



Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

# **CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA PRESENÇA E REMOÇÃO DE COMPOSTOS EMERGENTES DE FILTROS DE UV EM ETAR**

**Por**

**Pedro Miguel da Silva Vieira Simões**

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e  
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil Engenharia Sanitária

Orientador:

**Professora Doutora Rita Maurício Rodrigues Rosa**

**Lisboa**

**2010**



## **AGRADECIMENTOS**

À Prof. Doutora Rita Maurício pela preocupação, pelas indicações na elaboração do trabalho e pela oportunidade.

À minha namorada Margarida pela compreensão, ajuda, dedicação e principalmente pela força que deu quando era mais necessário.

Ao meu irmão Miguel na ajuda constante e apoio prestado, nas suas sugestões, companheirismo e interesse.

À minha prima Caty pela entejuda demonstrada.

Aos meus pais pelo o apoio que me deram para superar as dificuldades e contribuição para o meu sucesso escolar.

E a todos os outros que me apoiaram e que contribuíram para a realização deste trabalho e que não foram mencionados.

## RESUMO

Grande parte das substâncias produzidas pelas actividades humanas acabam por chegar às estações de tratamento de águas residuais (ETAR). Os compostos constituintes dos filtros de UV, considerados micropoluentes emergentes, são utilizados em diversas aplicações, sobretudo: produtos de higiene pessoal (PHP), pneus, indústria têxtil, agricultura, embalagens plásticas, entre outras aplicações. Existem vários estudos que relacionam a presença destes compostos e alguns efeitos nocivos no ambiente, nomeadamente efeitos cancerígenos, mutagénicos e disruptores endócrinos. Para além dos efeitos referidos e devido à sua estrutura química, alguns compostos são bioacumuláveis o que os torna muito persistentes e de difícil eliminação.

Com o presente avanço da tecnologia, nomeadamente da nanotecnologia aplicada a várias áreas (indústria farmacêutica, têxtil entre outras), muitos destes compostos devido ao seu tamanho reduzido e propriedades hidrófobas, torna a sua remoção em ETAR extremamente problemática. No entanto, e apesar da informação existente ainda ser escassa no que respeita à sua remoção em estações de tratamento, são sugeridas algumas possíveis soluções que podem ser incluídas nas linhas de tratamento existentes, nomeadamente, operações de nanofiltração, filtração por carvão activado e bioreactores de membrana.

**Palavras-Chave:** Filtro de UV, micropoluentes, ETAR, remoção

## **ABSTRACT**

Much of the substances produced by human activities end up arriving at wastewater treatment plant (WWTP). The compounds constituting the UV filters are considered emerging micropollutants, and are used in various applications, especially: personal care products (PCP), tires, textiles, agriculture, plastic containers, among other applications. There are several studies that relate these compounds and some adverse effects on the environment, including carcinogenic, mutagenic and endocrine disruptors. Apart from these effects, and due to its chemical structure, some UV filters are bioaccumulative which makes them very persistent and difficult to eliminate.

With recent advances in technology, namely, nanotechnology applied to multiple areas, many of these compounds due to their small size and hydrophobic properties, making their removal in WWTP extremely problematic. However, despite the existing information is still scarce with regard to their removal in wastewater treatment plants, this study suggest some possible solutions that may be included in existing treatment guidelines, including operations of nanofiltration, activated carbon filtration and membrane bioreactors.

**Keywords:** UV filters, micropollutants, WWTP, removal

## ÍNDICE

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Compostos constituintes de filtros de UV</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Sectores industriais que aplicam compostos constituintes de filtros de UV</b> .	<b>9</b>
3.1 Indústria Têxtil .....	9
3.2 Indústria Agrícola .....	9
3.3 Indústria de Produtos de Higiene Pessoal e Protectores Solares .....	12
<b>4. Compostos constituintes de protectores solares</b> .....	<b>17</b>
4.1 Factor de protecção solar e consequências da exposição solar .....	19
4.2 Fotodegradação e Fotoestabilidade.....	20
<b>6. Novas aplicações de compostos constituintes de filtros de UV / Nanotecnologia</b> .....	<b>27</b>
<b>7. Efeitos na saúde e ecotoxicologia</b> .....	<b>31</b>
7.1 Estudo sobre a contaminação do ambiente marinho na Costa Asiática por compostos constituintes de filtros de UV .....	<b>40</b>
<b>8. Eficiências de remoção de compostos constituintes de filtros de UV em ETAR</b> .....	<b>45</b>
8.1 Caso de estudo na China .....	45
8.2 Caso de estudo na Dinamarca .....	49
<b>9. Contaminação de lamas de ETAR e suas aplicações</b> .....	<b>53</b>
<b>10. Soluções de tratamento e tecnologias de remoção</b> .....	<b>55</b>
10.1 Sistema de tratamento natural .....	56
10.2 Sistema de tratamento biológico.....	57
10.3 Processos de tratamento físico-químico .....	60
<b>11. Combinação de tecnologias para remoção de compostos constituintes de filtros de UV</b> .....	<b>65</b>
11.1 Ultrafiltração/Osmose Inversa.....	65
11.2 Bioreactor de Membrana/Osmose Inversa .....	65

11.3 Microfiltração/Electrodialise Inversa/Osmose Inversa .....	66
11.4 Microfiltração/Osmose Inversa/Processos Avançados de Oxidação.....	67
11.5 Bioreactor de Membrana/Osmose Inversa/Nanofiltração .....	67
<b>12. Quadro resumo das tecnologias com eficiências de remoção .....</b>	<b>71</b>
<b>13. Discussão .....</b>	<b>73</b>
<b>14. Conclusões e aplicações futuras.....</b>	<b>75</b>
<b>15. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>78</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Resultados da pesquisa na base de dados da Web of Science; número de registos da linha verde e roxa estão representados no eixo vertical secundário	3
Figura 2 – Distribuição da gravidade dos danos dos frutos colhidos das árvores tratadas com Parasol® e Surround® e árvores sem tratamento (controlo) (adaptado de Weerakkody <i>et al.</i> , 2009)	10
Figura 3 – Representação geográfica de duas ETAR em Espanha: Alcalá de Henares e El Ejido (adaptado de Muñoz <i>et al.</i> , 2009)	11
Figura 4 – Input directo e indirecto responsáveis pela contaminação de águas superficiais (adaptado de Balmer <i>et al.</i> , 2004)	13
Figura 5 – Localização dos pontos de recolha: Rio Jörisee, Lago Zürichee, Lago Greifensee e o Lago Hüttnersee (adaptado de Balmer <i>et al.</i> , 2004)	14
Figura 6 – Comparação de nanopartículas com outras partículas de tamanhos diferentes (adaptado de Brar <i>et al.</i> , 2009)	27
Figura 7 – Número de artigos na base de dados da ISI Web of Science feito a 3 de Abril de 2009 usando palavras-chave “nanoparticles”, “nanoparticles AND toxicity” and “nanoparticles AND ecotoxicity” (campo:tópico) (adaptado de Kahru e Dubourguier, 2009)	28
Figura 8 – Disponibilidade de informação (número de artigos) respeito aos efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos das nanopartículas. Pesquisa feita na Science Direct a 4 de Abril de 2009 (adaptado de Kahru e Dubourguier, 2009)	29
Figura 9 – Modelo do sistema endócrino (adaptado de Diamanti-Kandarakis <i>et al.</i> , 2009)	38
Figura 10 – Resultado do método GS-MS na identificação de UV326 em amostras de ostra recolhida na Costa do Japão e mistura padrão (adaptado de Nakata <i>et al.</i> , 2009)	41
Figura 11 – Concentração de UV328, UV327, UV326 e UV320 em espécies tidais e espécies de água pouco profunda no Mar Ariake no Japão (adaptado de Nakata <i>et al.</i> , 2009)	42
Figura 12 – Distribuição geográfica das concentrações de compostos constituintes de filtros de UV em <i>Perna viridis</i> (mexilhão verde) e <i>Mytilus edulis</i> (mexilhão azul) (adaptado de Nakata <i>et al.</i> , 2009)	43
Figura 13 – Esquema de Estação de tratamento de águas residuais e pontos de recolha de amostra para análise (adaptado de Li <i>et al.</i> , 2007)	46
Figura 14 – Eficiências de remoção para BP-3, 4-MBC, EHMC e OC nos vários processos de tratamento, durante coagulação-floculação, microfiltração, ozonização e eficiência total de remoção (adaptado de Li <i>et al.</i> , 2007)	48

Figura 15 – Representação esquemática de um sistema leito de macrófitas com escoamento horizontal (1. Zona com distribuição de pedra de grande diâmetro; 2. Forro impermeável; 3. Cascalho ou brita; 4. Vegetação; 5. Nível de água; 6. Zona com pedras de grande diâmetro; 7. Drenagem; 8. Estrutura de saída para manutenção de água) (adaptado de Vymazal, 2009)	50
Figura 16 – Comparação dos intervalos de concentrações em ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ de matéria sólida) de famílias de compostos examinados em águas residuais (adaptado de Díaz-Cruz e Barceló, 2009)	51
Figura 17 – Filtro de solo biologicamente activo com diametro de 50 cm e uma profundidade de 18,5 cm (1. Vegetação <i>Phragmites australis</i> ; 2. Turfa; 3. Areia (2 mm); 4. Gravelha (2-8 mm); 5a-c aço inoxidável / válvulas de saída no final de cada camada) (adaptado de Janzen <i>et al.</i> , 2009)	56
Figura 18 – <b>A)</b> Esquema representativo do sistema de lamas activadas; <b>B)</b> Fotografia de um sistema de lamas activadas (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)	58
Figura 19 – <b>A)</b> Representação esquemática de bioreactor de membrana com módulo de membranas imersas; <b>B)</b> Módulo de membrana a ser colocado no bioreactor (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)	59
Figura 20 – Diagrama de um processo de ozonização (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)	60
Figura 21 – Tubos de membranas porosas dos processos de filtração (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)	62
Figura 22 – <b>A)</b> Osmose; <b>B)</b> Equilíbrio osmótico; <b>C)</b> Osmose inversa (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)	63
Figura 23 – Adsorção de um constituinte orgânico no processo de carvão activado (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)	64
Figura 24 – Interpretação de Amara relativamente aos impactos da nanotecnologia (adaptado de Bystrzejewska-Piotrowska <i>et al.</i> , 2009)	74

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Compostos constituintes de filtros de UV e respectiva estrutura química	4
Quadro 2 – Alguns estudos sobre a presença de compostos constituintes de filtros de UV no ambiente	6
Quadro 3 – Concentração de BP-3 nos efluentes das ETAR Alcalá de Henares e El Ejido em ng/l (adaptado de Muñoz <i>et al.</i> , 2009)	11
Quadro 4 – Concentração em ng/l de oxibenzona, 4-MBC, EHMC e OC em amostras recolhidos em lagos e rios na Suíça no Verão de 2002 (adaptado de Balmer <i>et al.</i> , 2004)	14
Quadro 5 – Separação e identificação de 4-MBC, OMC, OC através de método de cromatografia gasosa (GC-EI-MS) e para OT através do método de cromatografia de líquido (LC-ESI-MS <sup>2</sup> ) (adaptado de Díaz-Cruz <i>et al.</i> , 2009)	23
Quadro 6 – Compostos constituintes dos filtros de UV e principais efeitos (adaptado de Environmental Working Group Skin Deep)	32
Quadro 7 - Perfil de BP-3, 4-MBC, EHMC e OC ao longo das diferentes etapas de tratamento da unidade de estação de tratamento de águas residuais (ng/L) (adaptado de Li <i>et al.</i> , 2007)	47
Quadro 8 – Eficiências de remoção de oxibenzona com recurso a biofiltros (BF), filtros de areia (FA), leito de macrófitas com escoamento vertical (LMEV) e horizontal (LMEH) e de ETAR com lamas activadas (LA) (adaptado de Matamoros <i>et al.</i> , 2009)	50
Quadro 9 – Frações sólidas e líquidas (em percentagem) de 4-MBC, OMC, OC e OT presentes numa ETAR segundo a modelação de Plagellat <i>et al.</i> , 2006	53
Quadro 10 – Comparação de eficiências de remoção de 4-MBC e OB através de filtro de solo biológico com diferentes cargas hidráulicas (adaptado de Janzen <i>et al.</i> , 2009)	57
Quadro 11 – Representação da remoção de 4-MBC, OB, EHMC e OT durante o tratamento por ozonização. Concentrações em ng/l (adaptado de Rosal <i>et al.</i> , 2010)	61
Quadro 12 – Eficiências de remoção em percentagem do composto oxibenzona com diferentes combinações de tecnologias	68
Quadro 13 – Eficiências de remoção, em percentagem, dos compostos OB, 4-MBC, EHMC, OC e OT (Parte 1)	72
Quadro 14 - Eficiências de remoção, em percentagem, dos compostos OB, 4-MBC, EHMC, OC (Parte 2)	72



## SIMBOLOGIA E NOTAÇÕES

4MBC	4-Metilbenzilideno cânfora
3BC	3-Benzilideno cânfora
BP1	Benzofenona-1
BP2	Benzofenona-2
BS	Benzil salicilato
Cdo	comprimento de onda
DDT	diclorodifeniltricloroetano
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
Et-PABA	Etil-4-aminobenzoato
FPS	factor de protecção solar
GC-EI-MS	<i>gas chromatography - electron impact - mass spectrometry</i>
HMS	Homosalato
LC-ESI-MS2	<i>liquid chromatography-electrospray – mass spectrometry</i>
MBR	bioreactores de membrana
Nm	nanómetros
NP	nanopartículas
OB	Oxibenzona
OMC	Octil-metoxicinamato
PABA	Ácido <i>para</i> aminobenzóico
PCB	bifenilos policlorados
PEG25-PABA	Etoxilato etil 4-aminobenzoato
POAs	processos oxidativos avançados
POPs	compostos orgânicos persistentes
PHP	produtos de higiene pessoal
UV	Ultravioleta





## 1. Introdução

Todas as comunidades produzem resíduos sólidos, líquidos e gasosos. A água é um recurso limitado, mas de suma importância, sendo um constituinte fundamental para a vida e essencial para as diferentes actividades económicas. Este recurso, após a utilização humana como forma de abastecimento ou para o seu uso em diversos outros fins, é denominado de água residual (Metcalf e Eddy, 2004).

Actualmente, os desafios na engenharia sanitária prendem-se com o controlo de eventuais descargas para os vários meios hídricos, dando especial atenção aos novos compostos químicos que poderão estar nestes efluentes e cujos efeitos ecotoxicológicos ainda são desconhecidos. Diversos estudos mostram uma presença significativa de novos compostos, nomeadamente em alguns medicamentos, produtos de higiene pessoal e outros produtos que são utilizadas diariamente e que conseqüentemente estão presentes nos efluentes das ETAR. Relativamente a estes produtos existe uma preocupação acrescida uma vez que poderão ser disruptores endócrinos, cancerígenos, tóxicos, bioacumuláveis e persistentes, sendo também muitas vezes designados de contaminantes emergentes (Díaz-Cruz e Barceló, 2009; Eljarrat *et al.*, 2008; Kunz e Fent, 2006a; Kunz e Fent, 2006b). Desta forma, a existência destes micropoluentes em ambiente aquático e os seus efeitos em organismos vivos são igualmente um problema com preocupação crescente (Heberer, 2002). Pelas razões supra citadas, a remoção e controlo destes compostos representa um grande desafio para os profissionais de tratamento de águas residuais e também para a indústria farmacêutica (Larsen *et al.*, 2004).



## 2. Compostos constituintes de filtros de UV

A informação existente sobre os compostos constituintes de filtros de UV, tanto a nível de eficiências de remoção em ETAR, como os seus efeitos a nível ecotoxicológico e na saúde humana, bem como nos métodos de detecção e separação é ainda muito limitada. Na Figura 1 mostra-se uma pesquisa efectuada na base de dados da *ISI Web of Science*, efectuada a 17 de Outubro de 2010.

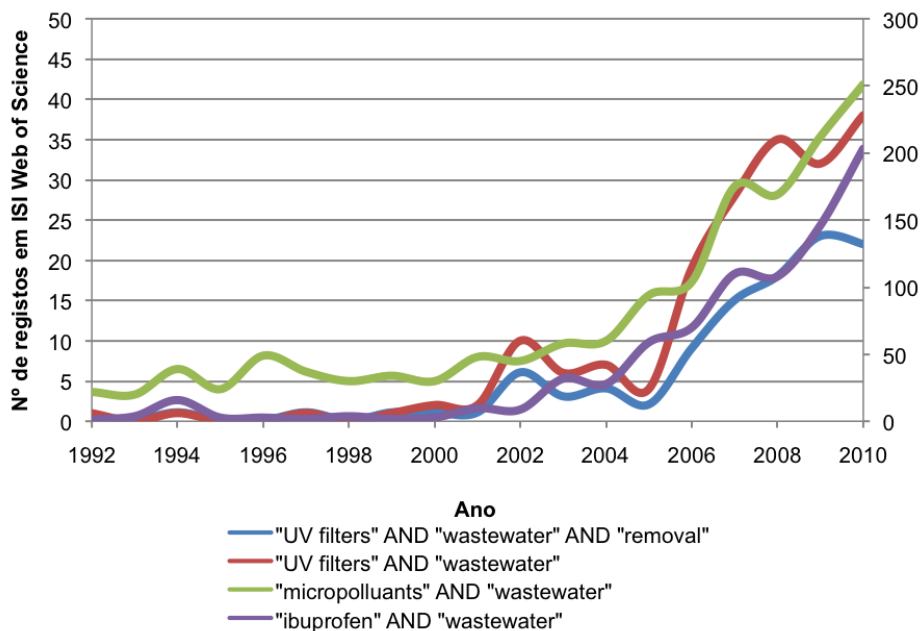


Figura 1 – Resultados da pesquisa na base de dados da *Web of Science*; número de registos da linha verde e roxa estão representados no eixo vertical secundário

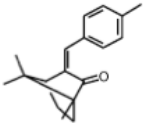
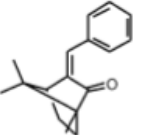
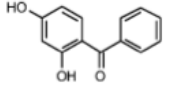
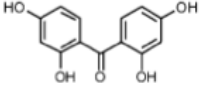
Como se pode verificar pela legenda da Figura 1, a pesquisa teve em conta combinações de palavras chave em relação ao tipo de micropolvente (*ibuprofen* ou *UV filter*) em águas residuais (*wastewater*) e a sua remoção (*removal*). Tendo em conta que a pesquisa de micropoluentes e ibuprofeno está representado pelo eixo vertical direito, é interessante reparar que, a evolução do número de registos destas duas palavras chave é bastante semelhante, contudo bastante superior aos compostos constituintes de filtros de UV. Em 2006 foram publicados 104 artigos em relação à pesquisa de micropoluentes e águas residuais, 70 artigos sobre ibuprofeno e águas residuais, 19 artigos sobre compostos constituintes de filtros de UV e águas residuais e 9 artigos, adicionando mais uma palavra à pesquisa que é remoção.

Os compostos constituintes de filtros de UV estão presentes em muitos produtos de higiene pessoal como cremes para a pele, cosméticos, *sprays* para o cabelo, loções de corpo, colorações para cabelo, champôs (Li *et al.*, 2007; Kunz e Fent, 2006a), e ainda em vestuário, óculos, filmes de fotografia, embalagens de plástico (para diminuir a degradação) (Plagellat *et al.*, 2006; Díaz-Cruz *et al.*, 2009) e pneus de carros (Kunz e Fent, 2006b). Como exemplo, o p-hidroxibenzoato (parabenos), é usado como conservador em cosméticos, alimentos, artigos de higiene e produtos farmacêuticos (Kupper *et al.*, 2006; Poiger *et al.*, 2004).

Por serem compostos com aplicabilidades diversas e por estarem presentes em diferentes meios (água, solo, sedimentos, água residual e biota) são considerados contaminantes preocupantes, por exemplo, devido aos seus efeitos de desregulação endócrina (Schlumpf *et al.*, 2004 e Díaz-Cruz *et al.*, 2008). Com a crescente utilização destes compostos, existe um risco quase inevitável de contaminação da cadeia alimentar, o que constitui uma preocupação reflectida na maioria dos estudos (Díaz-Cruz *et al.*, 2008).

No Quadro 1 mostram-se exemplos de compostos constituintes de filtros de UV e a sua respectiva estrutura química.

Quadro 1 – Compostos constituintes de filtros de UV e respectiva estrutura química

Composto	Estrutura Química
4-Metilbenzilideno cânfora (4MBC)	
3-Benzilideno cânfora (3BC)	
Benzofenona-1 (BP1)	
Benzofenona-2 (BP2)	

Composto	Estrutura Química
Oxibenzona (OB)	
Octil-metoxicinamato (OMC)	
Benzil salicilato (BS)	
Homosalato (HMS)	
Ácido <i>para</i> aminobenzoico (PABA)	
Etil-4-aminobenzoato (Et-PABA)	
Etoxilato etil 4-aminobenzoato (PEG25-PABA)	
Avobenzona	
Dióxido de titânio	
Óxido de Zinco	$O=Zn$

Como se pode ver no Quadro 1, uma das principais características destes compostos é a presença de um ou múltiplos grupos de estruturas aromáticas, muitas vezes com radicais hidrofóbicos. Essa natureza constitui uma característica típica dos poluentes orgânicos persistentes (POP) (Díaz-Cruz *et al.*, 2009).

Vários autores identificaram estes compostos constituintes de filtros de UV tanto em

ecossistemas, como nos humanos. No Quadro 2 está representado uma síntese de resultados de vários estudos.

Quadro 2 – Alguns estudos sobre a presença de compostos constituintes de filtros de UV no ambiente

Resultado do Estudo	Local	Referência
Seis compostos constituintes de filtros de UV diferentes foram identificados em peixes	Lago de Maarfelder em Eifel, Alemanha	Nagtegaal <i>et al.</i> , 1997
Quatro compostos constituintes de filtros de UV em águas residuais e de superfície	Suíça	Poiger <i>et al.</i> , 2004
Identificação de vários compostos constituintes de filtros de UV	Rio Limmat, Lago Zurich e Greifensee, Suíça	Balmer <i>et al.</i> , 2005
Determinou OB e PABA em amostras de águas como piscinas, água do mar e água de chuveiro de pessoas que usaram protector solar	Universidade de Ioannina, Grécia	Lambropoulou <i>et al.</i> , 2002
Presença em leite humano	Rundschau, Alemanha	Hany e Nagel, 1995
Presença no plasma sanguíneo e na urina	Copenhaga, Dinamarca	Janjua <i>et al.</i> , 2004

A distribuição de compostos constituintes de filtros de UV pelos vários ecossistemas e organismos está a revelar-se cada vez mais preocupante ao ponto de substâncias como 4-MBC e OMC estarem a ser avaliadas para entrarem nas políticas da próxima lista de poluentes da água, tendo sido já recentemente incluídos na lista da Directiva 2008/105/CE (Díaz-Cruz e Barceló, 2009).

Num artigo de Díaz-Cruz e seus colaboradores publicado em 2008, afirma-se ser necessário obter mais informação em relação ao destino de certos compostos constituintes de filtros de UV. Destes compostos, alguns foram estudados em relação à sua presença no ambiente, nomeadamente: octicrileno (OC), octil-metoxicinamato (OMC), octil triazona (OT), ácido para aminobenzóico (PABA), octil-

dimetil PABA (OD-PABA), 4-metilbenzilideno cânfora (4-MBC), oxibenzona (OB). Para além disso, ainda não existe informação suficiente sobre o metabolismo destes compostos no bióta aquático, na bioacumulação em humanos, em animais e, conseqüentemente, na cadeia alimentar. A maioria dos estudos até agora efectuados sobre este assunto são europeus e americanos, sendo mais escassos no resto do mundo. Estes estudos são sobretudo em ETAR e águas superficiais (Li *et al.*, 2007) e a falta de estudos torna difícil a comparação da informação nas diferentes áreas de forma a ser possível uma noção do problema à escala global.



### **3. Aplicações na Indústria**

#### **3.1 Têxtil**

As estratégias para diminuir os danos causados pelas radiações UV a fim de proteger a saúde pública, passa pela utilização de protectores solares que contêm compostos constituintes de filtros de UV (Scalia *et al.*, 2006). Esta percepção levou a que os próprios tecidos têxteis utilizados nos vestuários também sejam protegidos por estes compostos. Por essa razão, é extremamente relevante saber quais os efeitos provocados por estes compostos, uma vez que poderá conduzir a uma mudança comportamental das pessoas e na escolha do seu vestuário quando expostas à radiação solar (Diffey, 2000; Sayer e Dowdy, 2010).

Neste sector industrial, adicionam-se aos tecidos, compostos constituintes de filtros de UV directamente no reagente líquido utilizado no ciclo de lavagem ou, durante a etapa de coloração dos mesmos (Alinsafi *et al.*, 2007). O principal problema da utilização de compostos constituintes dos filtros de UV nas indústrias têxteis prende-se com as quantidades destes produtos que estão envolvidos no processo e que não ficam fixadas no tecido, potenciando elevadas concentrações destes produtos nos efluentes da indústria têxtil. Após a etapa de coloração dos tecidos as concentrações destes compostos nas águas industriais podem atingir concentrações na ordem de 10-50 mg/l, o que poderá ser problemático devido à ausência de tratamento (Alinsafi, 2007).

#### **3.2 Agrícola**

No sector agrícola, também são usados compostos constituintes de filtros de UV. Em New South Wales na Austrália, a empresa “*Wonderful*” produz romãs para exportação. Como no Verão atingem-se temperaturas na ordem dos 40 °C, existem danos significativos na qualidade interior e exterior do fruto. A aplicação de Surround® e Parasol®, dois tipos de protectores solares, foi bem sucedida na protecção deste fruto contra queimaduras solares (Weerakkody *et al.*, 2009).

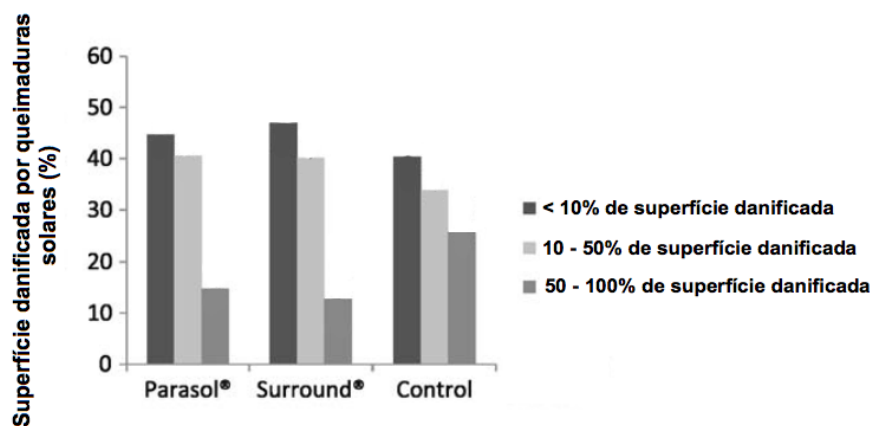


Figura 2 – Distribuição da gravidade dos danos dos frutos colhidos das árvores tratadas com Parasol® e Surround® e árvores sem tratamento (controlo) (adaptado de Weerakkody *et al.*, 2009)

Como se pode ver na Figura 2, de um modo geral, as romãs das árvores tratadas com Parasol® e Surround®, tiveram menos danos. Em relação às percentagens de dano de 50 a 100% na superfície do fruto, esta diminuiu consideravelmente do controlo para as árvores tratadas com os dois protectores solares.

Neste artigo, o autor faz referência de outros estudos semelhantes aplicados a outros frutos (*i.e.* maçã) igualmente com resultados positivos. Infelizmente, Weerakkody não refere os possíveis impactos ambientais e de saúde pública provocados por esta nova aplicação de compostos constituintes de filtros de UV nas romãs. Tendo em conta que as condições climáticas são cada vez mais desfavoráveis e que as empresas têm interesse em aumentar a sua produção e os seus lucros, existe uma maior propensão para aplicação de protectores solares com a finalidade de serem mais competitivos no mercado global. Contudo, não é feita a análise nem existe interesse em perceber os malefícios que estes compostos podem trazer a médio e longo prazo.

A prática agrícola é um sector onde é consumida grande percentagem de água e muitas vezes, essa água provém de água tratada em ETAR. Segundo Muñoz *et al.*, (2009), em 1990, um décimo da população do mundo já tinha consumido produtos alimentares provenientes de campos agrícolas irrigados com água tratada de ETAR. Estas águas utilizadas na irrigação de campos agrícolas, são uma fonte de

micropoluentes tóxicos e bioacumuláveis. Na Figura 3 mostra-se a localização de duas ETAR em Espanha em que o seu efluente é utilizado na irrigação de campos agrícolas: a ETAR de Alcalá de Henares e ETAR de El Ejido.



Figura 3 – Representação geográfica de duas ETAR em Espanha: Alcalá de Henares e El Ejido (adaptado de Muñoz *et al.*, 2009)

Neste estudo verificou-se em ambas as ETAR, concentrações significativas de diversos micropoluentes nos seus efluentes: hormonas, antisépticos, fragâncias sintéticas, compostos constituintes de filtros de UV, pesticidas, insecticidas entre outros. Os compostos constituintes de filtros de UV identificados foram os seguintes: BP-3, 4-MBC e OC, contudo, apenas o BP-3 teve estudo aprofundado. Este facto deve-se às concentrações abaixo do limite de detecção de 4-MBC e OC. As concentrações deste composto no efluente em ambas as ETAR são mostradas no Quadro 3.

Quadro 3 – Concentração de BP-3 nos efluentes das ETAR Alcalá de Henares e El Ejido em ng/l (adaptado de Muñoz *et al.*, 2009)

ETAR	Alcalá de Henares		El Ejido	
Composto	mín-máx	média	mín-máx	média

BP-3	15-200	84	6,8-240	79
------	--------	----	---------	----

Como se pode ver no Quadro 3, existe uma concentração significativa do micropolvente BP-3 em ambas as ETAR. Estes resultados demonstram que os efluentes secundários destas ETAR de Espanha utilizados na irrigação de campos agrícolas, poderão provocar efeitos adversos, devido à presença deste e outros micropoluentes. Concluiu-se também que a presença de um tratamento terciário eficaz na linha de tratamento da ETAR antes da reutilização dos efluentes de águas residuais na agricultura é crucial.

### 3.3 Produtos de Higiene Pessoal e Protectores Solares

Recentemente tem aumentado a preocupação em relação aos efeitos secundários resultantes da utilização de alguns produtos de higiene pessoal. Segundo Li *et al.*, (2007), Danovaro e Corinaldesi, (2003) e Daughton e Ternes, (1999), os compostos constituintes destes produtos (4-MBC, benzofenonas, PABA entre outros), como sofrem um tratamento ineficiente nas ETAR e ao serem descarregados no ambiente aquático (meio receptor), são potencialmente perigosos uma vez que estão presentes em concentrações significativas. Contudo, para além das descargas das ETAR, existe outra via de acesso destes micropoluentes no ambiente aquático. O uso de protectores solares na época balnear, é um *input* directo que aumenta significativamente as concentrações de compostos constituintes de filtros de UV nos recursos hídricos. Na Figura 4 mostram-se as duas vias de acesso destes micropoluentes ao ambiente marinho.

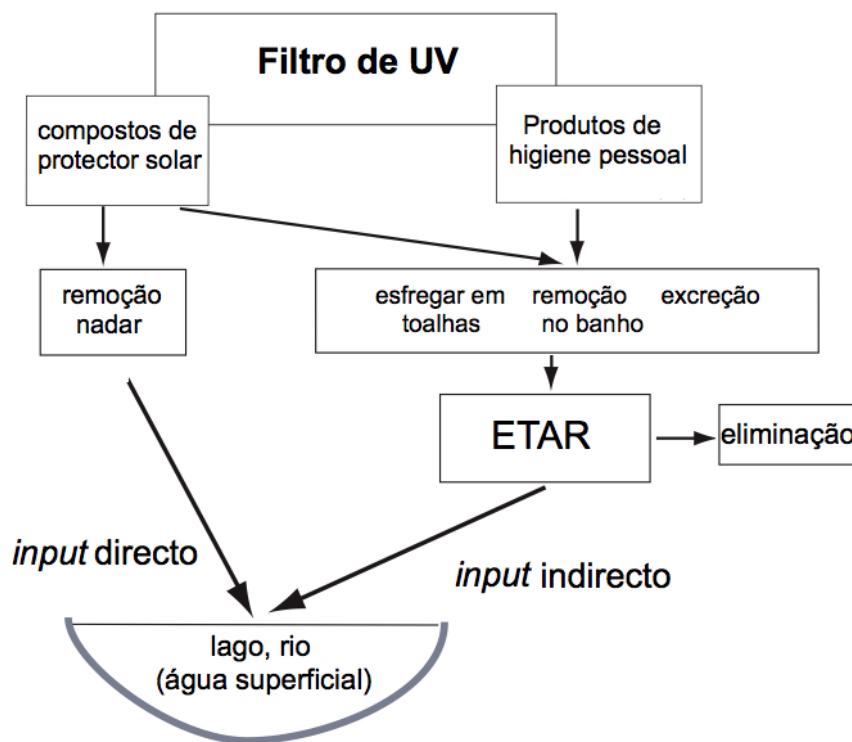


Figura 4 – *Input* directo e indirecto responsáveis pela contaminação de águas superficiais (adaptado de Balmer *et al.*, 2004)

O estudo realizado por Balmer *et.al.*, (2004), teve como propósito quantificar os *inputs* de compostos constituintes de filtros de UV em águas superficiais. Para cumprimento desse objectivo, foi feita uma campanha de recolha de amostras em lagos e rios na Suíça, nomeadamente, Rio Jörisee, Lago Zürichee, Lago Greifensee e o Lago Hüttnersee como mostra a Figura 5.

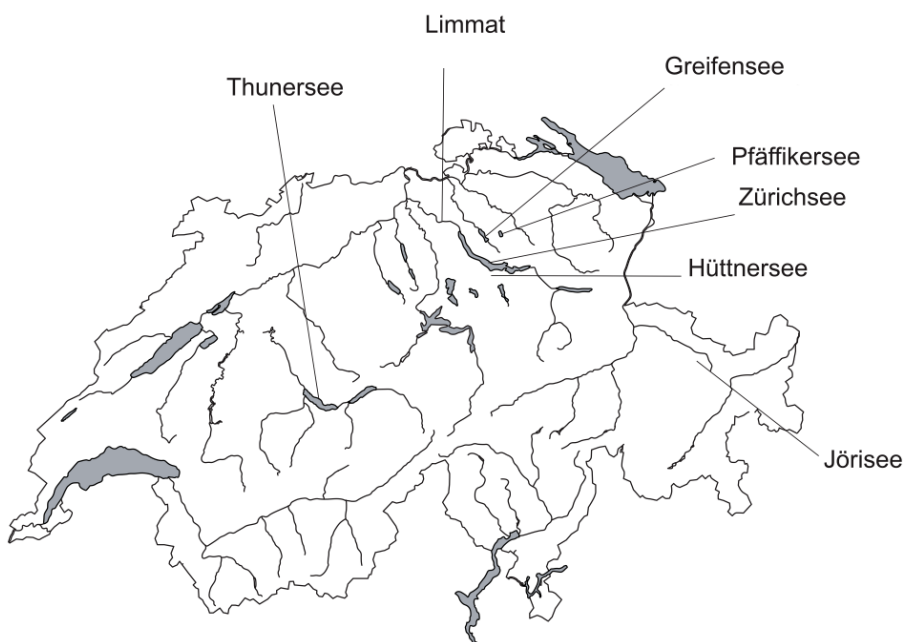


Figura 5 – Localização dos pontos de recolha: Rio Jörisee, Lago Zürichsee, Lago Greifensee e o Lago Hüttnersee (adaptado de Balmer *et al.*, 2004)

Nesta campanha de recolha de amostras, foram registados concentrações de vários compostos constituintes de filtros de UV: OD, 4-MBC, etil-hexil-metoxicinamato (EHMC) e OC. O Quadro 4 mostra as concentrações obtidas em cada local.

Quadro 4 – Concentração em ng/l de oxibenzona, 4-MBC, EHMC e OC em amostras recolhidos em lagos e rios na Suíça no Verão de 2002 (adaptado de Balmer *et al.*, 2004)

Local	Data	Oxibenzona	4-MBC	EHMC	OC
Jörisee	Jul 30 – Set 09	<0,2	<0,2	<0,2	<0,1
Zürichee	Ag 14 – Set 04	2;1	10;12	<1	7;10
Greifensee	Jul 17 – Ag 07	2;1	6;6	<1	0,6;2
Hüttnersee	Jul 17 – Ag 07	3;2	28;40	<1;3	2;5

Conforme se pode verificar, o composto 4-MBC foi o que registou maiores concentrações enquanto o composto EHMC as menores concentrações. Este dado pode sugerir diferenças na persistência dos compostos, ou seja, que neste caso o composto EHMC é mais facilmente biodegradável que 4-MBC. Contudo seria necessário estudos para averiguar este dado. O *input* principal das concentrações destes compostos deve-se sobretudo às actividades recreativas (balnear) mas também devido à descarga de efluentes das ETAR (localizadas próximas dos locais

de recolha de amostra). Um dado relevante neste estudo, é que o Lago Zürichee, é um recurso de água utilizado para abastecimento de água potável, o que poderá constituir uma preocupação maior na gestão desta origem (Balmer *et al.*, 2004).



#### 4. Compostos constituintes de protectores solares

O Sol é a razão principal pela qual existe vida na Terra. Esta estrela emite três diferentes tipos de radiações:

- Os raios infravermelhos (IV), que aquecem a terra;
- As radiações visíveis que formam a luz que nos é perceptível;
- Os raios ultravioletas (UVA, UVB).

Apenas uma pequena parte da energia emitida pelo sol é absorvida e reemitida pela atmosfera. A camada principal da atmosfera responsável por esta protecção é a ozonosfera, que protege os seres vivos dos raios ultravioleta (UV) (Wolf *et al.*, 2002).

Existem vários benefícios na exposição solar natural. A exposição aos raios UV favorece a formação de melanina, um pigmento capaz de filtrar determinadas frequências do espectro UV. Normalmente, uma maior exposição solar provoca um incremento da produção deste pigmento, o que aumenta a protecção da pele contra os raios UV-A. Quanto aos raios UVB, parecem ter um papel relevante na síntese de vitamina D. Os riscos da exposição solar são amplamente conhecidos e divulgados pelos meios de comunicação social, especialmente durante os períodos de maior risco para a saúde pública. Os UVB estão ligados aos efeitos negativos a curto prazo como queimaduras solares e outros danos da pele, enquanto os UVA causam efeitos a longo prazo como o envelhecimento prematuro da pele. De um modo geral, os raios UV são responsáveis pelo aparecimento de melanomas cutâneos de origem cancerosa (Wolf *et al.*, 2002).

Existem dois tipos de protectores solares: físicos e químicos, que são normalmente usados em simultâneo para melhor protecção contra UVA (315 – 400 nm) e UVB (280 – 315 nm) (Danovaro e Corinaldesi, 2003). O protector solar físico funciona como uma barreira, dispersando e reflectindo a luz do sol através de agentes como dióxido de titânio e óxido de zinco. O protector solar químico, destina-se a absorver selectivamente a ultravioleta, os benzofenos e PABA (Juang *et al.*, 2008; Wahie *et al.*, 2007; Albertini *et al.*, 2009). Estes compostos são denominados filtros de UV e previnem danos fotobiológicos na pele humana, nomeadamente, cancro de pele e envelhecimento precoce (Juang *et al.*, 2008).

O Factor de Protecção Solar (FPS) é uma informação usada em protectores solares que indica a efectividade do filtro solar. Quanto mais alto for o valor do FPS, maior

protecção oferece contra os raios que causam queimaduras solares (UVB). Este factor indica a relação entre o tempo em que a pessoa pode expor-se à luz solar usando filtro solar antes de se queimar (Wolf *et al.*, 2002). A exposição aos UVA com consequências negativas para o corpo humano situa-se quando se regista um comprimento de onda (cdo) entre 320-400 nm e UVB 290-320 nm.

Com o objectivo de proteger os consumidores destas radiações, são adicionados aos produtos de protecção solar, 3 a 8 filtros de UV, sendo os mais comuns: BP-3, 4-MBC e OC (Li *et al.*, 2007).

Foram realizados vários estudos sobre compostos constituintes de filtros de UV usados em protectores solares. A benzofenona é adicionada nestes produtos para absorver os UV tendo máxima eficiência de absorção entre 288-290 e 325 nm. A absorção nesta gama de comprimento de onda permite a protecção da exposição solar e prevenção do cancro de pele (Kawaguchi *et al.*, 2008; Seite *et al.*, 2010).

No estudo de Wahie *et al.*, (2007), foram testados 308 protectores solares e 21 batons para protecção solar com FPS (Factor de Protecção Solar) entre 2 e 60. No total dos produtos testados foram detectados 23 filtros de UV diferentes, 4 dos quais estão em mais de 25% dos produtos seleccionados. Dos protectores solares para bebés, 60% contém 2 a 6 químicos de absorção de UV. Quase metade dos protectores solares utiliza 1 dos 9 filtros UV que não foram testados pelos fornecedores comerciais (Wahie *et al.*, 2007). A problemática deste estudo, revela que a rotulagem existente nos protectores solares não faz a listagem individualizada de todos os ingredientes activos e também salienta o facto de se venderem produtos com compostos constituintes de filtros de UV em protectores específicos para bebés.

Na Europa, os protectores solares são categorizados como cosméticos. O Comité Científico dos Produtos de Consumo faz a inscrição de novos compostos constituintes de filtros de UV que, se forem aprovados, são adicionados à Directiva de Cosmética. Existem presentemente 27 compostos constituintes de filtros UV listados no Anexo VII desta directiva (European Commission Cosmetic Directive, 1976). Para além dos 27 compostos constituintes de filtros de UV, existem 43 químicos com a mesma função que constam da referida listagem (European Commission, 1996). Relativamente à Legislação Europeia são autorizados 26 compostos constituintes de filtros solares e apenas um compostos constituinte de um filtro mineral, o dióxido de titânio (Couteau *et al.*, 2008).

Nos Estados Unidos da América, os protectores solares são caracterizados como “*over-the-counter-drugs*” (traduzindo literalmente “fármacos de venda ao balcão”) e existem 16 compostos constituintes de filtros de UV permitidos pela FDA (*Food and Drugs Administration*). Relativamente aos compostos constituintes de filtros minerais são apenas autorizados 2: o dióxido de titânio, numa dose máxima de 25% e o óxido de zinco (Couteau *et al.*, 2008 e Food and Drugs Administration, 2002).

A produção e consumo de produtos com protecção solar atinge níveis preocupantes. Cada pessoa por dia utiliza em média cerca de 65 a 130 mg deste tipo de produto. Actualmente, cerca de 7 900 toneladas são consumidas na Alemanha, e estima-se que no Norte do Mediterrâneo sejam perto de 20 000 toneladas (Danovaro e Corinaldesi, 2003). Contudo, devido ao actual aumento da preocupação dos efeitos dos raios UVA na pele, existe uma maior informação acerca dos produtos de protecção solar (Janjua *et al.*, 2004).

O uso de protectores solares tem aumentado devido ao aumento do aparecimento dos problemas crónicos e agudos provocados pela exposição à radiação UV. Com o aumento desta preocupação, as indústrias farmacêuticas introduziram no mercado, produtos com factor de protecção solar maior, o que implica um aumento da aplicação de compostos constituintes de filtros de UV em diversos produtos (Plagellat *et al.*, 2006).

#### **4.1 Factor de protecção solar e consequências da exposição solar**

Como foi referido anteriormente, factor de protecção solar (FPS) mede a protecção que certos produtos oferecem contra as queimaduras solares. Este factor é muito importante, uma vez que vários estudos mostram que o facto da camada do ozono estar muito fina, faz com que as radiações atravessam a atmosfera, aumentando o risco de sobre-exposição (Garoli *et al.*, 2009). A exposição crónica e aguda às radiações de UV, aumenta o risco de desenvolvimento de cancro de pele, incluindo carcinoma e melanoma maligno. Para além disso, a radiação UV provoca envelhecimento da pele e eritema (Garoli *et al.*, 2009; Albertini *et al.*, 2009; Nohynek e Antignac, 2010; EC Commission Recommendation, 2006). Assim sendo, os protectores solares são cada vez mais recomendados e estes vão sendo desenvolvidos de forma a possuírem uma melhor capacidade de protecção contra raios UV. Consequentemente, tem havido uma maior procura de protectores de pele,

o que conduziu a um desenvolvimento de tecnologias avançadas de protectores solares (Garoli *et al.*, 2009; Albertini *et al.*, 2009).

Em 1998, Gasparro *et al.*, descobriram que os raios UVB nos comprimentos de onda 290 a 320 nm são fototóxicos. Em 2004, vários cientistas provaram que a exposição a raios UVA com comprimento de onda (cdo) entre 320 a 400 nm , provoca patologias na pele (Giokas *et al.*, 2007). Sayre e Dowdy, (2010), mostraram que a radiação UVA-2 (320-340 nm) representa um total de 8-20% da radiação UVA. Apesar destes e vários outros avanços científicos, estudos epidemiológicos demonstram que os protectores solares nem sempre previnem os danos provocados pelos raios UV. Este facto deve-se à redução da eficiência devido à transpiração, imersão na água, fricção e à própria fotodegradação (Zemelman *et al.*, 2007; Poiger *et al.*, 2004).

Na última década verificou-se um aumento de cancro de pele em todo o mundo. Fez-se recentemente um estudo no Chile e concluiu-se que a percentagem de óbitos devido a melanoma maligno aumentou 14% entre 1988 e 1998 e o cancro de pele aumentou percentualmente em 101% entre 1992 e 2001 nos hospitais de Santiago no Chile (Zemelman *et al.*, 2007). Estes dados podem ser explicados devido ao aumento de exposição à radiação UV, principalmente devido ao buraco na camada de ozono. Para diminuir a incidência do cancro de pele na população, será necessário educar as pessoas mais novas em relação aos problemas da excessiva exposição solar (Zemelman *et al.*, 2007).

#### **4.2 Fotodegradação e Fotoestabilidade**

Existe uma preocupação em relação à fotodegradação dos componentes dos protectores solares, uma vez que alteram as características dos seus ingredientes, diminuindo a sua aptidão no processo de protecção solar (Sayre *et al.*, 2005; Gaspar e Campos, 2006). Trata-se de um aspecto extremamente relevante mas que só recentemente tem ganho maior importância (Sayre *et al.*, 2005 e EC Commission Recommendation, 2006). Pelas razões já referidas, torna-se necessário estudar e criar condições de fotoestabilidade dos vários componentes envolvidos no processo de protecção solar.

A fotoestabilidade é a propriedade que os componentes de um protector solar têm de não se alterarem durante a exposição solar. Por exemplo, a avobenzona, perde significativamente a sua função de protecção de UVB diminuindo conseqüentemente a protecção aos UVA. Este fenómeno parece sugerir que a fotoinstabilidade de um agente de protector solar, pode causar a fotólise de outro agente desse mesmo protector (Sayre *et al.*, 2005; Allen *et al.*, 2002; Serpone *et al.*, 2002). Assim, a exposição destes compostos à radiação de UV poderá torná-los inactivos, o que provoca uma perda das suas propriedades protectoras (de filtro) (Serpone *et al.*, 2002), podendo causar vários efeitos nocivos. Por exemplo, o composto octil-metoxicinamato (OMC), que é um composto constituinte de filtro de UV dos mais usados em todo o mundo, quando exposto a radiação UV produz subprodutos que podem ser mais tóxicos que o próprio OMC (Schneider *et al.*, 2005).



## 5. Métodos analíticos para identificação e quantificação de compostos constituintes de filtros de UV

A falta de métodos analíticos para identificação e quantificação de muitos dos compostos constituintes dos filtros de UV representa uma limitação importante na compreensão do comportamento destes compostos no ambiente. O principal problema destes compostos são as concentrações com baixo limite de detecção (entre  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  g l<sup>-1</sup>) (Poiger *et al.*, 2004; Koutsouba *et al.*, 2003). A maioria dos métodos desenvolvidos para determinação destes compostos são para matrizes aquosas, enquanto que para as matrizes sólidas (por exemplo, peixes, sedimentos e lamas de ETAR) os métodos existentes ainda carecem de um desenvolvimento e aperfeiçoamento maior. Em 2006, Plagellat e seus colaboradores, publicaram o primeiro método analítico desenvolvido para a análise dos compostos 4-MBC, OMC, OC e OT em lamas de uma ETAR. Até à data e pelo que foi estudado, este é o único método publicado para determinação destes compostos em lamas de ETAR (Díaz-Cruz *et al.*, 2009).

No Quadro 5 mostram-se dois métodos de separação e identificação de 4-MBC, OMC, OC e OT. Os métodos são: GC-EI-MS que significa “*gas chromatography-electron impact mass spectrometry*” e LC-ESI-MS<sup>2</sup>, “*liquid chromatography-electrospray ionisation-mass*”.

Quadro 5 – Separação e identificação de 4-MBC, OMC, OC através de método de cromatografia gasosa (GC-EI-MS) e para OT através do método de cromatografia de líquido (LC-ESI-MS<sup>2</sup>) (adaptado de Díaz-Cruz *et al.*, 2009)

Composto	Preparação da Amostra (extracção)	Separação e Detecção	Limiar da Detecção (µg/kg)	Referência
4-MBC	Agitação mecânica Centrifugação pentano/acetona 1:1 (v:v)	GC-EI-MS	4	Plagellat <i>et al.</i> , 2006
OMC	pentano/éter dietil 1:1 (v:v)		3	
OC	Éter dietil/diclorometano 4:1 (v:v)		6	

Composto	Preparação da Amostra	Separação e Detecção	Limiar da Detecção (µg/kg)	Referência
OT	Purificação de Sílica	LC-ESI-MS2	57	Eljarrat <i>et al.</i> , 2008

Como se pode verificar no Quadro 5, existe pouca informação sobre métodos analíticos para identificação e quantificação de compostos constituintes de filtros de UV.

Actualmente, o método de cromatografia líquida (LC-ESI-MS<sup>2</sup>) é o mais utilizado para a determinação dos compostos constituintes de filtros de UV em produtos de higiene pessoal. Para detectar estes compostos no ambiente, particularmente, em águas superficiais e residuais, é utilizado o método de cromatografia gasosa (GC-EI-MS). Contudo este método (GC), não é passível de ser utilizado na determinação de alguns compostos constituintes de filtros de UV, nomeadamente: OT, avobenzona, 4-isopropil dibenzoilmetano e ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico devido ao seu peso molecular (Díaz-Cruz *et al.*, 2009).

Num estudo recente (Oliveira *et al.*, 2010) efectuado na Faculdade de Farmácia na Universidade do Porto, analisou-se um possível sistema automático de detecção de várias classes de compostos constituintes de filtros de UV. O método tem o nome “*multisyringe flow injection-bead injection-lab on valve*” ou MSFI-BI-LOV. Os compostos em estudo foram: oxibenzona, metoxicinamato de etil, homosalato e butil metoxi-dibenzoilmetano. O resultado foi positivo uma vez que foi possível a manipulação e análise de matrizes complexas, tais como, água de piscina e água salgada, com limites de detecção variando entre 0,45 e 3,2 µg L<sup>-1</sup> para 9 ml de amostra. O MSFI-BI-LOV apresenta várias vantagens em comparação com os métodos utilizados habitualmente na identificação e separação de compostos constituintes de filtros de UV (LC-ESI-MS e GC-EI-MS):

- Limite de detecção e quantificação superiores, que possibilita identificar concentrações mais reduzidas (crucial no estudo de micropoluentes);
- Protocolo simplificado, que conseqüentemente traduz em menos erros de operador;

- Resultados rápidos, MSFI-BI-LOV demora menos de nove minutos na preparação e leitura da amostra, enquanto os outros métodos demoram cerca de 100 minutos (por amostra);
- "Green Chemistry", uma vez que se obteve um decréscimo de 60% na produção de resíduos e mais de 90% em consumo de solventes, tornando-se numa metodologia de custo/eficiência muito positiva em termos de mão-de-obra especializada e despesas de reagentes (Oliveira *et al.*, 2010).



## 6. Novas aplicações de compostos constituintes de filtros de UV / Nanotecnologia

A nanotecnologia está em rápida expansão no desenvolvimento de vários produtos e aplicações, sobretudo em produtos como cosméticos, vestuário e produtos de protecção solar (Kahru e Dubourguier, 2009). Na Figura 6 mostra-se a relação de tamanho entre nanopartículas e outras partículas numa microescala.

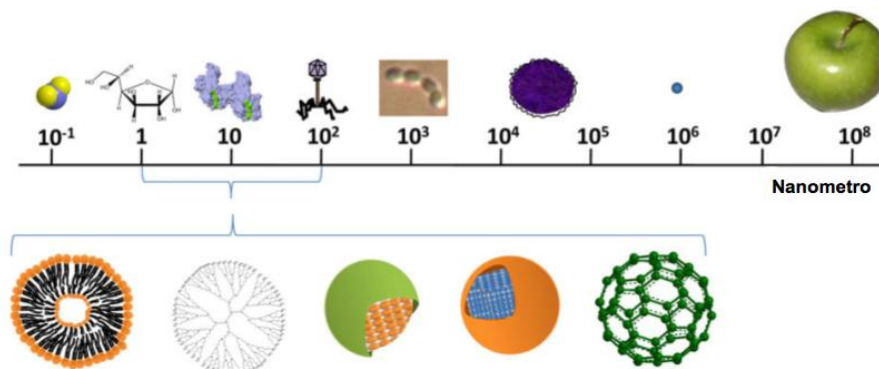


Figura 6 – Comparação de nanopartículas com outras partículas de tamanhos diferentes (adaptado de Brar *et al.*, 2009)

De acordo com “The Nanotechnology Consumer Products Inventory” (Maynard, 2006), alguns compostos constituintes de filtros de UV, tais como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), são dos produtos com mais referências no “mundo da nanotecnologia”, principalmente distribuídos por toda a gama de produtos de cuidados pessoais (pasta de dentes, produtos de beleza, protectores solares) (Serpone *et al.*, 2007) e indústria têxtil (Alinsafi *et al.*, 2007).

No caso das nanopartículas de prata (nano Ag) estas são cada vez mais usadas como aditivos antimicrobianos em detergentes, embalagens de alimentos e têxteis (Reijnders, 2006). Segundo Robichaud *et al.*, (2009), a produção mundial em 2008 de nanopartículas de dióxido de titânio (nano  $\text{TiO}_2$ ) foi cerca de 5000 toneladas, de nanopartículas de prata (nano Ag) cerca de 500 toneladas e de nanopartículas de tubos de carbono, cerca de 350 toneladas. Relativamente à produção de dióxido de titânio nos Estados Unidos, Robichaud *et al.*, (2009), afirma que em 2005 ultrapassou os 2 milhões de toneladas e prevê que em 2025 essa produção venha a ser totalmente em nanopartículas deste composto.

Consequentemente, o tratamento destas partículas vai ser no futuro, um dos principais desafios. Muitos destes compostos têm efeitos nocivos no ambiente e na saúde humana e ainda é muito difícil encontrar uma solução economicamente viável para o seu tratamento. Uma ETAR convencional não está preparada para remover estes micropoluentes (Kahru e Dubourguier, 2009).

O site *ISI Web of Science* tem uma vasta base de dados de artigos científicos e Kahru e Dubourguier, 2009 avaliou a evolução da disponibilidade de informação em relação ao assunto nanopartículas e combinação desta palavra com toxicidade e ecotoxicidade.

Nas Figuras 7 e 8 verifica-se que essa disponibilidade de informação tem aumentado. Este facto pode significar que as nanopartículas são utilizadas cada vez mais e que os seus efeitos tóxicos no biota estão a ser mais estudados.

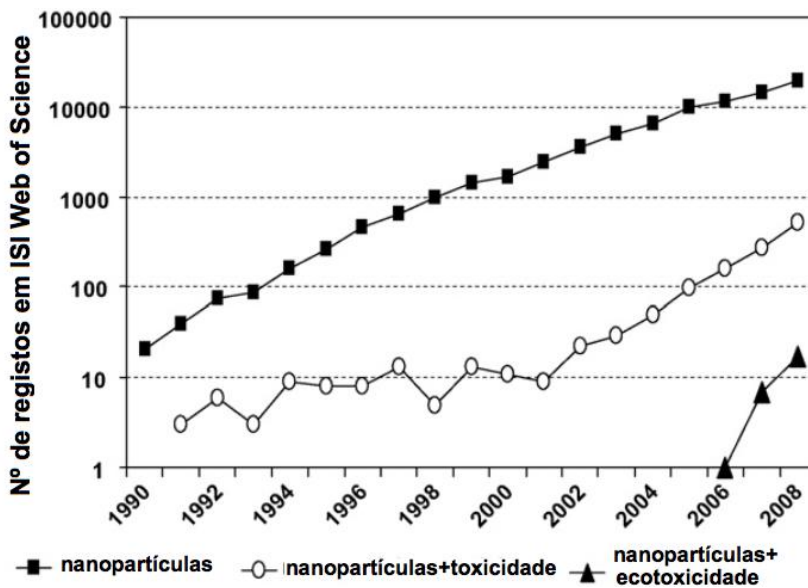


Figura 7 – Número de artigos na base de dados da ISI Web of Science feito a 3 de Abril de 2009 usando palavras-chave “nanoparticles”, “nanoparticles AND toxicity” and “nanoparticles AND ecotoxicity” (campo:tópico) (adaptado de Kahru e Dubourguier, 2009)

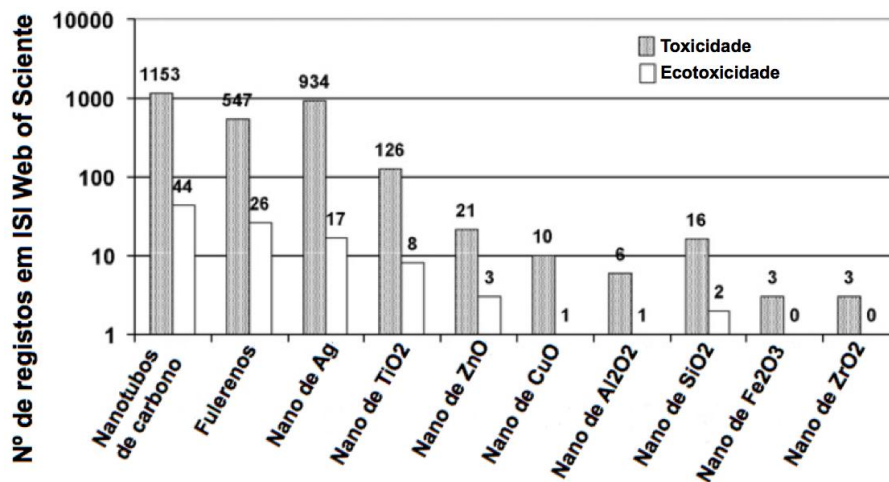


Figura 8 – Disponibilidade de informação (número de artigos) respeito aos efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos das nanopartículas. Pesquisa feita na *Science Direct* a 4 de Abril de 2009 (adaptado de Kahru e Dubourguier, 2009)



## 7. Efeitos na saúde e ecotoxicologia

Os compostos constituintes de filtros de UV são poluentes emergentes que podem estar a colocar em risco vários ecossistemas e a saúde pública. No Quadro 6 mostram-se os principais compostos constituintes de filtros de UV e principais efeitos verificados em vários estudos. Entre eles destaca-se uma metanálise, *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances* (RTECS), que inclui um banco de dados sobre a toxicidade de substâncias químicas (irritação, efeitos mutagénicos e na reprodução, toxicidade aguda).

Quadro 6 – Compostos constituintes dos filtros de UV e principais efeitos (adaptado de *Environmental Working Group Skin Deep*)

Composto	Efeitos
Benzofenona-1 (BP1)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disruptor endócrino (Schlumpf <i>et al.</i>, 2004)</li> <li>• Tóxico para a pele humana (Cosmetic Ingredient Review Assessments)</li> <li>• Estudos em animais mostram amplos efeitos sistêmicos em doses baixas (RTECS® - National Technical Information Service)</li> <li>• Estudos em animais mostram efeitos nocivos no cérebro e sistema nervoso central em doses elevadas (RTECS® - Toxicology 2004)</li> </ul>
Benzofenona-2 (BP2)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fortes evidências de disruptor endócrino em humanos e animais (Schlumpf <i>et al.</i>, 2004)</li> <li>• Tóxico para pele humana (Jarry <i>et al.</i>, 2004)</li> <li>• Estudos em animais mostram efeitos nos órgãos sensoriais em doses baixas (RTECS® - Journal of the American College of Toxicology 1983)</li> <li>• Efeitos metabólicos em doses elevadas (RTECS® - Toxicology 2004)</li> <li>• Células de mamíferos mostram resultados positivos de mutação (Schlecht <i>et al.</i>, 2008)</li> <li>• Alterações bioquímicas em doses elevadas, onde as implicações na saúde humana ainda não são bem compreendidas (Schlecht <i>et al.</i>, 2008)</li> </ul>

Composto	Efeitos
Oxibenzona (OB)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efeitos fotoalérgicos em humanos (Tan <i>et al.</i>, 1984)</li> <li>• Efeito de disruptor endócrino em humanos (Schlumpf <i>et al.</i>, 2004)</li> <li>• Produz excesso de espécies reativas de oxigénios que causam mutações levando à morte celular podendo estar relacionado com o aparecimento de doenças cardiovasculares (González <i>et al.</i>, 2008)</li> <li>• Persistente e bioacumulável (Coronado <i>et al.</i>, 2008)</li> <li>• Estudos em animais mostram efeitos nocivos no cérebro e sistema nervoso central em doses elevadas (RTECS® - National Technical Information Service)</li> <li>• Efeitos cardiovasculares em doses moderadas (Inui <i>et al.</i>, 2003)</li> <li>• Estudos em animais mostram efeitos no fígado, no sistema renal e efeitos metabólicos em altas doses (RTECS® - National Toxicology Program Technical Report Series 3344)</li> </ul>
Homosalato (HMS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Considerado tóxico e nocivo (Díaz-Cruz e Barceló, 2008)</li> <li>• Fraco disruptor endócrino (Nagtegaal <i>et al.</i>, 1997)</li> <li>• Suspeito de ser uma toxina ambiental persistente e bioacumulável (Nagtegaal <i>et al.</i>, 1997)</li> </ul>
Benzil salicilato (BS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Evidência de neurotoxicidade moderada em humanos (Daughton <i>et al.</i> 1999)</li> </ul>

Composto	Efeitos
Etoxilato etil 4-aminobenzoato (PEG25-PABA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fortes efeitos de disruptor endócrino (Kunz e Fent, 2006a)</li> </ul>
Avobenzona	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Testes mostraram mutações em células de mamíferos (Mturi <i>et al.</i>, 2008)</li> </ul>
Dióxido de titânio	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Classificado como tóxico e nocivo (Couteau <i>et al.</i>, 2008)</li> <li>• Efeitos cardiovasculares em baixas doses (Carp <i>et al.</i>, 2004)</li> <li>• Testes em animais demonstram irritação na pele em doses moderadas (Carp <i>et al.</i>, 2004)</li> </ul>
Óxido de Zinco	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Persistente e bioacumulável (Couteau <i>et al.</i>, 2008)</li> <li>• Tóxico e nocivo (Couteau <i>et al.</i>, 2008)</li> <li>• Cancerígeno (Couteau <i>et al.</i>, 2008)</li> <li>• Provoca irritação na pele em doses moderadas (Serpone <i>et al.</i>, 2007)</li> </ul>
Etil-4-aminobenzoato (Et-PABA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Provoca efeitos nocivos ao sangue em baixas doses (Kako <i>et al.</i>, 1992)</li> <li>• Testes em animais demonstram que provoca irritação na pele (Kako <i>et al.</i>, 1992)</li> </ul>

Composto	Efeitos
Octil-metoxicinamato (OMC)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Efeito de disruptor endócrino (Rosal <i>et al.</i>, 2010)</li> <li>• Produz excesso de espécies reactivas de oxigénios que causam mutações levando à morte celular e pode estar relacionado com o aparecimento de doenças cardiovasculares (Klammer <i>et al.</i>, 2007)</li> <li>• Evidências de efeitos fotoalérgicos (Venditti <i>et al.</i>, 2008)</li> <li>• Estudos em animais demonstraram efeitos no sistema reprodutor e fígado (Schneider <i>et al.</i>, 2005)</li> <li>• Acumulável no corpo humano (Klammer <i>et al.</i>, 2007)</li> </ul>
Ácido para aminobenzóico (PABA)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tóxico para humanos (Lambropoulou <i>et al.</i>, 2002)</li> <li>• Efeitos no cérebro e sistema nervoso (Lambropoulou <i>et al.</i>, 2002)</li> <li>• Efeitos no sistema reprodutor (Lambropoulou <i>et al.</i>, 2002)</li> <li>• Testes mostraram mutações em células de mamíferos (Kako <i>et al.</i>, 1992)</li> </ul>
3-Benzilideno cânfora	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Disruptor endócrino (European Commission on Endocrine Disruption)</li> <li>• Estudos em animais mostraram efeitos no desenvolvimento e toxicidade do sistema reprodutor</li> </ul>

Composto	Efeitos
4-Metilbenzilideno camphor (4MBC)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fortes evidências de disruptor endócrino (Janjua <i>et al.</i>, 2004)</li><li>• Efeitos no desenvolvimento e toxicidade no sistema reprodutor em doses baixas (Schlumpf <i>et al.</i>, 2004)</li><li>• Persistente e bioacumulação no ambiente (Maerker <i>et al.</i>, 2007)</li><li>• Efeitos no fígado em doses elevadas (RTECS® - Toxicology 2004)</li><li>• Alterações bioquímicas em doses elevadas, no entanto, as implicações na saúde humana ainda não são bem compreendidos (RTECS® - Toxicology 2004)</li></ul>

Desde os anos 90 que são realizados estudos sobre a aplicação de determinados compostos a nível industrial, farmacêutico e dos químicos agrícolas devido ao seu potencial tóxico e mutagénico (Moldavan, 2006). Os produtos farmacêuticos, sejam eles, de higiene pessoal, hormonas de esteróides sexuais e drogas ilícitas são substâncias resultantes de diversas actividades humanas que chegam, habitualmente, às redes de águas residuais e conseqüentemente às ETAR.

Em relação a estes produtos, tem existido uma crescente preocupação tanto a nível de saúde pública como a nível de tratamento nas ETAR (Li *et al.*, 2007). O problema da utilização destes produtos, deve-se ao facto destes serem biologicamente activos e de poderem afectar organismos “não-alvo” (McClellan e Halden, 2010). Enquanto os efeitos tóxicos agudos dos produtos farmacêuticos estão largamente avaliados nos organismos “não-alvo”, em relação aos efeitos crónicos e potenciais efeitos no ambiente ainda não estão muito abordados (Fent *et al.*, 2006). Não existem estudos suficientes em relação aos efeitos de mistura de produtos farmacêuticos em organismos aquáticos (McClellan e Halden, 2010). O estudo dos compostos constituintes de filtros de UV é importante uma vez que podem ser comparados aos produtos farmacêuticos (Stackelber *et al.*, 2004). Deste modo, os problemas e soluções referidos neste trabalho para os compostos constituintes de filtros de UV, podem ser, de certo modo, relevantes para os produtos farmacêuticos.

Estudos recentes mostraram que os produtos cosméticos com função de protecção solar afectam a actividade bacteriana e a abundância de vírus. Para além disso, têm um enorme impacto na actividade enzimática (aminopeptidase, glicosidase e fosfatase). Estes produtos alteram a concentração de carbono, azoto e fósforo da água do mar provocando a propagação de alguns vírus no bacterioplâncton marinho (Danovaro Corinaldesi, 2003). Vários produtos de higiene pessoal com a presença de compostos constituintes de filtros de UV (por exemplo, champôs, cremes faciais entre outros) estão a provocar um aumento da preocupação pública devido aos seus efeitos de desregulação do sistema endócrino.

Na Figura 9 mostra-se o modelo do sistema endócrino onde é demonstrado os sistemas hormonais sensíveis ou vulneráveis aos compostos desreguladores endócrinos.

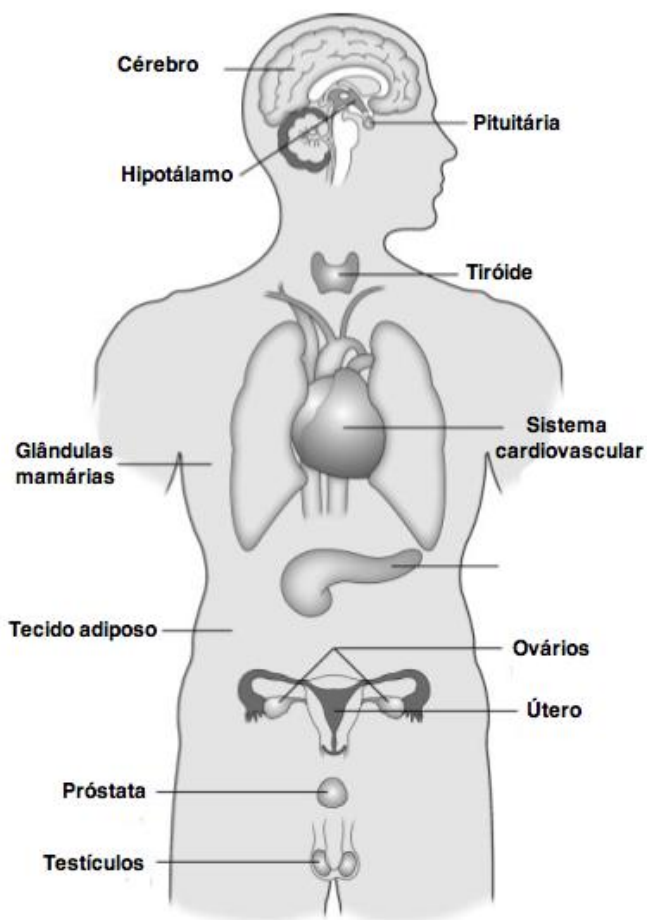


Figura 9 – Modelo do sistema endócrino (adaptado de Diamanti-Kandarakis *et al.*, 2009)

A presença de um grupo aromático com uma cadeia lateral com diferentes graus de insaturação e o facto de serem altamente lipofílicos e relativamente estáveis, faz com que a natureza dos compostos constituintes de filtros de UV apresentem carácter extremamente perigoso. O problema em relação a estas características, deve-se ao facto destes compostos terem a capacidade de se estenderem pela biosfera e de se bioacumularem na cadeia alimentar, que é próprio dos poluentes orgânicos persistentes (Díaz-Cruz e Barceló, 2008). Existem compostos conhecidos com características semelhantes, tais como os PCB (bifenil policlorado) e pesticidas, como o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) (Morohoshi, 2005). Em relação ao DDT, este pesticida era muito usado na agricultura até aos anos 70, tendo sido proibido em alguns países devido às suas características de poluente orgânico persistente (Ahling, 1978). Além destes poluentes clássicos, outros estão muito estudados

relativamente aos efeitos provocados no ambiente marinho. Contudo, existe uma falta de informação generalizada acerca da maioria dos micropoluentes existentes actualmente, devido ao seu rápido aparecimento (Danovaro e Corinaldesi, 2003).

A família das benzofenonas, compostos constituintes de produtos que são utilizados não só para protectores solares mas também para aditivos plásticos para embalagem de produtos alimentares, como já referido anteriormente, foi recentemente listada como químicos com efeitos de disrupção endócrina, contaminando o ambiente através de descargas de efluentes (Juang *et al.*, 2008; Kawaguchi *et al.*, 2008; Schlumpf *et al.*, 2001; Giokas *et al.*, 2007).

Estes micropoluentes são usados diariamente pela sociedade em vários produtos como por exemplo, na higiene pessoal. Estes compostos existentes nestes produtos são potencialmente prejudiciais e poderão provocar um impacto directo no ambiente ecológico:

- a) Filtros de UV como 4-MBC, são lipofílicos e bioacumulam em diferentes espécies de peixes (Díaz-Cruz e Barceló, 2008);
- b) A libertação contínua no ambiente de conservantes microbianos (como parabenos) em que a sua toxicidade assume-se ser baixa, torna os organismos aquáticos numa posição de risco (Routledge *et al.*, 1998);
- c) Foi demonstrado que os hidrocarbonetos aromáticos como benzofenona, butilato hidroxianisol (BHA), butilato de hidroxitolueno (BHT) e PABA, são prejudiciais aos organismos aquáticos (Danovaro e Corinaldesi, 2003);
- d) Schlumpf e seus colaboradores, em 2001, descobriu que protectores solares com os compostos 4-MBC e OMC têm efeitos desreguladores do sistema endócrino;
- e) A concentração de 6 compostos constituintes de protectores solares, nomeadamente, 4-MBC, OMC, BP-3, 4-isopropil-dibenzoilmetano, avobenzona e HS, foram detectados em amostras de peixes em lagos na Alemanha em concentrações semelhantes aos PCB e DDT (Nagtegaal *et al.*, 1997);

- f) Evidências de leite humano contaminado por OD (Hany *et al.*, 1995; Giokas *et al.*, 2007);
- g) Kawamura *et al.*, investigaram 30 estabilizadores de UV e compostos relacionados, incluindo 19 derivados de benzofenona, aplicados em plásticos que estão em contacto com a comida (Kawamura *et al.*, 2003);
- h) Foram identificadas influências na actividade estrogénica em peixes (Schlumpf *et al.*, 2004; Balmer *et al.*, 2005) e em roedores (Schlumpf *et al.*, 2001; Weisbrod *et al.*, 2007);
- i) Três ingredientes de protectores solares (OC, OD, 4MBC) estão a destruir uma importante espécie de algas que fornece nutrientes aos corais através da fotossíntese. Sem estas algas, os recifes de coral descoloram e morrem (Environmental Working Group, 2010).

### **7.1 Estudo sobre a contaminação do ambiente marinho na Costa Asiática por compostos constituintes de filtros de UV**

Nakata *et al.*, (2009), realizaram um estudo sobre a contaminação do ambiente marinho na Costa Asiática, por compostos constituintes de filtros de UV. Os compostos analisados foram o 4-MBC, o UV320, o UV326, o UV327 e o UV328.

Neste estudo foram efectuadas campanhas de amostragem de organismos marinhos e mamíferos. No mar Ariake foram recolhidos 51 amostras destes organismos entre 2001 e 2005 e 12 amostras de sedimentos em Dezembro de 2007. Foram também recolhidos 45 amostras de duas espécies de mexilhão, nomeadamente, *Perna viridis* (mexilhão verde) e *Mytilus edulis* (mexilhão azul). As amostras destes mexilhões foram recolhidas na Costa Asiática (China, Hong Kong, Coreia, Japão, Índia, Indonésia) entre 1998 e 2005.

Para confirmar a presença de composto constituinte de filtro de UV nas amostras recolhidas, foi necessário preparar uma mistura padronizada, funcionando como controlo. Foi aplicado o método de cromatografia gasosa (GS-MS) para fazer esta

identificação. Na Figura 10 mostra-se uma análise que confirmou da contaminação de ostras com o compostos constituinte de um filtro de UV – o UV326.

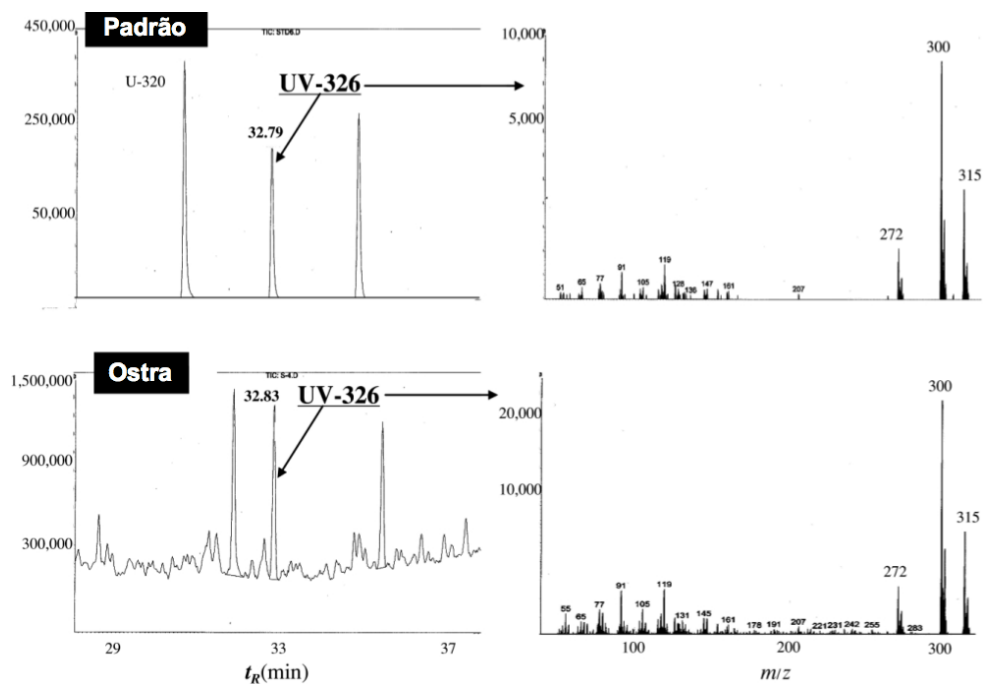


Figura 10 – Resultado do método GS-MS na identificação de UV326 em amostras de ostra recolhida na Costa do Japão e mistura padrão (adaptado de Nakata *et al.*, 2009)

Foram efectuados vários ensaios para as amostras de organismos e sedimentos recolhidos, com objectivo de confirmar a contaminação destas com compostos constituintes de filtros de UV. Na Figura 10 mostra-se esse resultado.

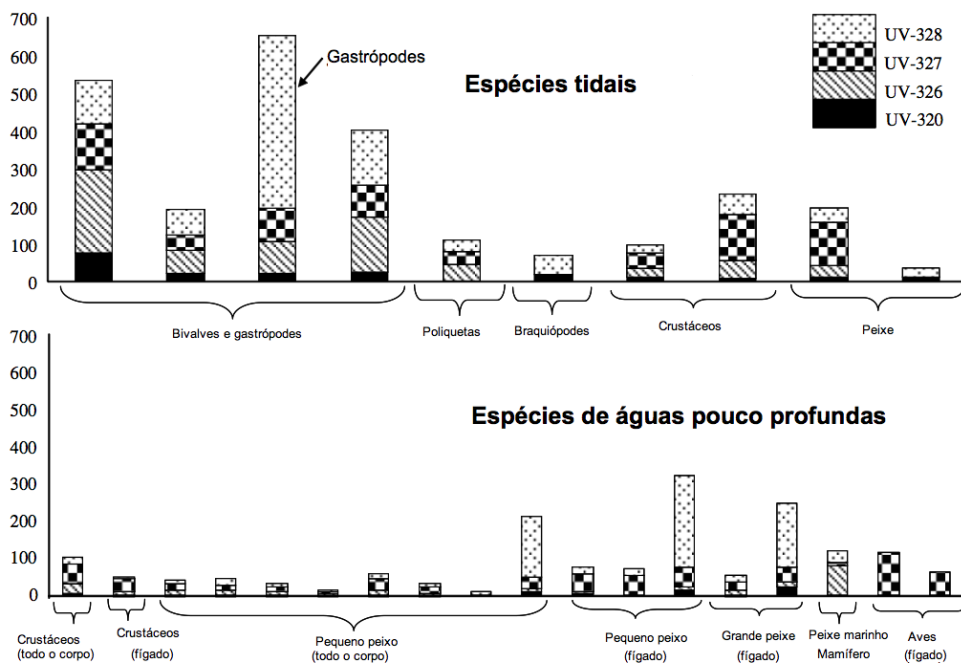


Figura 11 – Concentração de UV328, UV327, UV326 e UV320 em espécies tidais e espécies de água pouco profunda no Mar Ariake no Japão (adaptado de Nakata *et al.*, 2009)

Como se pode verificar na Figura 11, as concentrações dos compostos constituintes de filtros de UV em estudo são superiores na zona tidal. Este facto deve-se às altas concentrações registadas nos sedimentos do Mar Ariake e no Rio Omuta, de cerca de 2,3 ng/g de sedimento até 320 ng/g de sedimento. Como os compostos constituintes de filtros de UV têm características lipofílicas ( $\log K_{ow}$  entre 6 e 8,5), têm tendência para se agregar ao carbono, ou seja, na matéria orgânica. Consequentemente, poderão entrar na cadeia alimentar podendo inclusivamente bioacumular.

Na Figura 12 mostra-se a contaminação de duas espécies de ostras dos compostos em estudo na Costa Asiática.

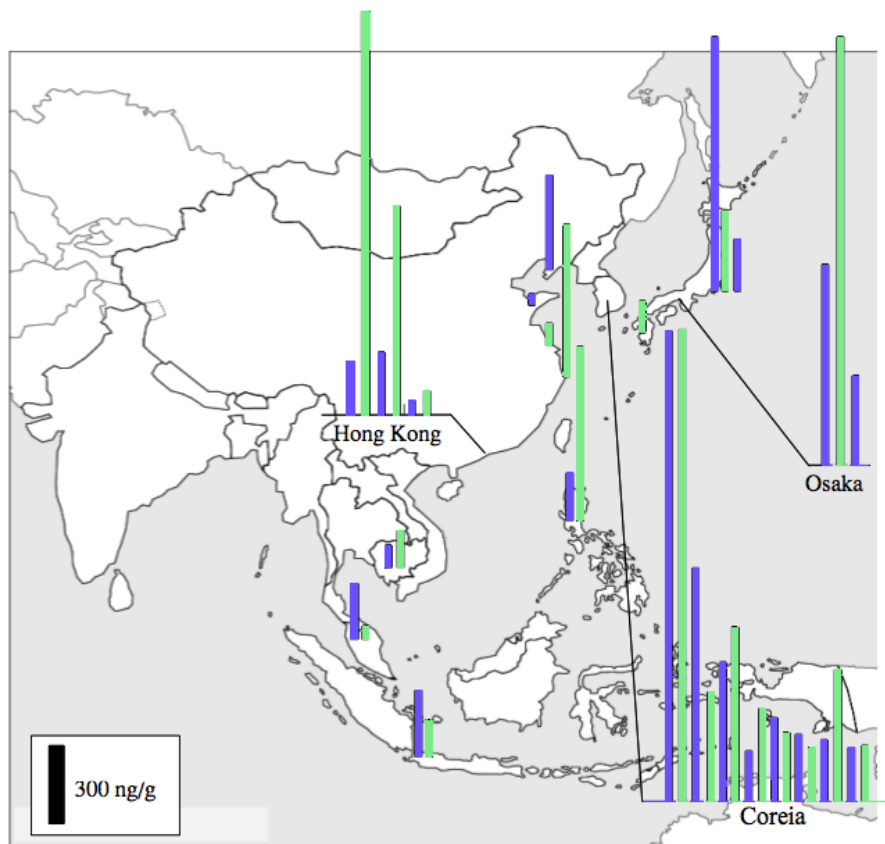


Figura 12 – Distribuição geográfica das concentrações de compostos constituintes de filtros de UV em *Perna viridis* (mexilhão verde) e *Mytilus edulis* (mexilhão azul) (adaptado de Nakata *et al.*, 2009)

A contaminação destas duas espécies de mexilhão, representa a contaminação do seu *habitat* e conseqüentemente, da cadeia alimentar, como estudado por Nakata *et al.*, 2009. É interessante verificar que as zonas de maior contaminação representam países mais desenvolvidos. Desta forma considera-se que o sector industrial poderá ser uma possível e importante fonte de contaminação destes compostos nestes países.



## 8. Eficiências de remoção de compostos constituintes de filtros de UV em ETAR

Tanto os efluentes industriais como os efluentes domésticos estão a tornar-se cada vez mais complexos com o aumento da variedade dos produtos consumidos pela sociedade, produzidos por diversos sectores industriais, tornando difícil o seu tratamento conjunto em ETAR (Alinsafi *et al.*, 2007).

### 8.1 Caso de estudo na China

Li *et al.*, (2007), estudaram o comportamento de quatro compostos constituintes de filtros de UV ao longo de uma linha de tratamento de uma ETAR localizada em Tianjin, China. A eficiência de remoção dos quatro compostos constituintes de filtros de UV mais comuns no efluente em ETAR, nomeadamente, OD, 4-MBC, EHMC e OC, foi determinada em cada etapa de tratamento. A ETAR em estudo foi seleccionada porque recebia um efluente previamente depurado, isto é, que já tinha sofrido um tratamento prévio numa ETAR próxima, ETAR de *Jizhuangzi*. A estação é constituída por três etapas principais:

- Coagulação-floculação (C-F), com policloreto de alumínio como coagulante;
- Microfiltração, com porosidade do filtro de cerca de 0,2  $\mu\text{m}$ ;
- Ozonização, com uma dosagem de 5-6  $\text{mgL}^{-1}$  de ozono ( $\text{O}_3$ ).

A ETAR estudada tratava um caudal de cerca de 20 000  $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$  de água não potável para irrigação de culturas, indústria, torres de refrigeração, ar condicionado, construção civil, postos de lavagem de carros entre outras aplicações. Foram seleccionados quatro pontos de recolha de amostras representados por S1, S2, S3 e S4, conforme se mostra na Figura 13.

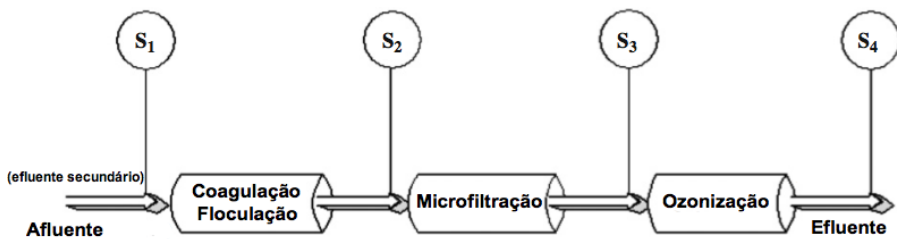


Figura 13 – Esquema de Estação de tratamento de águas residuais e pontos de recolha de amostra para análise (adaptado de Li *et al.*, 2007)

Neste estudo conclui-se que a maior contribuição de compostos constituintes de filtros de UV na ETAR (BP-3, 4-MBC, EHMC e OC), deve-se à utilização de protectores solares. Como a utilização desses produtos é maior na época balnear, registaram-se variações nas concentrações destes compostos na linha de tratamento. Para melhor analisar essa variação foram, consideradas três campanhas em Fevereiro, Julho e Setembro de 2005. No Quadro 7, mostram-se os resultados do referido estudo.

Quadro 7 - Perfil de BP-3, 4-MBC, EHMC e OC ao longo das diferentes etapas de tratamento da unidade de estação de tratamento de águas residuais (ng/L) (adaptado de Li *et al.*, 2007)

Mês	Amostra		BP-3	4-MBC	EHMC	OC
Fevereiro de 2005	S1	Intervalo	97 - 148	475 - 638	54 - 62	34 - 56
		Média	124	546	58	46
	S2	Intervalo	88 - 134	418 - 561	45 - 52	27 - 45
		Média	112	480	49	37
	S3	Intervalo	85 - 129	393 - 527	42 - 48	25 - 42
		Média	108	451	46	35
	S4	Intervalo	68 - 103	299 - 401	30 - 34	21 - 34
		Média	86	343	33	29
Julho de 2005	S1	Intervalo	538 - 722	1585 - 2128	81 - 116	91 - 153
		Média	626	1835	99	123
	S2	Intervalo	495 - 664	1379 - 1851	70 - 100	72 - 121
		Média	576	1596	85	97
	S3	Intervalo	477 - 640	1278 - 1716	64 - 92	68 - 114
		Média	555	1479	78	91
	S4	Intervalo	377 - 506	959 - 1287	47 - 67	56 - 95
		Média	438	1109	57	76
Setembro de 2005	S1	Intervalo	292 - 343	928 - 1154	56 - 79	63 - 77
		Média	315	1048	67	86
	S2	Intervalo	270 - 317	789 - 981	48 - 68	78 - 95
		Média	291	891	58	70
	S3	Intervalo	259 - 304	735 - 913	45 - 63	63 - 77
		Média	279	830	54	66
	S4	Intervalo	210 - 246	573 - 723	33 - 47	50 - 73
		Média	226	647	40	55

Como se pode verificar no Quadro 7, as concentrações dos compostos constituintes de filtros de UV foram superiores no mês de Julho, devido às actividades recreativas e época balnear, que conduzem a um aumento do uso de produtos com filtros de UV (como os protectores solares). Tal como no estudo realizado por Balmer *et al.*, (2004) apresentado no capítulo 3.3 Indústria de produtos de higiene pessoal e protectores solares, o composto que apresentou maiores concentrações foi o 4-MBC e menores concentrações, EHMC. Concluiu-se assim que, no mês de Julho, como já era expectável, a qualidade da água é menor, no que respeita à descarga destes compostos para o ambiente.

Na Figura 14 mostram-se as eficiências de remoção dos compostos BP-3, 4-MBC, EHMC e OC referente às tecnologias de coagulação-floculação, microfiltração, ozonização, bem como a eficiência de remoção total do composto.

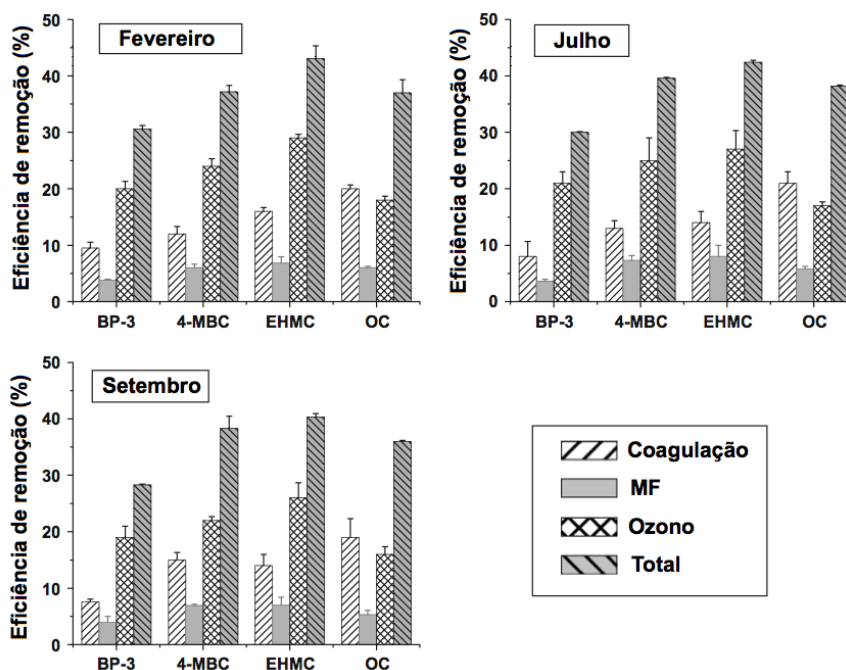


Figura 14 – Eficiências de remoção para BP-3, 4-MBC, EHMC e OC nos vários processos de tratamento, durante coagulação-floculação, microfiltração, ozonização e eficiência total de remoção (adaptado de Li *et al.*, 2007)

Como se pode observar na Figura 14, a eficiência de remoção da operação de coagulação-floculação apresentou valores mais elevados para o composto OC (próximo de 20%). Na operação de microfiltração, as eficiências de remoção foram

parecidas para os quatro compostos em estudo (cerca de 6%). O processo de ozonização, foi o que apresentou valores de eficiência de remoção mais elevados em relação aos compostos em estudo, com excepção do OC.

Os resultados deste estudo revelaram que todos os compostos constituintes dos filtros UV estudados (BP-3, 4-MBC, EHMC e OC), não são totalmente removidos durante as etapas de tratamento estudadas. Apesar das concentrações determinadas serem muito pequenas, a longo prazo podem ser susceptíveis de causar danos significativos, uma vez que muitos destes compostos são bioacumuláveis e persistentes (Li *et al.*, 2007).

## **8.2 Caso de estudo na Dinamarca**

Na Dinamarca cerca de 10% da população vive em zonas rurais e não estão ligados a um sistema de drenagem e tratamento de águas residuais centralizado. Consequentemente, estes resíduos ou não são tratados, ou têm um tratamento muito reduzido. Neste tipo de cenário, a construção de ETAR centralizadas com elevada eficiência de remoção não são economicamente viáveis. A solução adoptada consiste na aplicação de processos de tratamento de águas residuais descentralizadas de menor custo. As tecnologias utilizadas são caracterizadas por terem um elevado tempo de retenção e por ocuparem áreas relativamente grandes:

- biofiltros e um sistema de filtração de fósforo (unidade de Filtralite-P®);
- filtros de areia (filtros lentos) que se baseiam em processos biológicos e que não requerem produtos químicos nem electricidade na sua operação;
- leitos de macrófitas com escoamento horizontal e vertical

O principal objectivo do estudo de Matamoros *et al.*, (2009), foi compreender o comportamento de alguns compostos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal, incluindo a oxibenzona que é um composto constituinte de filtro de UV. Este estudo torna-se extremamente importante, uma vez que ainda existe pouca informação sobre eficiências de remoção deste tipo de compostos adoptando este tipo de tecnologias. Na Figura 15 mostra-se um esquema de funcionamento do sistema leito de macrófitas com escoamento horizontal.

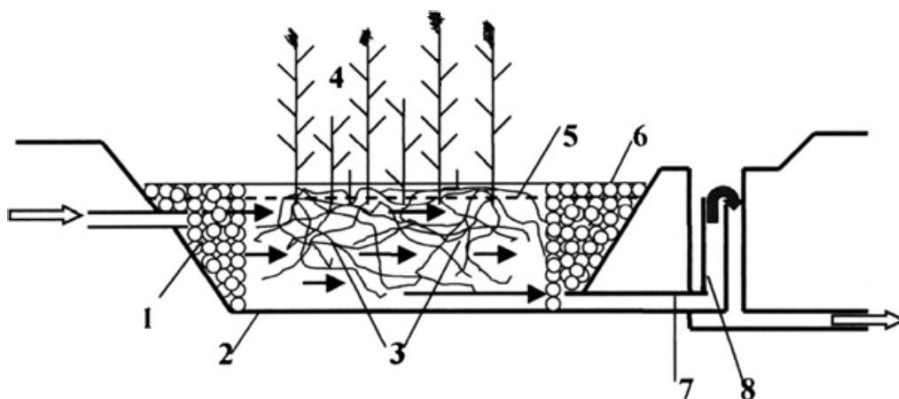


Figura 15 – Representação esquemática de um sistema leito de macrófitas com escoamento horizontal (1. Zona com distribuição de pedra de grande diâmetro; 2. Forro impermeável; 3. Cascalho ou brita; 4. Vegetação; 5. Nível de água; 6. Zona com pedras de grande diâmetro; 7. Drenagem; 8. Estrutura de saída para manutenção de água) (adaptado de Vymazal, 2009)

Neste trabalho, realizado por Matamoros *et al.*, (2009), foram estudadas 16 ETAR com recurso a estas tecnologias que servem cerca de 280 habitantes. Em relação a oxibenzona, este composto foi detectado em nove ETAR das dezasseis monitorizadas com concentração máxima de  $16,1 \mu\text{gL}^{-1}$  e média de  $3,35 \mu\text{gL}^{-1}$ . Em relação aos resultados das eficiências de remoção, estes são mostrados no Quadro 8.

Quadro 8 – Eficiências de remoção de oxibenzona com recurso a biofiltros (BF), filtros de areia (FA), leito de macrófitas com escoamento vertical (LMEV) e horizontal (LMEH) e de ETAR com lamas activadas (LA) (adaptado de Matamoros *et al.*, 2009)

Tecnologias	Eficiência de remoção em percentagem do composto oxibenzona
BF	93
FA	$75 \pm 20$
LMEV	90
LMEH	$98 \pm 3$
LA	68-99

Como se pode verificar no Quadro 8, apenas o tratamento através de filtros de areia é que registou uma eficiência relativamente baixa de remoção do composto em estudo e com grandes variações. Por outro lado, para as outras tecnologias adoptadas registaram-se elevadas eficiências de remoção. Em relação ao tratamento por lamas activadas numa ETAR convencional, existe igualmente

grandes variações em relação à percentagem de remoção deste composto. Neste estudo, a oxibenzona ficou agrupada aos compostos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal com maiores eficiências de remoção (entre >90% e 75%).

Na Figura 16, encontram-se algumas famílias de compostos que podem ser encontrados em águas residuais (farmacêuticos, estrogénios, drogas ilícitas, compostos constituintes de filtros de UV, retardador de chamas e perfluorados).

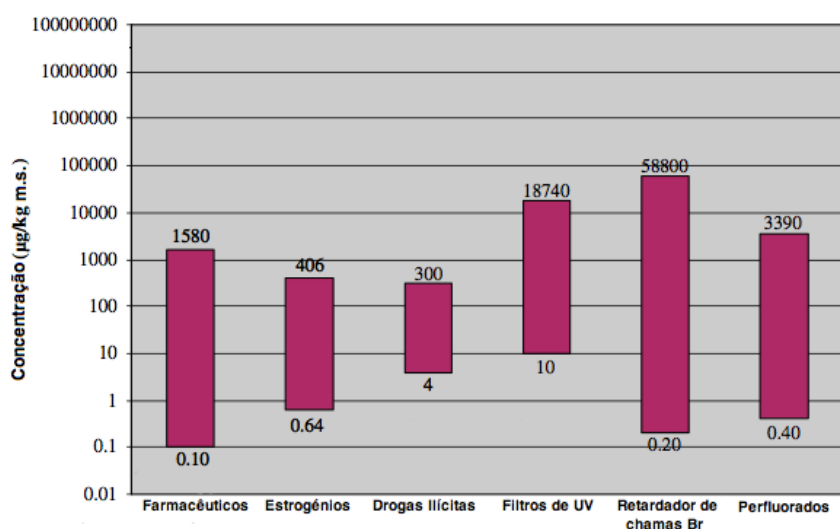


Figura 16 – Comparação dos intervalos de concentrações em (µg/kg de matéria sólida) de famílias de compostos examinados em águas residuais (adaptado de Díaz-Cruz e Barceló, 2009)

Como se pode verificar na Figura 16, os compostos constituintes de filtros de UV são a segunda família de compostos com a concentração mais elevada de matéria sólida nas águas residuais (Díaz-Cruz e Barceló, 2009).

Uma vez que os compostos constituintes de filtros de UV são micropoluentes emergentes, ainda existem poucos estudos sobre a sua presença e remoção em ETAR. Contudo, existem semelhanças de natureza química (toxicidade, bioacumulação, persistência e difícil tratamento) entre estes compostos e outros micropoluentes (Snyder *et al.*, 2007). Compreender o tratamento dos micropoluentes em geral, é importante para diminuir as suas concentrações no ambiente e consequentemente, melhorar a qualidade dos efluentes tratados das ETAR.



## 9. Contaminação de lamas de ETAR e suas aplicações

Em geral, a União Europeia considera importante a reutilização das lamas de ETAR, uma vez que representa uma solução a longo prazo, desde que as lamas sejam compatíveis com a saúde pública e com a protecção do ambiente, segundo a Directiva 86/278/EEC. No entanto, cada vez mais estudos revelam que esse destino final poderá não ser o mais adequado (Díaz-Cruz e Barceló, 2009).

Segundo Plagellate *et al.*, (2006) uma das principais fontes de compostos constituintes de filtros de UV são os protectores solares. Neste artigo, foi estudada a contaminação da fracção sólida de uma ETAR por quatro compostos de filtros de UV: 4-MBC, OMC, OC e OT. Os resultados obtidos são consequência de recolha de amostras de 14 ETAR na Suíça.

No Quadro 9 mostram-se os valores, em percentagem, dos quatro compostos referidos, presentes na fracção sólida (lamas) e líquida (efluente).

Quadro 9 – Fracções sólidas e líquidas (em percentagem) de 4-MBC, OMC, OC e OT presentes numa ETAR segundo a modelação de Plagellat *et al.*, 2006

Compostos constituintes de filtros de UV	Fracção sólida (lamas) (%)	Fracção líquida (efluente) (%)
4-MBC	27	3
OMC	7	3
OC	26	2
OT	23	2

Conforme mostra o Quadro 9, a percentagem de compostos constituintes de filtros de UV é superior na fracção sólida. Segundo Kupper *et al.*, (2006) as ETAR apenas conseguem a remoção parcial destes compostos devido à sua tendência para se acumularem na fase sólida (lamas). Este facto é explicado por Díaz-Cruz *et al.*, (2009) e Plagellat *et al.*, (2006), que referem que estes compostos são muito lipofílicos, devido à sua elevada partição octanol-água. Isto significa que adsorvem facilmente aos sólidos presentes no efluente e, por isso, passam a constituintes das lamas. O problema principal em relação a este assunto, é que torna as lamas impróprias para uso agrícola, uma vez que contêm contaminantes com características potencialmente tóxicas, mutagénicas e de desregulação endócrina. Por este motivo, Díaz-Cruz *et al.*, (2009) e Zeliger, (2008), afirmam que esta prática poderá constituir uma fonte importante de muitos compostos xenobióticos para o

ambiente, contudo, existem já estudos sobre a contaminação de culturas alimentares cultivadas com recurso a biosólidos (Dolliver *et al.*, 2007). Desta forma, estes compostos têm entrada directa na cadeia alimentar sendo potencialmente tóxicos para a saúde humana.

Nos EUA, actualmente, são produzidas anualmente 7 milhões toneladas de lamas digeridas. Num estudo realizado pela *Environmental Protection Agency* (EPA, 2001), foram determinadas as concentrações de vários produtos de higiene pessoal (incluindo compostos constituintes de filtros de UV) num total de 110 amostras de biosólidos. Estas amostras foram recolhidas em 94 ETAR dos EUA de 32 estados do Distrito da Columbia. Actualmente, estima-se que a utilização de biosólidos seja entre 210 a 250 toneladas por ano e que estes produtos sejam libertados para o ambiente sem qualquer controlo ou monitorização significativa (Díaz-Cruz *et al.*, 2009). Em 2004, 7 milhões de toneladas de lamas digeridas foram produzidas nos EUA. Das 7 milhões de toneladas de lamas, 50% foram aplicadas na agricultura como fertilizante e 45% foram utilizadas para coberturas de aterro sanitário, o que significa uma considerável contribuição deste tipo de compostos para o ambiente (McClellan, 2010; National Research Council, 2002).

Segundo McClellan e Halden (2010), nos Estados Unidos da América ainda não existe legislação para as concentrações e valores limite de produtos de higiene pessoal (PHP) contidos em biosólidos (lamas). Contudo, a *National Reserch Council*, (2002) admite que sejam necessários mais estudos sobre os riscos destes compostos.

Em 2007, a *Environmental Protection Agency* (EPA) lançou uma metodologia de avaliação de análise de amostras de produtos de higiene pessoal (PHP) em biosólidos através de um protocolo padrão (USEPA, 2007). Com a criação deste protocolo, foram analisadas setenta e duas amostras de biosólidos referentes ao ano de 2001 e determinou-se a presença de vários produtos de higiene pessoal em concentrações significativas de modo a causarem efeitos nocivos, reforçando, dessa forma, a necessidade de monitorização e controlo deste tipo de produtos.

## 10. Soluções de tratamento e tecnologias de remoção

O aperfeiçoamento das técnicas de tratamento das ETAR e aplicação de medidas de controlo na origem, são as tradicionais abordagens para melhorar a qualidade das descargas de efluentes em meios receptores. O aumento da preocupação em relação aos micropoluentes nas ETAR incentiva o desenvolvimento de novas abordagens de tratamento destes compostos (Larsen *et al.*, 2004). Uma das possíveis soluções a adoptar poderá passar pela inclusão de uma nova etapa na linha de tratamento especialmente concebida para a remoção destes compostos. Outra possível solução poderá passar pela alteração da abordagem actual, isto é, poderá haver benefício na separação, se possível, de alguns destes compostos na origem (Henze, 1997; Larsen e Gujer, 1997). A ideia seria baseada na separação de diferentes tipos de águas residuais domésticas (separação de fontes) e, quando possível, em estreita cooperação com a indústria, possibilitando o controlo de fontes (Larsen *et al.*, 2004). Em relação à separação na fonte/origem, esta abordagem recente recebe maior aceitação na comunidade de tratamento de águas residuais (Henze, 1997; Larsen e Gujer, 1997).

A indústria farmacêutica tem aumentado a sua atenção em relação aos problemas ambientais e de sustentabilidade (Brandt, 2002), nomeadamente, através do controlo na origem e optimização de todo o processo produtivo (Kahn *et al.*, 2001). Com a cooperação dos vários sectores industriais, torna-se mais fácil de chegar a uma solução no tratamento destes micropoluentes.

Normalmente, as ETAR têm como principal processo de remoção de micropoluentes (incluindo compostos constituintes de filtros de UV) a degradação biológica, contudo, apenas esta etapa poderá não ser suficiente. Por outro lado, têm sido cada vez mais estudados processos de oxidação química e fotoquímicos do efluente (Jürgens *et al.*, 2002), que sendo uma outra abordagem, tem vindo a ser cada vez mais utilizada. No entanto, e como já foi referido, a remoção efectiva destes micropoluentes depende fundamentalmente do destino das lamas devido às suas inerentes propriedades hidrófobas.

## 10.1 Sistema de tratamento natural

### 10.1.1 Filtros Biológicos

O filtro biológico é uma tecnologia rudimentar que não necessita de infraestruturas complexas, uma vez que serve apenas de suporte para a fixação de microrganismos aeróbios que são responsáveis pela degradação da matéria orgânica e outros compostos.

Quando o caudal afluente a uma ETAR é muito elevado, seja por alta pluviosidade ou população flutuante, por vezes, existe um sistema que conduz o caudal afluente para os meios receptores sem qualquer tipo de tratamento, com a finalidade de proteger as infraestruturas da ETAR (*by-pass*). Estas descargas contêm cargas poluentes elevadas, sendo responsáveis pela degradação da qualidade da água dos meios receptores e comprometendo os objectivos de qualidade estabelecidos para estes. Janzen *et al.*, (2009), estudaram o comportamento de micropoluentes com o recurso a um sistema de tratamento que envolve a filtração biológica destes compostos. Na Figura 17 mostra-se um esquema deste tipo de sistema.

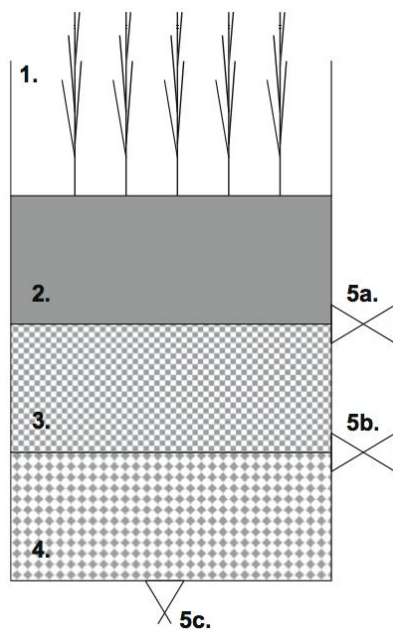


Figura 17 – Filtro de solo biologicamente activo com diametro de 50 cm e uma profundidade de 18,5 cm (1. Vegetação *Phragmites australis*; 2. Turfa; 3. Areia (2 mm); 4. Gravelha (2-8 mm); 5a-c aço inoxidável / válvulas de saída no final de cada camada) (adaptado de Janzen *et al.*, 2009)

Neste estudo, e para aumentar possivelmente a taxa de biodegradação dos micropoluentes, foi adicionado 1L de lamas activadas proveniente de uma ETAR convencional. Entre os micropoluentes estudados, existiam dois compostos constituintes de filtros de UV: 4-MBC e OB. No Quadro 10 mostram-se as eficiências de remoção destes dois compostos com diferentes cargas hidráulicas.

Quadro 10 – Comparação de eficiências de remoção de 4-MBC e OB através de filtro de solo biológico com diferentes cargas hidráulicas (adaptado de Janzen *et al.*, 2009)

	Carga hidráulica 61 L m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>		Carga hidráulica 255 L m <sup>-2</sup> 5 min <sup>-1</sup>	
Tempo de Retenção	48 h		<1 h	
Composto	Afluente (ng L <sup>-1</sup> )	Eficiência de remoção (%)	Afluente (ng L <sup>-1</sup> )	Eficiência de remoção (%)
4-MBC	3470	>97	2700	82-86
OB	3000	>99	2560	91-96

Como se pode verificar através dos resultados apresentados no Quadro 10, é possível atingir elevadas eficiências de remoção através de um sistema de filtração biológica. No entanto, estas elevadas eficiências registadas estiveram directamente relacionadas com a adição de lamas activadas. Outro aspecto interessante deste estudo foi verificar que mesmo fazendo variar a carga hidráulica, as eficiências de remoção se mantiveram elevadas.

Este processo de tratamento de micropoluentes apresentou um custo/eficácia muito favorável e mais competitivo do que tecnologias como a ozonização, tratamento por carvão activado ou nanofiltração. Contudo, requer uma área de implementação maior (Janzen *et al.*, 2009). Para zonas rurais, esta abordagem é muito interessante, uma vez que é de fácil operação, e o tratamento deste tipo de micropoluentes se torna uma realidade. Para além disso permite a sua utilização para soluções, como referido anteriormente.

## 10.2 Sistema de tratamento biológico

### 10.2.1 Lamas Activadas

As lamas activadas são um processo biológico de tratamento de águas residuais. Trata-se de um processo de depuração acelerada da matéria orgânica na presença de oxigénio (aeróbio) com principal objectivo de transformar a matéria solúvel, em

matéria sedimentável, através de elevadas concentrações de microrganismos (Metcalf e Eddy, 2004).

Na Figura 18 mostra-se um esquema de um modelo convencional de lamas activadas.

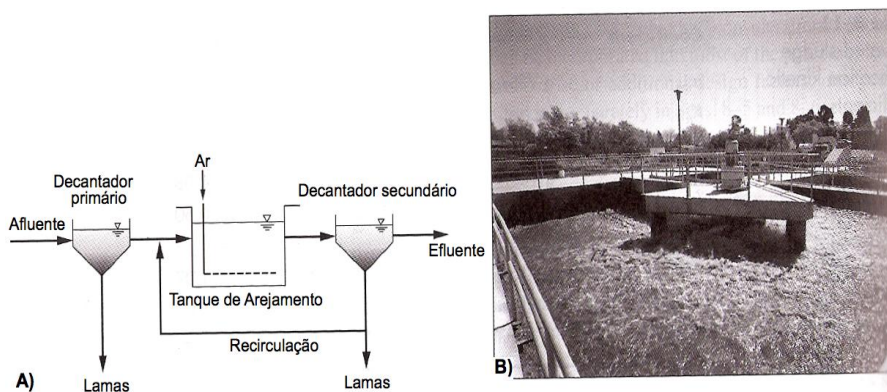


Figura 18 – **A)** Esquema representativo do sistema de lamas activadas; **B)** Fotografia de um sistema de lamas activadas (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

Apesar de ser um método bastante eficaz na remoção de matéria orgânica, é menos eficaz na remoção de micropoluentes. Como referido anteriormente, grande parte dos compostos constituintes de filtros de UV ficam retidos na fase sólida das ETAR, não sendo por esse motivo o sistema de tratamento mais adequado para a remoção deste tipo de compostos, principalmente se o destino final das lamas produzidas for a agricultura. (Larsen *et al.*, 2004).

A eficiência de remoção destes compostos poderá ser melhorada, caso se faça uma operação do sistema de lamas activadas dedicado, isto é, por exemplo, com biomassa adaptada à remoção deste tipo de compostos.

### 10.2.2 Bioreactores de Membrana

Neste sistema utiliza-se um bioreactor (reactor com biomassa) e uma microfiltração como único processo de separação de sólidos no tratamento de águas residuais, não existindo assim uma decantação secundária e/ou uma filtração do efluente.

Os bioreactores de membrana podem-se apresentar em duas configurações básicas (Kupper *et al.*, 2006):

- Bioreactores integrados que utilizam membranas imersas no bioreactor;
- Bioreactores de membrana de recirculação, onde o módulo da membrana se situa fora do bioreactor.

Na Figura 19 mostra-se uma representação de um tipo de bioreactor de membranas (módulo de membranas imersas).

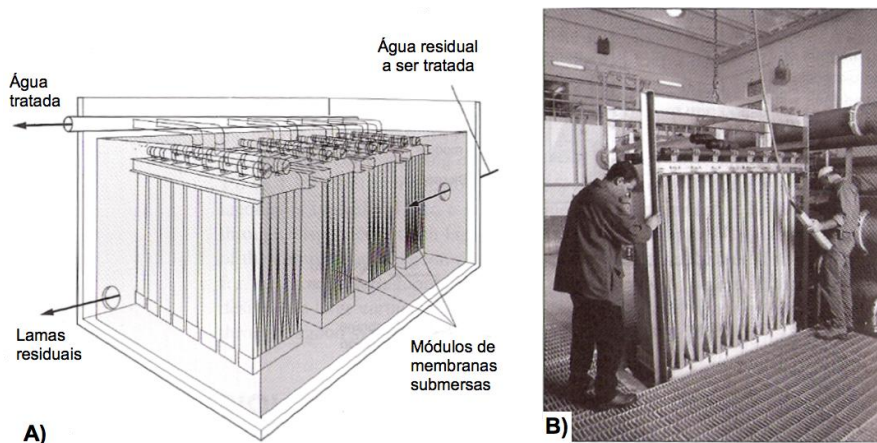


Figura 19 – **A)** Representação esquemática de bioreactor de membrana com módulo de membranas imersas; **B)** Módulo de membrana a ser colocado no bioreactor (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

Na primeira configuração, a membrana de microfiltração está imersa directamente no reactor de lamas activadas. As membranas são agrupadas em módulos e sujeitas a vácuo, por onde a água é permeada, ficando os sólidos no reactor. Para manter os sólidos suspensos totais no reactor biológico e para limpar o exterior das membranas, é introduzido ar comprimido através de uma tubagem com sistema de difusão na base dos módulos de membranas. Este ar garante as necessidades de oxigénio no sistema.

Por outro lado, na segunda configuração, as lamas activadas do bioreactor são bombadas para uma membrana tubular de pressão controlada, onde os sólidos ficam retidos dentro da membrana e a água passa por fora desta. Os sólidos retidos na membrana são recirculados para o tanque de lamas activadas. A força motriz que comanda este processo é a pressão criada pela alta velocidade de passagem pela membrana (Metcalf e Eddy, 2004).

Segundo Larsen *et al.*, (2004), os bioreactores de membrana são uma solução pouco eficiente no tratamento de micropoluentes. A diferença principal na linha de tratamento deste sistema para uma ETAR convencional, é que o decantador secundário é substituído por um conjunto de membranas. Estas membranas podem ser de microfiltração ou ultrafiltração, no entanto, a porosidade das membranas é cerca de 100 a 1000 vezes maior do que o tamanho físico das partículas de micropoluentes, onde estão incluídos os compostos constituintes de filtros de UV. Consequentemente, não existe uma retenção física directa destes compostos.

### 10.3 Processos de tratamento físico-químico

#### 10.3.1 Ozonização

O ozono é utilizado no tratamento de águas residuais principalmente para controlo de odores. É um agente oxidante extremamente forte, com capacidade para produzir efeitos sobre os contaminantes susceptíveis à oxidação, como pesticidas e compostos farmacêuticos e funções de inactivação microbiológica (Metcalf e Eddy, 2004). Na Figura 20 mostra-se uma configuração convencional de um processo de ozonização.

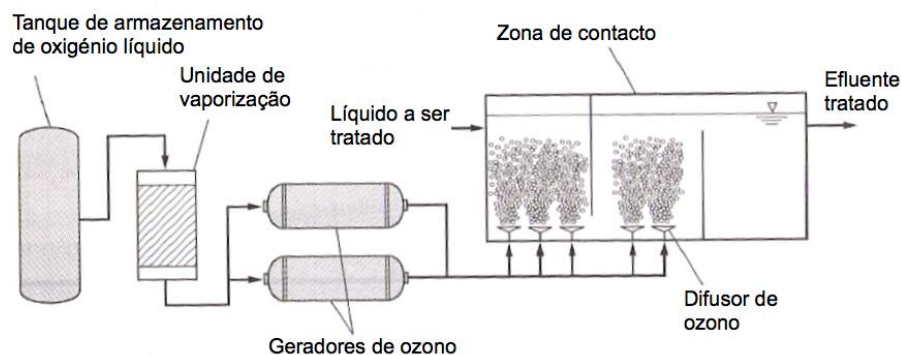


Figura 20 – Diagrama de um processo de ozonização (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

Na ETAR de Alcalá de Henares em Madrid, efectuou-se um estudo na degradação de diversos micropoluentes através de um processo de ozonização. No Quadro 11 mostram-se os valores relativos aos compostos constituintes de filtros UV envolvidos neste processo: 4-metilbenzilideno cânfora (4-MBC), benzofenona-3 (BP3), etil-hexil-metoxicinamato (EHMC) e octil triazone (OT).

Quadro 11 – Representação da remoção de 4-MBC, OB, EHMC e OT durante o tratamento por ozonização. Concentrações em ng/l (adaptado de Rosal *et al.*, 2010)

	Tempo de ozonização (min)							Dose de Ozono necessário para remoção
	LDQ	0	2	3	4	10	15	
4-MBC	39	55	50	65	39	72	54	Não é removido
OB	33	123	89	100	102	119	119	Não é removido
EHMC	15	234	274	322	231	214	204	Não é removido
OT	16	114	115	113	81	95	91	340 $\mu$ M para 20% de remoção

Para cada composto existe um limite de quantificação (LQ) e detecção (LD), que representa a menor concentração que o analito pode ter para que detectado. A dose usada de ozono durante os 15 minutos de tratamento foi 0,34 mmol/l de água residual. Apesar de existirem variações nas concentrações dos quatro compostos, houve uma tendência para a sua diminuição com o aumento da dosagem de ozono. Contudo, estes compostos constituintes de filtro de UV foram resistentes durante os 15 minutos de tratamento, sofrendo baixas eficiências de remoção. Apenas o OT atingiu uma remoção de 20% mas com doses de ozono muito elevadas (340  $\mu$ M). Para os outros compostos estudados, não se atingiu a dose necessária de ozono para a sua remoção.

Apesar dos valores verificados para o 4-MBC, BP-3, EHMC e OT, os outros micropoluentes deste estudo (ibuprofeno, cafeína, diclofenaco entre outros), tiveram de um modo geral, resultados positivos. Os resultados demonstraram que, com uma dose de ozono de 90  $\mu$ M e com o mesmo período de tempo (15 min), 86% dos micropoluentes foram removidos (atingiram concentrações abaixo do limite de quantificação). Concluiu-se assim que, a remoção de micropoluentes através deste processo não varia apenas com doses de ozono aplicadas, mas também com a resistência destes ao tratamento, ou seja, o ozono foi eficiente no tratamento de grande parte dos micropoluentes mas não para os compostos constituintes de filtros de UV (Rosal *et al.*, 2010).

### 10.3.2 Nanofiltração e Ultrafiltração

Tanto a nanofiltração como a ultrafiltração, são um processo de separação por membranas, sendo consideradas tecnologias promissoras na separação de solutos presentes na água, neutros ou carregados. No caso da nanofiltração, este processo tem a capacidade de reter partículas de dimensões superiores a um nanómetro, tais como, compostos orgânicos e inorgânicos, bactérias e vírus, diminuindo os requisitos de desinfecção. A ultrafiltração apresenta uma porosidade superior nas suas membranas pelo que a sua eficiência de remoção é menor (Metcalf e Eddy, 2004). Na Figura 21 mostra-se o princípio de funcionamento destas duas tecnologias.

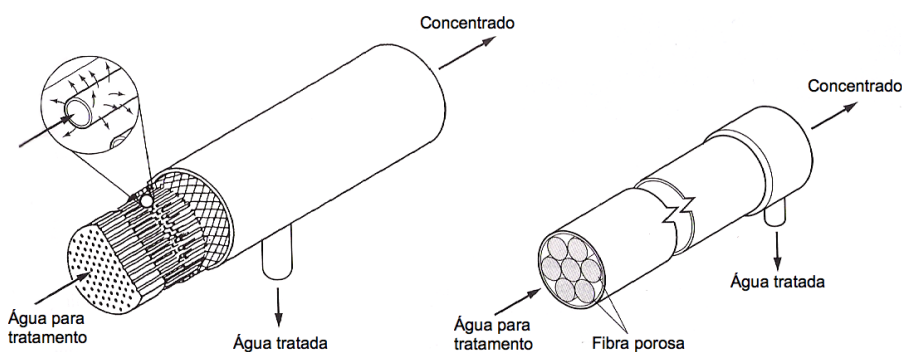


Figura 21 – Tubos de membranas porosas dos processos de filtração (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

O estudo realizado por Yoon *et al.*, (2006), teve como objectivo avaliar as eficiências de remoção de diversos micropoluentes através de duas tecnologias: ultrafiltração e nanofiltração. Dos 28 micropoluentes estudados, apenas um é composto constituinte de filtro de UV, a oxibenzona. Para a tecnologia ultrafiltração, a oxibenzona sofreu uma remoção de cerca de 77%, enquanto para a nanofiltração de 87%. A menor eficiência de remoção da ultrafiltração, deve-se ao facto de ter uma membrana com poros de maiores dimensões em comparação com a nanofiltração, (Yoon *et al.*, 2006). Snyder *et al.*, (2007), realizaram um estudo semelhante obtendo resultados idênticos em relação ao mesmo composto. Utilizando uma tecnologia de ultrafiltração Ionics<sup>®</sup>, conseguiu-se remover cerca de 84,4% da concentração total afluente de oxibenzona.

Apesar dos resultados interessantes, seria necessário avaliar o comportamento de outros compostos constituintes de filtros de UV, perante estas tecnologias.

### 10.3.3 Osmose Inversa

É um processo de filtração por membranas, cujo funcionamento consiste na passagem forçada de água residual através de uma membrana, mantendo o soluto de um lado e permitindo que o solvente puro passe para o outro. A membrana semi-permeável utilizada na osmose inversa contém pequenos poros através dos quais a água flui, e na qual ficam retidos os compostos orgânicos tais como sais e outros minerais naturais, que geralmente têm uma estrutura molecular de maior dimensão do que a água. Contudo, substâncias químicas com estruturas de dimensão inferior a esta, como pesticidas e herbicidas não são retidas pelas membranas de osmose inversa (Metcalf e Eddy, 2004). Na Figura 22 mostra-se o princípio de funcionamento da operação de osmose inversa.

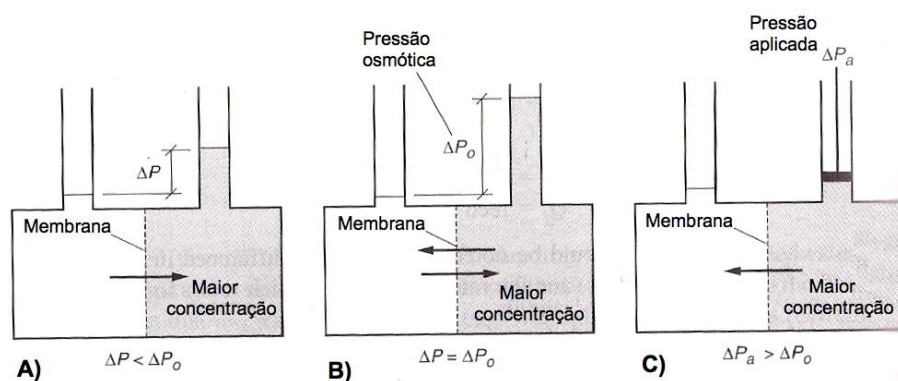


Figura 22 – **A)** Osmose; **B)** Equilíbrio osmótico; **C)** Osmose inversa (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

Snyder *et al.*, (2007), realizaram um estudo de remoção de vários micropoluentes através de processo de osmose inversa. Neste estudo o modelo da tecnologia utilizada foi o *Koch TFC-HR*. Dos micropoluentes em estudo, um é composto constituinte de filtro de UV, a oxibenzona. Verificou-se que a eficiência de remoção deste processo na oxibenzona foi de cerca de 88,5%, donde se concluiu que esta tecnologia é eficiente na remoção deste composto.

### 10.3.4 Carvão Activado

O carvão activado é um material poroso que pode ser utilizado para adsorver compostos químicos nocivos presentes numa água residual, constituindo um dos meios bastante eficazes para remoção de uma variedade de contaminantes e

poluentes das águas residuais industriais e domésticas. Na Figura 23 mostra-se o princípio de funcionamento deste processo.

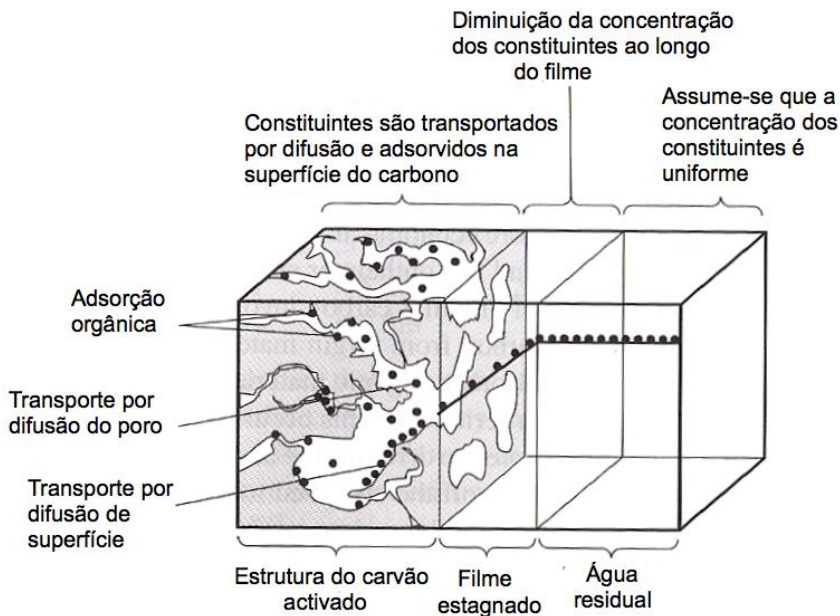


Figura 23 – Adsorção de um constituinte orgânico no processo de carvão activado (adaptado de Metcalf e Eddy, 2004)

A percolação de água pelo filtro de carvão activado granular, é normalmente realizada de cima para baixo, permitindo o contacto e a adsorção dos contaminantes à sua superfície e entre os poros dos grânulos, sendo esta adsorção dependente da temperatura e da natureza das substâncias. Ao longo do tempo, a percolação constante da água pelas colunas de carvão activado, conduz à saturação do mesmo, sendo necessária a sua regeneração periódica através da oxidação da matéria orgânica, ou alternativamente, faz-se uma extracção por solventes (oxidação química ou tratamento com ácidos ou bases). Constitui uma tecnologia bastante versátil e efectiva, particularmente quando se trata de águas pouco concentradas (Metcalf e Eddy, 2004).

No estudo realizado por Snyder *et al.*, (2006), foi aplicada esta tecnologia na remoção de OB. O modelo do processo de carvão activado utilizado foi *Norit Hydrodarco B* e a percentagem de remoção deste composto variou entre 79% e 99%, o que constituiu uma percentagem de remoção extremamente elevada.

## **11. Combinação de tecnologias para remoção de compostos constituintes de filtros de UV**

Com o objectivo de se obter o melhor tratamento possível de águas residuais, é necessário utilizar tecnologias com elevadas eficiências de remoção de poluentes e contaminantes. Com o aumento da complexidade dos compostos constituintes das águas residuais, é necessário criar novas abordagens de tratamento. Uma das soluções passa pela combinação de várias tecnologias de tratamento. Snyder *et al.*, (2007), realizaram vários ensaios na remoção de micropoluentes. De todos os micropoluentes estudados, apenas um é composto constituintes de filtro de UV, a oxibenzona.

### **11.1 Ultrafiltração/Osmose Inversa**

Neste ensaio, o reactor de ultrafiltração recebe efluente de uma ETAR com concentrações de oxibenzona de cerca de 48 ng/l. Nesta etapa, esta concentração é reduzida para cerca de 26 ng/l. Após o tratamento por osmose inversa, a concentração deste composto é reduzido para menos de 1 ng/l. Neste caso, a ultrafiltração teve eficiência de remoção mais baixa (45,8%), enquanto a osmose inversa removeu quase na totalidade a oxibenzona (cerca de 96%) Snyder *et al.*, (2007).

### **11.2 Bioreactor de Membrana/Osmose Inversa**

Foram combinadas duas tecnologias para verificar as eficiências de remoção de vários micropoluentes, incluindo a oxibenzona. Os modelos utilizados no bioreactor de membrana foi *Mitsubishi Sterapore HF* e para a osmose inversa, *Saehan 4040 FL*. A concentração deste composto à entrada do bioreactor de membrana era cerca de 181 ng/l. Durante este tratamento, as concentrações deste composto constituinte de filtro de UV baixaram para 9,4 ng/l, sendo reduzido a menos de 1 ng/l na operação de osmose inversa. Nesta combinação de tecnologias, o bioreactor de membrana obteve uma eficiência de remoção de 94,8% e a osmose inversa por volta dos 95% (Snyder *et al.*, 2007).

Ainda em relação a esta combinação de tecnologias, foram efectuadas duas experiências na eficiência de remoção de micropoluentes (incluindo a oxibenzona) com modelos diferentes do anterior: bioreactor de membrana com o modelo *Zenon ZW 500C*, seguido de osmose inversa com modelo *Osmonics AK4040*. Na primeira experiência, a concentração de oxibenzona no afluente no bioreactor de membrana foi cerca de 37 ng/l, e após tratamento, a concentração baixou para cerca de 5,7 ng/l. Na osmose inversa, a concentração deste composto foi reduzida para valores inferiores a 1 ng/l. Assim sendo, a eficiência de remoção do bioreactor de membrana foi cerca de 84,6% e da osmose inversa, perto de 87%. Na segunda experiência e utilizando os mesmos modelos, os resultados já variaram. A eficiência de remoção da oxibenzona com recirculação no bioreactor de membrana foi cerca de 68%, enquanto que na operação de osmose inversa se registaram eficiências de cerca de 96%. Como são estudos muito recentes, é difícil explicar estas variações de eficiências de remoção. Contudo, esta combinação de tecnologias conseguiu reduzir as concentrações de oxibenzona para menos de 1 ng/l (Snyder *et al.*, 2007).

### **11.3 Microfiltração/Electrodiálise Inversa/Osmose Inversa**

A electrodiálise inversa, é um processo de desmineralização da água, onde os iões são atraídos por eléctodos sob o efeito de uma diferença de potencial eléctrico, sendo posteriormente separados por membranas. Neste ensaio, o reactor onde se processa a microfiltração recebeu uma concentração inicial de oxibenzona de cerca de 5,8 ng/l. Após este tratamento, a concentração diminuiu para 4,9 ng/l antes de entrar no reactor de electrodiálise inversa, onde sofre uma redução para 3,8 ng/l. À semelhança dos ensaios anteriores, a concentração deste composto à saída da operação de osmose inversa foi inferior a 1 ng/l. As eficiências de remoção para esta combinação de tecnologias foram: para a microfiltração, 15,5%; electrodiálise inversa, 22,4%; osmose inversa cerca de 78,9%. As eficiências de remoção para as duas primeiras tecnologias foram baixas devido às baixas concentrações de oxibenzona afluentes e também devido às limitações dessas mesmas tecnologias. Contudo, e apesar dessas limitações a concentração deste micropolvente foi reduzida para valores inferiores a 1 ng/l (Snyder *et al.*, 2007).

#### **11.4 Microfiltração/Osmose Inversa/Processos Avançados de Oxidação**

Com esta combinação de operações de tratamento, os micropoluentes foram removidos através de uma dupla microfiltração, seguida de uma operação de osmose inversa e por último, através de processos avançados de oxidação. Na microfiltração, a concentração de oxibenzona é reduzida de 121 ng/l para 77 ng/l. Após a passagem do efluente pelo tratamento de osmose inversa, a concentração foi reduzida para cerca de 6,1 ng/l e finalmente após o tratamento do efluente através dos processos avançados de oxidação, a concentração passou para 2,1 ng/l. Assim, a eficiência de remoção de oxibenzona na microfiltração foi de cerca de 36,4%, na osmose inversa de cerca de 92,1% e por último, nos processos avançados de oxidação de cerca de 65,6% (Snyder *et al.*, 2007).

#### **11.5 Bioreactor de Membrana/Osmose Inversa/Nanofiltração**

Neste caso, este estudo foi elaborado por Kim *et al.*, (2007) realizado na Coreia do Sul, e teve como objectivo principal estudar as eficiências de remoção de micropoluentes numa linha de tratamento de uma ETAR. O reactor de membrana recebia uma concentração inicial de oxibenzona de cerca de 34 ng/l e esta foi reduzida para valores de cerca de 17 ng/l. No processo de osmose inversa, a concentração deste composto constituinte de filtro de UV, fica abaixo do limiar de detecção e o mesmo se passou com na operação de nanofiltração. Consequentemente, não é possível calcular a eficiência de remoção destas operações. No bioreactor de membrana foi registada uma eficiência de remoção de cerca de 50% e na osmose inversa de cerca de 97%. Estes resultados mostram também que é possível efectuar remoções significativas de oxibenzona (Kim *et al.*, 2007). Contudo, e à semelhança dos estudos referidos anteriormente, não foram realizadas determinações para outros compostos constituintes de UV, o que constitui de facto uma falta de informação significativa nesta área.

Estes estudos ajudam a compreender o comportamento das eficiências de remoção de micropoluentes e as tecnologias ou combinação destas, que são necessárias para aumentar a qualidade do efluente de uma ETAR. Também se tornam importantes para avaliações de custo/eficiência, uma vez que as diferentes

combinações de tecnologias e modelos, levam a diferentes resultados na remoção de compostos constituintes de UV e de micropoluentes de um modo geral.

No entanto, e como já foi referido considera-se que estes estudos não são suficientes. Num ensaio realizado por Snyder *et al.*, (2007), em que se utiliza microfiltração e dupla passagem no processo de osmose inversa, a concentração de oxibenzona aumentou de 31 ng/l para 60 ng/l, e neste estudo é referido que, por esta razão, ainda não é totalmente compreendido o comportamento destes micropoluentes.

No Quadro 12 mostra-se as combinações de tratamento referidas anteriormente e as respectivas eficiências de tratamento em relação ao composto constituinte de filtro de UV oxibenzona (OB).

Quadro 12 – Eficiências de remoção em percentagem do composto oxibenzona com diferentes combinações de tecnologias

Combinações de tratamento	Eficiências de tratamento (%)	Modelo da tecnologia
UF/OI <sup>(1)</sup>	45	<i>Zenon ZeeWeed 1000</i>
	96	<i>Saehan RO</i>
BRM/OI <sup>(1)</sup>	94,8	<i>Mitsubishi Sterapone HF</i>
	95	<i>Saehan 4040 FL</i>
BRM/OI <sup>(1)</sup>	94,8	<i>Zenon ZW 500C</i>
	95	<i>Osmonic AK4040</i>
MF/ER/OI <sup>(1)</sup>	15,5	<i>Memcor CMF-S 16S10T</i>
	22,4	<i>Dow Filmtec</i>
	78,9	<i>Aquamite V</i>
MF/OI/PAO <sup>(1)</sup>	36,4	<i>Memcor CMF-S 16S10T</i>
	92,1	<i>Aquamite V</i>
	65,6	-

Combinações de	Eficiências de	Modelo da tecnologia
----------------	----------------	----------------------

tratamento	tratamento (%)	
BRM/OI/NF <sup>(2)</sup>	50	<i>Pure-Envitech</i>
	97	<i>RE4040-FL</i>
	-	<i>NE4040-90-RF</i>

<sup>(1)</sup> Snyder *et al*, 2007

<sup>(2)</sup> Kim *et al*, 2007



## **12. Quadro resumo das tecnologias com eficiências de remoção**

Este capítulo tem como objectivo, a apresentação sumária das várias eficiências de remoção de compostos constituintes de filtros de UV através das tecnologias mencionadas ao longo deste trabalho. Nos Quadros 12 e 13, é mostrada essa informação.

- Coagulação-floculação (CF)
- Lamas activadas (LA)
- Biofiltros compactos (BF)
- Filtro de areia (FA)
- Leito de macrófitas com escoamento vertical (LMEV)
- Leito de macrófitas com escoamento horizontal (LMEH)
- Filtro biológico (FB)
- Microfiltração (MF)
- Ultrafiltração (UF)
- Nanofiltração (NF)
- Osmose inversa (OI)
- Carvão activado (CA)
- Ozonização (OZ)
- Electrodialise inversa (ER)
- Processos avançados de oxidação (PAO)

Quadro 13 – Eficiências de remoção, em percentagem, dos compostos OB, 4-MBC, EHMC, OC e OT (Parte 1)

	CF	LA	BF	FA	LMEV	LMEH	FB	OZ
OB	7 <sup>(1)</sup>	68±99 <sup>(2)</sup>	93 <sup>(2)</sup>	75±20 <sup>(2)</sup>	90 <sup>(2)</sup>	98±3 <sup>(2)</sup>	>99 <sup>(4)</sup>	20 <sup>(1)</sup> 3 <sup>(3)</sup>
4-MBC	14 <sup>(1)</sup>	-	-	-	-	-	-	23 <sup>(1)</sup> 2 <sup>(3)</sup>
EHMC	15 <sup>(1)</sup>	-	-	-	-	-	-	27 <sup>(1)</sup> 12 <sup>(3)</sup>
OC	20 <sup>(1)</sup>	-	-	-	-	-	-	16 <sup>(1)</sup>
OT	-	-	-	-	-	-	-	20 <sup>(3)</sup>

Tabela formatada

Quadro 14 - Eficiências de remoção, em percentagem, dos compostos OB, 4-MBC, EHMC, OC (Parte 2)

	MF	UF	NF	OI	CA	ER	PAO
OB	4 <sup>(1)</sup>	77 <sup>(5)</sup>	83 <sup>(5)</sup>	88,5 <sup>(4)</sup>	77,9 <sup>(4)</sup>	22,4 <sup>(4)</sup>	65,6 <sup>(4)</sup>
4-MBC	6 <sup>(1)</sup>	-	-	-	-	-	-
EHMC	7 <sup>(1)</sup>	-	-	-	-	-	-
OC	5 <sup>(1)</sup>	-	-	-	-	-	-

<sup>(1)</sup> Li *et al.*, 2007

<sup>(2)</sup> Matamoros *et al.*, 2009

<sup>(3)</sup> Rosal *et al.*, 2010

<sup>(4)</sup> Snyder *et al.*, 2007

<sup>(5)</sup> Yoon *et al.*, 2006

### 13. Discussão

De um modo geral, os produtos das indústrias farmacêuticas são um dos principais responsáveis pelo aparecimento de vários contaminantes nas ETAR. Para alguns destes contaminantes o seu tratamento é ineficiente, e por isso, a sua remoção nas estações de tratamento é muito reduzida. Devido ao tamanho destas partículas (certos casos, apenas alguns nanómetros), as ETAR convencionais não estão preparadas para efectuar a sua remoção. Os compostos constituintes de filtros de UV fazem parte desta gama de compostos de difícil tratamento.

Apesar de existirem vários estudos que comprovam os efeitos extremamente prejudiciais destes compostos, nomeadamente, efeitos mutagénico, disruptor endócrino (Schlumpf *et al.*, 2001 e Díaz-Cruz e Barceló, 2008), tóxico e ainda, persistente e bioacumulável, são poucas as estações de tratamento que contemplam tecnologias que efectuem a remoção destes compostos e outros com propriedades semelhantes. Como se tratam de contaminantes emergentes, ainda não existem estudos suficientes para, a curto prazo, alterar a legislação em relação aos valores limites de emissão destes compostos para o ambiente. Devido ao elevado custo das tecnologias e sem legislação que obrigue a remoção desses compostos, estes produtos utilizados e descarregados diariamente pela sociedade estão a contaminar gradualmente os ecossistemas. Com o rápido aparecimento de novas tecnologias de produção nas várias indústrias (nanotecnologia) e novos produtos, será necessário haver um processo mais rápido de consciencialização e informação em relação a estes compostos emergentes. A própria legislação deveria acompanhar o rápido aparecimento destes novos produtos com a finalidade de proteger melhor o consumidor e o ambiente. As indústrias deviam estudar os produtos que lançam para o mercado e haver um esforço no sentido de produzirem produtos mais ecológicos, amigos do ambiente, da saúde pública e privilegiar o seu fácil tratamento.

No entanto, e segundo o que se estudou considera-se que as ETAR deveriam ser adaptadas à remoção destes compostos. Seja numa zona rural ou urbana, existem tecnologias promissoras na remoção destes micropoluentes.

Várias individualidades têm realçado a importância desta ideologia. O ex-presidente do *Institute for the Future*, Roy Amara, fez uma declaração marcante: “Temos a tendência de superestimar o efeito de uma tecnologia em curto prazo e subestimar o efeito a longo prazo”. A Figura 24 mostra essa mesma interpretação de Amara.

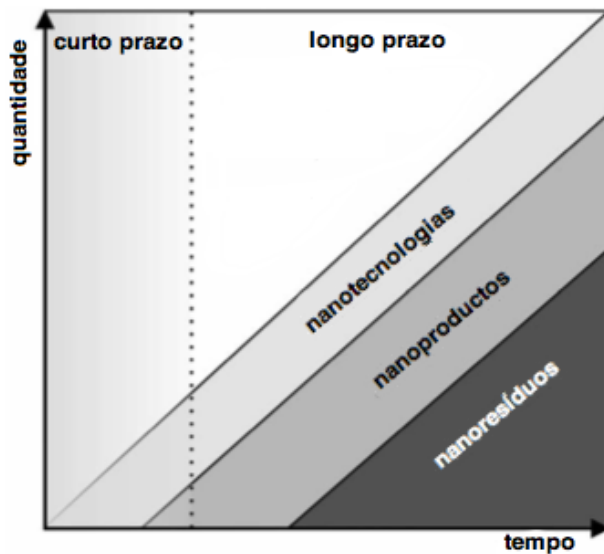


Figura 24 – Interpretação de Amara relativamente aos impactos da nanotecnologia (adaptado de Bystrzejska-Piotrowska *et al.*, 2009)

Outra posição importante foi descrita no livro *Cradle to Cradle* de William McDonough e Michael Braungart, onde foi explorado este conceito da transformação industrial através do *design* de produtos ecologicamente inteligentes e acabar com o antigo conceito de “*takes, makes and wastes*”. O objectivo seria criar valores ecológicos, sociais e económicos e superar os conflitos entre a indústria e o ambiente. Estas acções são importantes para alterar a maneira como se olha para os produtos que consumimos e conseqüentemente, alterar a maneira como vivemos no nosso planeta. A criação de comunidades mais ecológicas e sustentáveis não passa simplesmente pela evolução de soluções de tratamento dos nossos resíduos, mas também no modo como produzimos e consumimos os produtos.

## 14. Conclusões e aplicações futuras

O estudo da presença de determinados compostos emergentes em ETAR é urgente. Nestes compostos emergentes incluem-se alguns compostos constituintes de filtros de UV que, pela sua elevada utilização e características lipofílicas, poderão representar graves consequências se descarregados para os meios receptores. Estes compostos acumulam-se maioritariamente na fase sólida das ETAR uma vez que adsorvem a esta matriz.

Pela presente utilização de lamas de ETAR na agricultura, onde a legislação existente apenas se baseia na concentração de metais pesados e alguns nutrientes torna-se urgente que surjam também valores limite para vários contaminantes orgânicos (Documento de trabalho sobre Lamas da Comissão Europeia, 3 de Abril de 2000).

Uma vez que estes micropoluentes se apresentam nas ETAR em concentrações muito reduzidas, será necessário encontrar novos métodos analíticos para identificação e quantificação com valores de detecção e quantificação inferiores. Conseguir analisar matrizes sólidas é igualmente importante na monitorização de micropoluentes, incluindo compostos constituintes de filtros de UV. Tanto o método publicado por Plagellat *et al.*, (2006) na análise de matrizes sólidas como o método MSFI-BI-LOV, parecem ser promissores, sendo um sinal positivo em relação a esta matéria.

O comportamento de contaminantes emergentes requer mais estudos, já que os dados disponíveis são insuficientes e dão apenas uma perspectiva muito geral, embora preocupante. Actualmente, com actividades de investigação que contribuam para este campo, novos métodos mais eficazes e eficientes estão a ser desenvolvidos.

A prevalência de distúrbios reprodutivos masculino e cancro testicular não pára de aumentar. A exposição aos produtos químicos que perturbam a acção das hormonas naturais tem sido associada a estas doenças e é importante identificar os desreguladores endócrinos e os seus objectivos de acção. Vários estudos mostram que compostos constituintes de filtros de UV tais como 4-MBC, BP1, BP3, BP4, EHMC, OC entre outros, têm efeitos de desregulador endócrino (Fent *et al.*, 2006; Nashev *et al.*, 2010; Díaz-Cruz e Barceló, 2009; Li *et al.*, 2007; Poiger, 2004).

Sabendo que existe a tendência de certos compostos para serem produzidos totalmente em nanopartículas, há o aumento da preocupação ambiental e de saúde pública uma vez que estes compostos não são removidos em ETAR convencional. Assim sendo, existe alguma pressão na optimização destas estações de tratamento para se materializar uma maior eficiência na remoção de compostos constituintes de filtros de UV. Combinações de tecnologias com altas eficiências de remoção, (nanofiltração, osmose inversa carvão activado) podem ser a solução para este problema. Tendo em conta estudos recentes, a optimização das ETAR para algumas tecnologias têm resultados satisfatórios, em comparação com linhas de tratamento convencionais. Contudo, o custo inerente à adopção destas tecnologias, nomeadamente custos energéticos, e a necessidade de operadores com elevada especialização poderá conduzir a uma resistência na implementação das mesmas (Runcoat *et al.*, 2010, Verlicchi *et al.*, 2010, e Larsen *et al.*, 2004). Em contrapartida, filtros biológicos e leito de macrófitas provaram ter eficiências de remoção de micropoluentes bastante elevadas, podendo ser uma tecnologia viável em áreas rurais (uma vez que a área de implementação é bastante elevada).

Apesar deste trabalho ser uma revisão bibliográfica, seria importante realizar uma componente prática sobre este tema em Portugal. Um estudo neste temática poderia ajudar a perceber as limitações que as ETAR no nosso país apresentam no tratamento destes contaminantes:

1. Em relação à legislação e directivas, seria interessante averiguar os condicionantes que impedem ou atrasam uma rápida resolução deste problema e criar leis para melhor promover o ambiente e a saúde pública;
2. Seria importante determinar que tecnologias são utilizadas nas ETAR em Portugal para remover compostos constituintes de filtros de UV;
3. Saber os custos das tecnologias de remoção, tendo em conta uma análise de água teórica. Assim, tendo a água os mesmos parâmetros, seria mais fácil comparar tecnologias e seus custos;
4. Fazer um estudo sobre eficiências de remoção destas tecnologias e os seus custos em ETAR previamente seleccionadas;
5. Estudar novas tecnologias que potencialmente removam estes compostos e que tenham um melhor custo/eficiência;

6. A nível social, fazer um estudo de mercado centrado na confiança do consumidor relativamente aos produtos que compram e aos seus potenciais efeitos no ambiente e na saúde pública; este estudo permitiria também tirar conclusões em relação ao nível de informação disponível acerca dos potenciais impactos da produção e degradação destes produtos;
7. Determinar os planos de acção desenvolvidos pelas indústrias portuguesas no aperfeiçoamento do *design*, dos materiais de concepção e a informação disponível nos seus produtos como forma de alertar e consciencializar o público dos danos causados por determinados constituintes não só para a saúde pública mas também para o ambiente.

## 15. Referências Bibliográficas

Ahling, B., 1978. The combustion of waste containing DDT and Lindan. *The Science of The Total Environment* 9, 117-124.

Ahn, S., Yang, H., Lee, H., Moon, S., Chang, I., 2008. Alternative evaluation method in vitro for the water-resistant effect of sunscreen products. *Skin Research and Technology* 14, 187-191.

Albertini, B., Mezzena, M., Passerini, N., Rodriguez, L., Scalia, S., 2009. Evaluation of Spray Congealing as Technique for the Preparation of Highly Loaded Solid Lipid Microparticles Containing the Sunscreen Agent, Avobenzone. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 98, 2759-2769.

Alinsafi, A., Evenou, F., Abdulkarim, E.M., Pons, M.N., Zahraa, O., Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nejmeddine, A., 2007. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments* 74, 439-445.

Allen, N.S., Edge, M., Ortega, A., Liauw, C.M., Stratton, J., McIntyre, R.B., 2002. Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings. *Polymer Degradation and Stability* 78, 467-478.

Balmer, M.E., Buser, H.R., Mueller, M.D., Poiger, T., 2004. Occurrence of the organic UV Filter compounds BP-3, 4-MBC, EHMC, and OC in wastewater, surface waters, and in fish from Swiss Lakes. *Plant Protection Chemistry*, 2-50

Balmer, M.E., Buser, H.R., Mueller, M.D., Poiger, T., 2005. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. *Environmental Science and Technology* 39, 953-962.

Barnes, K., Kolpin W., Furlong T., Zaugg S., Meyer M., 2008. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - I) Groundwater. *Science of The Total Environment* 402, 192-200.

Brar, S.K., Verma, M., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., 2010. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge - Evidence and impacts. *Waste Management* 30, 504-520.

Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32, 33-177.

Cahill, J.D., Furlong, E.T., Burkhardt, M.R., Kolpin, D., Anderson, L.G., 2004. Determination of pharmaceutical compounds in surface and ground water samples by solid-phase extraction and high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1041, 171–180.

Chalutz, E., Droby, S., Wilson, C.L., Wisniewski, M.E., 1992. UV-induced resistance to postharvest diseases of citrus fruit. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 15, 367-371.

Coronado, M., De Haro, H., Deng, X., Rempel, M.A., Lavado, R., Schlenk, D., 2008. Estrogenic activity and reproductive effects of the UV-filter oxybenzone (2-hydroxy-4-methoxyphenyl-methanone) in fish. *Aquatic Toxicology* 90, 182-187.

Couteau, C., Alami, S., Guit-Ron, M., Papis, E., Coiffard, L.J.M., 2008. Mineral filters in sunscreen products - comparison of the efficacy of zinc oxide and titanium dioxide by in vitro method. *Pharmazie* 63, 58-60.

Cusack, C., Danby, C., Fallon, J.C., Ho, W.L., Murray, B., Brady, J., O'Kelly, P., Ambrose, N., Kearns, G., Murphy, G.M., 2008. Photoprotective behaviour and sunscreen use: impact on vitamin D levels in cutaneous lupus erythematosus. *Photodermatol Photoimmunol Photomed.* 24, 260-267.

Danovaro, R., Corinaldesi, C., 2003. Sunscreen products increase virus production through prophage induction in marine bacterioplankton. *Microbial Ecology* 45, 109-118.

Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* 107, 907–938.

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J-P., Giudice, L., Hauser, R., Prins, G., Soto, A., Zoeller, R., Gore, A., 2009. Endocrine Disruption Chemicals. *Endocrine Society Scientific Statement. Endocrine Reviews* 30. 293-342

Díaz-Cruz, M., Llorca, M., Barceló, D., 2008. Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 27, 873-887.

Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2009. Chemical analysis and ecotoxicological effects of organic UV-absorbing compounds in aquatic ecosystems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 708-717.

Díaz-Cruz, M.S., García-Galán, M.J., Guerra, P., Jelic, A., Postigo, C., Eljarrat, E., Farré, M., López de Alda, M.J., Petrovic, M., Barceló, D., 2009. Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 1263-1275.

Diffey, B., Tanner, R., Matts, P., Nash, J., 2000. In vitro assessment of the broad-spectrum ultraviolet protection of sunscreen products. *Journal of the American Academy of Dermatology* 43, 1024-1035.

Dolliver, H., Kumar, K., Gupta, S., 2007. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil. *Journal of Environmental Quality* 36, 1224–1230.

Eljarrat, E., Marsh, G., Labandeira, A., Barceló, D., 2008. Effect of sewage sludges contaminated with polybrominated diphenylethers on agricultural soils. *Chemosphere* 71, 1079-1086.

Faass, O., Schlumpf, M., Reolon, S., Henseler, M., Maerkel, K., Durrer, S., Lichtensteiger, W., 2009. Female sexual behavior, estrous cycle and gene expression in sexually dimorphic brain regions after pre- and postnatal exposure to endocrine active UV filters. *NeuroToxicology* 30, 249-260.

Fent, K., Zenker, A., Rapp, M., 2006. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environmental Pollution* In Press, Corrected Proof.

Fick, J., Soderstrom, H., Lindberg, R.H., Phan, C., Tysklind, M., Larsson, D.G.J., 2009. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28, 2522–2527.

Garoli, D., Pelizzo, M.G., Nicolosi, P., Peserico, A., Tonin, E., Alaibac, M., 2009. Effectiveness of different substrate materials for in vitro sunscreen tests. *Journal of Dermatological Science* 56, 89-98.

Gaspar, L.R., Campos, P.M.B.G., 2006. Evaluation of the photostability of different UV filter combinations in a sunscreen. *International Journal of Pharmaceutics* 307, 123-128.

Gies, P.H., Roy, C.R., Toomey, S., McLennan, A., 1998. Protection against solar ultraviolet radiation. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 422, 15-22.

Giokas, D.L., Salvador, A., Chisvert, A., 2007. UV filters: From sunscreens to human body and the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 360-374.

González, S., Fernandez-Lorente, M., Gilaberte-Calzada, Y., 2008. The latest on skin photoprotection. *Clinics in Dermatology* 26, 614-626.

González-Aguilar, G.A., Zavaleta-Gatica, R., Tiznado-Hernández, M.E., 2007. Improving postharvest quality of mango "Haden" by UV-C treatment. *Postharvest Biology and Technology* 45, 108-116.

Han, F., Kambala, V.S.R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., Naidu, R., 2009. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General* 359, 25-40.

Hany, J., Nagel, R., 1995. Detection of UV filter substances in breast milk. *German Food Observations* 91, 341-345

Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5-17.

Henze, M., 1997. Waste design for households with respect to water, organics and nutrients. *Water Science and Technology* 35, 113-120.

Kim, Sang D., Jaeweon Cho, In S. Kim, Brett J. Vanderford, and Shane A. Snyder, 2007, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in south korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research* 41, 1013-1021.

Inui, M., Adachi, T., Takenaka, S., Inui, H., Nakazawa, M., Ueda, M., Watanabe, H., Mori, C., Iguchi, T., Miyatake, K., 2003. Effect of UV screens and preservatives on vitellogenin and choriogenin production in male medaka (*Oryzias latipes*). *Toxicology* 194, 43-50.

Janjua, N.R., Mogensen, B., Andersson, A.M., Petersen, J.H., Henriksen, M., Skakkebaek, N.E., Wulf, H.C., 2004. Systemic absorption of the sunscreens benzophenone-3, octyl-methoxycinnamate, and 3-(4-methyl-benzylidene) camphor

after whole-body topical application and reproductive hormone levels in humans. *Journal of Investigative Dermatology* 123, 57–61.

Janzen, N., Banzhaf, S., Scheytt, T., Bester, K., 2009. Vertical flow soil filter for the elimination of micro pollutants from storm and waste water. *Chemosphere* 77, 1358-1365.

Jarry, H., Christoffel, J., Rimoldi, G., Koch, L., Wuttke, W., 2004. Multi-organic endocrine disrupting activity of the UV screen benzophenone 2 (BP2) in ovariectomized adult rats after 5 days treatment. *Toxicology* 205, 87-93.

Jin, X., Hu, J., Ong, S.L., 2010. Removal of natural hormone estrone from secondary effluents using nanofiltration and reverse osmosis. *Water Research* 44, 638-648.

Juang, L.J., Wang, B.S., Tai, H.M., Hung, W.J., Huang, M.H., 2008. Simultaneous identification of eight sunscreen compounds in cosmetic products using high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of Food and Drug Analysis* 16, 22-28.

Jürgens, M.D., Holthaus, K.I.E., Johnson, A.C., Smith, J.J.L., Hetheridge, M., Williams, R.J., 2002. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Environmental Toxicology Chemistry* 21, 480–488.

Kahn, F.I., Natrajan, B.R., Revathi, P., 2001. GreenPro: a new methodology for cleaner and greener process design. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 14, 307-328.

Kahru, A., Dubourguier, H.C., 2009. From ecotoxicology to nanoecotoxicology. *Toxicology In Press, Corrected Proof*.

Kakani, V.G., Reddy, K.R., Zhao, D., Sailaja, K., 2003. Field crop responses to ultraviolet-B radiation: a review. *Agricultural and Forest Meteorology* 120, 191-218.

Kako, Y., Toyoda, Y., Hatanaka, Y., Suwa, Y., Nukaya, H., Nagao, M., 1992. Inhibition of mutagenesis by p-aminobenzoic acid as a nitrite scavenger. *Mutation Research Letters* 282, 119-125.

Karsten, U., Sawall, T., West, J., Wiencke, C., 2000. Ultraviolet sunscreen compounds in epiphytic red algae from mangroves. *Hydrobiologia* 432, 159-171

Kawaguchi, M., Ito, R., Honda, H., Endo, N., Okanouchi, N., Saito, K., Seto, Y., Nakazawa, H., 2008. Simultaneous analysis of benzophenone sunscreen compounds in water sample by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1200, 260-263.

Klammer, H., Schlecht, C., Wuttke, W., Schmutzler, C., Gotthardt, I., Kohrle, J., Jarry, H., 2007. Effects of a 5-day treatment with the UV-filter octyl-methoxycinnamate (OMC) on the function of the hypothalamo-pituitary-thyroid function in rats. *Toxicology* 238, 192-199.

Kinney, C.A., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Burkhardt, M.R., Zaugg, S.D., Werner, S.L., Bossio, J.P., Benotti, M.J., 2008. Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with biosolid or swine manure. *Environmental Science & Technology* 42, 1863–1870.

Knowland, J., McKenzie, E.A., McHugh, P.J., Cridland, N.A., 1993. Sunlight-induced mutagenicity of a common sunscreen ingredient. *FEBS Letters* 324, 309-313.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 36, 1202–1211.

Koutsouba, V., Heberer, B., Fuhrmann, K., Schmidt-Baumler, D., Tsipi, A., 2003. Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography–mass spectrometry. *Chemosphere* 51, 69-75

Kumar, K., Gupta, S.C., Baidoo, S.K., Chander, Y., Rosen, C.J., 2005. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. *Journal of Environmental Quality* 34, 2082–2085.

Kunz, P.Y., Fent, K., 2006a. Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of in vivo and in vitro estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. *Aquatic Toxicology* 79, 305-324.

Kunz, P.Y., Fent, K., 2006b. Estrogenic activity of UV filter mixtures. *Toxicology and Applied Pharmacology* 217, 86-99.

Kunz, P.Y., Fent, K., 2008. Mixture activity of three estrogenic UV-filters in fish (*Pimephales promelas*). *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A: Molecular & Integrative Physiology* 151, S3-S4.

Kunz, P.Y., Galicia, H.F., Fent, K., 2001. Assessment of hormonal activity of UV filters in tadpoles of frog *Xenopus laevis* at environmental concentrations. *Marine Environmental Research* 58, 431-435.

Kupper, T., Berset, J.D., Etter-Holzer, R., Furrer, R., Tarradellas, J., 2004. Concentraions and specific loads of polycyclic musks in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere* 54, 1111–1120.

Kupper, T., Plagellat, C., Brändli, R.C., de Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2006. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Research* 40, 2603-2612.

Lademann, J., Weigmann, H.J., Rickmeyer, C., Barthelmes, H., Schaefer, H., Mueller, G., Sterry, W., 1999. Penetration of titanium dioxide microparticles in a sunscreen formulation into the horny layer and the follicular orifice. *Skin Pharmacology and Applied Skin Physiology*. 12, 247-256.

Lambropoulou, D.A., Giokas, D.L., Sakkas, V.A., Albanis, T.A., Karayannis, M.I., 2002. Gas chromatographic determination of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and octyldimethyl-p-aminobenzoic acid sunscreen agents in swimming pool and bathing waters by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* 967 (2), 243–253.

Larsen, T.A., Lienert, J., Joss, A., Siegrist, H., 2004. How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology* 113, 295-304.

Larsen, Tove A., and Willi Gujer, 1997. The concept of sustainable urban water management. *Water Science and Technology* 35, 3-10.

Matamoros, Víctor, Carlos Arias, Hans Brix, and Josep M. Bayona, 2009, Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products, *Water Research* 43, 55-62.

Maynard, Andrew D., 2006. Nanotechnology: Assessing the risks, *Nano Today* 1, 22-33.

Mturi, J., Martincigh, B., 2008. Photostability of the sunscreens agent 4-tert-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane (avobenzone) in solvents of different polarity and proticity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200, 410-420.

Muñoz, I., Gómez-Ramos, M., Agüera, A., Fernández-Alba, A., García-Reyes, J., and Molina-Díaz, A., 2009. Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and the environmental risk of reusing effluents in agriculture, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28, 676-694.

Nakata, H., Sayaka, M., Shinohara, R., Filatreau, J., Isobe, T., Takahashi, S., Tanabe, S., 2009. Occurrence and concentrations of persistent personal care products, organic UV filters, in the marine environment. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry – Environmental research in Asia*, pp. 239-246.

Nashev, Lyubomir G., Daniela Schuster, Christian Laggner, Seloni Sodha, Thierry Langer, Gerhard Wolber, and Alex Odermatt, 2010. The uv-filter benzophenone-1 inhibits 17[beta]-hydroxysteroid dehydrogenase type 3: Virtual screening as a strategy to identify potential endocrine disrupting chemicals, *Biochemical Pharmacology* 79, 1189-1199.

Nohynek, Gerhard J., Eric Antignac, Thomas Re, and Herve Toutain, 2010. Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients, *Toxicology and Applied Pharmacology* 243, 239-259.

Oliveira, Hugo M., Marcela A. Segundo, José L. F. C. Lima, Manuel Miró, and Victor Cerde, 2010, On-line renewable solid-phase extraction hyphenated to liquid chromatography for the determination of uv filters using bead injection and multisyringe-lab-on-valve approach, *Journal of Chromatography A* 1217, 3575-3582.

Li, W., Ma, Y., Guo, C., Hu, W., Liu, K., Wang, Y., Zhu, T., 2007. Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. *Water Research* 41, 3506-3512.

Lim, H.W., Cooper, K., 1999. The health impact of solar radiation and prevention strategies. *Journal of the American Academy of Dermatology* 41, 81-99.

Lindsey, M.E., Meyer, M., Thurman, E.M., 2001. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials, in groundwater and surface water using

solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 73, 4640–4646.

Lines, M.G., 2008. Nanomaterials for practical functional uses. *Journal of Alloys and Compounds* 449, 242-245.

Loos, R., Wollgast, J., Huber, T., Hanke, G., 2007. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 1469–1478.

Loraine, G.A., Pettigrove, M.E., 2006. Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in Southern California. *Environmental Science & Technology* 40, 687–695.

Macova, M., Escher, B.I., Reungoat, J., Carswell, S., Chue, K.L., Keller, J., Mueller, J.F., 2010. Monitoring the biological activity of micropollutants during advanced wastewater treatment with ozonation and activated carbon filtration. *Water Research* 44, 477-492.

Maerkel, K., Durrer, S., Henseler, M., Schlumpf, M., Lichtensteiger, W., 2007. Sexually dimorphic gene regulation in brain as a target for endocrine disruptors: Developmental exposure of rats to 4-methylbenzylidene camphor. *Toxicology and Applied Pharmacology* 218, 152-165.

McClellan, K., Halden, R.U., 2010. Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. *Water Research* 44, 658-668.

Melquiades, F.L., Ferreira, D.D., Appoloni, C.R., Lopes, F., Lonni, A.G., Oliveira, F.M., Duarte, J.C., 2008. Titanium dioxide determination in sunscreen by energy dispersive X-ray fluorescence methodology. *Analytica Chimica Acta* 613, 135-143.

Metcalf e Eddy, 2004. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, fourth ed. McGraw-Hill Co., New York.

Moldovan, Z., 2006. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere* 64, 1808–1817.

Nagtegaal, M., Ternes, T.A., Baumann, W., Nagel, R., 1997. UV filters in water and fish. *UWSF* 9, 79-86.

Plagellat, C., Kupper, T., Furrer, R., de Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J., 2006. Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. *Chemosphere* 62, 915-925.

Poiger, T., Buser, H.-R., Balmer, M.E., Bergqvist, P.-A., Müller, M.D., 2004. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. *Chemosphere* 55, 951-963.

Puccetti, G., Leblanc, R.M., 2000. A sunscreen-tanning compromise: 3D visualization of the actions of titanium dioxide particles and dihydroxyacetone on human epiderm. *Photochemistry Photobiology* 71, 426-430.

Reijnders, L., 2006. Cleaner nanotechnology and hazard reduction of manufactured nanoparticles. *Journal of Cleaner Production* 14, 124-133.

Reungoat, J., Macova, M., Escher, B.I., Carswell, S., Mueller, J.F., Keller, J., 2010. Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration. *Water Research* 44, 625-637.

Roberts, P.H., Thomas, K.V., 2006. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment* 356, 143–153.

Robichaud, C., Uyar, A., Darby, M., Zucker, L., Wiesner, M., 2009. Estimates of upper bounds and trends in nano-TiO<sub>2</sub> production as a basis for exposure assessment. *Environmental Science Technology* 213, 30-37

Rodil, R., Moeder, M., 2008. Development of a simultaneous pressurised-liquid extraction and clean-up procedure for the determination of UV filters in sediments. *Analytica Chimica Acta* 612, 152-159.

Rodil, R., Schrader, S., Moeder, M., 2009. Non-porous membrane-assisted liquid-liquid extraction of UV filter compounds from water samples. *Journal of Chromatography A* 1216, 4887-4894.

Rosal, R., Rodríguez, A., Perdigón-Melón, J.A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M.J., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2010. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research* 44, 578-588.

Routledge, E.J., Parker, J., Odum, J., Ashby, J., Sumpter, J.P., 1998. Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic. *Toxicology and Applied Pharmacology* 153, 12–19.

Sanderson, H., Johnson, D.J., Reitsma, T., Brain, R.A., Wilson, C.J., Solomon, K.R., 2004. Ranking and prioritization of environmental risks of pharmaceuticals in surface waters. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 39, 158-183.

Sayre, R.M., Dowdy, J.C., Gerwig, A.J., Shields, W.J., Lloyd, R.V., 2005. Unexpected photolysis of the sunscreen octinoxate in the presence of the sunscreen avobenzene. *Photochemistry Photobiology* 81, 452-456.

Sayre, R.M., Dowdy, J.C., 2010. Examination of Solar Simulators Used for the Determination of Sunscreen UVA Efficacy. *Photochemistry Photobiology* 86, 162-167.

Scalia, S., Tursilli, R., Bianchi, A., Nostro, P.L., Bocci, E., Ridi, F., Baglioni, P., 2006. Incorporation of the sunscreen agent, octyl methoxycinnamate in a cellulosic fabric grafted with [beta]-cyclodextrin. *International Journal of Pharmaceutics* 308, 155-159.

Schlecht, C., Klammer, H., Frauendorf, H., Wuttke, W., Jarry, H., 2008. Pharmacokinetics and metabolism of benzophenone 2 in the rat. *Toxicology* 245, 11-17.

Schlumpf, M., Schmid, P., Durrer, S., Conscience, M., Maerker, K., Henseler, M., Gruetter, M., Herzog, I., Reolon, S., Ceccatelli, R., Faass, O., Stutz, E., Jarry, H., Wuttke, W., Lichtensteiger, W., 2004. Endocrine activity and developmental toxicity of cosmetic UV filters: an update. *Toxicology* 205, 113-112.

Schmitt, C., Oetken, M., Dittberner, O., Wagner, M., Oehlmann, J., 2008. Endocrine modulation and toxic effects of two commonly used UV screens on the aquatic invertebrates *Potamopyrgus antipodarum* and *Lumbriculus variegatus*. *Environmental Pollution* 152, 322-329.

Schneider, S., Deckardt, K., Hellwig, J., Kuttler, K., Mellert, W., Schulte, S., van Ravenzwaay, B., 2005. Octyl methoxycinnamate: Two generation reproduction toxicity in Wistar rats by dietary administration. *Food and Chemical Toxicology* 43, 1083-1092.

Seborg, T., Basse, L.H., Halling-Sorensen, B., 2007. Risk assessment of topically applied products. *Toxicology* 236, 140-148.

Seite, S., Christiaens, F., Bredoux, C., Compan, D., Zucchi, H., Lombard, D., Fournier, A., Young, A.R., 2010. A broad-spectrum sunscreen prevents cumulative damage from repeated exposure to sub-erythral solar ultraviolet radiation representative of temperate latitudes. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* 24, 219-222.

Serpone, N., Dondi, D., Albini, A., 2007. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and skincare products. *Inorganica Chimica Acta* 360, 794-802.

Skeel, R.T., Schifeling, D.J., Horton, J., Tafelski, T.J., 1997. Common cancers-Genetics, origin, prevention, screening: Parts I and II. *Disease-a-Month* 43, 681, 683-742.

Snyder, Shane A., Samer Adham, Adam M. Redding, Fred S. Cannon, James DeCarolis, Joan Oppenheimer, Eric C. Wert, Yoon Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination* 202, 156-181.

Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking water treatment plant. *Science of the Total Environment* 329, 99-113.

Straub, J.r.O., 2002. Concentrations of the UV filter ethylhexyl methoxycinnamate in the aquatic compartment: a comparison of modelled concentrations for Swiss surface waters with empirical monitoring data. *Toxicology Letters* 131, 29-37.

Suzuki, T., Kitamura, S., Khota, R., Sugihara, K., Fujimoto, N., Ohta, S., 2005. Estrogenic and antiandrogenic activities of 17 benzophenone derivatives used as UV stabilizers and sunscreens. *Toxicology and Applied Pharmacology* 203, 9-17.

Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q.T., Clement, M., Chevreuil, M., 2008. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine river in various hydrological conditions. *Science of the Total Environment* 393, 84–95.

Tan, H.S.I., Sih, R., Moseley, S.E., Lichtin, J.L., 1984. Assay of mixtures of padimate-O and oxybenzone in sunscreen formulations by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 291, 275-282.

Thompson, F.E., Midthune, D., Subar, A.F., McNeel, T., Berrigan, D., Kipnis, V., 2005. Dietary intake estimates in the National Health Interview Survey, 2000: Methodology, results, and interpretation. *Journal of the American Dietetic Association* 105, 352-363.

Venditti, E., Spadoni, T., Tiano, L., Astolfi, P., Greci, L., Littarru, G.P., Damiani, E., 2008. In vitro photostability and photoprotection studies of a novel multi-active UV-absorber. *Free Radical Biology and Medicine* 45, 345-354.

Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., 2010. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology* 389, 416-428.

Vymazal, J., 2009, The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater, *Ecological Engineering* 35, 1-17.

Weerakkody, Jobling, P., Infante, M., Rogers, G., 2010. The effect of maturity, sunburn and the application of sunscreens on the internal and external qualities of pomegranate fruit grown in australia, *Scientia Horticulturae* 124, 57-61.

Wahie, S., Lloyd, J.J., Farr, P.M., 2007. Sunscreen ingredients and labelling: a survey of products available in the UK. *Clinical and Experimental Dermatology* 32, 359-364.

Weerakkody, P., Jobling, J., Infante, M.M.V., Rogers, G., 2010. The effect of maturity, sunburn and the application of sunscreens on the internal and external qualities of pomegranate fruit grown in Australia. *Scientia Horticulturae* 124, 57-61.

Wei, X., Wang, Z., Fan, F., Wang, J., Wang, S., 2010. Advanced treatment of a complex pharmaceutical wastewater by nanofiltration: Membrane foulant identification and cleaning. *Desalination* 251, 167-175.

Weisbrod, C.J., Kunz, P.Y., Zenker, A.K., Fent, K., 2007. Effects of the UV filter benzophenone-2 on reproduction in fish. *Toxicology and Applied Pharmacology* 225, 255-266.

Wojtkowski, P.A., 2008. Analytical Refinements. *Agroecological Economics*. Academic Press, San Diego, pp. 227-247.

Wolf, R., Wolf, D., Morganti, P., Ruocco, V., 2002. Sunscreens. *Clinics in Dermatology* 19, 452-459.

Wu, C.X., Witter, J.D., Spongberg, A.L., Czajkowski, K.P., 2009. Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin. *Water Research* 43, 3407–3416.

Yoon, Y., Paul, W., Snyder, S., Wert, E., 2006. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products, *Journal of Membrane Science* 270, 88-100.

Yoon, Y., Paul, W., Snyder, S., Wert, E., Yoon, J., 2007, Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes, *Desalination* 202, 16-23.

Zeliger, H.I., 2008. Chemicals in and around the Home. *Human Toxicology of Chemical Mixtures*. William Andrew Publishing, Norwich, NY, pp. 157-174.

Zelman, V., Castrillon, M.A., Castro, D., Valenzuela, C.Y., 2007. Knowledge, attitudes and behaviours towards sun exposure in Chilean students. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine* 23, 211-212.

Zenker, A., Schmutz, H., Fent, K., 2008. Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples. *Journal of Chromatography A* 1202, 64-74.

Comissão Europeia, alteração do anexo X da Directiva 2000/60/CE, Tabela 2, Off. J. Eur. Un. C102E (2008) Wuttke 105.Seidlova, H. Jarry, W. Wuttke, J. Koehrlé, Toxicologia

European Commission Cosmetic Directive. Annex VII – list of permitted UV filters which cosmetic products may contain.The Council directive of 27 July 1976 on the approximation of the laws of the Member States relating to cosmetic products. OJ L 1976; 262: 169

European Commission. Commission Decision of 8 May 1996 establishing an inventory and a common nomenclature of ingredients employed in cosmetic products 96/335/EC84. OJ L 1996; 132: 1–684

European Cosmetic, Toiletry and Perfumery Association (COLIPA). International Sun Protection Factor (SPF) Test Method. Brussels: COLIPA, 2003

European Commission, Working Document on Sludge, 3rd Draft (27 April 2000)

National Research Council, 2002. Biosolids Applied to Land: Advancing Standards and Practices Washington, D.C.

National Research Council, 2002. Biosolids Applied to Land: Advancing Standards and Practices Washington, D.C.

National Institute of Health, 1989. NIH Consensus Statement Online. Sunlight, Ultraviolet Radiation, and the Skin, vol. 7. pp. 1–29.

US Food and Drugs Administration. Sunscreen drug products for over-the-counter human use. Centre for Devices and Radiological Health, Part 352. Fed Reg 2002: 67: 36319–24.

**US** EPA, 2007a. 2001 National Sewage Sludge Survey Report Washington, D.C. EPA-822-R-07-006.

US EPA, 2007b. Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/ MS Washington, D.C. EPA-821-R-08–002.

US Food and Drugs Administration. Sunscreen drug products for over-the-counter human use; final monograph. Food and Drug Administration, HHS. Final rule. Fed Reg 1999; 64

