

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE FÁRMACOS E DESREGULADORES
ENDÓCRINOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS (ETA) UTILIZANDO MICROSCOPIA
ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Kleber Alberton

Leonardo Santos Andrade

Resumo: Neste trabalho, serão apresentados e discutidos fatores pertinentes à obtenção de imagens detalhadas da superfície dos materiais filtrantes de Estações de tratamento de Água (ETA) por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta técnica possibilita identificar alterações morfológicas na superfície de materiais bem como a presença residual dos compostos estudados, avaliando a eficácia das técnicas de remoção aplicadas. A relevância ambiental deste estudo está na geração de informações precisas e específicas sobre o monitoramento da qualidade da água, essenciais para a melhoria de informações das Estações de Tratamento de Água (ETA) e para a proteção e preservação dos ecossistemas aquáticos. Os resultados trarão benefícios para o desenvolvimento de estratégias mais eficazes no controle desses poluentes, contribuindo na preservação da qualidade da água, na redução dos impactos ambientais e no suporte à formulação de políticas públicas de saneamento sustentável.

Palavras-chave: Desreguladores Endócrinos; Tratamento de Água; Microscopia Eletrônica de Varredura.

INTRODUÇÃO

A inovação tecnológica e o processo de crescimento industrial, de caráter fundamental para o desenvolvimento socioeconômico humano, têm produzido uma série de impactos ambientais prejudiciais (BILA & DEZOTTI, 2007; BERGMAN et al., 2012).

Entre esses impactos observados, destaca-se a emissão de compostos químicos de origem antropogênica, contaminantes definidos como microcontaminantes ou micropoluentes presentes no meio ambiente em concentrações baixíssimas da ordem de nanogramas ou microgramas por litro (ng/l ou µg/l) ou inferiores (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; KIM & AGA, 2007; KÜMMERER, 2010).

A preocupação da comunidade científica com a presença e os efeitos desses microcontaminantes ou micropoluentes têm crescido nos últimos anos a partir da década de 70, impulsionando diversas pesquisas científicas sobre este assunto ao

redor do mundo (HIGNITE & AZARNOFF, 1977; AHERNE; ENGLISH & MARKS, 1985). Contudo, observa-se que, embora haja avanços significativos no campo da pesquisa científica, com processos de incorporação de estratégias eficazes de detecção, controle e remoção desses contaminantes ainda é limitada entre os prestadores de serviços de abastecimento de água, especialmente em países em desenvolvimento (BERGMAN et al., 2012; LIMA et al., 2017).

Essa lacuna evidencia a necessidade de aplicação de políticas públicas, investimentos tecnológicos e conscientização institucional voltados diretamente à gestão integrada da qualidade da água (BERGMAN et al., 2012; LIMA et al., 2017). Em relação à exposição de seres humanos e animais aos microcontaminantes ou micropoluentes, as maiores preocupações são: 1) se esses compostos químicos podem produzir efeitos tóxicos em baixas concentrações; 2) quais compostos químicos estão associadas aos efeitos tóxicos à baixas concentrações; 3) se esses compostos químicos estão presentes em concentrações ambientalmente relevantes que possam ser uma ameaça à saúde de animais e humanos; 4) se existe uma concentração limiar abaixo da qual os compostos químicos podem ser consideradas como seguras; 5) se os novos tipos de ensaios tanto *in vitro* quanto *in vivo*, usados para prever os efeitos causados em organismos expostos, podem realmente fornecer ferramentas para o entendimento do mecanismo de ação dos microcontaminantes ou micropoluentes, e 6) se esses ensaios *in vivo* ou *in vitro* podem ser facilmente usados em larga escala para monitorar os efeitos dos compostos químicos no meio ambiente (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; BILA, 2005; KIM & AGA, 2007; KÜMMERER, 2010).

Estruturado na quantidade de microcontaminantes comumente detectados nos corpos de água superficiais, evidenciam-se os denominados desreguladores endócrinos, que são compostos químicos que em relação a sua concentração da ordem de g/L e ng/L ou inferiores cujos valores-limite são contemplados na Resolução 430 (BRASIL, 2011a) e na Portaria 2914 (BRASIL, 2011 b) são encontradas no meio ambiente apresentando um importante potencial de provocar significativos efeitos adversos (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; BILA, 2005; KIM & AGA, 2007; KÜMMERER, 2010).

De acordo com a Environmental Protection Agency (EPA, 2010), um desregulador endócrino é definido como um “agente exógeno que interfere com a

síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo que é responsável pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e ou comportamento dos organismos”.

O Programa Internacional de Segurança Química (IPCS) em conjunto com Japão, Estados Unidos da América, Canadá, e a União Europeia, adotou a seguinte definição: “Um desregulador endócrino é uma substância ou um composto exógeno que altera uma ou várias funções do sistema endócrino e tem, conseqüentemente, efeitos adversos sobre a saúde em um organismo intacto, sua descendência, ou (sub) populações” (CARLSEN et al., 1992; GUILLETTE et al., 1996; JOBLING et al., 1998; KASHIWADA et al., 2002; WHO, 2002; BILA & DEZOTTI, 2007; VANDENBERG et al., 2007).

Os desreguladores endócrinos também podem ser chamados também de estrogênios ambientais ou xenoestrogênios, que não necessariamente, apresentam uma estrutura similar aos estrogênios naturais. Podem abranger uma grande faixa de classe de substâncias com estruturas distintas, incluindo hormônios sintéticos e naturais, substâncias naturais e uma grande quantidade de substâncias sintéticas (CARLSEN et al., 1992; GUILLETTE et al., 1996; JOBLING et al., 1998; KASHIWADA et al., 2002; WHO, 2002; BILA & DEZOTTI, 2007; VANDENBERG et al., 2007). Os estudos de caso realizados mais importantes sobre os desreguladores endócrinos incluem o composto químico dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) e seus subprodutos. O DDT foi um pesticida muito utilizado em todo mundo durante as décadas de 1950 e 1960, e que ainda hoje é usado em alguns países. Estudos mostram que o DDT é persistente no meio ambiente, apresenta atividade estrogênica e pode afetar o sistema reprodutor de mamíferos e pássaros. Exemplo disso são as anomalias detectadas no sistema reprodutivo de répteis aquáticos presentes em vários lagos da Flórida contaminados com DDT (CARLSEN et al., 1992; GUILLETTE et al., 1996; JOBLING et al., 1998; KASHIWADA et al., 2002; WHO, 2002; BILA & DEZOTTI, 2007; VANDENBERG et al., 2007). A Tabela 1 mostra as características de alguns dos principais desreguladores endócrinos mais comumente investigados.

Tabela 1. Características dos desreguladores endócrinos mais comumente encontrados com Ficha Técnica e Exposição.

Características	Ficha Técnica	Exposição
Bisfenol A (BPA)	Utilizado para fabricar plásticos de policarbonato e resinas epóxi, encontrados em muitos produtos plásticos, incluindo recipientes para armazenamento de alimentos. Proibido nos Estados Unidos desde 2012.	Exposição primária pela dieta. Outras fontes: ar, poeira, água e contato direto (especialmente crianças afetando as crianças).
Ftalatos	Utilizados para tornar os plásticos mais duráveis e flexíveis, também são encontrados em algumas embalagens de alimentos, cosméticos, brinquedos infantis e dispositivos médicos	Partículas de ftalatos na poeira podem representar um risco maior para crianças do que para adultos. Aditivos para tornar plásticos mais flexíveis; presentes em embalagens, cosméticos e brinquedos.
Dioxinas	São subprodutos de práticas industriais, também são liberadas no ambiente durante a queima de resíduos e incêndios florestais.	Ao se alimentar, especialmente de produtos de origem animal. São absorvidas e armazenadas no tecido adiposo e, portanto, acumulam-se na cadeia trófica alimentar.
Bifenilspoliclorados (PCB) semelhantes a dioxinas	Os PCB eram usados para fabricar equipamentos elétricos como transformadores, em fluidos hidráulicos, fluidos de transferência de calor, lubrificantes e plastificantes.	Ingerir alimentos ou água contaminados, através do ar respirado ou por contato com a pele. Permanecem nas cadeias tróficas alimentares.
Pesticidas	Incluem herbicidas para destruir ervas daninhas e outra vegetação indesejada, inseticidas para controlar uma grande variedade de insetos, fungicidas usados para prevenir o crescimento de mofo e bolor, desinfetantes para prevenir a propagação de bactérias e compostos usados para controlar ratos e camundongos.	Devido ao uso generalizado de produtos químicos agrícolas na produção de alimentos, as pessoas são expostas a baixos níveis de resíduos de pesticidas através de suas dietas. As pessoas também podem ser expostas a pesticidas usados em vários ambientes, incluindo residências, escolas, hospitais e locais de trabalho
Substâncias per e polifluoroalquílicas (PFAS)	Um grande grupo de compostos químicos em expansão, incluindo roupas, adesivos e embalagens para alimentos.	Estas substâncias não se decompõem no ambiente, podendo mover-se através dos solos e contaminar fontes de água potável, e bioacumulam-se em peixes e vida selvagem.
Retardadores de chama bromados (BFR)	Usados em muitos produtos de consumo e industriais desde a década de 1970, para diminuir a capacidade de os materiais pegarem fogo.	Não se degradam no ambiente, podem mover-se através dos solos e contaminar fontes de água potável, bioacumulando-se em peixes e vida selvagem.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	Produtos químicos que ocorrem naturalmente no carvão, petróleo bruto e gasolina. Também são produzidos quando carvão, óleo, gás, madeira, lixo e tabaco são queimados. O cozimento em alta temperatura formará HPA na carne e em outros alimentos.	Esses produtos químicos podem entrar no ar, água e solo durante sua fabricação; podem vaziar de produtos que os contêm ou escapar quando os produtos que os contêm se degradam.
Fitoestrógenos	Estas substâncias ligam-se a receptores de estrógenos e atividade estrogênica humana e animal.	Encontrados na dieta humana e animal.
Estrógenos	No desenvolvimento de caracteres sexuais secundárias (como mamas e distribuição de gordura corporal), a regulação do ciclo menstrual e a manutenção da saúde óssea.	Na produção natural do corpo (endógenos), e medicamentos (sintéticos ou de base natural)

Fonte: (CARLSEN et al.,1992; GUILLETTE et al.,1996; JOBLING et al., 1998; KASHIWADA et al.,2002; WHO,2002; BILA & DEZOTTI,2007; VANDENBERG et al., 2007).

Desreguladores endócrinos são encontrados em rios, córregos e águas superficiais por meio de efluentes de estações de tratamento de águas residuais (ETAR). Portanto, a eliminação dessas substâncias tóxicas na estação de tratamento de esgoto (ETE) é de fundamental interesse para a sociedade. O comportamento e a remoção dentro da ETE dependem das propriedades físico-químicas das substâncias observadas e da configuração e operação da ETE. Como principais vias de remoção, a adsorção pura ao lodo, a degradação e transformação biológicas, a degradação química e a volatilização devem ser distinguidas (LANGFORD & LESTER, 2003).

Devido à dificuldade de identificação destes compostos no meio ambiente, muitos métodos analíticos foram desenvolvidos para detectar e quantificar essas substâncias em matrizes ambientais complexas, como água superficiais e subterrâneas esgoto doméstico, efluentes de ETE, sedimentos marinhos, solo e lodo biológico. Além disso, a necessidade de conhecer os efeitos potenciais dos desreguladores endócrinos tem levado a uma demanda por métodos de ensaio *in vitro* e *in vivo* para identificar os efeitos biológicos de uma grande variedade de substâncias naturais e sintéticas presentes no meio ambiente (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; BILA, 2005; KIM & AGA, 2007; KÜMMERER, 2010).

Apesar disso, o seu monitoramento tem sido realizado em diversos países em águas superficiais, subterrâneas e estuarinas, afluentes e efluentes de ETE e em água potável (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; BILA, 2005; KIM & AGA, 2007; KÜMMERER, 2010; CUNHA et al., 2017).

Uma vantagem significativa dos ensaios *in vitro* e *in vivo* sobre as análises químicas é que a atividade biológica das substâncias, com suas naturezas químicas desconhecidas, são também determinadas nesses ensaios, o que já não ocorre no caso das análises químicas. Contudo, as análises químicas são importantes para identificar e quantificar as substâncias químicas. A combinação de ensaios *in vitro*, e com menos extensão *in vivo*, e técnicas de análises químicas, tem sido usada para analisar amostras ambientais, tanto para confirmar a atividade biológica como para identificar os compostos responsáveis (BILA, 2005). O

comportamento dos desreguladores endócrinos encontrados nas ETE, solo e sedimentos marinhos tem sido investigado, bem como seu transporte e destino no meio ambiente. Diante desse cenário de riscos concretos, a remoção desses contaminantes nas Estações de Tratamento de Água (ETA) torna-se uma barreira crítica para a saúde pública. No entanto, os processos convencionais de tratamento, projetados para poluentes tradicionais, frequentemente apresentam eficiência variável e insuficiente para a ampla gama de microcontaminantes e desreguladores endócrinos. Essa limitação é agravada em países em desenvolvimento, onde a incorporação de tecnologias avançadas de remediação é mais lenta. Consequentemente, torna-se imperativo não apenas medir a concentração final do contaminante, mas compreender os mecanismos de sua remoção ou retenção nos materiais filtrantes das ETA. A simples análise da água tratada não revela de que forma o contaminante foi retido, pois está degradado ou apenas adsorvido ao filtro, e qual o impacto morfológico desse processo na superfície do material, informações vitais para a otimização dos sistemas (HALLING-SØRENSEN et al., 1998; BILA, 2005; KIM & AGA, 2007; KÜMMERER, 2010; CUNHA et al., 2017).

As fontes pontuais correspondem a locais claramente definidos de descarga de poluentes em um meio ambiental, geralmente em cursos d'água. Exemplos típicos incluem canos de descarga de efluentes industriais e domésticos, transbordamentos de águas pluviais e pontos de despejo contínuo de resíduos. Essas fontes pontuais são relativamente mais fáceis de identificar, monitorar e

controlar, pois possuem um ponto de emissão específico. Em muitos casos, esforços de gestão ambiental buscam converter fontes não pontuais em fontes pontuais, a fim de facilitar o controle e o tratamento dos poluentes lançados (LESTER & BIRKETT, 1999).

A magnitude e a natureza das fontes pontuais variam conforme a área de captação e o tipo de sistema hídrico analisado. Nos sistemas fluviais, as ETE constituem-se como os principais pontos de lançamento de contaminantes, evidenciando o papel das políticas públicas e das ações regulatórias na redução das descargas descontroladas (LIMA et al., 2017). Esse contexto demonstra o avanço na gestão de resíduos líquidos e o sucesso relativo das autoridades ambientais em minimizar o impacto de fontes identificáveis (LIMA et al., 2017).

Por outro lado, as fontes não pontuais, também denominadas fontes difusas, não possuem um ponto específico de entrada dos poluentes no ambiente. Caracterizam-se por uma dispersão espacial ampla e irregular, dificultando sua detecção e controle. Exemplos comuns incluem a deposição atmosférica de contaminantes, o escoamento superficial agrícola, a infiltração de águas contaminadas em solos permeáveis e o carreamento de partículas poluentes durante chuvas intensas (LESTER & BIRKETT, 1999).

O ponto exato de entrada dos poluentes oriundos de fontes não pontuais depende de diversos fatores, como o tipo de atividade humana, as condições climáticas, a topografia local e a forma física dos contaminantes. Quando os poluentes se encontram na forma de gases ou partículas finas em suspensão, podem ser transportados pela atmosfera e posteriormente depositados no solo ou em corpos hídricos por meio da precipitação. Além disso, a água da chuva pode arrastar resíduos depositados sobre superfícies urbanas ou agrícolas para cursos d'água próximos, promovendo a transferência indireta de contaminantes. O entendimento das fontes pontuais e não pontuais é essencial para a formulação de estratégias de monitoramento, tratamento e mitigação dos poluentes que comprometem a qualidade das águas e os ecossistemas aquáticos. A integração entre gestão ambiental, políticas públicas e inovação tecnológica é indispensável para reduzir a entrada e disseminação de desreguladores endócrinos no ambiente (LESTER & BIRKETT, 1999). A Tabela 2 sumariza exemplos de fontes pontuais e não Pontuais.

Tabela 2. Fontes Pontuais e Não Pontuais

Fontes Pontuais	Fontes Não Pontuais
Descargas de estações de tratamento de esgoto para rios	Escoamento e drenagem subterrânea de áreas agrícolas para rios
Descargas de efluentes industriais em rios	Contaminação geral da chuva que carrega aquíferos superficiais
Descargas de efluentes de fazendas para rios	Infiltração de fossas sépticas em solos permeáveis
Descargas de pequenas estações domésticas de tratamento de esgoto para rios	Arraste de lixo, poeira e material atmosférico seco de áreas urbanas para rios
Descargas por meio de poços ou perfurações em aquíferos subterrâneos	Entrada geral e dispersão de contaminantes em rios
Descargas de lixiviado coletado de aterros sanitários para rios	Infiltração de lixiviado de aterros em solos e rios subterrâneos

Fonte: LESTER & BIRKETT, (1999).

Para investigar esses mecanismos em escala microscópica, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) surge como uma ferramenta analítica de grande poder em relação aos outros métodos de detecção de compostos químicos. Esta técnica permite a obtenção de imagens detalhadas e de alta resolução da superfície de materiais, possibilitando a caracterização morfológica topográfica em nível micrométrico e nanométrico. No contexto do tratamento de água, a técnica de MEV pode ser empregada para examinar a superfície de materiais filtrantes (como carvão ativado, areia, membranas poliméricas) antes e após o ciclo de filtração de efluentes contendo contaminantes emergentes. Por meio dela, é possível identificar alterações morfológicas, como incrustações ("fouling"), formação de biofilme, obstrução de poros e até mesmo a presença de resíduos dos compostos estudados aderidos ao substrato (DEDAVID, et al., 2007).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de MEV é largamente utilizada na caracterização de materiais do ponto de vista morfológico-estrutural. O uso desta técnica fornece informações de detalhes, com aumentos de até 300000 vezes. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise

microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica (DEDAVID, et al., 2007).

O microscópio eletrônico de varredura é extremamente útil para imagens de superfície e microestrutura em profundidade da amostra (DEDAVID, et al., 2007).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensão de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais

podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais 12 emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. (DEDAVID, et al., 2007).

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Revisão bibliográfica

Conforme detalhado por Barbosa et al. (2016) e Dedavid (2007), a preparação das amostras de material filtrante para análise em MEV segue um protocolo específico. Inicialmente, os materiais são submetidos à secagem para eliminação de umidade residual. Em seguida, fragmentos representativos do meio filtrante são selecionados e fixados em suportes metálicos (*stubs*) com fita condutiva de carbono.

Por se tratarem de materiais predominantemente não condutores, as amostras são submetidas a um processo de metalização, no qual uma fina camada de ouro é depositada sobre sua superfície em um equipamento de "*sputtering*". Este procedimento é crucial para evitar o acúmulo de carga eletrostática durante a análise, que poderia degradar a qualidade da imagem (BARBOSA et al., 2016; DEDAVID, et al., 2007).

A aquisição das imagens é realizada por meio da detecção de elétrons secundários, que proporcionam informações detalhadas sobre a textura, porosidade, rugosidade e integridade geral da superfície do material filtrante (OLIVEIRA et al., 2020). Por meio dessas imagens, é possível identificar e documentar alterações morfológicas, como o entupimento (*fouling*) de poros, a formação de incrustações, a presença de biofilmes ou a adsorção de partículas e contaminantes residuais, comparando-se amostras novas com as usadas (BARBOSA et al., 2016).

De forma complementar à MEV, a técnica de EDS é empregada para a caracterização elementar qualitativa e semi-quantitativa dos compostos presentes na superfície do material. Quando acoplado ao MEV, o detector por Espectrometria por

Dispersão de Energia (EDS, sigla inglesa) analisa os raios X característicos emitidos pela amostra quando excitada pelo feixe de elétrons. Isso permite identificar os elementos químicos que compõem as partículas ou resíduos observados nas imagens, fornecendo o conhecimento sobre a natureza dos contaminantes retidos ou sobre os produtos de reações químicas ocorridas durante a filtração (BARBOSA et al., 2016).

Portanto, a interpretação integrada dos dados morfológicos obtidos por MEV permite uma avaliação indireta da eficiência dos processos de filtração na remoção de contaminantes, incluindo os chamados contaminantes emergentes (BARBOSA et al., 2016).

Como discutido por Lima & Carvalho (2019), a correlação entre as alterações morfológicas da superfície do filtro (e.g., cobertura por matéria orgânica ou inorgânica) e a composição elementar dos resíduos identificados pode ser usada para inferir sobre os mecanismos de remoção (como adsorção ou filtração mecânica) e a eficácia do tratamento aplicado na ETA.

A análise de imagens de MEV, conforme reportado por estudos como o de Barbosa et al. (2016) e Oliveira et al. (2020), revela de forma inequívoca as alterações morfológicas na superfície de materiais filtrantes após a exposição a águas contaminadas. Em comparação com a superfície limpa e porosa de um meio filtrante novo, os autores observaram a formação de uma camada superficial densa, com preenchimento parcial ou total dos poros e a presença de agregados amorfs nas amostras saturadas analisadas. Estas características morfológicas foram interpretadas como evidências físicas diretas do fenômeno de *fouling* e da adsorção de matéria orgânica e inorgânica, categoria na qual se incluem muitos desreguladores endócrinos (LIMA & CARVALHO, 2019).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), destaca-se também na análise de filtros de ETA para visualizar a distribuição e a morfologia de depósitos residuais, permitindo diferenciar obstruções por películas uniformes de partículas discretas. Essa distinção é crucial para compreender os impactos na eficiência hidráulica e na capacidade de remoção de desreguladores endócrinos, e como eles interferem na permeabilidade e na adsorção de substâncias orgânicas persistentes (LIMA & CARVALHO, 2019).

No contexto do estudo de desreguladores endócrinos, a técnica MEV integra-se perfeitamente a uma abordagem metodológica sequencial e multidisciplinar. Essa estratégia combina triagem inicial via ensaios biológicos *in vitro* (ex.: E-Screen e gene repórter, para mecanismos moleculares) e validação *in vivo* (ex.: uterotrófico e Hershberger, capturando efeitos ADME) com caracterização morfológica nanométrica (OLIVEIRA, 2019).

Especificamente para estes casos, a técnica de MEV/EDS revela alterações texturais superficiais como erosões, aglomerações ou incrustações e composições elementares como por exemplo o carbono, oxigênio e traços metálicos associados a desreguladores endócrinos em filtros expostos a contaminantes orgânicos. Em ETA, isso mapeia depósitos residuais de desreguladores endócrinos, interrompe interações prolongadas que prejudicam a vida útil do meio filtrante e perpetuam riscos ambientais, como bioacumulação em ecossistemas aquáticos (OLIVEIRA et al., 2020).

Além disso, a resolução nanométrica da MEV ($< 10\text{ nm}$) confirma impactos sistêmicos observados nos ensaios biológicos, fornecendo evidências visuais de adsorção incompleta e liberação secundária de toxinas. Essa sequência estruturada de rastreamento *in vitro*, confirmação *in vivo* e análise morfológica via MEV constitui um protocolo robusto para identificação, remediação e monitoramento de desreguladores endócrinos, e não apenas elucida mecanismos de ação e efeitos tóxicos, mas também subsidia modelos de risco e otimização de processos de tratamento, promovendo a proteção da saúde pública e da biodiversidade aquática (OLIVEIRA, 2019; OLIVEIRA et al., 2020).

Conclusão

O artigo demonstrou, de maneira consistente, que a técnica de MEV constitui uma metodologia analítica poderosa e indispensável para a caracterização de materiais filtrantes utilizados na remoção de desreguladores endócrinos em ETA. Por meio da fundamentação metodológica descrita, conclui-se que a técnica de MEV fornece evidências morfológicas diretas e irrefutáveis da interação entre os contaminantes e o meio filtrante.

A visualização de alterações superficiais, como o entupimento de poros e a formação de uma camada de *fouling*, serve como um indicativo visual direto da capacidade de adsorção e do estado de saturação do material.

De forma complementar, a técnica de EDS agrega a dimensão química da análise por MEV, permitindo a caracterização elementar dos resíduos retidos e fornecendo indícios sobre a natureza geral dos compostos adsorvidos, como a predominância de matéria orgânica.

Portanto, a integração dos dados de MEV permite correlacionar as características físico-morfológicas do filtro com a sua eficiência na remoção de contaminantes. Dessa forma, a técnica se configura como uma ferramenta vital para a validação de ensaios de desempenho, para a investigação dos mecanismos de remoção e para o desenvolvimento de materiais filtrantes mais eficientes e seletivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBOSA, A. M. et al. Avaliação de materiais filtrantes através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por dispersão de energia (EDS). Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 21, n. 3, p. 123-134, 2016.
- BERGMAN, Å.; HEINDEL, J.J.; JOBLING, S.; KIDD, K.A.; ZOELLER, R.T. (2012) State of the science of endocrine disrupting chemicals. Suíça: United Nations Environment Program means the World Health Organization. 260p.
- BILA, Daniele Maia. Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -estradiol pelo processo de ozonização. 2005. 281 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
- CUNHA, D. L. et al. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. Revista Ambiente & Água, Taubaté, v. 12, n. 2, p. 249-262, 2017. DOI: 10.4136/ambi-agua.1992.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras. 3. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.
- EPA, UNITED STATES. Environmental Protection Agency). Endocrine Disruptor Screening Program: Second List of Chemicals for Tier 1 Screening. 2010.

- GUILLETTE, L. J. et al. Reduction in Penis Size and Plasma Testosterone Concentrations in Juvenile Alligators Living in a Contaminated Environment. *General and Comparative Endocrinology*, v. 101, n. 1, p. 32-42, 1996.
- KIM, SungKyu et al. Occurrence and removal of pharmaceutical endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and wastewaters. *Water Research*, Oxford, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, 2007.
- KÜMMERER, Klaus. Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources*, Palo Alto, v. 35, p. 57-75, 2010.
- LESTER, John N.; BIRKETT, Jason W. *Microbiology and Chemistry for Environmental Scientists and Engineers*. 2nd ed. London: E & FN Spon, 1999.
- LIMA, D. R. S. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 22, n. 4, p. 663–676, 2017. DOI: 10.1590/S1413-41522017165207.
- LIMA, J. R.; CARVALHO, F. R. Técnicas avançadas de caracterização de materiais aplicados ao tratamento de água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 32., 2019, Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: ABES, 2019.
- OLIVEIRA, C. S. et al. Aplicação de MEV/EDS na análise de filtros de estações de tratamento de água. *Revista Matéria*, Rio de Janeiro, v. 25, n. 2, 2020.
- OLIVEIRA, R. C. *Aspectos da remediação de disruptores endócrinos utilizando ensaios ecotoxicológicos in vitro e in vivo*. 2019. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2019.