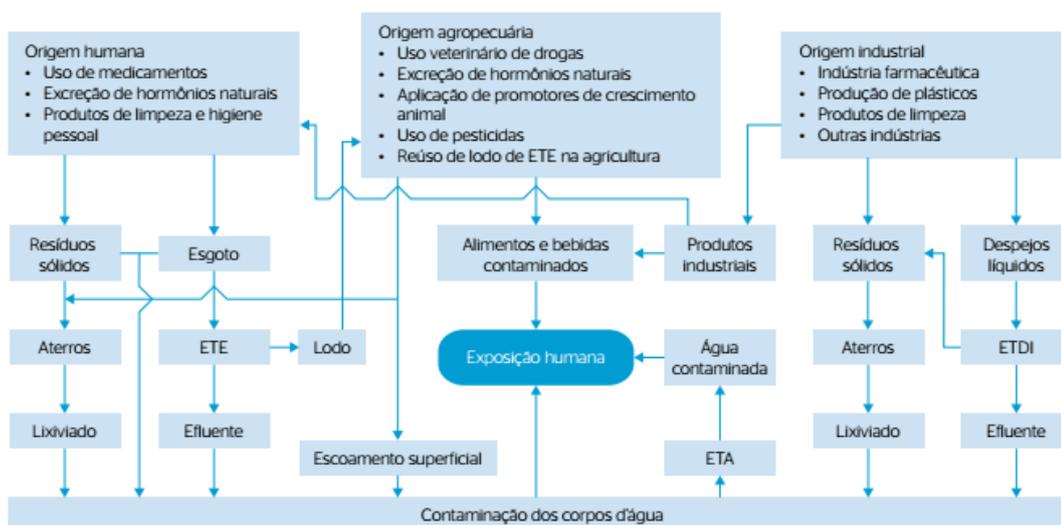
concentrações baixas, sobre os ovos da espécie interferiu no desenvolvimento do sistema reprodutor dos animais, tornando-os inférteis (MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017).

Diversas pesquisas mostraram que a exposição de diferentes organismos frente aos interferentes endócrinos levou à ocorrência de efeitos como: a feminização de peixes, alterações no desenvolvimento de moluscos e anfíbios, disfunções no metabolismo da testosterona em *Daphnias* e o desenvolvimento anormal de órgãos em diferentes organismos aquáticos (MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017).

A contaminação do meio ambiente por EDC pode ocorrer via ar, água, solo, sedimentos, dentre outros. Os efeitos desses compostos em seres vivos dependem de sua concentração, das características das substâncias, de fatores como a capacidade lipofílica, a persistência, a bioacumulação, o tempo de exposição, os mecanismos de biotransformação entre outros fatores. Alguns compostos, quando sofrem biotransformação, resultam em metabólitos ou subprodutos tão ou mais prejudiciais que os compostos originais (AQUINO *et al.*, 2013).

Contaminantes emergentes, assim como seus metabólitos, podem chegar até os corpos d'água por várias rotas. Em função da grande diversidade em suas estruturas químicas e propriedades, não é possível fazer generalizações sobre o seu comportamento e o destino no meio ambiente aquático. Os recursos hídricos podem ser contaminados por: águas residuárias descartadas diretamente sem o devido tratamento, sendo de origem doméstica, hospitalar ou industrial; efluentes de estações com baixa ou moderada eficiência de remoção ou através de lixiviação de aterros e áreas agrícolas, conforme mostra a **Figura 5** (AQUINO *et al.*, 2013).

Figura 5 - Fontes e destinos de EDC nos recursos hídricos.



Fonte: AQUINO *et al.*, (2013).

3.3.6 Métodos analíticos utilizados na determinação de EDC em matrizes ambientais

As técnicas analíticas utilizadas no monitoramento e identificação de micropoluentes no meio ambiente é importante tópico da química analítica. Desenvolver métodos analíticos que determinem a concentração na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ de contaminantes em matrizes ambientais complexas como, águas naturais, solo, sedimentos, lodo biológico e efluente de ETE, é um desafio para muitos pesquisadores. Devido aos avanços nas técnicas analíticas e em instrumentação, hoje é possível quantificar inúmeros compostos em concentrações muito baixas e em diversos tipos de matrizes.

Para determinação de desreguladores endócrinos, em específico dos estrogênios, os primeiros métodos analíticos validados foram para matrizes biológicas, como: sangue, tecido e urina. Por vezes algumas modificações nesses métodos são suficientes para amostras ambientais (BILA e DEZOTTI, 2007). Segundo a *Water Quality Association* (WQA, 2018), na determinação de estrogênios e outros EDC em amostras aquosas, os métodos analíticos publicados são frequentemente baseados na extração em fase sólida (SPE), derivatização e análise da amostra por meio de técnicas cromatográficas. A SPE é uma técnica simples, rápida e que requer pequenas quantidades de solventes, sendo possível não só a extração, mas também a concentração dos componentes (BILA e DEZOTTI, 2007). Frequentemente são usados cartuchos ou discos de extração, comercialmente disponíveis, com uma variedade de adsorventes, tais como, C_{18} , resina de copolímero poliestireno, sílica e alumina.

A literatura também relata o uso de técnicas biológicas na identificação e quantificação de estrogênios naturais e sintéticos, tais como, ensaios de imunoadsorção enzimática (ELISA) e radioensaio (BILA e DEZOTTI, 2007). O ensaio ELISA é baseado no uso de antígenos e tem sido descrito como um método altamente sensível e seletivo para análise de desreguladores endócrinos em ambientes aquáticos. O ensaio ELISA é usado em conjunto com técnicas de extração, como SPE, para aumentar o limite de detecção. Outros métodos analíticos baseados em imunoenaios, para monitorar estrogênios e pesticidas em amostras de água foram desenvolvidos, como um biossensor óptico, descrito por Tschmelak, Proll e Gauglitz (2005).

3.3.8 Propriedades físico-químicas dos EDC

As propriedades físico-químicas dos contaminantes ditam seus destinos no ambiente, seu comportamento durante o tratamento da água e do esgoto e também são usadas para se escolher o melhor método analítico.

Uma vez lançado nos recursos hídricos, determinado microcontaminante pode ter sua concentração reduzida por mecanismos naturais de remoção, tais quais hidrólise (reação de natureza não redox com a água), volatilização (passagem para a fase gasosa), adsorção (retenção na superfície de sólidos), absorção (encapsulamento, por exemplo, por gotas de óleo), oxidação ou redução (reação com espécies de elevado potencial de redução ou oxidação, respectivamente) ou fotólise (degradação mediada pela radiação solar). Dessa forma, a análise do destino de um microcontaminante no meio hídrico passa pelo conhecimento das suas principais características e propriedades físico-químicas; o que contribui, ainda, para o melhor entendimento do comportamento desses em estações de tratamento de águas (LIMA *et al.* 2017).

A solubilidade em água (γ_{sat}) estabelece a concentração máxima do contaminante dissolvido e é dependente do pH, da temperatura e da presença de materiais particulados ou matéria orgânica. Os coeficientes de partição e de adsorção e a hidrofobicidade influenciam na distribuição dos contaminantes entre os diferentes compartimentos: água, sedimento e biota aquática. A biomagnificação é resultante de uma série de etapas de bioacumulação que podem ocorrer na cadeia alimentar, a qual é agravada devido à exposição crônica aos contaminantes. A Constante de Henry determina a volatilidade de uma substância, ou seja, serve para avaliar a capacidade de um contaminante em se transferir da fase aquosa para a atmosfera (MONTAGNER, VIDALA E ACAYABAB, 2017).

Segundo Lima *et al.* (2017) além das propriedades físico-químicas mencionadas, é importante destacar: a constante de acidez (pK_a), que determina o grau de dissociação de grupos ácidos do poluente em meio aquoso; o grau de hidrofobicidade, que é dado pelo coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) e de acordo com Ghiselli e Jardim (2007), é considerado um excelente parâmetro para inferir o fator de bioconcentração de uma determinada substância química; a constante de biodegradação (K_{bio}), que indica a capacidade de microrganismos em degradarem o contaminante e o coeficiente de distribuição sólido-líquido (K_d), utilizado para estimar a adsorção do poluente em fases sólidas.

Em relação ao E1, E2, EE2 e E3, observa-se que o coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) é maior que 3 para todos os compostos, exceto para o estriol. Substâncias com $\log K_{ow} > 3$ são consideradas hidrofóbicas, tendo maior capacidade de sorção nos sedimentos e, conseqüentemente, maior tendência a bioacumular. Nota-se ainda que os compostos são considerados pouco solúveis em água (SANTOS, 2011).

Com relação ao K_{bio} , são considerados facilmente biodegradáveis, os contaminantes que apresentam valores de $K_{bio} > 10$. Já os que têm valores entre 0,1 e 10 são tidos como moderadamente biodegradáveis. A estrona, por exemplo, tem K_{bio} bastante elevado: entre 200 a 300 (AQUINO *et al.*, 2013; LIMA *et al.* 2017).

Compostos com valores de pK_a inferiores a 7, são ácidos e, por isso, ocorrem em águas naturais (pH próximo do neutro) na forma desprotonada, com carga líquida negativa. Isso

dificulta a adsorção de tais contaminantes em argilas e outros materiais inorgânicos que também têm carga superficial negativa, o que é refletido pelos valores de $\log K_d$ inferiores a 2,0 e contribui para sua maior mobilidade e concentração relativa em águas naturais (AQUINO *et al.*, 2013). Contaminantes com elevados valores de pK_a , como o 17 β -estradiol e o nonilfenol, estarão presentes em águas naturais na forma não iônica, o que facilita interações de natureza não eletrostática, como as forças de van der Waals. Isso é evidenciado pelos elevados valores de K_{ow} e de K_{oc} (equivale ao K_d normalizado pelo conteúdo orgânico) que refletem a grande afinidade desses compostos por material hidrofóbico (ex.: proteínas, lipídeos, óleos e graxas) e sua retenção em sedimentos com alto teor de matéria orgânica (LIMA *et al.*, 2017).

3.3.7 Ocorrência de EDC em águas e esgoto no Brasil

Atualmente, a eficiência de um sistema convencional completo (contando com as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e polimento) largamente utilizado no Brasil ainda não foi completamente esclarecida (LOPES *et al.* 2010).

Na década de 1970, os primeiros estudos de detecção de contaminantes no meio ambiente foram realizados nos Estados Unidos. Eles relataram a presença de medicamentos cardiovasculares, analgésicos e anticoncepcionais em águas residuárias. Por outro lado, no Brasil, os trabalhos pioneiros sobre o tema foram publicados na década de 1990 por Ternes *et al.* (1999) e Stumpf *et al.* (1999), que monitoraram fármacos e desreguladores endócrinos no esgoto bruto e tratado em ETE, e em águas naturais no Rio de Janeiro. Desde então o número de pesquisa envolvendo essa problemática vem crescendo a cada ano e diversas pesquisas relatam a presença de inúmeros contaminantes emergentes em esgoto e em água tratada por todo o Brasil.

Segundo Lima *et al.* (2017) artigos publicados recentemente, apresentaram dados de monitoramento de diversos microcontaminantes em águas naturais em distintas épocas do ano (estiagem e chuvosa) nos estados de Minas Gerais e São Paulo. Esses estudos evidenciaram a grande diversidade de compostos presentes nas águas superficiais monitoradas e também alta concentração dos compostos detectados.

As pesquisas e os monitoramentos para detecção de fármacos e desreguladores endócrinos nas principais águas brasileiras com potencial de serem utilizadas para o abastecimento público e em águas tratadas nas ETA foram realizados em diferentes estados, destacando os do Sudeste (especialmente Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro). Na **Tabela 2** são apresentadas as faixas de concentrações de microcontaminantes detectados em águas

naturais e tratadas do Brasil, sendo essas bastante elevadas. Os hormônios E2 e EE2, que advêm predominantemente de esgoto sanitário, também foram detectados por esse e outros diversos estudos. Dentre eles, o estudo de Ghiselli (2006), no qual foram encontradas concentrações de hormônios muito mais elevadas do que a média nacional ou do que alguns estudos internacionais (LIMA *et al.* 2017). Os elevados níveis de contaminação em águas tratadas no Brasil, em comparação a países desenvolvidos como: EUA, Espanha, Alemanha e Canadá, se deve a ineficiência da estrutura sanitária. Vale destacar que as maiores concentrações de contaminantes são determinadas em regiões com elevada densidade populacional e durante os períodos de estiagem (GHISELLI, 2006).

Tabela 2 - Faixa de concentração de EDC detectados em águas brasileiras.

Composto	Faixa de concentração (ng L ⁻¹)	Média ± DP (ng L ⁻¹)	Tipo de água
Bisfenol-A	<1,20* - 1,30	25,00 ± 2011	AB
	<1,20* - 2.549	3,30 ± 754,4	AT
Etinilestradiol	0,29 - 4.390	21,0 ± 1254,8	AB
	<4,60* - 623	13,60 ± 227,5	AT
Estríol	<0,60 - 67,4	2,30 ± 17,9	AB
	<2,10* - 97,4	30,70 ± 40,4	AT
Estrona	<0,30* - 78,1	4,70 ± 21,4	AB
	<4,70* - 70,1	12,30 ± 26,8	AT
17β-Estradiol	<0,60 - 6.806	33,9 ± 1.693,5	AB
	<4,40* - 43,5	10,8 ± 16,9	AT
4-n-octilfenol	<0,10* - 64,6	2,1 ± 19,1	AB
	<0,50* - 276,6	4,4 ± 100,4	AT
4-n-nonilfenol	<0,50* - 1.918	41,1 ± 708,8	AB
	<0,10* - 2.820	0,5 ± 969,8	AT

*Limite de detecção; AB: água bruta; AT: água tratada.

Fonte: Modificado de LIMA *et al.* (2017).

Conforme a literatura, a presença de desreguladores endócrinos em recursos hídricos no Brasil, alguns deles usados como fontes de água para abastecimento humano, é uma realidade. Sendo assim, cabe à companhia de saneamento, a tarefa de garantir que a concentração de tais contaminantes na água distribuída não exceda os valores considerados tóxicos à saúde humana.

É importante considerar e caracterizar a eficiência dos processos e técnicas empregadas nas ETA, ou até mesmo implementar técnicas auxiliares ao tratamento convencional para promover a efetiva remoção desses poluentes (LIMA et al. 2017). Os estrogênios E1, E2 e EE2, que não são totalmente removidos estações de tratamento de águas convencionais, são frequentemente persistentes e liberados diariamente corpos que podem servir como fontes de água potável (VILELA, BASSIN e PEIXOTO, 2018).

3.4 NECESSIDADE DE REGULAMENTAÇÃO DOS EDCs

A preocupação com o meio ambiente é um tema cuja relevância cresce a cada dia e que tem impactos diretos na saúde humana. Toda essa problemática deve ser intensamente pesquisada e discutida a fim de melhorar a nossa qualidade de vida, bem como o meio ambiente.

Ao longo do desenvolvimento da humanidade, muitas substâncias foram e ainda são utilizadas sem que se saiba o efeito que podem causar tanto ao homem quanto aos demais seres vivos. Muitos anos podem se passar até que efeitos indesejáveis sejam identificados e ações preventivas e/ou remediativas sejam tomadas para atenuá-los (CANELA *et al*, 2014).

Uma questão primordial é identificar métodos de redução de exposição animal aos desreguladores endócrinos. O primeiro passo para reduzir a exposição é implementar um eficiente rastreamento desses poluentes e monitoramento de recursos hídricos naturais (VILELA, BASSIN e PEIXOTO, 2018).

A legislação brasileira ainda é deficitária em seus critérios de qualidade da água. Dentre os milhares de compostos consideradas contaminantes emergentes (SCHWARZENBACH *et al*, 2006), apenas cerca de 30 pesticidas estão listados na Portaria do Ministério da Saúde (MS) 2914/2011 e/ou nas Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005 e 396/2008, que tratam da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, respectivamente. Isso representa aproximadamente 7% de todos os pesticidas autorizados para uso no Brasil, que é o maior consumidor mundial de pesticidas. Além disso, os valores máximos estabelecidos não consideram os efeitos estrogênicos dos contaminantes que, se assim

considerados, poderiam gerar valores máximos seguros até mil vezes menores que os valores atuais vigentes (MONTAGNER, VIDALA e ACAYABAB, 2017).

A Portaria 2914 (BRASIL, 2011), que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, não contempla desreguladores endócrinos. O mesmo ocorre para vários padrões de potabilidade internacionais, principalmente devido à ausência de dados toxicológicos conclusivos que permitam o estabelecimento de concentrações máximas permissíveis para tais compostos na água de consumo. Contudo, vale destacar que alguns contaminantes emergentes, como os desreguladores endócrinos fazem parte de listas de substâncias prioritárias, listas de observação (*watch list*), ou listas de candidatos a substâncias prioritárias (*candidate list*) de algumas agências internacionais (LIMA, 2017).

É evidente que houve uma evolução no número de substâncias, objeto de legislação ao longo do tempo no Brasil e no mundo, ainda assim, a legislação brasileira de potabilidade da água é considerada deficitária por muitos pesquisadores. Segundo Canela e colaboradores (2014), é impraticável contemplar em legislações todas as substâncias que possam trazer algum risco à saúde, uma vez que a síntese, produção e lançamento de novos produtos têm uma dinâmica muito maior do que a elucidação de efeitos deletérios por meio de avaliações toxicológicas. Além disso, de acordo com Vilela, Bassin e Peixoto (2018), os padrões de potabilidade para a água no Brasil e outros países baseiam-se em testes de toxicidade isolados, ou seja, não avaliam a ameaça real, porque esses testes não consideram as interações ou efeitos sinérgicos dos EDC com outros compostos orgânicos.

Recentemente a USEPA incluiu 12 contaminantes emergentes, dentre eles PCP e EDC na lista de compostos que precisam de uma avaliação adicional em termos de ocorrência e segurança. É através desta revisão que decisões são tomadas sobre a inclusão de contaminantes na legislação de potabilidade da água. Alguns países e mercados, como União Européia, Austrália, Japão e Coréia já implantaram o monitoramento de PCP e EDC. Como esta questão é de natureza global, a OMS tem enfatizado não só a necessidade de monitorar as águas superficiais e a água potável, mas também a de desenvolver programas para recuperação e eliminação adequada de produtos farmacêuticos não utilizados ou expirados (WQA, 2018).

Legislações sobre desreguladores endócrinos são fundamentais para acompanhar a quantidade desses contaminantes no meio ambiente e na água que consumimos. A regulamentação também gera melhorias nos tratamentos de água e esgoto e controla o uso de

certos produtos muito prejudiciais utilizados sem nenhuma restrição por diversos tipos de indústrias. Isso tudo reduz a exposição aos contaminantes emergentes.

A seleção dos contaminantes que devem ser regulamentados não é trivial e envolve o trabalho de diversas áreas do conhecimento, em especial no cenário atual, onde a cada ano mais de mil novas substâncias são cadastradas. Primeiramente deve-se considerar a produção mundial de uma dada substância, a maneira como ela é utilizada, a classe a que pertence (antibióticos, pesticidas, retardantes de chama etc.), as características físico-químicas, dados sobre a toxicidade (se disponíveis), mecanismo de ação e o potencial de periculosidade ambiental. Além disso, é importante conhecer as concentrações medidas nos diversos compartimentos ambientais que se pretende proteger, sejam os mananciais, visando a garantia dos seus múltiplos usos, ou a saúde humana, pela qualidade da água do abastecimento público servida à população. Enfim, a questão dos contaminantes emergentes é um desafio muito grande e que necessita de políticas públicas robustas.

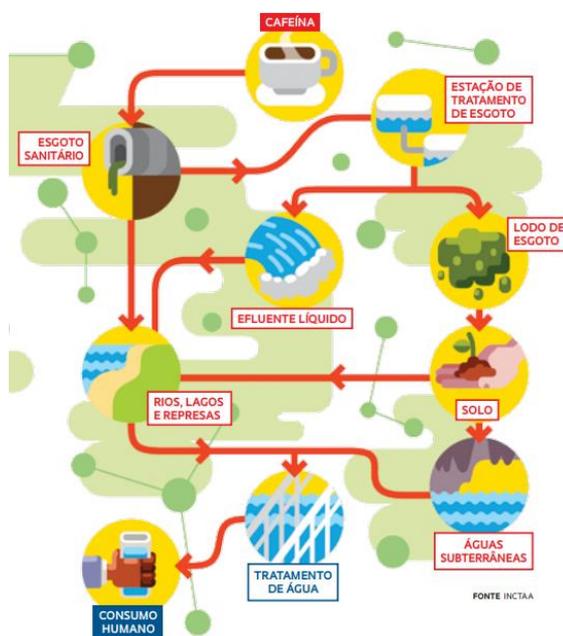
3.5 CAFEÍNA COMO INDICADOR

Como são muitos compostos desreguladores endócrinos presentes na água, é impraticável monitorar todos. Por isso, a comunidade científica trabalha na identificação de possíveis substâncias indicadoras. A cafeína é um excelente indicador por estar associada a compostos com atividade estrogênica que podem alterar o metabolismo hormonal do ser humano. Além disso, a cafeína encontrada nos mananciais é quase toda oriunda do esgoto doméstico, pois o café é a bebida mais consumida no mundo depois da água. Em função de suas características físico-químicas a cafeína é um composto resiliente e, por isso, é uma impressão digital química. Pode-se dizer que onde existe cafeína, embora nas concentrações encontradas ela não seja tóxica, há uma grande variedade de outros compostos que não são monitorados, mas que podem interferir na saúde humana (FERREIRA 2005).

Classificada como contaminante emergente, a cafeína é estudada como potencial indicador do grau de contaminação por se tratar de um composto de uso exclusivamente humano. Ela está presente em diversos produtos consumidos diariamente por grande parte da população, como café, chimarrão, chocolates, refrigerantes e chás e em vários produtos farmacêuticos. Estudos indicam que somente cerca de 3 a 10% da cafeína consumida é excretada, principalmente na urina, sem ser metabolizada (IDE *et al.*, 2013).

A cafeína tem elevada solubilidade em água ($13,5 \text{ g L}^{-1}$) e é recalcitrante aos processos normalmente usados nas ETA, o que torna esse composto um indicador de contaminação antrópica em diversos estudos realizados em todo o mundo (IDE *et al.*, 2013). A **Figura 6** apresenta uma ilustração das rotas de exposição da cafeína ao meio ambiente. Embora a cafeína tenha sido detectada em águas naturais há mais de 30 anos, apenas em 1996 seu uso como um marcador químico de contaminação antrópica foi proposto de maneira mais consistente. Desde então, muitos outros estudos vêm construindo evidências para o uso dessa substância como indicadora de atividades antrópicas (CANELA *et al.*, 2014).

Figura 6 - Rotas da cafeína no meio ambiente.



Fonte: Revista FAPESP (2018).

O livro *Cafeína em Águas de Abastecimento Público no Brasil* é fruto de uma ampla pesquisa realizada em diversas capitais brasileiras, com a colaboração de vários pesquisadores da área ambiental. A cafeína foi quantificada nas amostras de águas das cidades selecionadas e a situação é mais grave que o esperado. Entre as capitais estudadas, Porto Alegre foi a que apresentou a maior concentração de cafeína na água tratada para consumo humano, com um valor médio de 1.211 ng L^{-1} . Na capital gaúcha o consumo de chimarrão, rico em cafeína, é muito grande e seus os mananciais estão muito impactados por esgoto. Este estudo da cafeína serve de grande alerta em relação a qualidade da água que consumimos diariamente e também sobre a necessidade de regulamentação de alguns contaminantes emergentes e de um indicador. Além é claro, de servir como base para as autoridades formularem um plano de políticas

públicas sobre o assunto, pois essa e várias outras pesquisas já comprovaram que por muitas vezes a água e o esgoto não estão sendo tratados de maneira eficiente.

Primeiro, constatou-se que os mananciais de superfície (rios e lagos) apresentam concentrações de cafeína da ordem de mil a 10 mil vezes maiores do que aquelas encontradas na Europa, nos Estados Unidos, no Canadá e no Japão. Até mesmo as águas subterrâneas apresentavam concentrações mensuráveis de cafeína. (CANELA *et al*, 2014).

3.6 TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DE EDC EM ÁGUAS

As tecnologias de tratamento das águas de abastecimento abarcam conjuntos de processos e operações físico-químicas que visam à remoção de matéria orgânica, partículas suspensas e coloidais, microrganismos e outras substâncias deletérias à saúde humana, porventura presentes nas águas naturais (VILELA, BASSIN e PEIXOTO, 2018).

O tratamento convencional aplicado em ETA consiste nas etapas de: clarificação, filtração e desinfecção. A clarificação tem as etapas de coagulação, floculação e decantação/flotação, visando essencialmente à remoção de sólidos suspensos e de parcela de sólidos dissolvidos. Na coagulação, produtos químicos (geralmente sais de alumínio e ferro) são adicionados à água, reduzindo as forças de repulsão entre as partículas presentes na massa líquida e favorecendo aglutinação para formação dos flocos na etapa subsequente. Os flocos formados são removidos por sedimentação ou flotação, esta última alternativa vigente em reduzido número de estações de tratamento no Brasil, cujos afluentes apresentam elevada concentração de algas/cianobactérias ou cor. A água decantada é conduzida até as unidades filtrantes para remoção dos flocos remanescentes e de microrganismos, especialmente cistos e oocistos de protozoários reconhecidamente mais resistentes à desinfecção com compostos de cloro (VILELA, BASSIN e PEIXOTO, 2018).

Atualmente, a presença de contaminantes emergentes na água que podem causar danos à saúde humana e ao meio ambiente é uma preocupação mundial. Tecnologias de tratamentos de água que possam ser eficientes em remover esses compostos e seus metabólitos têm sido bastante investigadas. No Brasil, bem como em diversos outros países, é imprescindível se fazer uma avaliação da eficiência de remoção desses poluentes pelos processos de tratamento empregados nas plantas de tratamento de água potável e de esgoto. Diversas pesquisas já mostraram que esses EDC não são completamente removidos pelos processos convencionais de tratamento feitos nas estações brasileiras de tratamento de água. Assim, outros processos e tecnologias de tratamento estão sendo investigados.

Conforme Lima *et al.* (2017), a clarificação apresenta remoção inferiores a 50% para alguns EDC: BPA, diclofenaco, E3, E1 e EE2. As melhores eficiências de remoção por clarificação são para os EDC que apresentam elevados valores de K_{ow} , ou seja, tem caráter hidrofóbico e, portanto, têm menor mobilidade aquática, como o nonilfenol, estradiol e bisfenol-A. Estes compostos têm tendência de se adsorver em material particulado, principalmente aqueles com elevado teor de matéria orgânica.

De acordo com Lima *et al.* (2017), a cloração avaliada por um tempo muito longo de contato, 24 horas, se mostrou muito eficiente para estrona e diclofenaco, removendo até 97%. Westerhoff *et al.* (2005) demonstraram que métodos convencionais de tratamento promovem a remoção de menos de 25% da concentração da maioria dos interferentes endócrinos e, a presença de uma etapa de cloração, muito comum para desinfecção de águas no Brasil, promove uma redução de 20 a 90% nos níveis de concentração, dependendo das características de cada composto. No entanto, o problema da cloração é a potencialização da formação de inúmeros subprodutos que podem ser consideravelmente mais tóxicos que as moléculas originais. Pouco se sabe sobre a toxicidade crônica de tais compostos em seres humanos, tema que requer mais investigação científica.

Com o objetivo de reduzir cada vez mais os diversos contaminantes emergentes em efluentes, novos processos de tratamento têm sido desenvolvidos. Dentre eles, vêm se destacando os processos oxidativos, tais como, a ozonização. Outros tipos de tecnologia, como a filtração em carvão ativado, processos com membranas de nanofiltração, ultrafiltração, osmose reversa e cloração também têm suas eficiências relatadas em na literatura (BILA e DEZOTTI, 2007). Segundo Lima *et al.* (2017), a oxidação com ozônio, apresentou remoção de 90 a 100%, para BPA, EE2, E2, ibuprofeno, norfloxacino, em doses de oxidante superiores a 1 mg L⁻¹.

A ozonização tem sido considerada como uma tecnologia promissora na remoção de estrogênios naturais e sintéticos, no tratamento de água e esgoto. Estudos indicam que os estrogênios são rapidamente oxidados com baixas doses de ozônio, alcançando altas remoções, maiores do que 97%. Porém, a literatura relata que, apesar da atividade estrogênica diminuir consideravelmente, uma estrogenicidade residual pode permanecer, provavelmente, devido aos subprodutos de oxidação (BILA e DEZOTTI, 2007).

3.7 TRATAMENTO DE ÁGUA

A população mundial necessita de água de qualidade e em quantidade suficiente para as várias atividades que desenvolve, não só para atender às suas necessidades físicas, mas também para o seu desenvolvimento econômico. Nesse sentido, a OMS, determinou que o fornecimento de água em quantidade suficiente e de boa qualidade é uma das medidas prioritárias para a saúde de uma comunidade (NASCIMENTO *et al.*, 2016). De acordo com dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (PNAD, 2016), 87,3% das residências (domicílios particulares permanentes) brasileiras tem acesso a rede geral de abastecimento de água diário.

A água destinada ao consumo humano deve atender às condições mínimas, preestabelecidas na portaria de potabilidade de cada país, para que possa ser ingerida ou utilizada para fins higiênicos. Este processo de tornar a água potável é feito nas estações de tratamento de água. O primeiro passo para se obter água potável é a captação da água bruta para uma estação de tratamento de água. Isto é feito por intermédio de adutoras em mananciais superficiais (lagos, rios e nascentes) ou subterrâneos (poços).

Ao chegar na ETA, um agente químico, geralmente sulfato de alumínio ou sulfato férrico, é adicionado à água para aglutinar as partículas maiores de sujeira, por meio de um processo denominado coagulação. Os pedaços de madeira, galhos e outras detritos maiores são removidos por telas ou grades. Na etapa de floculação, que ocorre em tanques de concreto com água em movimento, as partículas se aglutinam em “flocos” maiores. Nos próximos tanques, os de decantação ou sedimentação, as partículas grandes de sujeira decantam por ação da gravidade, formando o “lodo”, que é separado da água. Os resíduos menores são retidas posteriormente no processo de filtração, onde a água passa por filtros de carvão, areia e pedaços de rochas de diferentes tamanhos. Na etapa de desinfecção, microrganismos são removidos da água, reduzindo a ocorrência de inúmeras doenças na população. A correção do pH da água é feita para que se atenda aos parâmetros de potabilidade e também para reduzir a corrosividade, evitando que as tubulações de distribuição sejam danificadas. A fluoretação, destinada à prevenção da incidência de cáries, é realizada ao final do processo.

Depois de todas as etapas do tratamento, a água é analisada em laboratórios qualificados, para que se ateste a conformidade com os parâmetros descritos na Portaria MS 2.914/2011. Por fim, a água é distribuída por uma rede de abastecimento. O controle de qualidade da água deve ser considerado em todas as etapas do serviço de abastecimento, desde o manancial, a captação, a adução, o tratamento e a distribuição, terminando na torneira. Por isso, as companhias de

saneamento realizam diariamente inúmeras análises da água em diferentes etapas, desde a água bruta até a água de chega aos domicílios dos consumidores.

3.7.1 Desinfecção

A desinfecção é uma etapa no tratamento da água em que se utiliza um agente, químico ou não, com o objetivo de destruir ou inativar microrganismos patogênicos, incluindo bactérias, protozoários e vírus, além de algas. Ao serem inativados pela ação do desinfetante, os microrganismos tornam-se incapazes de se reproduzir, ou de transmitir qualquer tipo de doença. Segundo Meyer (1994), esses alguns microrganismos são capazes de sobreviver na água por várias semanas, em temperaturas próximas a 21°C e, em alguns casos, por vários meses, em baixas temperaturas. Geralmente, a desinfecção é feita no final do processo de tratamento da água. No Brasil, a desinfecção da água para o consumo humano é usualmente realizada com a adição de cloro ativo nas formas de gás cloro, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio.

A desinfecção ocorre em duas fases: a primária e a secundária. A primária é a que tem o objetivo de inativar os microrganismos patogênicos, já a secundária, visa manter uma ação desinfetante residual, para assegurar a qualidade da água por todo seu sistema de distribuição.

As características de bom desinfetante podem ser resumidas em:

Capacidade de destruir, em um tempo razoável, os organismos patogênicos a serem eliminados, na quantidade em que se apresentam e nas condições encontradas na água; o desinfetante não deve ser tóxico para o homem e para os animais domésticos e, nas dosagens usuais, não deve causar à água cheiro e gosto que prejudiquem o seu consumo; seu custo de utilização deve ser razoável, além de apresentar facilidade e segurança no transporte, armazenamento, manuseio e aplicação; a concentração na água tratada deve ser fácil e rapidamente determinável e deve produzir concentração residuais resistentes na água, de maneira a constituir uma barreira sanitária contra eventual recontaminação antes do uso (MEYER, 1994).

3.7.2 Departamento Municipal de Águas e Esgotos (DMAE)

A captação, tratamento e distribuição de água, bem como a coleta e tratamento de esgoto sanitário em Porto Alegre é de responsabilidade do DMAE. Este possui sete ETAs, que produzem cerca de 10,9 mil litros de água por segundo. A captação de água bruta é feita em seis pontos, sendo cinco deles no Lago Guaíba e um na barragem Lomba do Sabão. Nas estações de bombeamento de água bruta, a água passa por um gradeamento que retém os sólidos de maior volume, para depois ser conduzida às ETA, onde será tratada no DMAE (Prefeitura de

Porto Alegre, 2018). Cada ETA apresenta características diferenciadas, mas o tratamento é do tipo convencional e segue basicamente as etapas que estão descritas abaixo e na **Figura 7**.

Floculação: adição de um coagulante primário (como sulfato de alumínio ou cloreto de polialumínio), que aglutina as partículas sólidas em suspensão - sujeiras e microrganismos, formando flocos;

Decantação: os flocos que estavam em suspensão adquirem peso, sedimentam e se depositam no fundo do decantador;

Filtração: a água passa por filtros, onde são retidos os flocos menos pesados que não decantaram;

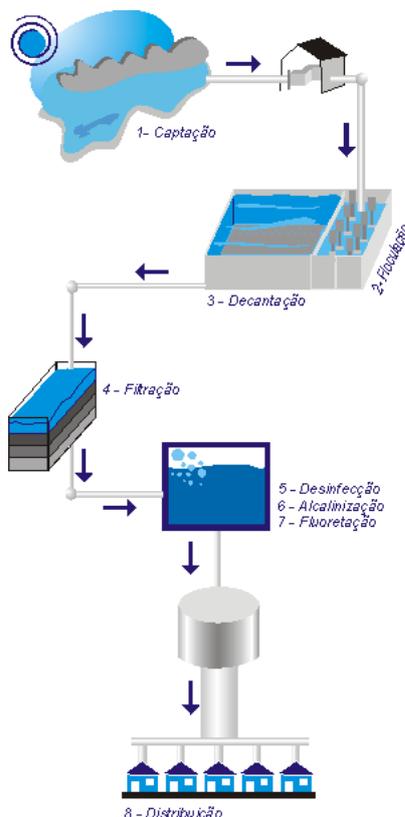
Desinfecção por cloração: a adição de cloro elimina os microrganismos patogênicos. Compreende as fases de intercloração (serve para preservar os filtros de contaminações) e pós-cloração (garante a desinfecção da água tratada);

Alcalinização: a água recebe agentes alcalinizantes, para deixar o pH dentro dos limites de potabilidade;

Fluoretação: a aplicação de flúor na água tratada colabora para reduzir a incidência de cárie dentária, principalmente entre crianças e adolescentes;

Distribuição: concluído o processo de tratamento, a água é armazenada em reservatórios e depois, por meio de redes de distribuição e estações de bombeamento, é distribuída para os usuários.

Figura 7 - Etapas do tratamento de água no DMAE.



Fonte: Prefeitura de Porto Alegre, 2018.

É necessário realizar o controle da qualidade da água para que se possa assegurar a saúde da população, pois a água é considerada como um veículo de muitas doenças. Sendo assim, diariamente, o DMAE faz cerca de quatro mil análises, a partir de 500 amostras de água coletadas desde a captação até as ligações domiciliares, com o objetivo de garantir a qualidade da água distribuída, dentro do padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria MS 2914/11.

Segundo Santos (2011), no Brasil é comum utilizar o cloro para fazer a desinfecção durante o tratamento de água, o que pode contribuir para que as concentrações de EE2 que porventura estejam presentes na água bruta sejam removidas. Contudo, embora o cloro seja eficiente para remover o EE2, deve-se ter o cuidado de avaliar preliminarmente a água a ser tratada quanto à presença de matéria orgânica natural ou outras substâncias que possam aumentar o risco tanto de formação de subprodutos indesejados, como por exemplo o cloro-fenol, quanto de geração de subprodutos que possam aumentar a atividade estrogênica durante o tratamento de água.

3.8 CLORAÇÃO

3.8.1 Histórico do cloro

Atualmente o cloro é de fundamental importância na produção de fibras e borrachas sintéticas; materiais plásticos; solventes orgânicos; inseticidas; produtos farmacêuticos, veterinários e sanitários; além de ser muito utilizado na desinfecção de água de abastecimento. Ele foi descoberto acidentalmente em 1774, por Carl Wilhelm Schele, que o chamou de ácido muriático. Em 1810, Sir Humphrey Davy conseguiu comprovar que o gás era formado por um elemento químico e rebatizou o gás com o nome de *Chloro* (Lourenção, 2009).

Por muitos anos a produção e armazenamento do cloro era muito difícil. Sendo assim, seu consumo foi difundido somente depois da Segunda Guerra Mundial, com o desenvolvimento da indústria química. Segundo Meyer (1994), quando o cloro passou a ser utilizado na desinfecção de águas, era empregado somente em casos de epidemias. A Bélgica foi pioneira ao usar cloro de maneira contínua em ETAs, iniciando o uso em 1902.

3.8.2 O cloro

O cloro é um gás amarelo-esverdeado pálido formado por moléculas de Cl_2 . É produzido pela eletrólise de cloreto de sódio fundido ou da salmoura. Ele é um agente oxidante forte, oxidando metais até altos estados de oxidação. Além disso, ele reage diretamente com quase todos os elementos, exceto: carbono, nitrogênio, oxigênio e gases nobres (ATKINS; JONES, 2012, p. 680). “Em geral, a reatividade do cloro diminui com o aumento do pH, e sua velocidade de reação aumenta com a elevação da temperatura” (MEYER, 1994).

3.8.3 O uso do cloro

De acordo com Zainudin, Hasan e Abdullah (2018), em países em desenvolvimento como a Malásia, a cloração é a técnica mais popular e barata para desinfetar a água, portanto é a mais utilizada. Em países em desenvolvimento, estima-se que metade da população tem problemas de saúde associados ao consumo de água contaminada por microrganismos.

Segundo Pereira (2011) e pesquisas nos sites das companhias de saneamento das principais capitais e cidades brasileiras, pode-se afirmar que a cloração é o método mais utilizado no Brasil. A Portaria MS 2914/11, normatiza o uso do cloro para assegurar a qualidade e segurança da água distribuída à população. Ao ser adicionado em água, o cloro age

basicamente de duas maneiras: como desinfetante, destruindo ou inativando os microrganismos patogênicos e como oxidante, reagindo com diversos compostos orgânicos e inorgânicos.

O cloro na forma gasosa (Cl_2) se hidrolisa ao ser adicionado na água, formando o ácido hipocloroso, conforme a reação abaixo (MEYER, 1994). Essa reação se completa em pH acima de 4,0, sendo todo cloro transformado em ácido hipocloroso e ácido clorídrico. O ácido hipocloroso tem poderosa ação desinfetante, “pois ele destrói a enzima essencial para o metabolismo dos microrganismos na oxidação da glicose”, já ao íon hipoclorito é atribuída pouca ou nenhuma atividade desinfetante (LOURENÇÃO, 2009).



O ácido hipocloroso, por sua vez, também se dissocia ao ser adicionado em água, dando origem ao íon hipoclorito. Vale ressaltar que o íon hipoclorito tem menos ação desinfetante do que sua forma não dissociada. Este equilíbrio depende do pH, sendo que para valores acima de 7,0 o íon hipoclorito prevalece, já para pH abaixo de 7,0 tem-se maior quantidade de ácido hipocloroso. O cloro, tanto na forma de ácido hipocloroso, quanto na forma de íon hipoclorito, reage com um grande número de substâncias (LOURENÇÃO, 2009).



Conforme Marmo (2005), a cloração da água pode ser feita através da adição de cloro em diferentes formas: hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio e na forma de gás cloro. No caso do hipoclorito de sódio, temos a formação do ácido hipocloroso conforme a equação abaixo.



3.8.4 Vantagens e desvantagens da cloração

De acordo com Lourenção (2009), a desinfecção feita com cloro tem as seguintes vantagens: a tecnologia é bem estabelecida, é um desinfetante efetivo, tem custo relativamente baixo e o cloro deixa um residual que garante o efeito germicida em longas linhas de distribuição de água potável. Conforme Lopes, Oliveira e Serra (2013), vale ressaltar as razões que culminaram com a disseminação do cloro e seus compostos como desinfetantes a partir do início do século XX, dentre elas destacam-se:

- Inativação em tempo relativamente curto dos microrganismos até então conhecidos, presentes nas águas naturais;
- Nas dosagens usualmente empregadas na desinfecção, o cloro não é tóxico aos seres humanos;
- Disponível a custo razoável e de fácil transporte, manuseio, armazenamento e aplicação;
- Produção de residuais relativamente estáveis;
- Fácil quantificação.

Por outro lado, tem como desvantagens: formação de trihalometanos e outros hidrocarbonetos clorados, toxicidade residual, se for usado em baixas concentrações, pode não ser eficiente na inativação de alguns vírus, esporos e cistos e geração de ácido, decorrente da redução do pH se a alcalinidade não for suficiente. Além destas, tem-se também as seguintes desvantagens:

- Todas as formas de cloro são fortemente corrosivas e tóxicas, as instalações de cloração exigem constante supervisão pelo operador, e constantes manutenções;
- O cloro e/ou os seus subprodutos podem conferir sabor desagradável à água e reduzir seu pH;
- Vapores originários de vazamentos de cloro gasoso ou do contato de tabletes/granulados com umidade são extremamente tóxicos, podendo serem letais;
- Determinados subprodutos da cloração, tais como cloraminas e clorofenóis, são tóxicos e podem impactar negativamente sobre a fauna aquática de corpos receptores de esgotos.

3.8.5 Efeito Germicida do Cloro

O cloro, conhecido por ter amplo espectro germicida e por fornecer excelente ação de desinfecção residual, pode ser usado sob várias formas. Tais como: gás cloro, hipocloritos, compostos clorados orgânicos e inorgânicos (MACHADO *et al.*, 2010). Sendo assim, será utilizada a expressão agentes liberadores de cloro (ALC) para se fazer referência a todas essas formas. McDonell e Russell (1999) relataram que os ALC provocam efeitos deletérios no DNA bacteriano e que também possuem atividade virucida. Os autores destacam que o ácido hipocloroso atua perturbando a fosforilação oxidativa e outras atividades associadas à membrana celular.

Em concentrações determinadas concentrações, os ALC são esporicidas, isso depende do pH e concentração do cloro disponível. Durante o tratamento, o revestimento dos esporos se separa do córtex e ocorre lise. Além disso, de acordo com McDonell e Russell (1999), vários estudos concluíram que os esporos tratados com ALC exibem maior permeabilidade do revestimento de esporos.

Conforme Machado *et al.* (2010), os ALC têm ação sobre a membrana celular, inibição de enzimas envolvidas no metabolismo da glicose, danos no DNA e oxidação de proteínas celulares. A quantidade de cloro livre que estará presente na solução é dependente do pH. Em pH igual a 8,0, somente cerca de 22% do cloro estão na forma ativa, enquanto que em pH igual a 6,0 cerca de 96% do cloro estará na forma ativa. A eficácia da desinfecção com cloro depende de vários fatores, incluindo a concentração de cloro, temperatura da água e quantidade de matéria orgânica.

3.8.6 Degradação de EDC por cloração

A oxidação, método utilizado nas ETA, pode ser usado para a remoção de compostos desreguladores endócrinos. Pereira *et al.* (2011) compararam o uso de diferentes oxidantes para a transformação de compostos estrogênicos, indicando que os tratamentos que apresentam as maiores eficiências de remoção são o ozônio, o íon ferrato e o dióxido de cloro. O cloro é amplamente utilizado como desinfetante e, por sua característica oxidante, pode remover compostos orgânicos ou convertê-los em outros compostos, que podem ser tóxicos ou não.

Conforme Pescara (2014), a remoção de EDC ocorre de diferentes maneiras, sendo que os mecanismos variam de acordo com as propriedades físico-químicas dos compostos. Os mecanismos de remoção incluem: sorção em sedimentos, conforme o coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), biodegradação por via anaeróbia ou aeróbia, fotodegradação, oxidação, entre outros. A degradação dos EDC por hipoclorito normalmente ocorre por ataque eletrofílico em sítios com alta densidade eletrônica, como as ligações químicas insaturadas dos anéis aromáticos. “Durante a reação, ocorre uma sequência de adições de átomos de cloro à estrutura química, produzindo os compostos conhecidos como organoclorados” (PESCARA, 2014).

No organismo, os hormônios são metabolizados, produzindo espécies conjugadas que facilitam a sua excreção do corpo. Uma vez presente na rede de esgoto, os metabólitos podem ser convertidos na sua forma originalmente ativa. Esta conversão pode ser realizada tanto por via enzimática quanto por hidrólise ácida (PESCARA, 2014).

Pescara (2014), fez uma ampla revisão bibliográfica sobre estudo de degradação de EDC em água. Ele cita uma pesquisa que avaliou a remoção de 21 contaminantes emergentes por tratamentos convencionais. Os autores não identificaram remoções de cafeína para a etapa de desinfecção por cloração. Por sua vez, a etapa de ozonização apresentou uma remoção média de 73,5%. Outro estudo encontrou taxas de remoção maiores do que 99% para estrona, 17 β -estradiol e estriol por cloração. Foram avaliadas também as taxas de remoção de atrazina e de outros compostos em ETA, nas quais a etapa de desinfecção era realizada com hipoclorito. Para todos os casos, a etapa de desinfecção apresentou taxas de remoções inferiores a 10%. Ainda, conforme estudo citado por Pescara (2014), realizou-se ensaios em batelada e, para uma concentração média inicial de 4,73 $\mu\text{g L}^{-1}$ de estrona, o tratamento por cloração apresentou remoções superiores a 90%. Para estriol e 17 β -estradiol as taxas médias de remoção foram 52% e 59%, respectivamente.

São frequentes os estudos que apontam divergências na eficiência de remoção de um determinado composto para um mesmo tipo de tratamento. Ao comparar alguns estudos sobre as remoções de E1, para uma faixa de concentração de 20 a 50 ng L^{-1} do composto no afluente, as taxas de remoções variam de 50 a 83%. Para a mesma faixa de concentração para E2 é reportado que o tratamento pode apresentar taxas de remoção de 44 a 99,9%, já para o E3 a variação foi ainda maior, de 7 a 99% (PESCARA, 2014).

No trabalho de Westerhoff *et al.* (2005), alcançou-se uma eficiência de remoção próxima a 100%, utilizando doses de cloro de 3,5 a 3,8 mg L^{-1} e concentração inicial de E2 de 10 – 250 ng L^{-1} , porém o tempo de contato foi bem elevado (24 horas). Para elevada concentração de E2 (313 ng L^{-1}), Alum *et al.* (2004), conseguiu remoção de 99% com baixo tempo de contato, apenas 15 minutos, utilizando-se 1 mg L^{-1} de cloro. É importante ressaltar que essa concentração tão elevada de E2 não corresponde aos níveis encontrados em águas bruta nem tratadas. Alum *et al.* (2004), estudaram a redução na atividade estrogênica do 17 β -estradiol. Após 4 dias de tempo de contato com cloro, em doses de 0,05 a 0,5 mg L^{-1} , ainda havia potencial estrogênico nas amostras, possivelmente dos produtos formados durante a cloração.

No estudo de degradação de EDC feito por Pereira *et al.* (2013), foram feitas relações entre o tempo de contato, a dosagem de cloro e a concentração inicial de desreguladores endócrinos. Para a concentração inicial de E2 de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, concluiu-se que o tempo de contato não influenciou na remoção do hormônio, considerando a dose de cloro de 2 mg L^{-1} e tempos de contato entre 10 e 30 minutos. Entretanto, para as doses de cloro de 0,5 e 1 mg L^{-1} , o tempo

de contato influenciou na degradação do E2, sendo necessário maior tempo de contato para se obter a mesma eficiência de remoção, que foi de aproximadamente 96,7%. O mesmo comportamento foi observado para a concentração inicial de E2 de $1 \mu\text{g L}^{-1}$.

A pesquisa comprovou que quanto maior a concentração inicial de E2, maior a remoção. Avaliando-se a degradação, com dose de cloro de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de contato de 10 minutos, para concentrações iniciais de E2 de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e 100 ng L^{-1} , as remoções foram de 73, 47 e 39%, respectivamente. “Portanto, as considerações feitas para a concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ são mais próximas ao que ocorre no ambiente onde as concentrações estão na ordem de 50 ng L^{-1} ” (PEREIRA *et al.*, 2013). A maior remoção obtida nos testes de Pereira *et al.* (2013), foi de 97%, utilizando $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de cloro, com concentração inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2 com tempo de contato de 30 minutos. Para as mesmas condições, mas usando a concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2, a remoção foi de 71%.

Portanto, pode-se inferir que com $C_0 = 100 \text{ ng L}^{-1}$ e tempo de contato de 30 minutos espera-se remoção igual ou menor que a encontrada com $C_0 = 1 \mu\text{g L}^{-1}$ e tempo de contato de 30 minutos (71%). Adicionalmente, a remoção com $C_0 = 100 \text{ ng L}^{-1}$ no tempo de contato de 10 minutos foi de 40%. Desse modo, conclui-se que a dose de cloro de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ não é suficiente para a remoção de 17β -estradiol em ETA (PEREIRA *et al.*, 2013).

Para avaliar a influência de elevadas doses de cloro, realizou-se um ensaio com Cl_2 nas concentrações de 2 mg L^{-1} e 5 mg L^{-1} . As remoções foram muito semelhantes, portanto, a partir de determinado valor não é vantajoso aumentar a dosagem de cloro (PEREIRA *et al.*, 2013). Para se avaliar a influência do tempo de contato na degradação do E2, Pereira *et al.* (2013), realizaram um ensaio com tempo de contato de 24 horas.

Verificou-se que a remoção de E2 com o cloro, nos primeiros 4 minutos, foi de 86%, após 10 minutos, 97%, após 30 minutos, 98% e depois desse tempo a remoção foi lenta, chegando a 99,89% após 12 horas de reação, com concentração residual de $135,7 \text{ ng L}^{-1}$. Após 24 horas de tempo de contato, o E2 não foi detectado (PEREIRA *et al.*, 2013).

Estes resultados estão de acordo com Alum *et al.* (2004) e Westerhoff *et al.* (2005). Apesar da eficiente remoção do E2, houve a formação de novos picos no cromatograma, indicando a formação de subprodutos do E2. Gerolin (2008) estudou a presença de E2 em amostras de água bruta e tratada de duas ETA brasileiras. Para uma das ETA, as concentrações, na água bruta, foram de 5,2; 6,7 e $7,3 \text{ ng L}^{-1}$ e na água tratada a remoção foi de 71,8; 84,7 e 80%, respectivamente, sendo que nessa ETA a concentração de cloro residual era de 2,5 a $4,5$

mg L⁻¹. Na outra ETA que usava cloro residual de 3,3 a 3,9 mg L⁻¹, as concentrações iniciais foram de 3,0, 4,3 e 9,1 ng L⁻¹, onde as remoções foram: 74,0; 78,0 e 88,4%, respectivamente.

Tendo em vista as baixas concentrações de E2 encontradas em água bruta afluente às estações de tratamento de água, aliadas à menor velocidade de reação com o cloro em baixa concentração de E2, ou devido à diminuição da concentração de E2 causada pelo aumento do tempo de reação (tempo de contato), conclui-se que a cloração não é suficiente para a completa remoção de E2 em ETA (PEREIRA *et al.*, 2013).

Os resultados das várias pesquisas citadas, apesar de serem bem diferentes, indicam que o tratamento com cloro contribui, mas não remove completamente os EDC presentes na água ao se utilizar doses de cloro e tempos de contato semelhantes aos aplicados em ETA. Para que haja a eliminação completa do E2, é necessário utilizar outros tratamentos (PEREIRA *et al.*, 2013). Muitos fatores influenciam na eficiência de degradação dos EDC em água, como pH, temperatura, matéria orgânica, concentração de contaminantes, tempo de exposição entre outros. “Estudos apontam que, de modo geral, contaminantes majoritários sofrem maiores remoções pelos tratamentos empregados, enquanto os micropoluentes passam inalterados pelas estações” (PESCARA, 2014).

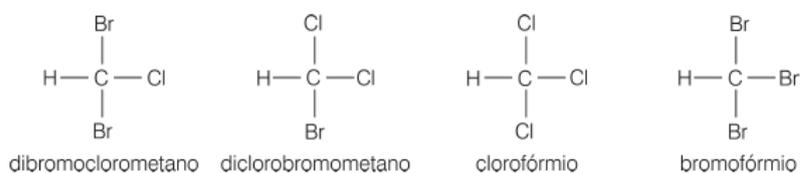
Uma desvantagem da cloração é a formação de subprodutos (PEREIRA *et al.*, 2011). Dessa maneira, apesar de remover o composto-alvo, a atividade estrogênica da amostra pode até mesmo aumentar. Conforme estudo feito por Pereira *et al.* (2013), a cloração se mostrou eficiente na remoção de E2. Porém houve a formação de novos picos no cromatograma, o que indica a formação de subprodutos do E2. A vantagem em relação ao ozônio é que por deixar residual, o cloro continua agindo e, portanto, degradando os contaminantes ao longo da rede de distribuição.

3.8.7 Toxicidade da Cloração

Desde a década de 1970, se sabe que a desinfecção pode produzir subprodutos prejudiciais à saúde. Estima-se que existam de 600 a 700 tipos de subprodutos de desinfecção (DBP) gerados quando a matéria orgânica interage com halogênios durante o tratamento da água. A reação do cloro com a matéria orgânica em água bruta resulta na formação de trihalometanos (THM), haloacetoneitrilas, ácidos haloacéticos e outros compostos químicos. Sendo que os compostos mais comuns de DBP em água potável clorada são os trihalometanos (ZAINUDIN, HASAN e ABDULLAH, 2018). Muitos DBPs têm impacto adverso definitivo para a saúde, mesmo em concentrações muito baixas (MAO *et al.*, 2014).

Os trihalometanos apresentam em sua estrutura molecular um átomo de carbono, um de hidrogênio e três de halogênios (MEYER, 1994). O cloro reage com substâncias orgânicas naturais presentes na água, como os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, clorofila, entre outros, formando os THM, como o triclorometano (CHCl_3), conhecido como clorofórmio (SILVA e MELOB, 2015). A **Figura 8**, apresenta a estrutura química de quatro THM que ganharam destaque nas águas tratadas, devido à sua ocorrência em concentrações mais significativas em relação a outros compostos da mesma classe. A Portaria MS 2914/2011 limita o teor de trihalometanos a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ na água potável.

Figura 8 - Fórmula estrutural de quatro trihalometanos.



Fonte: SANCHES, SILVA e VIEIRA, 2003.

Os compostos presentes na matéria orgânica natural (NOM) e na matéria orgânica dissolvida são os principais precursores para a formação de DBP na água potável. A matéria orgânica natural é uma mistura complexa de compostos orgânicos derivados da decomposição de vegetação e material animal. A concentração de THM formados durante o processo de cloração é diretamente proporcional à quantidade de NOM (ZAINUDIN, HASAN e ABDULLAH, 2018).

A reação de formação dos THM se inicia quando há o contato entre o cloro e os precursores dos mesmos e pode continuar ocorrendo por muito tempo, enquanto houver reagente disponível (cloro residual). Sendo assim, a quantidade de THM na água potável é maior no local de consumo do que no local de tratamento (MEYER, 1994; ZAINUDIN, HASAN e ABDULLAH, 2018). Por isso é muito importante que se faça o monitoramento da qualidade da água até o final da linha de distribuição.

A otimização da dosagem desinfetante muitas vezes é uma tarefa difícil. O desinfetante deve ser adicionado em quantidade suficiente para garantir sua eficiente desinfecção e manutenção de um residual. Por outro lado, o agente desinfetante pode servir como um precursor da formação de muitos DBP tóxicos, como os trihalometanos.

3.8.7.1 Danos à saúde causados pelos subprodutos de desinfecção da cloração

Os compostos THM foram identificados como mutagênicos genotóxicos, podendo ser tóxicos para os seres humanos e para a vida aquática. A exposição à THM é associada diferentes problemas no sistema reprodutivo, cânceres digestivos e tem impactos negativos nos sistemas geniturinários (ZAINUDIN, HASAN e ABDULLAH, 2018).

Embora a OMS considere o clorofórmio apenas como possível causador de câncer, estudos desenvolvidos no início do século XXI, na Espanha, relacionam índices de aumento de câncer de cólon e de bexiga com os THM presentes na água. Outros estudos, desenvolvidos em Hong Kong, correlacionaram a incidência de câncer, devido à trihalometanos, com a quantidade de água ingerida em 19 localidades na região. No Canadá, estudos relacionaram câncer de estômago com a dosagem de cloro nas águas e de THM com câncer de intestino grosso em homens, bem como associaram concentração de clorofórmio na água tratada com câncer de cólon, reto e tórax, em homens e mulheres (SILVA e MELOB, 2015).

A avaliação dos riscos de uma elevação da concentração de cloro (possibilidade de formação dos THM) e a necessidade de existir uma barreira sanitária para se evitar a propagação da doença constituem uma questão delicada, que deve ser estudada para cada manancial usado como fonte de abastecimento, já que as características da água desempenham um papel importante na formação dos THM. Finalmente, deve ser enfatizado que os THM não são o único risco existente em relação à cloração das águas. Em função dos compostos orgânicos presentes na água bruta, outros subprodutos da cloração, mais perigosos que os THM, podem ser formados. Portanto, além do seu próprio significado, os THM servem como indicadores da existência de outros compostos, possivelmente ainda mais perigosos que eles mesmos. A eliminação de todos esses compostos na água consumida, sem que seja perdida a sua qualidade sanitária, é um problema complexo e de difícil solução (MEYER, 1994).

3.9 OZONIZAÇÃO

3.9.1 Histórico do ozônio

Van Marum, em 1785, percebeu um odor diferente de qualquer outro conhecido durante uma descarga elétrica. Em 1840, Schonbein, ao estudar a decomposição eletrolítica da água, comprovou que odor percebido por Van Marum provinha de um gás e deu o nome de *Ozone* (LOURENÇÃO, 2009; SILVA, 2015).

No ano de 1857, foi construído o primeiro aparato para gerar ozônio por meio de descargas elétricas. A fórmula do ozônio foi determinada somente em 1867, por Soret. A primeira vez que ozônio foi usado na desinfecção da água foi em 1886. A primeira cidade a

utilizar ozônio de maneira contínua no tratamento de água foi Oudshoorn, na Holanda, em 1893 e desde então a ozonização tem sido amplamente utilizada em todo mundo (LOURENÇÃO, 2009).

3.9.2 O ozônio

Atualmente, tem havido um crescente interesse pelo uso de desinfetantes alternativos que minimizam a formação de trihalometanos, entre eles estão o ozônio, que é conhecido por ser um poderoso agente oxidante. O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio, é termodinamicamente instável, é um gás azul pálido com odor pungente e distinto, que é produzido naturalmente na atmosfera. Nas concentrações utilizadas com propósitos de desinfecção, torna-se incolor (LOURENÇÃO, 2009; SANTOS, 2011; SILVA, 2015; ZAINUDIN, HASAN e ABDULLAH, 2018).

O ozônio é cerca de 10 vezes mais solúvel em água que o oxigênio, sendo que sua solubilidade é reduzida com o aumento da temperatura. Em função da instabilidade de sua estrutura molecular, o ozônio deve ser gerado no próprio local de uso. Os materiais do sistema de ozonização devem ser escolhidos considerando-se a compatibilidade com ozônio que é extremamente corrosivo. O ozônio é um potente oxidante, capaz de oxidar diversos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água (LOURENÇÃO, 2009; ZAINUDIN, HASAN e ABDULLAH, 2018). Dentre as substâncias químicas ordinárias, somente o flúor ($E_0 \cong 3,0 \text{ V}$) possui um potencial de redução maior que o ozônio ($E_0 \cong 2,1 \text{ V}$). Esta propriedade permite que o ozônio possa oxidar uma grande variedade de compostos (MAHMOUD e FREIRE, 2007). O ozônio condensa a $-112,4^\circ\text{C}$ e congela a -93°C . No estado líquido, o ozônio pode explodir facilmente por motivos de choques, faísca elétrica ou mudanças bruscas na temperatura e pressão (SILVA, 2015).

No tratamento da água por ozonização, a redução da temperatura e do pH, aumenta a solubilidade do gás, aumentando consequentemente a concentração de ozônio disponível e favorecendo as reações de oxidação e desinfecção. Estima-se que durante sua aplicação, aproximadamente 10% do ozônio é perdido por volatilização (LOURENÇÃO, 2009; SANTOS, 2011). A molécula de ozônio possui geometria triangular e é dipolar. Em função de suas características, pode reagir como um agente eletrofílico ou nucleofílico.

De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alcenos, alcinos, anéis aromáticos, etc). O ozônio é o reagente clássico usado em reações

orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono via mecanismo de *Criegee* (ou simplesmente ozonólise) (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

O ataque eletrofílico pelo ozônio molecular é possível em compostos que contêm ligações do tipo C=C; grupos funcionais específicos, como OH, CH₃, OCH₃ e átomos que apresentam densidade de carga negativa, tais como: N, P, O e S (SANTOS, 2011). Outros oxidantes normalmente empregados, como Cl₂ e KMnO₄, costumam levar à formação de subprodutos que podem ser, inclusive, mais tóxicos que os compostos poluentes originais. Nesse aspecto, o ozônio tem grande vantagem, pois seu produto preferencial de degradação é o oxigênio, que não é poluente e é indispensável para as atividades biológicas em ecossistemas aquáticos (MEYER, 1994) (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

Quando o agente desinfetante é um oxidante, como no caso do cloro e do ozônio, a presença de material orgânico e outros compostos oxidáveis irá consumir parte da quantidade de desinfetante necessária para destruir os organismos. Este fator deve ser considerado ao se fazer a dosagem de oxidante (MEYER, 1994).

O desempenho global da ozonização depende da eficiência da geração e transferência do gás para o efluente. A concentração de ozônio deve ser estimada a atender a demanda das reações de oxidação com as espécies orgânicas e inorgânicas, bem como, promover as reações com várias espécies de microrganismos patogênicos ali presentes (LOURENÇÃO, 2009).

3.9.3 O uso do ozônio

De acordo com Lourenção (2009), em escala prática para o tratamento de água e esgoto, o ozônio é agente oxidante mais forte que pode ser utilizado. Ele pode reagir e promover:

- Desinfecção;
- Remoção da cor;
- Remoção de demanda química de oxigênio (DQO);
- Remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO);
- Controle de sabor e odor;
- Oxidação de ferro e manganês;
- Saturação do efluente com oxigênio dissolvido;
- Controle de turbidez;
- Oxidação de compostos fenólicos;
- Oxidação de pesticidas;
- Controle de crescimento de algas;

- Controle de subprodutos de desinfecção com compostos clorados.

A reação do ozônio com metais de transição, tais como, ferro, chumbo e prata, leva esses elementos a formas com estado de oxidação menos solúveis em meio aquoso, podendo ser removidos por filtração. No entanto, a presença de matéria orgânica em suspensão pode competir com a desinfecção na ação do ozônio, pois a cinética de reação da matéria orgânica com ozônio, em muitos casos, é mais favorável (LOURENÇÃO, 2009).

De acordo com Langlais *et al.* (1991), o ozônio provoca o rompimento da estrutura de compostos orgânicos metálicos, liberando no meio os íons metálicos oxidados, como o Fe^{+3} e o Mn^{+4} , o que pode ser considerada uma produção de agentes coagulantes “*in situ*”. Sais de ferro são amplamente utilizados como coagulantes e espécies hidratadas de manganês removem quantidades significativas de NOM por adsorção.

Após se determinar a dosagem de ozônio, que deve ser realizada considerando todas as particularidades da água a ser tratada, o gás é injetado na água por meio de difusores, injetores ou circuitos de injeção. A transferência do ozônio para a água inicia com a dispersão do gás na fase líquida, em forma de pequenas bolhas, posteriormente o ozônio é incorporado à massa líquida através da interface gás-líquido (SANASA, 2018). “Dependendo da qualidade do meio em que se encontra, o tempo de meia vida do ozônio varia de alguns segundos até horas” (SANTOS, 2011). Em relação à reatividade com ozônio, tem-se as seguintes categorias de compostos (LOURENÇÃO, 2009):

- Compostos aromáticos e alifáticos, que são facilmente oxidados;
- Compostos saturados e insaturados oxigenados ou halogenados, que são ligeiramente degradáveis;
- Compostos com ligações C-H, como o tetraclorometano, que são totalmente inertes.

“Compostos suscetíveis à reação com ozônio são principalmente aqueles que contém sítios nucleofílicos como: oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo e carvão ativado” (LOURENÇÃO, 2009). Durante o processo de degradação, muitas moléculas são clivadas, dando origem à produtos mais oxidáveis, mais polares, com menores pesos moleculares e por vezes mais biodegradáveis do que suas moléculas de origem (LOURENÇÃO, 2009).

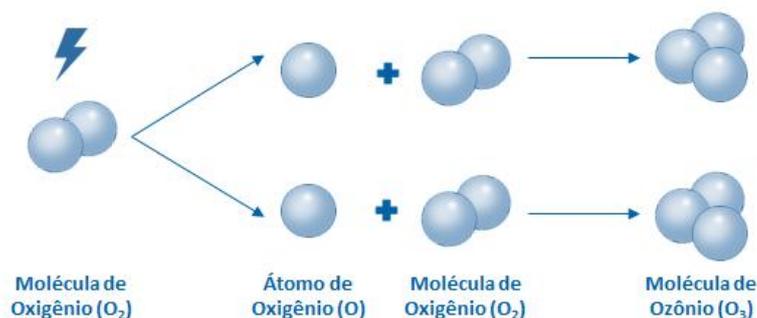
Após implementado, o tratamento utilizando ozônio é mais barato para se operar do que o método com cloro. Porém, os custos de substituição de uma estação que já utiliza cloro, para uma nova com geradores de ozônio, tem custo bastante elevado. No entanto, esse custo de implantação, é pontual. Portanto, em longo prazo, o ozônio se posiciona também como uma alternativa mais barata.

3.9.4 Geração de ozônio

A técnica mais empregada na geração de ozônio é a descarga elétrica, pois gera maior quantidade de ozônio com menor custo (SILVA, 2015). Dentre os outros métodos, têm-se: método fotoquímico que utiliza radiação ultravioleta, o método eletrolítico (eletrolise do ácido perclórico) e o método radioquímico, que utiliza como fonte de radiação o ^{137}Cs , o ^{60}Co ou o ^{90}Sr (BILA e DEZOTTI, 2007; LOURENÇÃO, 2009; SILVA, 2015).

A técnica por descarga elétrica, também conhecida por efeito corona (**Figura 9**), baseia-se na conversão de moléculas de oxigênio em ozônio, através da passagem de ar atmosférico pressurizado entre dois eletrodos, um de alta tensão e outro de baixa tensão, submetidos a uma elevada diferença de potencial elétrico de, aproximadamente, 10.000 V (LOURENÇÃO, 2009; SILVA, 2015).

Figura 9 - Geração de gás ozônio pelo método corona.



Fonte: Brasil Ozônio, 2018.

Os elétrons gerados pela descarga provocam a dissociação de moléculas de oxigênio, formando oxigênio radicalar, conforme a equação abaixo. O rendimento deste processo varia entre 1 e 4% (m/m) para sistemas alimentados por ar e entre 6 e 14% (m/m) quando se utiliza oxigênio puro (ALMEIDA *et al.*, 2004).



Os radicais, que são altamente instáveis, reagem com moléculas de oxigênio formando ozônio, como na equação:



3.9.5 Decomposição do ozônio

Em solução aquosa o ozônio pode atuar na oxidação de diversos contaminantes via oxidação direta, ou via ação indireta. No primeiro, como explicado anteriormente, a molécula de ozônio reage diretamente por ataque eletrofílico a átomos com uma densidade de carga negativa ou a insaturações, ocorre em meio neutro ou ácido (SANTOS, 2011).

No método direto, “a oxidação envolve reações seletivas, que atuam diretamente em grupos funcionais específicos presentes no material alvo, como compostos orgânicos e estruturas bioquímicas” (LOURENÇÃO, 2009). “Enquanto processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, processos de oxidação podem ocorrer tanto por meio do ozônio molecular como do radical hidroxila” (SANTOS, 2011).

No método indireto, as reações não são seletivas e são capazes de atacar compostos orgânicos muito mais rapidamente do que diversos oxidantes, como o próprio ozônio. Essas reações podem ocorrer em três fases: inibição, propagação e inibição (LOURENÇÃO, 2009; SANTOS, 2011). O mecanismo indireto envolve a produção de radicais livres, como hidroxila, formadas pela decomposição do ozônio em meio aquoso (LOURENÇÃO, 2009; MELO *et al.*, 2009). A taxa de formação de hidroxilas depende do pH, da alcalinidade e do tipo e teor de matéria orgânica presentes na água (BROSE'US *et al.*, 2009). Esse processo é considerado um processos avançados de oxidação (POA).

3.9.5.1 Processos avançados de oxidação

Os processos avançados de oxidação têm atraído grande interesse tanto da comunidade científica como industrial (NOGUEIRA *et al.*, 2007). São definidos como os processos baseados na formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante (ALMEIDA *et al.*, 2004). Normalmente, os POA utilizam ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação ultravioleta ou combinações dos mesmos (ZAINUDIN, HASAN e ABDULLAH, 2018). Dentre os POA, a ozonização para o tratamento de água vem recebendo destaque devido ao seu elevado potencial para degradar, parcial ou totalmente, compostos persistentes que não são degradados em sistemas convencionais de tratamento (PAPAGEORGIOU; VOUTSA e PAPADAKIS, 2014). Além disso, os POA minimizam a formação de subprodutos de desinfecção e matéria orgânica natural na água portátil (ZAINUDIN, HASAN e ABDULLAH, 2018).

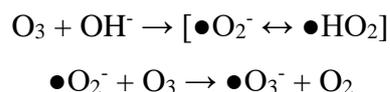
O radical hidroxila é um dos radicais livres mais reativos e um dos agentes oxidantes mais fortes que se conhece. Devido ao seu alto potencial padrão de redução ($E_0 = 2,730 \text{ V}$), esta espécie é bem menos seletiva que o ozônio, sendo capaz de oxidar uma ampla gama de

compostos (NOGUEIRA *et al.*, 2007). A formação dos radicais hidroxila, depende da matriz da água, especialmente do seu pH, alcalinidade e teor de matéria orgânica natural (BROSE'US *et al.*, 2009).

Geralmente, sob condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, acima de pH 10 ele se torna predominantemente indireto (reações radicalares). “Para águas com pH próximo de 7, ambos mecanismos podem estar presentes e outros fatores (como tipo do composto alvo e presença de metais de transição) contribuirão para definir a extensão de cada um deles” (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

3.9.5.2 Etapas do método indireto

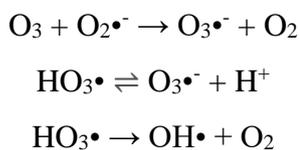
A iniciação é a fase determinante. “Nela, iniciadores de reação, como os íons hidroxila, convertem o ozônio em ânions superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e radicais hidroperoxila ($\bullet\text{HO}_2$), que por sua vez formam os íons radicalares ($\bullet\text{O}_3^-$)” (SANTOS, 2011), conforme observa-se abaixo.



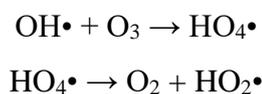
Em seguida os radicais livres são formados, conforme a reação abaixo. Esses radicais são “os principais responsáveis pela oxidação da matéria orgânica e inorgânica devido a sua elevada instabilidade, e em particular a hidroxila radicalar ($\bullet\text{OH}$)” (LOURENÇÃO, 2009).



A próxima etapa é a de propagação. O ânion radical ozonóide ($\text{O}_3^{\bullet-}$) formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) decompõe-se, muito rapidamente, para formar os radicais hidroxila.

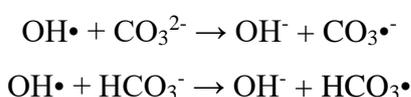


Além disso, o OH^{\bullet} pode reagir com o ozônio, com a transformação de HO_4^{\bullet} para O_2 e HO_2^{\bullet} a reação em cadeia pode começar de novo.

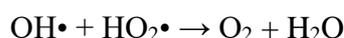


A próxima etapa é a de inibição. Diversos compostos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, podem servir como inibidores, como o carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) dissolvidos. Esta etapa se inicia quando os íons superóxido são consumidos e não são regenerados. “Em elevadas concentrações, esses compostos podem interromper totalmente a reação em cadeia, reduzindo consideravelmente a capacidade de oxidação do ozônio” (LOURENÇÃO, 2009).

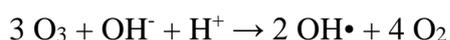
Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem $\text{O}_2\cdot^-/\text{HO}_2\cdot$, atuando como inibidores das reações em cadeia, essas reações são conhecidas como terminação ou inibição.



Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais:



A combinação destas reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxilas:



O ozônio, reagindo de forma direta ou indireta (como um POA), apresenta bons resultados na desinfecção de águas para consumo humano e na degradação de uma série de compostos poluentes presentes em águas naturais e/ou efluentes - principalmente os oriundos das indústrias têxteis, farmacêuticas, químicas e de papel e celulose (MAHMOUD e FREIRE, 2007).

3.9.6 Vantagens e desvantagens da ozonização

As principais vantagens do uso do ozônio são:

- Ação desinfetante com largo espectro e efeito rápido;
- Elimina sabor, cor e odores desagradáveis;
- Poderoso oxidante, com atuação rápida sobre a matéria orgânica;
- Provoca aumento da floculação da matéria orgânica, melhorando a efetividade da etapa de filtração do processo de tratamento da água;

- Não apresenta riscos à saúde humana, já que o seu tempo de meia-vida é de apenas alguns minutos;
- Destrói fenóis, tensoativos e pigmentos;
- Não deixa resíduos prejudiciais ao meio ambiente, visto que seu produto de degradação é oxigênio;
- É produzido no próprio local de aplicação eliminando riscos e custos com transporte, manuseio e armazenagem de produtos químicos;
- Reage com metais pesados (como ferro e manganês) provocando sua precipitação, permitindo assim sua separação;
- A ação do Ozônio é extremamente rápida ($< 1/10$ s) e não-seletiva (mata todos microrganismos: bactérias, fungos, bolores, vírus, etc.);
- Reduz metais à suas formas insolúveis (normalização);
- Destrói hidrocarbonetos por dissociação (quebra das cadeias);
- Solidifica (mineraliza) compostos orgânicos dissolvidos causando a sua coagulação e precipitação;
- Eleva o potencial redox da água, causando microfloculação (microprecipitação) dos patogênicos e pirógenos destruídos, que podem facilmente ser removidos por filtração;
- Não deixa residual remanescente na água devido o tempo de reação ser reduzido.

As desvantagens, que acabam se tornando empecilhos ao uso mais intenso do ozônio, principalmente no Brasil, são:

- Necessidade de mão de obra especializada, pois o ozônio é um gás venenoso;
- Custos operacionais, nos quais estão incluídos energia elétrica, instalação e operação, que são altos, inicialmente, mas rapidamente se tornam rentáveis.

3.9.7 Efeito germicida da ozonização

“A ação germicida do ozônio foi evidenciada na França, no final do século XIX, onde começou a ser utilizado como desinfetante em ETA” (SILVA, 2015). “O ozônio apresenta elevado poder germicida na inativação de grande variedade de organismos patogênicos, incluindo bactérias, vírus e protozoários” (SOUZA e DANIEL, 2008). Protozoários intestinais, como *Cryptosporidium parvum oocistos*, *Entamoeba histolytica* e *Giardia intestinalis*, são potencialmente patogênicos para humanos, por serem resistentes ao cloro, frequentemente o ozônio é usado como uma alternativa eficiente (MAO *et al.*, 2014 e 2018). Dentre os

desinfetantes disponíveis, o ozônio é o mais eficaz, seguido por dióxido de cloro e cloro livre (MCDONNEL e RUSSEL, 1999).

Segundo Langlais *et al.* (1991), dentre as bactérias vegetativas a *Escherichia coli* é uma das mais sensíveis à inativação pelo ozônio, enquanto que, cocos gram-positivos (*Staphylococcus* e *Streptococcus*), bacilos gram-positivos (*Bacillus*), e *Mycobacteria* estão entre as espécies mais resistentes. As bactérias na forma esporuladas são sempre mais resistentes ao ozônio que as vegetativas. Bactérias na forma vegetativa são consideradas as que estão em condições ativas de reprodução, já as esporuladas estão em condições latentes. Os vírus, são em geral muito mais resistentes ao ozônio do que bactérias vegetativas, porém não mais resistentes que as bactérias esporuladas como, por exemplo, a *Mycobacteria*. “Por sua vez, os cistos de protozoários são reconhecidos pela literatura como muito mais resistentes do que as bactérias vegetativas e vírus” (SOUZA e DANIEL, 2008).

Conforme Souza e Daniel (2008), o ozônio, em geral, é melhor agente virucida que bactericida. Quando o ozônio se decompõe em água, os radicais livres peróxido de hidrogênio (HO₂) e hidroxila (OH) formados têm grande importância no processo de desinfecção. Assim, a ozonização, apresenta-se eficaz contra microrganismos, incluindo bactérias gram-negativas e gram-positivas, bolores, leveduras, vírus, protozoários, inclusive formas esporuladas e cistos de protozoários, que são mais resistentes (SILVA, 2015).

Geralmente, no que se refere à ação ao espectro microbiano cada microrganismo tem uma sensibilidade inerente ao ozônio. As bactérias são mais sensíveis do que as leveduras e os fungos. Bactérias gram-positivas são mais sensíveis ao ozônio do que organismos gram negativos e os esporos são mais resistentes do que as células vegetativas. O mecanismo de destruição dos microrganismos é o que basicamente diferencia o ozônio de outros agentes. O cloro, especificamente, atua por difusão através da parede celular, agindo sobre enzimas, proteínas, DNA e RNA. O ozônio, por apresentar uma capacidade de oxidação superior, age diretamente na parede da célula, causando sua ruptura e morte em menor tempo de contato, inviabilizando a recuperação dos microrganismos após o ataque (SILVA, 2015).

Conforme os resultados do estudo feito por Verma, Gupta e Gupta (2016), o ozônio é um dos bactericidas eficientes mais rápidos que se conhece, ele resulta em verdadeira destruição dos micróbios e poluentes. Sendo assim, eles apontam o ozônio como uma boa alternativa ao cloro para oferecer tratamento de desinfecção de água. Sendo assim, percebe-se o quanto é importante conhecer as características da água antes de se fazer a dosagem do desinfetante.

A reação do ozônio com compostos orgânicos e inorgânicos cria uma demanda de ozônio, que deve ser satisfeita durante a ozonização antes de desenvolver um resíduo mensurável e antes que qualquer ozônio esteja disponível para satisfazer os requisitos primários de desinfecção (VERMA, GUPTA e GUPTA, 2016).

Xi *et al.* (2017), também comprovaram que a ozonização é capaz de efetivamente inativar a maioria das bactérias, esporos, vírus, protozoários e proteínas priônicas na água. Além disso, destacam que a ozonização produz baixa concentração de subprodutos de desinfecção quando utilizados no tratamento de água. Segundo Langlais *et al.* (1991), o ozônio também pode romper a superfície celular de vários tipos de algas, o que gera a liberação de biopolímeros (ácidos nucleicos, proteínas, polissacarídeos). Esses biopolímeros são agentes coagulantes orgânicos naturais. Conforme Xi *et al.* (2017), alguns modelos matemáticos relatados na literatura, ajudam a descrever desempenho de desinfecção da água com base na ozonização ou outro produto químico. Um dos modelos mais citados é o clássico: modelo Chick-Watson. A previsão do desempenho de desinfecção por ozonização pode ajudar a otimizar o projeto e operação da ozonização em instalações de tratamento de água.

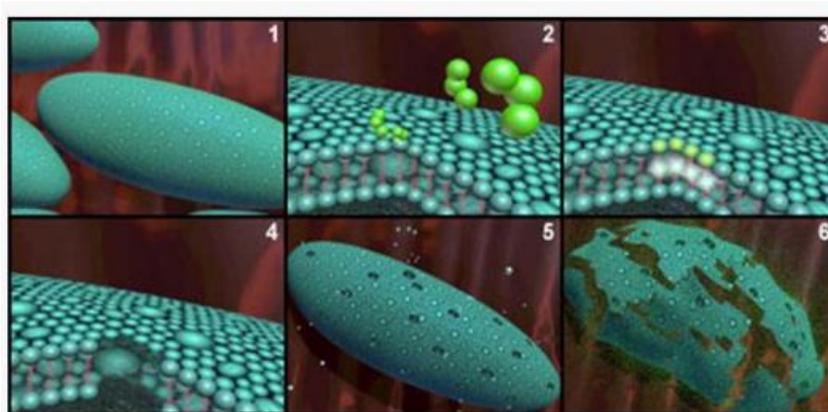
3.9.7.1 Mecanismo de inativação de bactérias

“O ozônio é um poderoso agente oxidante que pode destruir qualquer bactéria patogênica e não patogênica” (VERMA, GUPTA e GUPTA, 2016). Segundo Lourenção (2009), a inativação de bactérias por ozônio pode ser considerada uma reação de oxidação. Essa oxidação ocorre devido ao alto potencial de oxidação-redução do ozônio na água e pelas espécies químicas como radicais livres, que são subprodutos reativos do ozônio. Langlais (1991), propôs que a membrana bacteriana é o primeiro sítio a ser atacado, através das glicoproteínas ou glicolípídeos ou de alguns aminoácidos como o triptofano.

O ozônio também prejudica a atividade enzimática da bactéria pela ação em grupos sulfidril de certas enzimas. Pesquisadores notaram que bactérias ozonizadas perderam sua habilidade de degradar açúcares e de produzir gases. A morte bacteriana pode ocorrer devido a mudanças na permeabilidade celular possivelmente seguida de lise celular (LOURENÇÃO, 2009).

O mecanismo de inativação bacteriana pelo ozônio ocorre pela inativação geral da célula inteira. O ozônio, por mecanismo oxidativo, rompe a membrana celular, a parede celular, os cromossomos, as ligações de nitrogênio carbônico entre o açúcar e as bases, as ligações de hidrogênio do DNA, bem como as ligações de fosfato de açúcar, levando à despolimerização e ao vazamento de constituintes celulares e à inibição irreversível de enzimas em microrganismos (SILVA, 2015, XI *et al.*, 2017). A **Figura 10** apresenta uma representação da destruição de uma bactéria por ozonização. Onde: 1 - Bactéria sadia; 2 - parede celular da bactéria sendo atacada por ozônio; 3 – oxidação da parede celular da bactéria; 4, 5 e 6 – ruptura e destruição da bactéria.

Figura 10 - Ação do ozônio sobre a bactéria.



Fonte: Bioproject, 2018.

3.9.8 Degradação de EDC por ozonização

“A ozonização tem sido considerada como uma tecnologia promissora na remoção de estrogênios naturais e sintéticos de água potável e efluentes de ETE” (BILA e DEZOTTI, 2007). Além de remover EDC, “o processo de ozonização pode ser uma via viável para remover antibióticos, que contribuem para uma crescente questão ambiental e de saúde” (ALSAGERA *et al.*, 2018). Segundo Barbeau e Pre’vost (2009), a oxidação química usando o ozônio provou ser um processo de tratamento eficaz para um amplo espectro de micro poluentes durante experimentos em bancada, em planta piloto e também em plantas industriais no tratamento de água.

Padhye *et al.* (2014) avaliaram a ocorrência e degradação de produtos farmacêuticos e EDC em águas de estações de tratamento durante um ano. Eles concluíram que a ozonização, em relação à cloração e outros oxidantes, é o tratamento mais eficiente na remoção total de EDC. Segundo os pesquisadores seus resultados estão de acordo com estudos anteriores.

Barbeau e Pre’vost (2009) compararam a eficiência de remoção de alguns EDC em água, através de plantas piloto. A pesquisa foi feita em águas de ETA de diversas localidades dos Estados Unidos. Segundo eles, o ozônio, altamente eficaz na oxidação de determinados contaminantes emergentes, apresentou taxas de remoção de 90-99%, variando a dose de ozônio de 2 a 5 mg L⁻¹. Quando se comparou com cloro, na dose de 2,5 mg L⁻¹, os processos de degradação foram menos eficientes.

De acordo com Pereira *et al.* (2011), que avaliaram diferentes tipos de tratamentos oxidativos, o ozônio é mais eficiente com menores tempos de contato, para os hormônios estudados. Para tempos de contato entre 1 a 15 minutos, a ozonização apresentou valores de

remoção próximos de 100%, para E1, E2, E3 e EE2. Por outro lado, com a cloração, foi necessário um tempo de 24 horas. O Brasil ainda não tem nenhuma ETA que utilize ozônio, em sua planta industrial, mas a legislação brasileira já tem diretrizes em relação à ozonização. Conforme Chen *et al.* (2007), os estrogênicos reagem mais rapidamente com o ozônio do que com o cloro. O tempo de contato é muito importante tanto para o efeito desinfetante, quanto para a degradação de contaminantes emergentes. No artigo 32, parágrafo 2, da Portaria MS 2914/2011, é determinado que no caso da desinfecção com o uso de ozônio, deve ser observado o produto concentração e tempo de contato e 0,16 mg min/L para temperatura média da água igual a 15°C.

Conforme Braga *et al.* (2007), pesquisas avaliaram a oxidação do EE2 em escala de bancada e observaram que doses de ozônio similares às utilizadas para desinfecção de água para consumo humano foram suficientes para reduzir eficientemente a estrogenicidade. Contudo, eles perceberam que “remover completamente a atividade estrogênica com a ozonização é praticamente impossível, devido ao reaparecimento de atividade estrogênica, no percentual de 0,1 a 0,2% da concentração inicial” (BRAGA *et al.*, 2007).

Braga *et al.* (2007), citam um estudo de degradação de EE2 e E2, utilizando ozônio. A concentração inicial dos estrogênios foi de 10 µg L⁻¹ e as doses de ozônio variaram de 1,0 a 25 mg L⁻¹. O tempo de contato variou de 10 segundos a 7 minutos e os valores de pH testados foram 3, 7 e 11. Para todas as doses de ozônio e valores de pH em que as experiências foram feitas, a ozonização foi eficiente, alcançando valores superiores a 96%. Quanto maior a dose de O₃ que foi aplicada, maior a redução da atividade estrogênica. Somente para o valor de pH = 3 alcançou-se a remoção total da atividade estrogênica, independentemente das doses de ozônio utilizadas (BRAGA *et al.*, 2007).

Conforme ensaios feitos por Ferreira (2008), a ozonização foi efetiva tanto na remoção dos estrogênios 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol separadamente, quanto da mistura dessas substâncias. Os testes foram feitos em soluções aquosas de pH 3, 7 e 11 e a concentração inicial dos estrogênios foi de 10 µg L⁻¹ quando oxidados separadamente e de 20 µg L⁻¹ quando tratados em mistura (10 µg L⁻¹ de cada um). Bila *et al.* (2007) verificaram que a ozonização foi muito eficiente para a remoção de 17β-estradiol em solução aquosa, com baixas dosagens de ozônio (1,0 mg L⁻¹), foi alcançada remoção superior a 99%. Esses resultados estão de acordo com a pesquisa de Alum *et al.* (2004), que obtiveram mais de 99% de remoção de 17β-estradiol e de 17α-etinilestradiol utilizando a ozonização. Na **Tabela 3**, são apresentados os resultados de degradação de estrogênios por ozonização, conforme diversas fontes.

Tabela 3 - Degradação de estrogênios por ozonização.

Estrogênio	Matriz	Resultado	Referência
Estrona 17 β -estradiol	Efluente	A ozonização foi eficiente na remoção de estrona e de 17 β -estradiol: mais de 80% de remoção foi alcançada.	Nakada et al. (2007)
17 β -estradiol	Água	Remoção superior a 99% de 17 β -estradiol em água com baixo consumo de O ₃	Bila (2005)
	Efluente de ETE	(1 mg L ⁻¹). Apesar da alta remoção, a concentração remanescente ainda apresentou atividade estrogênica. O 17 β -estradiol foi mais lentamente oxidado na matriz esgoto	
17 β -estradiol	Água Destilada	15 minutos de ozonização foram suficientes para remover 90% de 17 β -estradiol	Liu <i>et al.</i> (2005)
17 β -estradiol 17 α -etinilestradiol Estriol Estrona	Água Milli-Q	Para todos os estrogênios avaliados, a exposição a 2 10 ⁻³ mg/min de ozônio resultou em 95% de remoção. A ozonização foi mais eficiente do que a cloração na remoção de compostos estrogênicos.	Deborde <i>et al.</i> (2004) e Deborde <i>et al.</i> (2005)
17 β -estradiol	Água	Concentração de ozônio de 15 mg L ⁻¹ degradou 99% da concentração inicial de 17 β -estradiol em 4 min. Não foram formados subprodutos estrogênicos.	Kim <i>et al.</i> (2004)
Estrona	Efluente de ETE	Dosagem de O ₃ de 5 a 15 mg L ⁻¹ foi apropriada para oxidar a estrona, com simultânea inativação de microrganismos presentes no efluente.	Ternes <i>et al.</i> (2003)
17 α -etinilestradiol	Águas Naturais	Doses de O ₃ na faixa de 0,2 a 0,5 mg L ⁻¹ foram capazes de remover 17 α -etinilestradiol acima de 97%.	Huber <i>et al.</i> (2003)

Fonte: FERREIRA, 2008.

Esteróides contendo porções fenólicas, como: estradiol, etinilestradiol e estrona, são mais eficientemente oxidados com ozônio do que aqueles sem porções aromáticas ou fenólicas, por exemplo, androstenediona, progesterona e testosterona (WESTERHOFF *et al.*, 2005). O ozônio pode reagir com os EDC tanto de forma direta, por meio do ozônio molecular, quanto por formação de radicais livres. Em meio ácido, com pH < 4, a oxidação via ozônio molecular é favorecida, por ser uma oxidação mais seletiva, reage com grupos específicos. Já a elevação do pH favorece a decomposição de O₃ em radicais de hidroxila (FERREIRA, 2008).

Quando o pH é maior que 10, o ozônio é instantaneamente decomposto em radicais de hidroxila e, quando o pH é igual 7, o O₃ pode atuar na forma direta – molecular – ou por meio da formação de radicais livres (BRAGA *et al.*, 2007).

O ozônio é um oxidante melhor que o ácido hipocloroso. Uma explicação para maior remoção durante a ozonização é o papel dos radicais hidroxila, que são poderosos oxidantes que reagem não seletivamente à maioria dos compostos orgânicos. Assim, durante a

ozonização, tanto o ozônio molecular (seletivo), quanto a oxidação por hidroxilas (não seletivo) ocorrem (WESTERHOFF *et al.*, 2005).

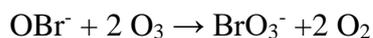
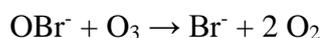
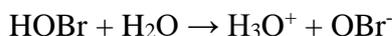
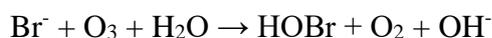
Ozônio reage lentamente com alguns compostos que geram sabor e odor como os trihalometanos e benzenos clorados, já com certos tipos de compostos aromáticos, ele reage rapidamente, atacando o anel aromático e ocasionando a abertura do anel. O grupamento reativo de 17 α -etinilestradiol frente ao ozônio ou ao radical OH é o grupamento fenólico, conforme ocorre para 17 β - estradiol, e não o grupo etinil (FERREIRA, 2008).

O pH do meio pode alterar a forma de várias substâncias. O fenol, por exemplo, em pH menor do que 4, a concentração de fenolato é desprezível, com isso, a espécie atacada pelos oxidantes seria o fenol. Em pH maior do que 10, todo fenol estaria na forma de fenolato, que é a espécie mais reativa. “As reações entre radicais OH ou ozônio molecular com o fenol são bem conhecidas. O radical OH liga-se, preferencialmente, as posições orto (48%) e para (36%) do fenol” (FERREIRA, 2008).

3.9.9 Toxicidade da ozonização

O gás ozônio possui um odor repugnante e é facilmente detectável pelos sentidos olfativos humanos em baixos níveis de 0,01 mg L⁻¹ para 0,02 mg L⁻¹. Segundo Silva *et al* (2011), a exposição humana ao ozônio, durante uma hora a concentrações de 2, 4, 15 e 95 mg L⁻¹ pode causar efeitos sintomáticos, irritantes, tóxicos e letais, respectivamente. Entretanto, o gás de ozônio decompõe-se rapidamente em oxigênio (SILVA, 2015).

O ozônio não forma alguns subprodutos halogenados, como os THM, entretanto, pode formar vários outros subprodutos orgânicos e inorgânicos. O ozônio adicionado em água com bromo leva à formação de compostos orgânicos, sendo alguns deles tóxicos. É importante considerar que toda água doce natural contém brometo, de acordo com Mao *et al.* (2018). As reações do brometo em meio aquoso na presença de ozônio, conforme Gonçalves *et al.* (2004), estão apresentadas abaixo. A reação do ozônio com o íon brometo em água forma o íon bromato, BrO₃⁻, que pode reagir com a matéria orgânica, formando compostos organobromados tóxicos.



Conforme Sousa e Daniel (2008), esses compostos organobromados são considerados de maior risco para a saúde humana comparativamente aos subprodutos não-bromados. Por outro lado, segundo Verma *et al.* (2016), os inúmeros subprodutos de desinfecção da ozonização são menos tóxicos em comparação aos DBP clorados. Conforme Mao *et al.* (2018) a literatura relata que os níveis de muitos DBP, como THM, poderiam ser substancialmente reduzidos ao utilizar ozônio. Isso é atribuído, principalmente à diminuição da concentração de precursores de DBP e a demanda reduzida de cloro.

A aplicação da ozonização nos processos de tratamento de água minimizará a formação de THM no processo de cloração subsequente. No início do processo de tratamento de água, o ozônio não levará à formação de compostos halogenados, como os THM, mas se forem formados THM, eles serão oxidados pelo ozônio (ZAINUDIN, HASAN e ABDULLAH, 2018).

Mao *et al.* (2018) fizeram um estudo comparativo da formação de DBP bromados em água apenas ozonizada e em água ozonizada com posterior cloração. Na água em que se aplicou os dois desinfetantes, observou-se aumento de alguns DBP, conforme consta no capítulo 5.9 (ozonização seguida de cloração). Por outro lado, na água em que foi usado apenas ozônio, os DBP ficaram abaixo do limite de detecção. Sendo assim, a formação de DBP bromados e intermediários bromados (que serviram como precursores de DBP bromados), foram insignificantes sob as condições deste estudo. Os autores afirmam que não necessariamente o ozônio como desinfetante primário irá reduzir a formação de DBP tóxicos sob quaisquer condições. O importante é avaliar bem a dose de ozônio a ser utilizada, especialmente ao tratar águas com alto teor de bromo.

Conforme estudo feito por Verma *et al.* (2016), após o tratamento com ozônio houve um incremento na concentração de três espécies bromadas. Os aumentos foram de 16%, 731% e 60% para CHBr_3 , o CHCl_2Br e CHClBr_2 , respectivamente. Segundo os autores, esses resultados estão de acordo com dados já publicados. Entretanto, na ozonização foi observada a redução de 80% de trihalometanos totais em comparação ao processo de cloração. Considerando só CHCl_3 , os pesquisadores relataram que a concentração frente a cloração foi 94 vezes maior do que na ozonização. Sendo assim, conclui-se que um dos maiores benefícios do ozônio como alternativa desinfetante é a menor formação de um dos DBP carcinogênicos humanos mais prevalentes, o CHCl_3 . Por fim, os autores afirmam que a cloração resultou na formação de quatro vezes trihalometanos totais em comparação com a ozonização e segundo eles esses resultados estão de acordo com a literatura.

3.10 ETA BRASILEIRAS QUE UTILIZAM OZONIZAÇÃO

Segundo uma pesquisa feita nos endereços eletrônicos das companhias de saneamento das capitais e principais cidades brasileiras, o Brasil ainda não tem nenhuma ETA que utilize ozonização para desinfecção da água. Porém, algumas companhias já se interessam pelo uso desta tecnologia e fazem testes e pesquisas através de plantas piloto.

3.10.1 Sociedade de abastecimento de água e saneamento

Em Campinas o serviço de tratamento de água e esgoto é operado pela Sociedade de abastecimento de água e saneamento (SANASA), que é pioneira na busca de soluções para melhorar cada vez mais a qualidade da água. A SANASA testa o uso de ozônio desde 2012, cujo projeto visa substituir 80% do cloro utilizado, vale ressaltar que esta pesquisa tem por objetivo melhorar a qualidade da água e também a redução de custos. O cloro não pode ser totalmente substituído, pois é necessário deixar um residual de desinfetante, que “fica mais tempo na água e garante que ela chegue tratada às casas, mesmo passando por tubulações velhas ou caixas d'água sujas”, diz Sidnei Lima Siqueira, um dos responsáveis pelo projeto e coordenador das ETA III e IV da SANASA.

O ácido hipocloroso, formado pela solubilização do cloro gasoso em água, conhecido simplesmente como cloro, é um poderoso agente desinfetante utilizado no tratamento da água e o mais amplamente utilizado em todo o mundo. Pesquisas indicam, no entanto, que o ozônio pode ser mais eficiente, seguro e barato no tratamento da água. A companhia está utilizando ozônio, experimentalmente, no tratamento de água para avaliar sua eficácia na desinfecção e na remoção de contaminantes emergentes. Existem mais de 800 substâncias nessa categoria, entre eles os interferentes endócrinos. “Estes compostos não são legislados, muitos deles por falta de resultados conclusivos. Alheio a isto, a SANASA investe em pesquisa com a finalidade de remoção destes compostos no processo de tratamento de água”, afirma Sidnei. Os resultados da pesquisa irão embasar a decisão da empresa sobre adotar a ozonização no tratamento de água que abastece Campinas.

Segundo Sidnei, os primeiros resultados mostram que o ozônio é mais eficiente na remoção dos fármacos do que o cloro. O projeto conta com a parceria da Universidade Estadual de Campinas, que através da Faculdade de Engenharia Civil, auxilia nos estudos dos efeitos do ozônio sobre alguns protozoários e do Instituto de Química, que determina a eficiência do processo na remoção de contaminantes emergentes.

De acordo com o diretor técnico da empresa, Marco Antônio dos Santos: “Os dados preliminares apontam para uma redução nos custos com o tratamento de água, porém, a implantação tem custo elevado, pois, haverá a necessidade de uma nova planta e os equipamentos são todos importados. O prazo estimado para implantação é de um ano após o término dos estudos, caso estes venham a apontar viabilidade.” O investimento estimado para a implantação do tratamento com ozônio é de aproximadamente R\$ 20 milhões apenas nas estações III e IV, que estão em Sousas e geraria uma redução do custo mensal de R\$ 300 mil para R\$ 250 mil. Segundo os coordenadores do projeto, como a utilização do ozônio é muito mais econômica, o investimento se paga em poucos anos. Eles destacam também que após os geradores serem instalados, só é necessária energia elétrica, enquanto o cloro requer transporte e armazenamento (Folha UOL, 2018; Prefeitura Municipal de Campinas, 2018; SANASA, 2018).

3.10.2 Secretaria de Infraestrutura Hídrica e Saneamento

A Secretaria de Infraestrutura Hídrica e Saneamento (SIHS), responsável pelo saneamento no estado da Bahia, iniciou testes, em parceria com a Empresa Baiana de Águas e Saneamento (EMBASA), para utilizar ozônio no tratamento de água e esgoto em março de 2016. As pesquisas estão sendo realizadas em locais estratégicos dos sistemas de tratamento de Salvador e região metropolitana. No tratamento de água é feito nas ETA São Sebastião do Passé e Parque da Bolandeira, já no tratamento de esgoto, é feito nas estações Iberostar, Barra do Ipojuca e Morada do Atlântico.

De acordo com o secretário da SIHS, Cássio Peixoto, o ozônio é um agente altamente potente contra microrganismos, é um importante aliado à proteção da saúde humana, evitando doenças de veiculação hídrica, bem como no combate ao *Aedes aegypti* e outros tipos de mosquitos. Ele afirma ainda que o método também pode ser usado para limpeza de canais e que esta é uma “tecnologia ecologicamente correta, que resultará na redução de custos, riscos e na diminuição do impacto ambiental no tratamento de água e esgoto doméstico” (SIHS, 2018).

Segundo reportagem publicada no Jornal Grande Bahia em junho de 2016, os resultados dos primeiros testes para a utilização do ozônio no tratamento de água e esgoto sanitário feitos pela SIHS e pela EMBASA, apontaram altos índices de purificação e desinfecção. O próximo passo é a implantação de dois sistemas piloto, em Santo Amaro e São João para testar a eficiência da tecnologia em estações de tratamento de água e esgoto. A SIHS vem buscando alternativas para aumentar a qualidade da água ofertada pela EMBASA e, ao mesmo tempo,

reduzir os custos de operação e o impacto ambiental em Salvador e Região Metropolitana (Jornal Grande Bahia, 2018).

3.10.3 Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) também testa a ozonização, para futura implantação em ETA, através de plantas piloto, há mais de seis anos. A empresa que fornece os geradores de ozônio, tanto para SABESP, quanto para a SANASA, é a Brasil Ozônio. A Brasil Ozônio fechou contrato com a SABESP e adotou o sistema de ozonização em algumas estações que fornecem água de poços artesianos. Outro projeto da parceria Brasil Ozônio e SABESP é a limpeza e a purificação da água do lago do Ibirapuera, na capital paulista (CETESB, 2018; Pró Inovação na Indústria Brasileira, 2018).

3.11 COMPARAÇÃO ENTRE OZONIZAÇÃO E CLORAÇÃO

Comparando-se a toxicidade, tanto o cloro quanto o ozônio, são gases altamente tóxicos. “As vantagens do ozônio são que: seu odor é detectado pelo olfato humano em concentração inferior ao nível de risco e que por ser gerado *in situ*, não existem riscos de transporte” (LOURENÇÃO, 2009). Historicamente, a cloração foi o desinfetante mais utilizado para desativar microrganismos patogênicos em águas residuais. Conforme Silva (2015), em relação ao efeito germicida, o cloro atua por difusão através da parede celular, agindo sobre enzimas, proteínas, DNA e RNA. O ozônio, por apresentar uma capacidade de oxidação superior, age diretamente na parede da célula, causando sua ruptura e morte em menor tempo de contato, inviabilizando a recuperação dos microrganismos após o ataque. O ozônio é eficaz em um espectro mais amplo de microrganismos do que o cloro e outros desinfetantes.

O ozônio também quebra cromossomos, ligações de carbono de nitrogênio entre açúcar e bases, ligações de hidrogênio de DNA, bem como ligações de açúcar fosfato, levando à despolimerização e ao vazamento de constituintes celulares. Assim, em geral, ajuda a alcançar maior qualidade da água e melhores padrões de qualidade físico-química e microbiológica (VERMA *et al.*, 2016).

O ozônio não tem perda de eficiência na desinfecção, pois ao contrário do cloro, não se dissocia na água. O cloro reage com amônia, formando espécies com menor poder desinfetante, como as cloroaminas, isto não ocorre com o ozônio. O ozônio é um agente oxidante mais forte que o cloro, Silva (2015) cita que ele é 1,5 vezes mais forte do que o cloro. Sendo assim “uma

alta demanda de ozônio é exercida na redução de matéria orgânica e inorgânica” (LOURENÇÃO, 2009), isto deve ser considerado ao se fazer a dosagem de ozônio para desinfecção.

De acordo com Verma *et al.* (2016) e Silva (2015), os tempos de contato associados ao ozônio são muito menores do que aqueles associados a qualquer outro oxidante. Os autores afirmam que baixas concentrações de ozônio com tempos de contato pequenos são suficientes para fins de desinfecção.

O ozônio aumenta o oxigênio dissolvido na água, reduz a cor e turbidez e não tem efeitos indesejáveis sob os organismos aquáticos. Conforme Lorenção (2009), a maior vantagem da ozonização frente à cloração é que os compostos orgânicos ozonizados são muito mais biodegradáveis do que os clorados. Em contrapartida, devido ao seu elevado poder oxidante, o ozônio é muito instável na água, por isso não deixa um residual que serve para garantir a segurança microbiológica ao longo da rede de distribuição de água. Ao contrário do cloro, o ozônio não deixa produto residual. Por isso, para estar em conformidade com a legislação brasileira de água potável, não é possível utilizar o ozônio como único agente germicida.

Em relação à subprodutos tóxicos de desinfecção, tanto o cloro, quanto o ozônio são formadores. Ao cloro é atribuída a formação de trihalometanos, entre outros, já ao ozônio, associa-se principalmente os compostos organobromados e o próprio íon bromato. A melhor opção seria fazer desinfecção sequencial com rigorosa avaliação prévia das dosagens.

Considerando os dados apresentados em outros capítulos, conclui-se que a degradação de EDC, bem como outros contaminantes emergentes, não é tão eficiente por cloração em relação à ozonização. Santos (2011), por exemplo, fez um estudo comparativo de degradação de EDC com cloro e ozônio. Ele obteve remoções acima de 99% para determinados hormônios, porém foi necessário um tempo de contato 24 horas (período inviável para uma ETA). Para os mesmos valores de remoção, com ozonização, o tempo de contato variou de 1 a 15 minutos.

3.12 AVALIANDO ALTERAÇÕES EM ETA

Os sistemas de distribuição de água são infraestruturas urbanas projetadas para fornecer água potável aos consumidores com um mínimo de interrupção, por isso qualquer alteração em ETA deve ser detalhadamente avaliada e planejada.

A contaminação desses sistemas tem sido historicamente reconhecida como uma ameaça para a saúde pública em todo o mundo. Apesar de recentes avanços tecnológicos, os surtos de contaminação da água têm persistido, mesmo em nações desenvolvidas, e são, principalmente, resultantes de um conhecimento insuficiente dos riscos associados às fontes de água, às falhas nos processos de operação, manutenção e implementação de novas tecnológicas (NASCIMENTO *et al.*, 2016).

Segundo Vicente (2005), um dos primeiros fatores a se avaliar ao planejar alterações em ETA é a previsão do consumo de água. O conhecimento prévio da demanda, ao longo do dia, permite planejar modificações no sistema de abastecimento, possibilitando otimizar os custos de produção e distribuição de água, mantendo-se a qualidade exigida para o consumo. Por mais simples que seja a alteração a ser feita em alguma ETA, é sempre um processo muito complexo, pois se trata de uma estrutura, geralmente, de grandes proporções e que opera continuamente. Conforme Nascimento *et al.* (2016), é possível prever os riscos de alterações operacionais e estruturais em sistemas de abastecimento de água e seu impacto na qualidade da água distribuída, através da aplicação do método de análise de risco *Failure Mode and Effect Analysis*.

É fundamental que se avalie amplamente os riscos e benefícios de qualquer projeto, a instalação de plantas piloto é uma excelente ferramenta nesse sentido. Elas fornecem dados valiosos para o projeto da planta em escala industrial. Em especial no caso do tratamento de água, a planta piloto é essencial, pois fornece dados que se aproximam muito da realidade. Segundo Santos (2011), a melhor aproximação da situação real, ao se avaliar o tratamento com ozônio, é fazendo pesquisas extensivas em plantas piloto, pois muitos fatores característicos da água influenciam na eficiência do desinfetante.

3.13 NECESSIDADE DE USAR CLORO RESIDUAL

O principal obstáculo frente à implementação da ozonização em ETA é a impossibilidade de o ozônio produzir residual desinfetante (SOUZA e DANIEL, 2008). A Portaria MS 2914/2011 estabelece que após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo, $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ em qualquer ponto da rede de distribuição (LOPES, OLIVEIRA e SERRA, 2013).

A água fornecida à população urbana está em contínuo processo de degradação, decorrente do transporte e armazenamento da água tratada, através do sistema de abastecimento, que comporta uma grande diversidade de equipamentos e materiais em diversos estados de conservação, que não dependem somente de um processo de desgaste físico, mas também dos modos de operação e manutenção. Em

todos os casos, no entanto, a degradação da qualidade da água representa grave risco à saúde e à segurança da população abastecida (NASCIMENTO *et al.*, 2016).

Por isso, mesmo que a água já esteja completamente desinfetada ao ser tratada com ozônio, ainda se considera a adição de um pouco de cloro ao final do tratamento, a fim de se manter um mínimo de residual livre, evitando contaminações ao longo da rede de distribuição (MORAES, 2006). A garantia da qualidade da água potável é um elemento essencial das políticas de saúde pública, sendo também uma preocupação de agências de proteção ambiental e da Organização Mundial de Saúde (NASCIMENTO *et al.*, 2016).

3.14 COMBINAÇÃO DE CLORO E OZÔNIO

Reduzir a demanda de cloro da água é um importante objetivo de qualidade. Isto pode ser feito fazendo-se desinfecção sequencial, usando ozônio como desinfetante primário e cloro como secundário.

Reduzir a demanda significa reduzir o consumo de cloro pela água, implicando em poder reduzir a dosagem de cloro para desinfecção e outros fins, em uma menor geração de compostos orgânicos clorados e também implicando em menores custos de cloração (LAGE e ANDRADE, 2007).

Segundo os pesquisadores da SANASA, o processo combinado, de ozônio e cloro, é capaz de reduzir até 90% do uso de cloro. Diferentemente do cloro, o ozônio é capaz de romper a parede celular dos microrganismos, o que demanda um menor tempo para a desinfecção (SANASA, 2018). Devido ao ozônio ser excelente virucida, mas não tão efetivo quanto o cloro na eliminação de bactérias vegetativas, segundo Souza e Daniel (2008) pesquisas têm sido desenvolvidas para examinar a efetividade da combinação de agentes desinfetantes tais como a combinação ozônio / cloro. De acordo com os experimentos realizados por Habin *et al.* (2001), utilizar o ozônio como desinfetante primário aumenta significativamente a eficácia do tratamento secundário com cloro livre.

Quando os desinfetantes são usados em combinações apropriadas, esses estudos reportam rápida inativação de vírus e bactérias com limitada formação de subprodutos. A proposta da desinfecção combinada ozônio / cloro é altamente promissora, uma vez que o ozônio é muito eficiente como oxidante e excelente virucida. Por sua vez, o cloro como desinfetante secundário, supre a necessidade de manutenção do residual desinfetante, fundamental para a água de abastecimento, que a ozonização não oferece (SOUZA e DANIEL, 2008).

3.14.1 Toxicidade da desinfecção sequencial

Uma fração considerável de brometo, presente na água a ser tratada, pode ser convertida em bromato e subprodutos de bromo orgânico durante o tratamento com ozonização e cloração. O estudo feito por Plummer e Edzwald (2001) apontou que a ozonização favoreceu a formação de THM, isto se deve ao fato do ozônio quebrar moléculas de NOM, essas moléculas menores reagem mais facilmente com cloro. Esse efeito, de acordo com Mao *et al.* (2018), pode ser atribuído às diferentes dosagens de ozônio.

Mao *et al.* (2014), comprovaram a importância da dosagem de ozônio na água. O estudo foi feito com THM, ácidos thihaloacéticos (THAA) e ácidos dihaloacéticos (DHAA), onde foi feita ozonização com posterior cloração. Foi observado que, em geral, o aumento e depois a redução da formação desses DBP, com o aumento da dose de ozônio. THM, THAA e DHAA, respectivamente, foram cerca de 1,38; 1,23 e 1,43 vezes maior, com 2 mg L⁻¹ de ozônio, do que sem ozonização. A explicação apontada para este fato, foi que devido ao ozônio ser um oxidante muito forte, oxidou as grandes frações de ácido húmicos, que são difíceis de reagir com cloro, resultando em mais precursores de DBP. Por outro lado, quando a dose de ozônio aumentou para 6 mg L⁻¹, os rendimentos de THM e THAA mostraram decréscimos de 10% e 18%, respectivamente, enquanto o rendimento de DHAA ainda apresentou aumento (6%). De acordo com o estudo de Verma *et al.* (2016), a concentração de THMs, THAAs e DHAAs, foi bem inferior durante a pós-cloração ao comparar com água foi pré-tratada com ozonização.

No tratamento de água potável, o uso de ozônio como desinfetante primário pode aumentar a formação de compostos bromados tóxicos, se for usada cloração subsequente. O mais importante é fazer testes em plantas piloto e achar a dosagem ideal de cada desinfetante.

4 CONCLUSÃO

Conclui-se que a ozonização e a cloração são eficientes como desinfetantes, destruindo ou inativando microrganismos causadores de enfermidades. O ozônio tem maior ação germicida, sendo efetivo em menor tempo de contato ao se comparar com o cloro. Além disso, seu espectro de atuação contra microrganismos é mais amplo do que o do cloro.

Embora o ozônio seja um desinfetante eficaz contra todos os agentes patogênicos transmitidos pela água, ele é geralmente seguido por uma cloração, em baixas concentrações, para garantir a desinfecção residual à medida que a água tratada passa pela rede de distribuição até chegar ao consumidor.

A cloração tem subprodutos de desinfecção organoclorados, dentre eles destacam-se os trihalometanos, que são apontados como carcinogênicos. Por outro lado, a ozonização leva à formação de outros tipos de subprodutos, como o íon bromato e compostos organobromados, que são considerados menos tóxicos do que os organoclorados.

Em relação à degradação de EDC, o ozônio é mais eficaz e exige menores tempos de contato do que o cloro. Isto se deve ao fato do ozônio ser um agente de oxidação mais forte.

Sendo assim, conclui-se que o melhor método de desinfecção é usar ozônio e cloro, através de desinfecção sequencial. Ao utilizar ozônio como primeiro desinfetante, possibilita que seja reduzida a quantidade de cloro utilizada, reduzindo os gastos com cloro e diminuindo a formação de organoclorados, pois além de ter menos cloro para formar subprodutos tóxicos, o ozônio degrada vários de seus precursores. A desinfecção sequencial também permite aliar os pontos fortes de cada desinfetante, por exemplo, o ozônio é um excelente agente virucida, já o cloro é melhor contra bactérias e é capaz de gerar o residual necessário.

Os benefícios técnicos se aliam aos financeiros, após implementado o sistema de geradores de ozônio, os gastos com ozonização seguida de cloração são menores ao se comparar com a desinfecção só com cloro.

O ideal é fazer testes com planta piloto em alguma ETA da própria companhia de saneamento que deseja implementar a ozonização, pois esta é a melhor forma de se obter resultados próximos aos que serão gerados na escala industrial. No caso do tratamento de água é de importância fundamental a pesquisa em planta piloto, já que os parâmetros e características da água, que dependem da fonte e da sazonalidade, dentre outros fatores, é determinante na

eficácia da técnica de desinfecção e nos processos de interação e oxidação, que participam da remoção dos contaminantes emergentes.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio.** Química Nova, v. 27, p. 818-824, 2004.

ALSAGER, O., ALNAJRANIA, M. N., ABUELIZZB, H. A., ALDAGHMANIA, I. A. **Removal of antibiotics from water and waste milk by ozonation: kinetics, byproducts, and antimicrobial activity.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 158, p.114–122, 2018.

ALUM, A., YOON, Y., WESTERHOFF, P., ABBASZADEGAN, M. **Oxidation of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynylestradiol and byproduct estrogenicity.** Environmental Toxicology, v. 19, p. 818-824, 2004.

Associação Brasileira de Química. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/rqi/2013/738/RQI-738-pagina4-Contaminantes-Emergentes.pdf>>. Acesso em: 03 abr. 2018.

ATKINS, P., Loretta J. **Princípios de química:** questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Porto Alegre. Bookman, 2012. p. 1026.

AQUINO, S. F, EMANUEL M. F., BRANDT, E. M. F., CARLOS A. L., CHERNICHARO, C. A. L. **Destino e mecanismos de remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 18, p. 5-9, 2013.

BILA, D. M., **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -estradiol pelo processo de ozonização,** Tese de Doutorado, UFRJ/COPPE, 2005.

BILA, D. M., DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências.** Química Nova, São Paulo, v. 30, p. 651-666, 2007.

BILA, D. M., MONTALVÃO, A. F., AZEVEDO, D. A., DEZOTTI, M. **Estrogenic activity removal of 17 β -estradiol by ozonation and identification of by-products.** Chemosphere, v. 69, p. 736-746, 2007.

BRAGA, T., BICUDO R., MASSI, M., URRUCHI W. **Estudo da aplicação de Ozônio para Pré-Tratamento de Água para Abastecimento.** 2007. Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.

BRASIL. (2011) Ministério da Saúde. Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano.** Brasília.

BROSE'US, R., VINCENT, S., ABOULFAGL, K., DANESHYAR, A., SAUVÉ, S., PRÉVOST, M., BARBEAU, B. **Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment.** Water Research, v. 43, p. 4707 – 4717, 2009.

CANELA, M. C., JARDIM, W. F., SODRÉ, F. F., GRASSI, M. T. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. 1 ed. São Carlos: editora Cubo, p. 96, 2014.

CHEN, C. Y.; WEN, T. Y.; WANG, G. S.; CHENG, H. W.; LIN, Y. H.; LIEN, G. W. **Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry**. Science of the Total Environment, v.378, p.352-365, 2007.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível: <<http://cetesb.sp.gov.br/infoaguas/>> Acesso: 26 abr. 2018.

Contaminants of Emerging Concern. Disponível em: <<https://www.wqa.org/whats-in-your-water/emerging-contaminants>>. Acesso em: 14 fev. 2018.

COWELL, W. J., LEDERMAN, S. A., SJCODIN, A., JONES, R., WANG, S., PERERA, F. P., WANG, R., RAUH, V. A., HERBSTMAN, J. B. **Prenatal exposure to polybrominated diphenyl ethers and child attention problems at 3e7 years**. Neurotoxicology and Teratology, v. 52, p. 143-150, 2015.

DEBORDE, M., RABOUAN, S., DUGUET, J., LEGUBE, B. **Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors**, Environmental Science and Technology, v. 39, p. 6086-6092, 2005.

DEBORDE, M., RABOUAN, S., GALLARD, H., LEGUBE, B. **Aqueous chlorination kinetics of some endocrine disruptors**, Environmental Science and Technology, v. 38, p. 5577-5583, 2004.

Diário de Santa Maria. Disponível em: <<http://diariosm.com.br/not%C3%ADcias/sa%C3%BAde/m%C3%A9dicos-confirmam-surto-de-toxoplasmose-em-santa-maria-1.2062768>> Acesso em: 20 abr. 2018.

DMAE. Disponível em: <http://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php?reg=2&p_secao=172> Acesso em: 18 mar. 2018.

ELADAK, S., GRISIN, T., MOISON, D., GUERQUIN, M., N'TUMBA-BYN, T., POZZI-GAUDIN, S., BENACHI, A., LIVERA, G., ROUILLER-FABRE, V., HABERT, R. **A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound**. Fertil. Steril, v. 103, p. 11-21, 2015.

FERREIRA, M. G. M. **Remoção da atividade estrogênica de 17β-estradiol e de 17α-etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃ / H₂O₂**. 192 p. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

FERREIRA, A. P. **Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems**. Caderno de Saúde Pública, v. 21, p. 1884-1892, 2005.

Folha UOL. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/fsp/cotidiano/64134-campinas-usa-alternativa-verde-para-trataragua.shtml>> Acesso em: 30 de jan. 2018.

GARDINALI, P. R., ZHAO, X. **Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS)**. *Environment International*, n. 28, p. 521- 528, 2002.

GEROLIN, E. R. R. **Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré – São Paulo**. 2008. 185 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2008.

GHISELLI, G., JARDIM, W. F. **Interferentes endócrinos no ambiente**. *Química Nova*, v. 30, p. 695-706, 2007.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. Tese de doutorado. Campinas, 2006.

GONÇALVES, M. E. P., CAMÕES M. F., PAIVA, J. M., BENOLIEL, M. J., CARNEIRO, R. N. **Validação do método de determinação simultânea dos íons brometo e bromato por cromatografia iônica em águas de consumo humano**. *Química Nova*, v. 27, p. 503-507, 2004.

GUYTON, A. C., HALL, J. E. **Tratado de fisiologia médica**. 11. ed. São Paulo: Elsevier, 2006. 1115 p.

G1. Disponível em: <<https://googleweblight.com/i?u=https://g1.globo.com/rs/rio-grande-do-sul/noticia/exames-apontam-toxoplasmose-em-pacientes-que-apresentavam-sintomas-sem-diagnostico-em-santa-maria.ghtml&hl=pt-BR>> Acesso em: 20 abr. 2018.

HABIN, L., GORDON, R. F., SMITH, D. W., BELOSEVIC, M. **Sequential inactivation of cryptosporidium parvum using ozone and chlorine**. *Water Research*, v. 35, p. 4339-4348, 2001.

HUBER, M. M., CANONICA, S., PARK, G. Y., VON GUNTEN, U. **Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes**, *Environment Science and Technology*, v. 37, p. 1016-1024, 2003.

IDE, A. H., CARDOSO, F. D., SANTOS, M. M., KRAMER, R. D., AZEVEDO, J. C. R., MIZUKAW, A. **Utilização da cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos na Bacia do Alto Iguaçú**. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 18, p. 201-211, 2013.

Jornal do Comércio. Disponível em: <http://jcrs.uol.com.br/_conteudo/2018/04/geral/623096-surto-de-toxoplasmose-em-santa-maria-pode-ter-cao-na-agua.html> Acesso em: 20 abr. 2018.

KIM, S. E., YAMADA, H., TSUNO, H. **Evaluation of estrogenicity for 17 β -estradiol decomposition during ozonation**, *Ozone Science and Engineering*, v. 26, p. 563-571, 2004.

LAGE, F. A. F., ANDRADE, E. R., J. **Tratabilidade da água do reservatório do Guarapiranga: efeitos da ozonização sobre algumas variáveis de qualidade das águas.** Engenharia Sanitária Ambiental, v. 12, p. 212-221, 2007.

LANGLAIS, B. **Ozone in water treatment: application and engineering.** Lewis Publishers, p 569, 1991

LIMA, D. R. S., TONUCCI, M. C., LIBÂNIO, M., AQUINO, S.F. **Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção.** Engenharia Sanitária Ambiental, v. 22, p. 1043-1054, 2017.

LIMA, R. S. D., AFONSO, J. C. F. R., LIBÂNIO, M., AQUINO, F, S. **Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada.** Química Nova, v. 37, p 783-788, 2014.

LIU, J., CARR, S., RINALDI, K., CHANDLER, W. **Screening estrogenic oxidized by-products by combining er binding and ultrafiltration,** Environmental Toxicology and Pharmacology, v. 20, p. 269–278, 2005.

LOPES, L. G., MARCHI, M. R. R., SOUZA, J. B. G., MOURA, J. A., LORENZON, C. S., CRUZ, C., AMARAL, L.A. **Estrogênios em água naturais e tratadas da região de Jaboticabal – São Paulo.** Química Nova, v. 33, p. 639-643, 2010.

LOPES, W. R. R., OLIVEIRA R. M. S., SERRA, J, C. V. **Avaliação comparativa entre os métodos de desinfecção empregando cloro e ozônio de águas destinadas ao abastecimento de pequenas comunidades.** IX Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 9, p. 463-472, 2013.

LOURENÇÃO, J. **Avaliação da resistência de microorganismos patogênicos à desinfecção sequencial com ozônio-radiação ultravioleta e cloro-radiação ultravioleta.** Dissertação de mestrado, p. 141 – Escola de engenharia de São Carlos.Universidade de São Paulo, 2009.

MACHADO, T, R, M. **Avaliação da resistência de Salmonella à ação de desinfetantes ácido peracético, quaternário de amônio e hipoclorito de sódio.** Revista do Instituto Adolfo Lutz. São Paulo, v. 69, 2010.

MAHMOUD, A e FREIRE R, S. **Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas.** Química Nova, v. 30, p. 198-205, 2007.

MAO, Y., GUO, D., YAO, W., WANG, X., YANG, H., XIE, Y., KOMARNENI, S., YU, G., WANG, Y. **Effects of conventional ozonation and electro-peroxone pretreatment of surface water on disinfection by-product formation during subsequent chlorination.** Water Research, v. 130, p. 322-332, 2018.

MAO, Y., WANG, X., YANG, H., WANG H., XIE, Y, F. **Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination.** Chemosphere. v. 117, p. 515–520, 2014.

McDONNELL, G., RUSSELL, D. **Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance.** Clinical Microbiology Reviews, v. 12, p. 1147-1791, 1999.

MCDONNELL, G. e RUSSELL A, D. **Antiseptics and disinfectants: activity, action and resistance**. *Clinical Veterinary Microbiology*, v. 12, p. 147-179, 1999.

MEYER, S, T. **O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública**. *Caderno de Saúde Pública*, v. 10, p. 99-110, 1994.

MONTAGNERA, C. C., VIDALA, C., ACAYABAB, R. D. **Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e relatórios**. *Química Nova*, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

NASCIMENTO, R. S., CURTI, R. C., CURTI, W. F., OLIVEIRA, R., SANTANA, C. F. D., MEIRA, C. M. D. S. **Simulação de alterações numa ETA convencional de porte médio para a produção de água segura**. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 21, p. 439-450, 2016.

NAKADA, N., SHINOHARA, H., MURATA, A., KIRI, K., MANAGAKI, S., SATO, N., TAKADA, H. **Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (ppcps) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant**, *Water Research*, v. 41, p. 4373–4382, 2007.

NAKAMURA, H.; KURUTO-NIWA, R.; UCHIDA, M.; TERAOKA, Y. **Formation of chlorinated estrones via hypochlorous disinfection of wastewater effluent containing estrone**. *Chemosphere*, v. 66, p. 1441-1448, 2007

NOGUEIRA, R, P., TROVÓ, A, G., SILVA, M, R., VILLA, R, D., OLIVEIRA, M, C. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton**. *Química Nova*, v. 30, p. 400-408, 2007.

PAPAGEORGIOU, A.; VOUTSA, D. e PAPADAKIS, N. **Occurrence and fate of ozonation by-products at a full-scale drinking water treatment plant**. *Science of the Total Environment*, v. 481, p. 392–400, 2014.

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

PEREIRA, R. O., CARMINATO, V. M., VIEIRA, E. M., DANIEL, L. A. **Degradação parcial de 17 β -estradiol por cloração aplicada ao tratamento da água**. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.18, p. 215-222, 2013.

PEREIRA, R.O.; POSTIGO, C.; de ALDA, M.L.; DANIEL, L.A.; BARCELÓ, D. **Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products**. *Chemosphere*, v.82, p.789-799, 2011.

PESCARA, I. C., **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. Tese de doutorado. Campinas, 2014.

Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua (Pnad, 2016). Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/sociais/trabalho/17270-pnad-continua.html?=&t=o-que-e>> Acesso em: 25 mar. 2018.

PLUMMER, J D., EDZWALD, J. K. **Effect of ozone on algae as precursors for trihalomethane and haloacetic acid production.** Environmental Science & Technology, v. 15, p. 3661-8, 2001.

Prefeitura Municipal de Campinas. Disponível em: <<http://campinas.sp.gov.br/noticias-integra.php?id=14203>> Acesso: 14 fev. 2018.

Pró Inovação na Indústria Brasileira. Disponível em: <<http://site.protec.org.br/casos-de-sucesso/27664/brasil-ozonio-inova-em-tecnologia-para-purificar-agua>>. Acesso: 26 abr. 2018.

QUEIROZ, F, B. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.** Tese de mestrado. 2011.

RAIMUNDO, C, C, M. **Contaminantes emergentes em águas tratadas e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica.** Tese de doutorado. 2011.

RICHARDSON, S. D., KIMURA, S. Y. **Water analysis: emerging contaminants and current issues.** Analytical Chemistry, v.88, p. 546-582, 2016.

SANASA. Disponível em: <http://www.sanasa.com.br/conteudo/conteudo2.aspx?par_nrod=1414&flag=P-A> Acesso: 14 fev. 2018.

SANCHES, S, M., SILVA, C, H, T, P., VIEIRA, E, M. **Agentes alternativos para o tratamento de água.** Química Nova na Escola, v. 17, p 8-11. 2003.

SANTOS, E.P.C.C. **Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala piloto.** 150p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011.

SILVA, C. G. A., COLLINS C. H. **Aplicações da cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes.** Química Nova, v. 34, p. 665-676, 2011.

SILVA, B, H, L., MELOB, M, A, B., **Trihalometanos em água potável e riscos de câncer: simulação usando potencial de interação e transformação de Backlund.** Química Nova, v. 38, p. 309-315, 2015.

SILVA, A, M, M. **Efeito antimicrobiano do ozônio no processamento da tilápia do Nilo, Oreochromis niloticus (LINNAEUS, 1758).** Dissertação de mestrado, 2015.

SODRÉ, F.F.; MONTAGNER, C.C.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil).** Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology, v. 2, p. 187-196, 2007.

SOUZA, J. B., DANIEL, L, A. **Inativação dos microrganismos indicadores Escherichia coli, colifagos e Clostridium perfringens empregando ozônio.** Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais, v. 4, p.265-273, 2008.

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

STUMM-ZOLLINGER, E., FAIR, G. M. J. **Biodegradation of steroid hormones** Water Pollut. Control Fed., v. 37, p. 1506-1510, 1965.

SCHWARZENBACH, R.; ESCHER, B.; FENNER, K.; HOFSTETTER, T.; JOHNSON, C.; GUNTEN, U.; WEHRLI, B. **The challenge of micropollutants in aquatic systems.** Science, v. 313, p. 1072-1077, 2006.

TABAK, H. H., BUNCH, R. L. **Steroid hormones as water pollutants I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage.** Developments in Industrial Microbiology, v. 11, p. 367-376, 1970.

TERNES, T.A., STUMPF, M., MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R.-D., SERVOS, M. **Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil.** Science of the Total Environment, v. 225, p. 81-90, 1999.

TERNES, T. A., STÜBER, J., HERMANN, N., MCDOWELL, D., RIED, A., KAMPMANN, M., TEISER, B. **Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?** Water Research, v. 37, p. 1976-1982, 2003.

TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P., **Contaminação de águas por BTXs e processos na remediação de sítios contaminados.** Química Nova, v. 27, p. 441-446, 2004.

TSCHMELAK, J., PROLL, G., GAUGLITZ, G. **Optical biosensor for pharmaceuticals, antibiotics, hormones, endocrine disrupting chemicals and pesticides in water: Assay optimization process for estrone as example.** Talanta, v. 65, p. 313-323, 2005.

VILELA, C. L. S., BASSIN, J. P., PEIXOTO, R. S. **Water contamination by endocrine disruptors: impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection.** Environmental Pollution, v. 235, p. 546-559, 2018.

VERMA K., GUPTA, A., GUPTA, A, B. **Optimization of ozone disinfection and its effect on trihalomethanes.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, p. 3021-3032, 2016.

XI, J., ZHANG, F., LU, Y., HU, H, Y. **A novel model simulating reclaimed water disinfection by ozonation.** Separation and Purification Technology, v.179, p. 45-52, 2017.

ZAINUDIN, F., HASAN, H., ABDULLAH, S, R. **An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 57, p. 1-14, 2018.

Zero Hora. Disponível em:
<<https://www.google.com/amp/s/gauchazh.clicrbs.com.br/saude/amp/2018/04/toxoplasmose-em-santa-maria-por-prevencao-governo-orienta-consumo-de-agua-mineral-filtrada-ou->

fervida-
cjpg73uetr01nh01qlcsuvyadb.html#ampshare=https://gauchazh.clicrbs.com.br/saude/noticia/2018/04/toxoplasmose-em-santa-maria-por-prevencao-governo-orienta-consumo-de-agua-mineral-filtrada-ou-fervida-cjpg73uetr01nh01qlcsuvyadb.html> Acesso em: 20 abr. 2018.

Water Quality Association. Disponível em: <<https://www.wqa.org/learn-about-water/contaminants-of-emerging-concern/pharmaceuticals-personal-care-products-and-endocrine-disrupting-compounds>> Acesso em: 14 fev. 2018.

WESTERHOFF, P., YOON, Y., SNYDER, S., WERT, E., **Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes.** Environmental Science & Technology, v. 39, p. 6649 - 6663, 2005.