Revista Virtual de Química
ISSN 1984-6835

Artigo

Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto

Silva, R. F.;* Silva, G. L.; Silva, P. T. S.; Silva, V. L.

Rev. Virtual Quim., **2016**, *8* (3), 702-715. Data de publicação na Web: 18 de abril de 2016

http://rvq.sbq.org.br

Identification and Quantification of Emerging Contaminants in Sewage Treatment Plants

Abstract: The World Health Organization (WHO) states that the most diseases that affect the world's population are associated with contaminated water. The worldwide scientific community has published articles that report the presence of micropollutants in aqueous matrices at concentration levels of $ng.L^{-1}$ and $\mu g.L^{-1}$. The aim of the present study was to assess the presence of emerging contaminants in raw and treated sanitary waste and to quantify them using liquid chromatography and mass spectrometry. The results of the present study showed the inefficiency of conventional sewage treatment in terms of the degradation of emerging contaminants.

Keywords: Emerging pollutant; chromatography; disruptor endocrine; mass spectrometry; water pollution.

Resumo

A Organização Mundial de Saúde (OMS) afirma que a maioria das doenças que afetam a população mundial estão associados com água contaminada. A comunidade científica tem publicado artigos que relatam a presença de micropoluentes em matrizes aquosas em níveis de concentração de $ng.L^{-1}$ e $\mu g.L^{-1}$. O objetivo do presente estudo foi avaliar a presença de contaminantes emergentes em resíduos sanitários bruto e tratado e quantificá-los por cromatografia líquida e espectrometria de massas. Os resultados do presente estudo demonstraram a ineficiência do tratamento de águas residuais convencional em termos de degradação de contaminantes emergentes.

Palavras-chave: Poluentes emergentes; cromatografia; interferente endócrino; espectrometria de massa; poluição aquática.

* Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, Av. Professor Morais Rego s/n; Cidade Universitária, CEP 50670-901, Recife-PE, Brasil.
rogerio1986@gmail.com

DOI: 10.5935/1984-6835.20160053

Volume 8, Número 3 Maio-Junho 2016

Revista Virtual de Química
ISSN 1984-6835

Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto

Rogério F. Silva,[a,*] Gilson L. Silva,[b] Paula T. S. Silva,[c] Valdinete L. Silva[b]

[a] Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, Av. Professor Morais Rego s/n; Cidade Universitária, CEP 50670901, Recife-PE, Brasil.

[b] Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Rua Teresa Mélia s/n Cidade Universitária, CEP 50740-521, Recife-PE, Brasil.

[c] Embrapa Semiárido, BR 428, Km 152, Zona Rural, Caixa Postal 23, CEP 56302-970, Petrolina-PE, Brasil.

* rogerio1986@gmail.com

Recebido em 8 de julho de 2015. Aceito para publicação em 18 de abril de 2016

1. **Introdução**
2. **Metodologia**
   - **2.1.** Extração dos Contaminantes
   - **2.2.** Análise Cromatográfica
3. **Resultados e Discussão**
   - **3.1.** Análise por Componentes Principais dos Contaminantes Emergentes
   - **3.2.** Dados analíticos para quantificação
   - **3.2.** Quantificação dos Contaminantes Emergentes
4. **Conclusão**

1. Introdução

A comunidade científica tem constatado que a água contaminada tem causado efeitos adversos em seres humanos e animais. Isto se deve ao fato de existirem contaminantes conhecidos como emergentes, presentes em concentrações muito pequenas.[1-4] Alguns destes compostos são capazes de causar alterações no sistema endócrino nos homens e nos animais, sendo conhecidos como interferentes endócrinos.

Dentre os efeitos destes compostos, destaca-se o fato deles interferirem em mecanismos regulados por hormônios, além de provocarem efeitos em níveis residuais ou em traços.[5,6]

O estudo desses micropoluentes orgânicos presentes em ambientes aquáticos é um dos campos mais proeminentes da área ambiental, pois mesmo em baixíssimas concentrações, podem causar alterações na reprodução de animais e humanos, afetando o sistema endócrino destes seres vivos. Dentre estes micropoluentes destacam-se:

progesterona, 17α–etinilestradiol, dibutilftalato, dietilftalato e nonilfenol pertencentes às classes dos hormônios, plastificantes e surfactantes respectivamente.[7-9]

As evidências desses estudos vêm se acumulando ao longo dos anos, mostrando que muitas substâncias químicas presentes em águas naturais são oriundas de águas residuárias industriais, agrícolas e municipais.[10,11] Dentre os tipos de substâncias possíveis de serem encontradas em águas residuárias destacam-se produtos de higiene pessoal, estrogênios sintéticos e naturais, subprodutos industriais, fármacos, dentre outros.[9,12,13]

Desde que os chamados contaminantes emergentes foram estabelecidos como um novo grupo de poluentes de preocupação ambiental, um grande esforço tem sido dedicado ao conhecimento de sua distribuição, destino e os efeitos no ambiente. Após mais de 20 anos de trabalho, uma melhora significativa no conhecimento sobre esses contaminantes tem sido alcançado, mas ainda há uma grande lacuna de informações sobre o número crescente de novos contaminantes potenciais que estão aparecendo e, especialmente, de seus produtos de transformação imprevisíveis.[3,14]

O descarte de esgoto sem tratamento é um grave problema ambiental, pois ocasiona poluição em rios e águas represadas, bem como interfere na qualidade das águas para abastecimento de cidades e irrigação de culturas, e mesmo que as estações de tratamento de esgoto disponham de diversas tecnologias, estas são insuficientes para garantir a ausência de poluição, sendo necessário muitas vezes recorrer a um tratamento de polimento como, por exemplo, os Processos Oxidativos Avançados (POA).[15] Existe a necessidade de atualização da legislação ambiental vigente, uma vez que os processos convencionais de tratamento de água e esgoto não conseguem remover totalmente substâncias prejudiciais aos organismos como, por exemplo, os contaminantes classificados como interferentes endócrinos, que podem estar presentes nessas águas, mas não são contemplados pela legislação vigente.[4,16]

A disponibilidade de água com qualidade é cada vez menor, devido aos altos índices de poluição, lançamentos indiscriminados de efluentes poluídos, provenientes de esgotos urbanos e industriais. No Brasil, estão sendo realizados estudos ainda preliminares; e vem sendo desafiante a identificação e o monitoramento desses compostos em águas naturais, estações de tratamento de esgoto (ETE), estações de tratamento de água (ETA), solos e sedimentos, pois exigem métodos analíticos de elevada sensibilidade e resolução uma vez que se apresentam em baixíssimas concentrações na ordem de (μg L^{-1} a ng L^{-1}).[9,15,17] Para extração desses compostos nas matrizes ambientais vem se utilizando a extração em fase sólida ou microextração em fase sólida. Em relação à identificação e quantificação as técnicas cromatográficas acopladas com a espectrometria de massa vêm sendo empregadas de forma exitosa.[18]

Dentre os vários compostos identificados, destacam-se os fármacos, pois resistem à decomposição podendo causar sérios riscos à espécie humana, como também ao ecossistema, contribuindo para o aumento da resistência a antibióticos. Os fármacos podem passar para a rede de esgoto através de urina, fezes humanas e animais ou pelo lançamento de efluentes industriais no meio ambiente.[19-21] Outro importante micropoluente é o nonilfenol, o qual apresenta diversas fontes de geração como: detergentes industriais, detergentes domésticos, pesticidas, emulsificantes, lubrificantes, tintas, produtos para cabelo, maquiagem e creme de pele que podem ser descartados inadequadamente no meio ambiente, provocando contaminação.[19,22]

Os alquifenóis polietoxilados (AP) originam metabólitos persistentes e lipofílicos, após biodegradação nas ETE como, por exemplo, alquifenóis etoxilatos, nonilfenol (NP) e octifenol (OP), metabólitos estes que são detectados em águas superficiais e em efluentes de ETE, onde seus efeitos são observados nos organismos que

sofreram exposição.[16,23] O objetivo deste estudo foi identificar e quantificar, em estações de tratamento de esgoto, alguns contaminantes emergentes (hormônios e ftalatos), por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massa, bem como avaliar a eficiência de degradação desses compostos por diferentes tecnologias utilizadas nas estações de tratamento.

2. Metodologia

As amostras de esgoto foram coletadas no período de 9 meses nos pontos de entrada e saída de quatro Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), conforme Tabela 1. Foi coletado 1 L de amostra em garrafas de polietileno, e mantidas a temperatura aproximada de 4 °C. Os materiais e vidrarias utilizados na coleta e extração das amostras foram lavados com água e Extran® 30 % diluído, mergulhados por 24 h em uma solução de HNO_3 (10 %) e em seguida mantidos em água deionizada.

2.1. Extração dos Contaminantes

As amostras foram inicialmente filtradas em membranas (Millipore) de 0,45 µm para remoção de partículas em suspensão. Em seguida, o volume de 1 L foi transferido para funis de separação com volume de 2 L, adicionando-se 60 mL de diclorometano (Merck). A mistura da amostra com diclorometano foi agitada vigorosamente por cerca de 2 minutos e deixada em repouso até a separação completa das fases. A fase orgânica foi filtrada em funil contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro, recolhida em um balão de fundo chato e boca esmerilhada de 250 mL, sendo repetido esse procedimento por mais duas vezes. O volume final de extrato obtido foi concentrado em roto-evaporador a 40 ± 1 °C, sendo este extrato num volume em torno de 1 mL transferido para um balão de 5 mL, cujo volume foi completado com metanol.

Tabela 1. Estações de Tratamento e suas respectivas formas de tratamentos

Pontos de Coleta (ETE)	Tipo de tratamento
ETE 1	Tratamento primário
ETE 2	Reator anaeróbio de fluxo ascendente e Lagoa de estabilização
ETE 3	Lodos ativados
ETE 4	Lagoa aerada

2.2. Análise Cromatográfica

As amostras obtidas, após extração e concentração, foram analisadas em LC-MS-MS/IT-TOF (Shimadzu). As condições cromatográficas estabelecidas foram: coluna *Phenomenex Gemini* C18, 3 µm, 50 x 2,1 mm, fase móvel: água e metanol grau HPLC (30:70 V/V) na vazão da fase móvel 0,2 mL/min e volume de injeção de 5 µL. O fluxo de gás de nebulização N_2 no espectrômetro de massa, foi igual a 1,5 L/min, pressão do gás de secagem N_2 igual a 100 kPa, temperatura de interface - *curved dissolvation time* (CDL) igual a 200 °C, tempo de acumulação dos íons no octopolo de 50 ms. Os espectros de massa foram adquiridos no modo negativo e positivo com varredura na faixa de 100-500 m/z. Inicialmente, foram injetados alguns

padrões para conhecimento da razão massa/carga do íon precursor a fim de identificar a presença dos contaminantes na amostra. Uma vez identificado o contaminante, uma curva de calibração foi preparada para proceder a sua quantificação.

3. Resultados e Discussão

As razões m/z dos padrões, calculado pelo LC-MS estão expostas na Tabela 2, através destes dados, iniciou-se o processo de "*screening*" para caracterização dos contaminantes, os quais foram ionizados nos modos positivo e negativo, conforme a Tabela 2.[24] Dentre os compostos encontrados na Tabela 2, só o nonilfenol apresentou uma grande diferença entre as massas mas, mesmo assim, ficou dentro do erro aceitável do equipamento que é 20 mDa.

Os cromatogramas de todos os compostos foram obtidos pela injeção dos efluentes coletados nas ETE, após tratamento analítico, no equipamento LC-MS-MS/IT-TOF. Inicialmente, injetaram-se os padrões para verificação da massa e dos tempos de retenção dos compostos e, em seguida, as massas encontradas foram utilizadas para identificação do composto detectado. Um exemplo de cromatograma e espectro de massa, referente a um dos compostos, a cafeína, está exposto na Figura 1. Esta figura mostra o pico base M = 195,0894 da cafeína no espectro d massa e o tempo de retenção no cromatograma, em torno de 3,5 minutos. A cafeína é utilizada como um indicador de presença antrópica e permitindo a investigação de outros contaminantes.[28,29]

Tabela 2. Resultados do m/z dos contaminantes emergentes detectados

Composto	m/z medido	Erro (mDa)	Ionização
Cafeína	195,0843	3,4	+
Dibutilftalato	279,1563	3,4	+
Dietilftalato	245,0747	0,3	+
Nonilfenol	219,1777	20,0	-
Progesterona	315,2263	5,6	+
EE2	295,1712	0,8	-
E2	271,1727	2,3	-
Cloranfenicol	321,0059	0,8	-
Tetraciclina	445,1748	14,3	+
Oxitetraciclina	461,1568	1,3	+
Amoxicilina	397,1461	15,9	+
Ampicilina	350,1214	4,5	+
AAS	137,0267	3,6	-
Paracetamol	150,0597	3,6	-
Diclofenaco	294,0096	0,2	-

EE2 - 17α – etinilestradiol; E2 - 17 β – estradiol; AAS – ácido acetil salicílico

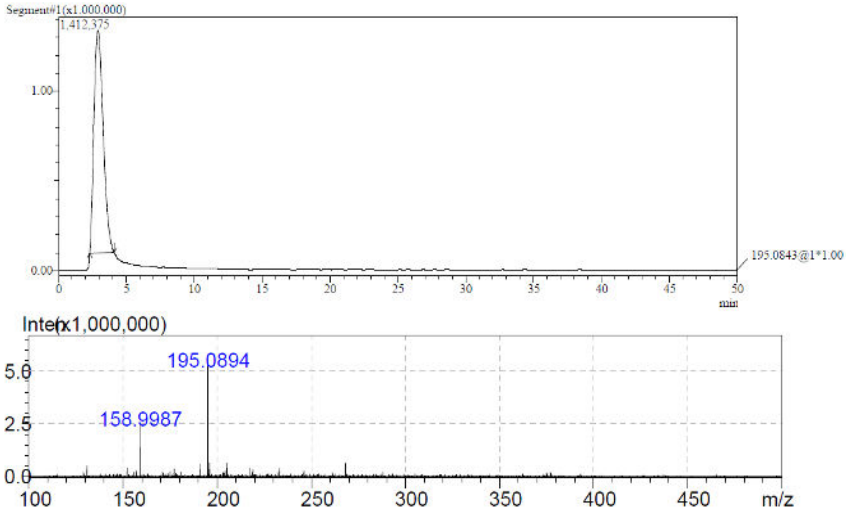

Figura 1. Cromatograma e espectro de massa da cafeína

3.1. Análise por Componentes Principais dos Contaminantes Emergentes

Utilizou-se a análise por componentes principais (PCA) para tratamento dos dados por se tratar de uma análise multivariada. O gráfico de *scores* apresenta a composição das componentes principais em relação às estações de tratamento de esgotos - ETEs e o gráfico dos *loadings* apresenta a composição das componentes principais em relação aos contaminantes. Analisando as Figuras 2 e 3 dos *scores* e *loadings*, respectivamente, percebe-se que a PCA1 e PCA2 explicam 96,44 % das informações dos dados. A PCA1 explica 78,36 % da correlação entre os dados e a PCA2 explica 18,08 %. O agrupamento dos dados, tanto no que se refere aos contaminantes quanto, ao que se refere às estações indica baixa eficiência no tratamento. Os pontos de coleta e as legendas que os identificam estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Legenda dos Pontos de Coleta

Pontos de Coleta	ETE 1	ETE 2	ETE 3	ETE 4
Simbologia	ME (1-9)	CE (1-9)	JE (1-9)	COE (1-9)
	MS (1-9)	CS (1-9)	JS (1-9)	COS (1-9)
	MSF (1-9)			

ETE 1 : M; ETE 2 :C; ETE 3 :J; ETE 4:CO; E: amostra de entrada; S: amostra de saída; números 1-9: indicam as campanhas

Os resultados do gráfico dos scores, apresentado na Figura 2, permitem observar que os pontos que representam as entrada e saída das ETEs estão muito próximos e até sobrepostos, demonstrando que não há diferenças estatísticas relevantes entre eles, o que permite concluir que há uma baixa eficiência dos tratamentos utilizados.

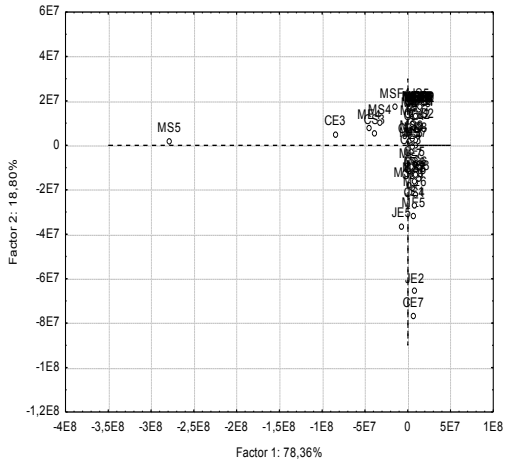

Figura 2. Análise de componentes principais *scores*

A ETE 1 deveria ser a mais eficiente, pois dois tratamentos são adotados (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente e Lagoa de Estabilização), contudo, observou-se o contrário na análise de componentes principais, pois os contaminantes influenciaram igualmente tanto na entrada quanto na saída de todas as ETEs, inclusive na ETE 1. Por exemplo, pode-se notar no gráfico dos *scores* (Figura 2), que a entrada da ETE 1 da campanha 5 (A5E1) está muito próximo da saída da mesma ETE na mesma campanha, inclusive da outra saída (A5S1) localizada após a lagoa de estabilização, indicando que o tratamento é ineficiente para degradação desses contaminantes.[15]

Quanto ao gráfico dos loadings, apresentado na Figura 3, observa-se que o plastificante dietilftalato se concentrou mais na entrada da ETE 3 na campanha 6 (JE6) e na entrada da ETE 2 na campanha 8 (CE8), sendo encontrado em menor quantidade na campanha (MSF5), enquanto a influência da cafeína foi muito superior na saída da ETE 1 na campanha 6 (MS6) em relação às demais.

A maioria dos outros compostos, plastificantes, surfactantes e fármacos se concentraram na entrada e saída das ETEs indiferentemente, indicando uma necessidade de melhoria na eficiência de degradação desses contaminantes nos tratamentos de esgotos adotados. Dentre os contaminantes estudados, o dietilftalto, nonilfenol, tetraciclina, ampicilina e amoxicilina foram encontrados nas amostras em maior frequência.[25,26]

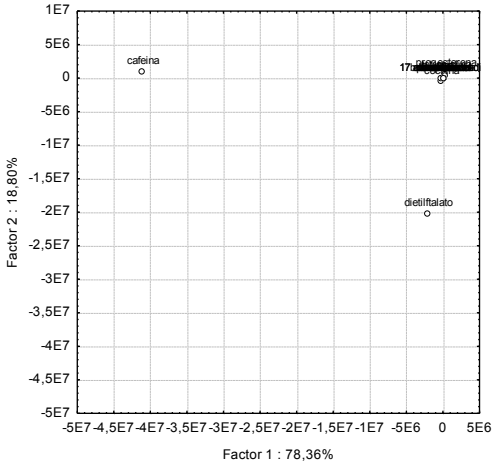

Figura 3. Análise de componentes principais *loadings*

3.2. Dados analíticos para quantificação

Dos quinze contaminantes identificados no monitoramento (Tabela 2), apenas cinco foram escolhidos para quantificação (Tabela 4), isto porque tais contaminantes apareciam com mais frequência, o que sugeria um uso maior dos mesmos. Na Tabela 4 encontram-se os dados analíticos das curvas de calibração dos contaminantes emergentes quantificados e seus respectivos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), calculados por LD = 3,3 x (s/S) e LQ = 10 x (s/S), onde s é o desvio padrão da resposta da menor concentração e S é o coeficiente angular da curva de calibração.

Tabela 4. Dados analíticos para os contaminantes quantificados. 1- 17α-etinilestradiol, 2- Progesterona, 3- Dibutilftalato, 4- Dietilftalato e 5- Nonilfenol

	Equação da reta	Regressão	LD*	LQ*
1	$A=3.10^6C - 3.10^6$	0, 99	0, 021	0, 064
2	$A=4.10^7C - 3.10^6$	0, 99	0, 027	0, 082
3	$A=1.10^8C + 2.10^7$	0,96	0, 014	0, 042
4	$A=1.10^8C + 2.10^7$	0,95	0, 026	0, 079
5	$A=3.10^7C - 1.10^6$	0,99	0, 021	0, 063

*limite de quantificação e de detecção em (μg L^{-1})

As curvas de calibração para todos os compostos foram preparadas em metanol e os pontos considerados foram: 0,05; 0,08; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8 e 1 mg L^{-1}. Todas as curvas de calibração dos compostos escolhidos para quantificação estão apresentadas na Figura 4.

As curvas apresentam coeficiente de determinação (R^2) próximo de 1, o que indica que grande parte da variação das áreas dos picos no cromatograma é explicada linearmente pela variação da concentração.

3.3. Quantificação dos Contaminantes Emergentes

A Tabela 5 apresenta os valores de massa utilizados para quantificação dos contaminantes emergentes obtidos através do LC-MS-MS. As estações de tratamento estão representadas como exposto na Tabela 3.

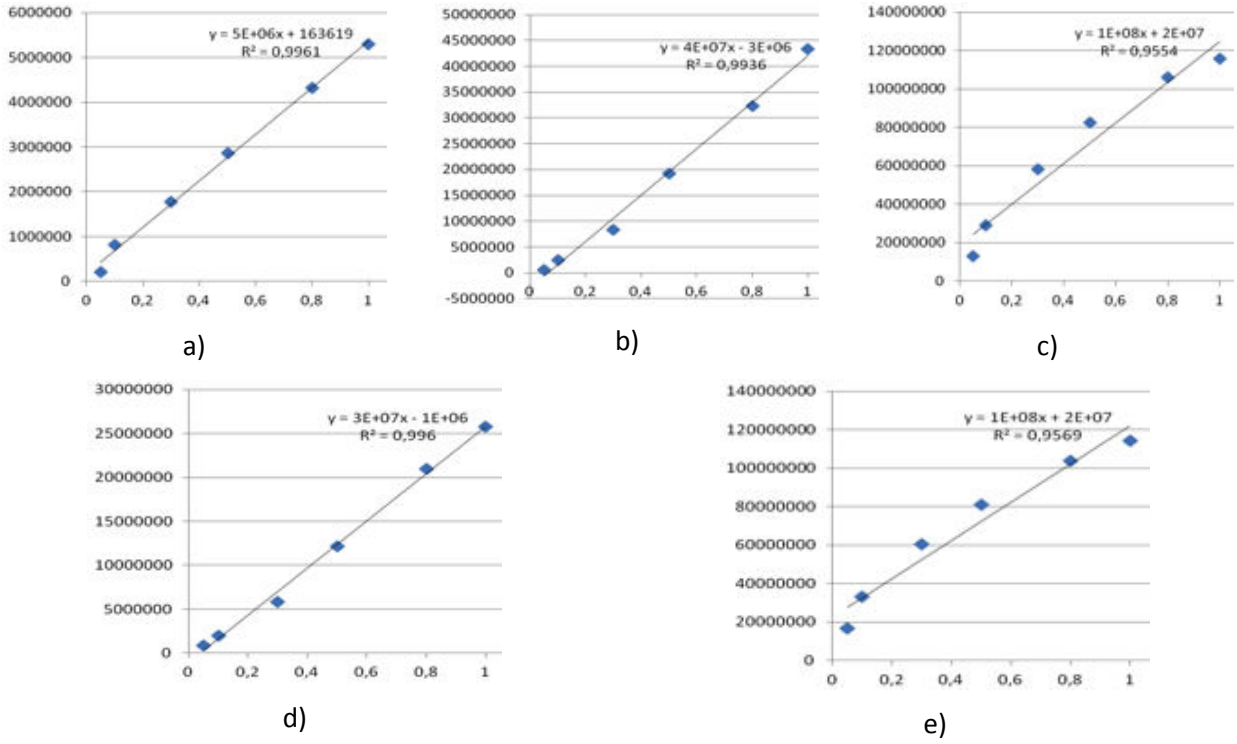

Figura 4. Curvas de calibração da (a) progesterona, (b) 17α-etinilestradiol, (c) dibutilftalato, (d) dietilftalato e (e) nonilfenol

Tabela 5. Dados cromatográficos e espectrométricos dos contaminantes quantificados

Compostos	Tempo de Retenção (min.)	Massa(Da)	Modo de Ionização
17α-etinilestradiol	9,0	295,1704	_
Progesterona	1,3	315,2319	+
Dietilftalato	10,0	245,0747	+
Nonilfenol	7,0	219,1777	_
Dibutilftalato	2,5	301,1410	+

As Figuras 5 a 7 apresentam os cromatogramas e os espectros de massa referente aos contaminantes emergentes quantificados das amostras coletadas. Tais cromatogramas e espectros foram obtidos pela injeção dos efluentes coletados nas ETE, logo após tratamento analítico, no equipamento LC-MS-MS/IT-TOF. Os compostos analisados possuem tempos de retenção distintos, permitindo uma separação satisfatória, tais tempos podem ser observados nos cromatogramas apresentados nas Figuras 5 a 7.

O nonilfenol e 17α-etinilestradiol ionizaram-se melhor no modo negativo, enquanto dibutilftalato, dietilftalato e progesterona ionizaram-se no modo positivo.[15,27]

A Tabela 6 apresenta um resumo da análise no cromatógrafo e no espectrômetro de massa.

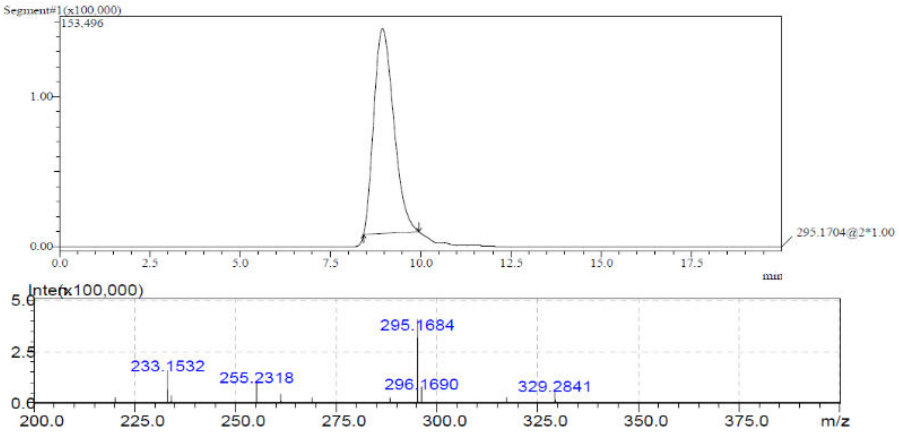

Figura 5. Cromatograma e espectro de massa do 17α-etinilestradiol

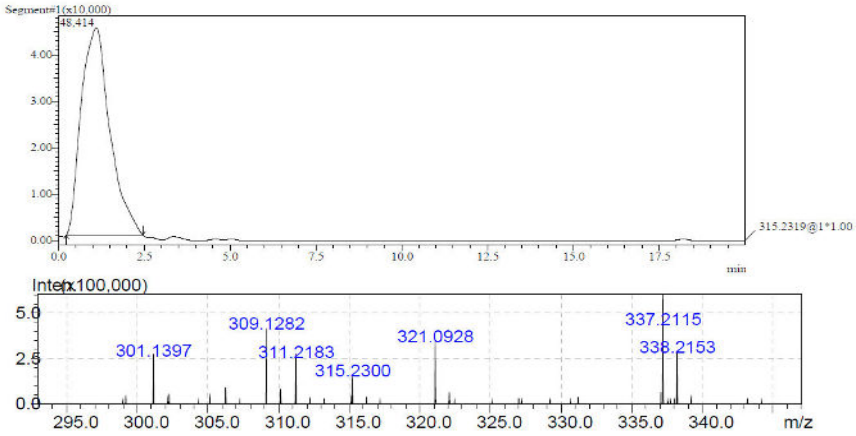

Figura 6. Cromatograma e espectro de massa do progesterona

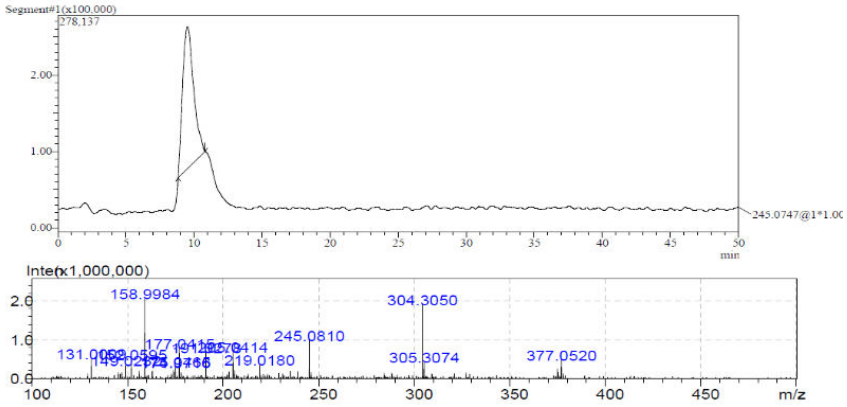

Figura 7. Cromatograma e espectro de massa do dietilftalato

Tabela 6. Valores obtidos para quantificação dos contaminantes emergentes (μg L^{-1})

		Progesterona	17α - Etinil estradiol	Dibutilftalato	Dietilftalato	Nonilfenol
1ª Campanha	ME1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MS1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MSF1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CE1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CS1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JE1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JS1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	COE1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,66
	COS1	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
2ª Campanha	ME2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MS2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MSF2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CE2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,71
	CS2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JE2	< LQ	38,81	< LQ	< LQ	16,68
	JS2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	COE2	37,5	< LQ	< LQ	< LQ	16,66
	COS2	37,5	< LQ	< LQ	< LQ	16,66
3ª Campanha	ME3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,68
	MS3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	MSF3	< LQ	37,5	< LQ	< LQ	16,68
	CE3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	CS3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	JE3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	JS3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
4ª Campanha	ME4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,68
	MS4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	MSF4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,68
	CE4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	CS4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JE4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	JS4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
5ª Campanha	ME5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MS5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MSF5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CE5	< LQ	37,51	< LQ	< LQ	16,67
	CS5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	16,67
	JE5	< LQ	40,15	< LQ	< LQ	16,66
	JS5	< LQ	39,18	< LQ	< LQ	16,67
6ª Campanha	ME6	< LQ	37,5	< LQ	< LQ	< LQ
	MS6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	MSF6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	CE6	< LQ	37,5	< LQ	< LQ	< LQ
	CS6	< LQ	37,5	< LQ	< LQ	< LQ
	JE6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
	JS6	42,87	8,40	< LQ	< LQ	< LQ

Pode-se observar nos dados da Tabela 6, que os contaminantes, progesterona e etinilestradiol, foram identificados e quantificados com frequência nos meses de coleta. A presença destes hormônios se justifica pelo largo uso de anticoncepcionais, no caso do etinilestradiol e pela excreção natural da progesterona pelas mulheres, principalmente, no período menstrual.[10] O nonilfenol, um surfactante muito utilizado na produção de detergentes, aparece em todas as amostras e em concentração acima dos demais, isto se justifica pelo excessivo uso doméstico de detergentes.[2] A análise da Tabela 6 demonstra que os plastificantes (dibutilftalato e dietilftalato) e o surfactante (nonilfenol) foram mais frequentes que os hormônios (progesterona e 17α-etinilestradiol).

4. Conclusão

Os resultados do monitoramento dos contaminantes emergentes presentes nos efluentes de entrada e saída das quatro ETEs, mostraram que quinze contaminantes foram detectados: dietilftalto, nonilfenol, tetraciclina, ampicilina, amoxicilina, oxitetraciclina, progesterona, cloranfenicol, paracetamol, ácido acetil salicílico, cafeína, dibutilftalato, diclofenaco, 17α-etinilestradiol e 17β-estradiol. As técnicas de extração associada à cromatografia líquida e a espectrometria de massa de alta resolução, possibilitam identificar e quantificar com eficiência os contaminantes emergentes. Muitos desses contaminantes foram identificados na entrada e na saída das estações de tratamento, demonstrando a ineficiência do tratamento empregado na sua degradação.

Referências Bibliográficas

[1] Schwarzenbach, R. P. Escher, B. I.; Fenner, K.; Hofstetter, T. B.; Johnson, C. A.; von Gunten, U.; Wehrli, B. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems, *Science* **2006**, *313*, 1072. [CrossRef] [PubMed]

[2] Daughton, C. G. "Emerging" Chemicals as Pollutants in the Environment: a 21st Century Perspective. *Renewable Resources Journal* **2005**, *23*, 6. [Link]

[3] Bell, K. Y.; Bandy, J.; Beck, S.; Keen, O.; Kolankowsky, N.; Parker, A. M.; Linden, K. Emerging Pollutants. *Water Environment Research* **2011**, *84*, 1909. [CrossRef]

[4] Feitosa, R. S.; Sodré, F. F.; Maldaner, A. O. Drogas de abuso em águas naturais e residuárias urbanas: ocorrência, determinação e aplicações forenses. *Química Nova* **2013**, *36*, 291. [CrossRef]

[5] Sim, W.-J.; Lee, J.-W.; Shin, S.-K.; Song, K.-B.; Oh, J.-E. Assessment of fates of estrogens in wastewater and sludge from various types of wastewater treatment plants. *Chemosphere* **2011**, *82*, 1448. [CrossRef] [PubMed]

[6] Sumpter, J.P.; Johnson, A. C. 10th Anniversary perspective: reflections on endocrine disruption in the aquatic environment: from known knowns to unknown unknowns (and many things in between). *Journal of Environmental Monitoring* **2008**, *10*, 1476. [CrossRef] [PubMed]

[7] Zafra-Gómez, A.; Ballesteros, O.; Navalón, A.; Vílchez, J. L. Determination of some endocrine disrupter chemicals in urban wastewater samples using liquid chromatography-mass spectrometry. *Microchemical Journal* **2008**, *88*, 87. [CrossRef]

[8] Reif, A. G.; Crawford, J. K.; Loper, C. A.; Proctor, A.; Manning, R.; Titler, R. Occurrence of pharmaceuticals, hormones, and organic wastewater compounds in Pennsylvania Waters. *USGS* **2012**, 2006-09. [Link]

[9] Deblonde, T.; Cossu-Leguille, C.; Hartemann, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2011**, *214*, 442. [CrossRef] [PubMed]

[10] Ghiselli, G.; Jardim, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova* **2007**, *30*, 695. [CrossRef]

[11] Khanal, S. K.; Xie, B.; Thompson, M. L.; Sung, S.; Ong, S.-K.; van Leeuwen, J. H. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems. *Environmental Science and Technology* **2006**, *40*, 6537. [CrossRef] [PubMed]

[12] Daughton, C. G. Em *Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations*; Halden , R. U., ed.; ACS Symposium Series, 2010, cap 2. [CrossRef]

[13] Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; Llompart, M.; Garcia-Jares, C.; Rodríguez, I.; Gomez, M.; Ternes, T. Behavior of Phamaceuticals, Cosmetics and Hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* **2004**, *38*, 2918. [CrossRef] [PubMed]

[14] Agüera, A.; Bueno, M. J. M.; Fernández-Alba, A. R. New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, *20*, 3496. [CrossRef] [PubMed]

[15] Leite, G. S; Afonso, R. J. C. F.; de Aquino, S. F. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas *tandem* em alta resolução. *Química Nova* **2010**, *33*, 734. [CrossRef]

[16] Bila, D. M.; Dezotti, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova* **2007**, *30*, 651. [CrossRef]

[17] 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* **2007**, *2*, 187. [CrossRef]

[18] Bueno, M. J. M.; Ulaszewska, M. M.; Gomez, M. J.; Hernando, M. D.; Fernández-Alba, A. R. Simultaneous measurement in mass and mass/mass mode for accurate qualitative and quantitative screening analysis of pharmaceuticals in river water. *Journal of Chromatography A* **2012**, *1256*, 80. [CrossRef] [PubMed]

[19] Dos Santos, J. H. Z.; Pizzolato, T. M.; da Cunha, A. C. B. Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de fármacos em meio aquático por extração em fase sólida e HPLC. *Revista de Ciências Ambientais* **2007**, 1, 19. [Link]

[20] Salvia, M.-V.; Vulliet, E.; Wiest, L.; Baudot, R.; Cren-Olivé, C. Development of a multi-residue method using acetonitrile-based extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of steroids and veterinary and human drugs at trace levels in soil. *Journal of Chromatography A* **2012**, *1245*, 122. [CrossRef] [PubMed]

[21] Benotti, M. J.; Song, R.; Wilson, D.; Snyder, S. A. Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds through Pilot- and Full- Scale Riverbank Filtration. *Water Science Technology* **2012**, *12*, 11. [CrossRef]

[22] Staples, C. A.; Klecka, G. M.; Naylor, C. G.; Losey, B. S. C8- and C9-Alkylphenols and Ethoxylates: I. Identity, Physical Characterization, and Biodegradation Pathways Analysis. *Human and Ecological Risk Assessment* **2008**, *14*, 1007. [CrossRef]

[23] da Silva, F. V., Rodrigues, J. L., Batista, B. L., de Oliveira, D. P. Alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados: uma visão ambiental. *Revista Brasileira de Toxicologia* **2007**, *20*, 1. [Link]

[24] Da Silva, C. G. A., Collins, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova* **2011**, *34*, 665. [CrossRef]

[25] Glassmeyer, S. T.; Furlong, E. T.; Kolpin, D. W.; Cahill, J. D.; Zaugg, S. D.; Werner, S. L.; Meyer, M. T.; Kryak, D. D. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environmental Science and Technology* **2005**, *39*, 5157. [CrossRef] [PubMed]

[26] Sodré, F. F. Interferentes Endócrinos como Contaminantes Emergentes: Uma questão de saúde pública, *Artigos Temáticos do AQQUA* **2012**, *1*, 1. [Link]

[27] Brandt, E. M. F.; de Queiroz, F. B.; Afonso, R. J. C. F.; Aquino, S. F.; Chernicharo, C. A. L.

Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. *Journal of Environmental Management* **2013**, *128*, 718. [CrossRef] [PubMed]

[28] Daneshvar, A.; Aboulfadl, K.; Viglino, L.; Broséus, R.; Sauvé, S.; Madoux-Humery, A.-S. M.; Weyhenmeyer, G. A.; Prévost, M. Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. *Chemosphere* **2012,** *88*, 131. [CrossRef] [PubMed]

[29] Peeler, K. A.; Opsahl, S. P.; Chanton, J. P. Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 7616. [CrossRef] [PubMed]