

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA

CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO
DE HORMÔNIOS EM ESTAÇÕES DE
TRATAMENTOS DE EFLUENTES**

Amanda de Mello Viali

**Juiz de Fora
2014**

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO
DE HORMÔNIOS EM ESTAÇÕES DE
TRATAMENTOS DE EFLUENTES**

Amanda de Mello Viali

Amanda de Mello Viali

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE
HORMÔNIOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTOS DE
EFLUENTES**

Trabalho Final de Curso apresentado ao Colegiado do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Área de concentração: Saneamento

Linha de pesquisa: Tratamento de Efluentes Domésticos

Orientadora: Renata de Oliveira Pereira

Co-orientadora: Ana Sílvia Pereira Santos

Juiz de Fora

Faculdade de Engenharia da UFJF

2014

“AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE HORMÔNIOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES”

AMANDA DE MELLO VIALI

Trabalho Final de Curso submetido à banca examinadora constituída de acordo com o artigo 9º da Resolução CCESA 4, de 9 de abril de 2012, estabelecida pelo Colegiado do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Aprovado em

Por:

Prof^ª. DSc. Ana Sílvia Pereira Santos

Prof^ª. DSc. Renata de Oliveira Pereira

Prof^ª. DSc. Simone Jaqueline Cardoso

Prof^ª. MSc. Sue Ellen Costa Bottrel

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me proporcionar esta oportunidade maravilhosa, guiar meus passos e me proteger. Peço que continue ao meu lado para que eu saiba exercer muito bem esta profissão. Aos meus exemplos de vida, pai e mãe, pelo amor e dedicação incondicionais e, acima de tudo, por acreditarem sempre em mim e nos meus sonhos. Ao meu irmão, Henrique, por eu poder contar sempre e por eu saber que vai ser sempre assim. A todos os meus familiares, pelo amor, apoio, carinho e pelos ótimos momentos vividos em família. Às amigas do Colégio Militar, pela lealdade, companhia e amizade de sempre. Aos amigos que fiz na faculdade, por terem tornado esses anos de faculdade inesquecíveis. A todos os professores do departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental pelos conhecimentos e experiências compartilhados, em especial às professoras Renata, orientadora deste trabalho e Ana Silvia, co-orientadora, pela paciência e tempo dedicados. Espero contribuir para a sociedade com tudo o que vocês me ensinaram, muito obrigada.

RESUMO

Atualmente, observa-se um crescente aumento do interesse de pesquisadores do mundo todo em estudar certas substâncias presentes em corpos d'água, que ainda não possuem seus limites de concentração estabelecidos por legislações, tais como hormônios naturais e sintéticos, produtos de higiene pessoal, fármacos e pesticidas. Estas substâncias podem ser responsáveis por alterar respostas do sistema endócrino dos seres vivos, causar impactos negativos ao meio ambiente e são conhecidas como Desreguladores Endócrinos (DEs). Estes são detectados em concentrações baixas, da ordem de nanogramas e microgramas, sendo difícil sua detecção nas diversas matrizes ambientais. Com o crescente aumento populacional e, conseqüentemente, aumento da excreção dessas substâncias no meio ambiente, torna-se muito importante encontrar meios eficientes de tratamento de efluentes, para impedir o seu lançamento nos corpos hídricos, a fim de evitar efeitos mutagênico, teratogênico e até mesmo carcinogênico. O presente trabalho avalia as concentrações ambientais dos hormônios E1, E2, E3 e EE2 e suas eficiências de remoção em diversas técnicas de tratamento de efluentes. Ressalta-se que valores de concentração encontrados para os hormônios citados, a nível nacional foram bem mais elevados do que a níveis internacionais.

Palavras-chave: Desreguladores Endócrinos; poluição; qualidade da água; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Currently we observe an increasing interest of worldwide researchers to study certain substances in water bodies that do not yet have their limits of concentrations established by legislation, such as natural and synthetic hormones, personal care products, pharmaceuticals and pesticides. These substances may be responsible for altering the endocrine responses of living beings and cause negative impacts to the environment, which are known as Endocrine Disruptors (EDs). They are present in very low concentrations, on the order of nanograms and micrograms, being difficult their detection in various environmental matrices. With the increasing of population growth and, consequently, increased excretion of these substances in the environment, it becomes very important to find efficient means of wastewater treatment plant, which eliminate these compounds of the water bodies in order to avoid mutagenic, teratogenic effects and even carcinogenic. This study evaluates the environmental concentrations of some hormones and their removal efficiency in various sewage treatment techniques. It is noteworthy that concentration values for the hormones cited at national level were much higher than international levels.

Keywords: Endocrine Disruptors; pollution; water quality; wastewater treatment plant.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Micropoluentes	4
3.1.1 Definição, classificação e origem	4
3.2 Desregulares Endócrinos	6
3.2.1 Sistema Endócrino e os hormônios sintéticos e naturais	6
3.2.2 Contaminação do meio ambiente	8
3.2.3 Efeitos no meio ambiente e saúde humana	12
3.3 Tratamento de efluentes	13
3.3.1 Técnicas de tratamentos de efluentes empregadas no Brasil.....	17
3.3.2 Processos Avançados de Tratamento de Efluentes	21
3.4 Identificação no meio ambiente	23
3.4.1 Métodos de identificação	23
4. METODOLOGIA	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 Concentração de hormônios em diversas matrizes ambientais.....	28
5.2 Eficiência das técnicas de tratamento de efluentes na remoção de hormônios.....	37
5.3 Situação do Brasil	45
6. CONCLUSÃO	47
7. REFERÊNCIAS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Disfunções endócrinas.....	5
Figura 2: Estrutura química de estrogênios naturais e sintético	7
Figura 3: Formas de contaminação do meio ambiente por DEs	8
Figura 4: Formas de contaminação do meio ambiente por estrógenos	10
Figura 5: Fluxograma de sistema convencional de lodos ativados	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade média de estrógenos secretada diariamente	10
Tabela 2: Concentrações do hormônio natural estrona	29
Tabela 3: Concentrações do hormônio natural 17 β -estradiol	31
Tabela 4: Concentrações do hormônio natural Estriol	34
Tabela 5: Concentrações do hormônio sintético 17 α -etinilestradiol	35
Tabela 6: Eficiências de remoção de hormônios utilizando o sistema Lodo Ativado...	38
Tabela 7: Eficiências máxima e mínima de remoção de hormônios em sistemas de tratamento convencionais	39
Tabela 8: Eficiência de remoção de hormônios pelo processo de ozonização.....	41
Tabela 9: Eficiência de remoção de hormônios em diversos tipos de tratamento avançado de efluentes.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPA: Bisfenol A

CG-MS: Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DDT: Dicloro-Difenil-Tricloroetano

DE: Desregulares Endócrinos

DES: Dietilestilbestrol

DEO: 10 α -17 β -dihidroxi-1,4-estradieno-3-one

DNA: Ácido desoxirribonucléico

DQO: Demanda Química de Oxigênio

E1: Estrona

E2: 17 β -estradiol

E3: Estriol

EE2: 17 α -etinilestradiol

EFS: Extração em Fase Sólida

ELISA: Enzimática

ELL: Extração Líquido-Líquido

EPA: Environmental Protection Agency

ETA: Estação de Tratamento de Água

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto

HEDO: 10-hidroxi-1,4-estradieno-3,17-dione

HPLC-MS: Cromatografia Líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas

LA: Lodo Ativado

MBBR: Moving Bed Biofilm Reactor

MBR: Membrane Bioreactors

NBR: Norma Brasileira

NF: Nanofiltração

NP: Nonilfenol

OR: Osmose Reversa

PCD: Policlorados de Bifenilas

POA: Processo Oxidativo Avançado

pH: Potencial Hidrogeniônico

ReCESA: Rede de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental

SPE: Solid Phase Extraction

UASB: Upflow Anaerobic Sludge Blanket

UV: Ultravioleta

TC : Tempo de contato

TDH: Tempo de Detenção Hidráulica

YES: Yeast Estrogen Scree

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com o avanço das metodologias de análise e equipamentos a identificação de substâncias encontradas em concentrações traço puderam ser identificadas em corpos hídricos (Gama, 2012). Dentre estas substâncias, destacam-se os desreguladores endócrinos (DEs), que são compostos capazes de interferir na resposta normal da atividade hormonal, bloqueando ou imitando o efeito de determinado hormônio. Essa alteração de resposta pode causar diversos impactos na saúde humana, de animais e no meio ambiente (Pessoa, 2012).

A comunidade científica começou a se interessar pelo tema por causa do aumento da relação entre o aparecimento de problemas na saúde humana e a presença de DEs em matrizes ambientais (Pessoa, 2012). As primeiras observações com relação aos danos causados na saúde humana foram relatadas entre os anos de 1940 e 1970, onde filhas de mulheres que usaram Dietilestilbestrol (DES) durante a gravidez apresentaram câncer no sistema reprodutivo. Na Flórida, observaram-se anomalias no sistema reprodutivo de jacarés que habitavam um lago contaminado com o pesticida DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano). Já na Dinamarca, durante 1938 e 1990, há relatos de declínio da qualidade do sêmen de homens (Bila e Dezotti, 2007). Apesar desses relatos e de diversos outros, a preocupação da comunidade científica quanto à presença de DEs no meio ambiente e a exposição dos seres vivos à eles, só se tornou expressiva nos anos 90 (Koifman, 2002).

Atualmente, a principal questão com relação aos DEs é qual o impacto que estas substâncias podem produzir em baixas concentrações, aos seres vivos e ao meio ambiente; quais substâncias estão associadas aos efeitos tóxicos; e qual o limite seguro de concentração dessas substâncias, a fim de que não seja causado nenhum impacto negativo (Bila e Dezotti, 2007).

Por serem substâncias que se apresentam em quantidades muito baixas, tem-se observado o desenvolvimento de técnicas analíticas bastante sensíveis com capacidade de detecção na ordem de microgramas e nanogramas, a fim de que o monitoramento de micropoluentes

seja realizado e seus impactos no meio ambiente sejam bem compreendidos (Leite, 2008). Paralelamente, é importante minimizar ou eliminar a presença de DEs, como os hormônios, em estações de tratamento de efluentes e em águas superficiais e subterrâneas, então, faz-se necessário uma avaliação da eficiência dos processos de tratamento que são utilizados com relação à remoção dessas substâncias (Ferreira, 2008, *apud* Fent *et al.*, 2006).

Portanto, este trabalho se faz importante visto que hormônios são produzidos e excretados naturalmente pelo corpo humano e, além disso, nos dias de hoje é bastante difundido o uso de hormônios sintéticos, sendo estes também excretados pelo corpo. A alternativa de controle da presença dessas substâncias nos corpos hídricos seria a utilização de técnicas de tratamento de efluentes eficientes na remoção dos mesmos, evitando possíveis impactos negativos ao meio ambiente, à saúde humana e de animais.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar, através de uma revisão bibliográfica, a eficiência de remoção dos hormônios naturais estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3) e do hormônio sintético, 17 α -etinilestradiol (EE2), alcançada por diferentes técnicas de tratamento de efluentes utilizadas no Brasil e em outros países.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os efeitos que os hormônios podem causar na saúde humana e no meio ambiente.
- Avaliar as concentrações dos hormônios em diferentes matrizes ambientais, tais como: águas superficiais e subterrâneas, esgoto bruto e esgoto tratado de estações de tratamento de efluentes localizadas tanto no Brasil quanto no exterior.
- Identificar as principais técnicas de tratamento de efluentes sanitários utilizadas no Brasil.
- Avaliar a eficiência de remoção de hormônios em diferentes técnicas de tratamento de efluentes sanitários.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Micropoluentes

3.1.1 Definição, classificação e origem

A utilização do termo “micropoluentes” refere-se a substâncias presentes em pequenas concentrações, da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$) ou nanogramas por litro (ng/L), mas que podem causar efeitos negativos nos sistemas em que são introduzidos, como por exemplo, podem ser tóxicos para animais e causar efeitos adversos na saúde humana. Dentro deste grupo, destacam-se, os desreguladores endócrinos (DEs), os quais podem causar riscos à saúde humana (Filho *et al.*, 2006).

De acordo com a "Environmental Protection Agency" (EPA), um desregulador endócrino é definido como um "agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural do corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos". Esses compostos são capazes de alterar a atividade hormonal, pois se ligam aos receptores celulares, alterando as suas respostas normais (Pessoa *et al.*, 2012). De acordo com essas respostas, os DEs possuem as seguintes classificações, segundo Souza (2011):

- Agonistas: mimetizam o hormônio, imitando seu efeito e ocupando os receptores hormonais;
- Antagonistas: bloqueiam os receptores hormonais naturais, inibindo suas respostas;
- Estimuladores: estimulam a formação de receptores hormonais nas células;
- Depletos hormonais: aceleram a degradação e eliminação dos hormônios naturais;
- Inibidores enzimáticos: interferem o funcionamento das enzimas que metabolizam os hormônios naturais; e

- Destruidores hormonais: reagem de forma direta ou indiretamente, com um hormônio natural, modificando a sua estrutura.

A Figura 1 demonstra como ocorre a resposta normal do organismo, a resposta agonista e a antagonista.

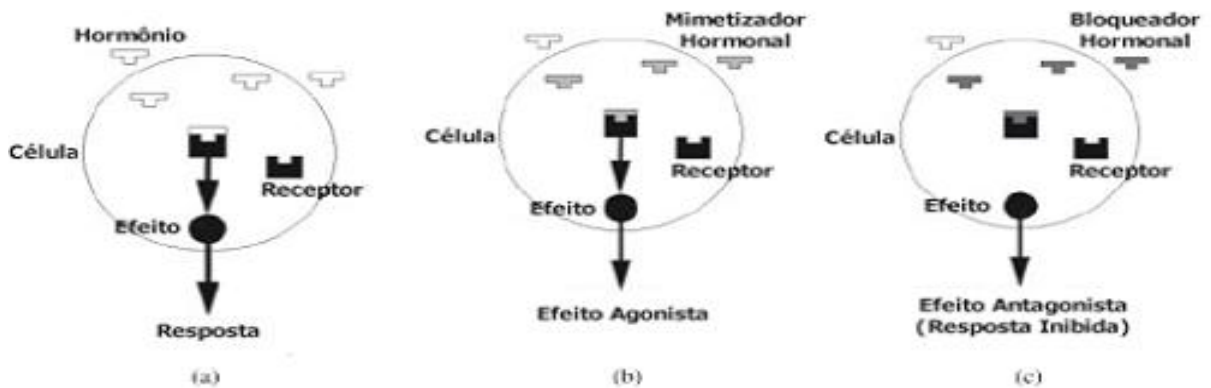


Figura 1: Disfunções endócrinas. (a) resposta normal. (b) efeito agonista. (c) efeito antagonista.

(Fonte: Ghiselli e Jardim, 2007)

Desreguladores endócrinos podem ser tanto substâncias sintéticas quanto naturais. Entre as substâncias sintéticas, encontram-se: alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, policlorados de bifenilas (PCD), bisfenol A, substâncias farmacêuticas, dioxinas, entre outras. Como substâncias naturais, podem-se citar os estrogênios naturais e fitoestrogênios (Bila e Dezotti, 2007).

A primeira hipótese de que os DEs poderiam provocar efeitos adversos na saúde humana foi levantada em 1980, na região dos Grandes Lagos, localizada nos Estados Unidos e Canadá, onde as aves coloniais começaram a apresentar características femininas, por estarem expostas a agrotóxicos. O mesmo problema foi relatado, na Flórida, Estados Unidos, em populações de jacarés (Filho *et al.*, 2006).

Em seres humanos, os primeiros relatos de problemas com DEs aconteceram nas décadas de 1940 à 1970. Para evitar o aborto espontâneo, foi prescrito a mulheres grávidas o uso de um hormônio sintético chamado Diethylstilbestrol (DES). Aparentemente o uso desse hormônio não causava efeitos nas mulheres, no entanto, seus filhos apresentavam anomalias reprodutivas, como esterilidade, câncer, endometriose, que surgiam de acordo com a maturidade (Bila e Dezotti, 2007).

Embora alguns estudos já relatem, há mais de 20 anos, substâncias que possam ser classificadas como DEs, somente na década de 1990 que o campo de pesquisa ambiental começou a se desenvolver nesta área, principalmente em países desenvolvidos, como Estados Unidos e países europeus (Leite, 2008). No Brasil, a pesquisa sobre micropoluentes está se iniciando, contudo já existem evidências de que corpos hídricos estejam contaminados por hormônios e é importante ressaltar que ainda não existe qualquer legislação para regular a presença desses compostos no meio ambiente (Pereira *et al.*, 2011).

3.2 Desreguladores endócrinos

3.2.1 Sistema endócrino e os hormônios sintéticos e naturais

O sistema endócrino é constituído por glândulas e hormônios, que são responsáveis por atividades biológicas normais, como a reprodução, crescimento, desenvolvimento embrionário e metabolismo. Hormônios funcionam como mensageiros que são responsáveis pela comunicação entre as células, as quais possuem estruturas protéicas, chamadas de receptores, que identificam os hormônios, ocorrendo em seguida uma série de reações bioquímicas, que resultam em respostas biológicas específicas (Goodman e Gilman, 2005).

Dentre os diversos hormônios existentes, este trabalho focará nos hormônios classificados como sexuais. Os hormônios sexuais são produzidos a partir do colesterol e são classificados em três grupos principais: estrógenos, que são os hormônios sexuais

femininos; os andrógenos, que são os hormônios sexuais masculinos; e os progestógenos, que são os hormônios da gravidez (Filho *et al.*, 2006).

Além dos estrogênios, existe uma substância que tem chamado a atenção da comunidade científica pela capacidade estrogênica aliada a constante presença em amostras de água naturais e esgoto, tanto bruto quanto tratado, são os chamados xenoestrogênios. Essas substâncias são usadas ou produzidas na indústria e podem ser: pesticidas, ftalatos, alquifenóis, bifenilas policloradas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Estes compostos sintéticos competem com o E2 pelos receptores de estrogênio e podem exercer efeito sobre um organismo, caracterizando assim, como xenoestrogênios (Ghiselli e Jardim, 2007). Dois exemplos de xenoestrogênios encontrados amplamente no meio ambiente são o bisfenol A (BPA) e o nonilfenol (NP) (Aquino *et al.*, 2013).

Dentre os hormônios sexuais, os estrógenos vem recebendo bastante destaque em estudos, por serem extremamente ativos biologicamente e por estarem relacionados à etiologia de vários tipos de câncer. Os estrógenos podem ser naturais, como 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e sintético, como o 17 α -etinilestradiol (EE2). A Figura 2 ilustra a estrutura química de hormônios naturais e sintético.

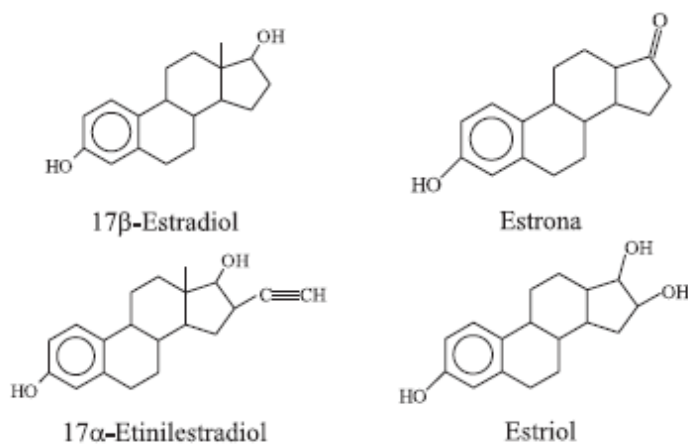


Figura 2: Estrutura química de estrogênios naturais e sintético.

(Fonte: Reis, 2006).

3.2.2 Contaminação do meio ambiente

Os hormônios são excretados através da urina e das fezes, sendo lançados na rede de esgoto e, posteriormente, alcançam o meio ambiente. As principais formas de contaminação de corpos hídricos são: lançamento de efluentes *in natura*, ou seja, sem tratamento; ou ineficácia, que pode ser tanto tecnológica quanto operacional, de remoção de micropoluentes em estações de tratamento de esgoto (Reis, 2006). A Figura 3 ilustra as diferentes vias que os desreguladores endócrinos podem alcançar o ecossistema aquático.

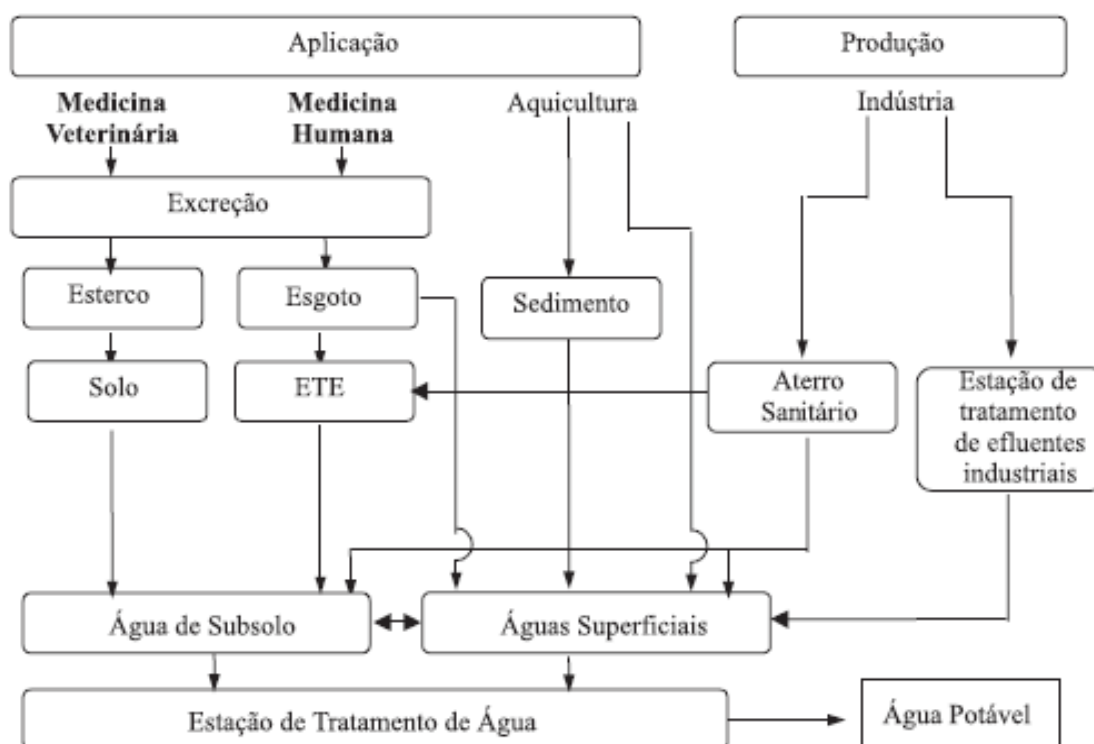


Figura 3: Formas de contaminação do meio ambiente por DEs.

(Fonte: Reis, 2006)

Como observado na Figura 3, os desreguladores endócrinos apresentam várias vias de contaminação ambiental, e, segundo Gil e Mathias (2005) os sítios de ocorrência ambiental podem ser divididos em alguns grupos principais, tais como:

- Águas subterrâneas: por infiltração de linhas de esgoto ou efluente;

- Águas superficiais: despejos como esgoto doméstico, industrial ou rural, quando transportadas do solo pelas chuvas;
- Águas oceânicas: por despejo de esgoto doméstico ou dos próprios rios;
- Solo: pelo despejo urbano inadequado ou do uso rural.

Segundo Bila *et al.* (2003) o comportamento dos desreguladores endócrinos em algumas matrizes ambientais, tais como: nas ETEs, solo e sedimentos marinhos, vem sendo investigado, bem como seu transporte e destino no meio ambiente. Se faz importante o conhecimento do destino e dos processos de transportes dos DEs, pois dessa forma é possível avaliar seus impactos potenciais no solo e corpos d'água.

Os estrogênios naturais estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3) e o sintético, 17 α -etinilestradiol (EE2), se destacam na literatura, visto que são desreguladores endócrinos que possuem alta estrogenicidade, mesmo em baixas concentrações podem causar efeitos adversos em organismos e estão sendo detectados no meio ambiente, além de possuírem variadas fontes de contaminação, recebendo assim atenção especial do ponto de vista da qualidade da água e saúde pública (Mierzwa *et al.*, 2009). Tendo em vista o fato desses compostos serem excretados diariamente e continuamente, são encontrados nas águas superficiais que muitas vezes são usadas para o abastecimento de água potável para a população, o que faz com que possa haver uma exposição e um perigo aos seres humanos e aos animais (Bila e Dezotti, 2007).

Na Figura 4, pode-se observar como ocorre a contaminação do meio ambiente especificamente por estrógenos.

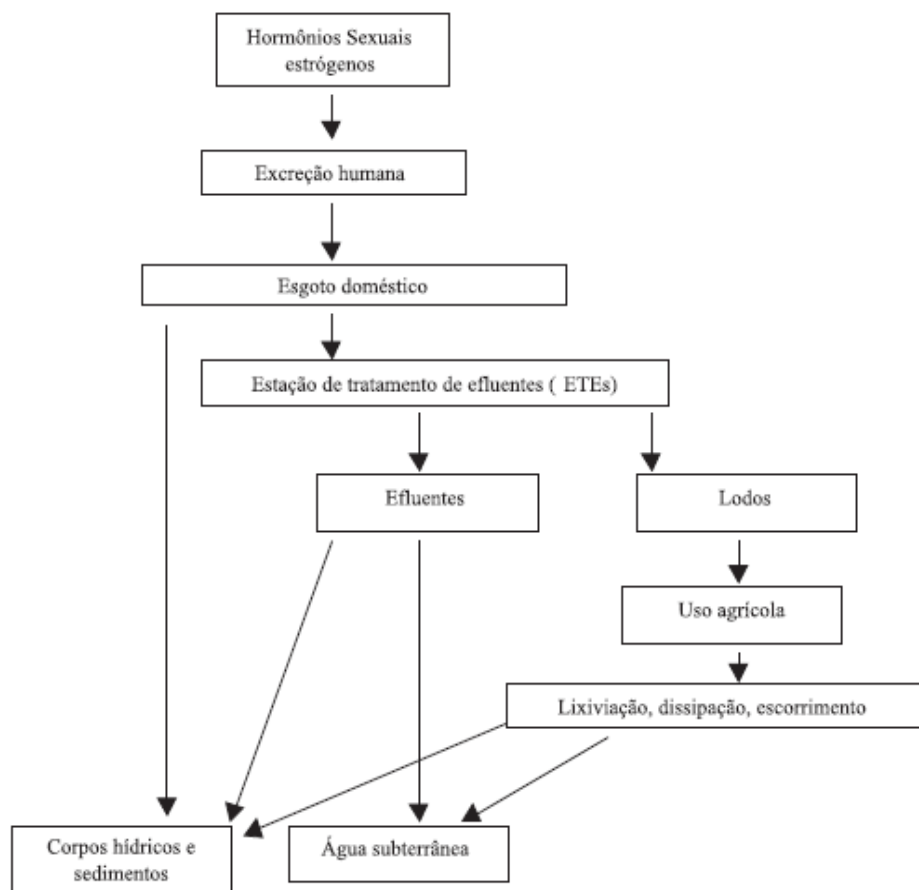


Figura 4: Representação das formas de contaminação do meio ambiente por estrógenos.

(Fonte: Filho *et al.*, 2006)

Diversos organismos excretam diferentes quantidades de hormônios esteróides e fatores como idade, estado de saúde, dieta ou gravidez interferem nessa quantidade diária excretada. Por exemplo, a quantidade de estrogênio excretada por uma mulher grávida pode ser até quatro mil vezes maior do que de uma mulher em atividade normal, dependendo do estágio da gravidez (Tabela 1) (Souza, 2011 *apud* Ghiselli; Jardim, 2007).

Estrógeno	Excreção ♂ (µg/24 h)	Excreção ♀ menstruação (µg/24 h)	Excreção ♀ gravidez (µg/24 h)	Excreção ♀ menopausa (µg/24 h)
17 β-Estradiol	1,6	3,5	259	2,3
Estrona	3,9	8,0	600	4,0
Estriol	1,5	4,8	6000	1,0

Tabela 1: Quantidade média de estrógenos excretada diariamente.

(Fonte: Reis, 2006)

Apesar de possuírem meia vida curta, em torno de 10 dias (Lopes e Moura, 2008), os estrógenos naturais são constantemente introduzidos no ambiente, o que faz com adquiram caráter de persistência. De acordo com Reis (2006) "estudos relatam que até 40% das doses ministradas de estrógenos sintéticos podem ser disponibilizadas para o ambiente".

O estrona (E1) é um estrógeno natural, sendo eliminado continuamente, além de estar presente em maior concentração em mulheres no período de menopausa e na gravidez podendo chegar a 600 µg/dia (Tabela 1) (Dallegrave, 2012).

O 17β-estradiol (E2) está relacionado ao desenvolvimento das características sexuais femininas e à reprodução, podendo ser um estrogênio produzido naturalmente ou utilizado em anticoncepcionais e em casos de reposição hormonal (Ikehata *et al.*, 2006). Especialmente em mulheres grávidas, a quantidade excretada desse hormônio pode chegar a ordem de 259 µg/dia, dependendo do estágio da gravidez (Tabela 1) (Billa; Dezotti, 2007). Por ser constantemente excretado através da urina, o E2 pode atingir facilmente o meio ambiente (Dallegrave, 2012 *apud* Nash *et al.*, 2004).

Ainda no grupo dos estrógenos naturais, tem-se o estriol (E3), um hormônio presente na circulação sanguínea das mulheres, sendo que possui sua concentração aumentada durante o período de gravidez podendo chegar a 6000 µg/dia (Tabela 1) (Dallegrave, 2012).

O hormônio sintético, EE2 é bastante utilizado em reposições hormonais e como anticoncepcional, e suas concentrações variam de 15 a 50 µg por comprimido (Goodman e Gilman, 2005). Há uma grande preocupação com relação a este tipo de hormônio, tendo em vista a quantidade contínua lançada no meio ambiente, bem como seu grande potencial em causar alterações no sistema endócrino na concentração de 1 ng/L (Alda e Barceló, 2001; Filho *et al.*, 2006).

3.2.3 Efeitos no meio ambiente e na saúde humana

A presença de DEs no meio ambiente pode ser responsável por alterações fisiológicas e histológicas em animais, bem como causar diversos impactos na vida aquática. Entre os efeitos causados, podem-se citar feminização de peixes machos; indução ao hermafroditismo (Souza, 2011); alteração no funcionamento de glândulas dos animais; diminuição da fertilidade de mariscos, peixes, aves e mamíferos; diminuição da sobrevivência da prole; alteração de sistema imunológico e comportamentais de aves e mamíferos; diminuição do sucesso da eclosão de ovos de peixes, aves e répteis. Investigou-se que os efeitos citados podem ser devido à interrupção do mecanismo de uma glândula endócrina (USEPA, 1997).

Os hormônios são responsáveis por diversas funções bioquímicas e fisiológicas e há evidências que suas influências estão relacionadas com patologias, como o câncer de mama, testículo, próstata e alterações no sistema reprodutivo (Koifman e Paumgarten, 2002). Alguns DEs podem se ligar ao estrogênio, que é um hormônio feminino, e imitar sua função; outros podem se ligar ao androgênio, que é um hormônio masculino, fazendo com que este hormônio não exerça sua função; além disso, podem ter efeito inibidor da ligação aos receptores do estrogênio e da progesterona. Desse modo, esses efeitos podem ter conseqüências para a saúde do homem, tais como: alteração de níveis de hormônios, levando a um excesso de compostos de estrogênios ou deficiência de androgênio, o que leva a feminização do organismo. O oposto também pode ocorrer: um excesso de androgênio no organismo pode levar à sua masculinização (Souza, 2011, *apud* Duarte, 2008).

Com relação aos riscos gerados aos indivíduos do sexo masculino, observa-se que a exposição aos compostos químicos que possuem atividades estrogênicas reduz os níveis de andrógeno ou pode causar interferências na ação do andrógeno durante o desenvolvimento podendo causar anomalias no sistema reprodutor masculino, que incluem: redução da produção de espermatozoides e anomalias no sistema reprodutor. Nos indivíduos do sexo feminino estes efeitos incluem alterações na função do ovário, isto é, crescimento folicular, ovulação,

formação de corpo lúteo; fertilização, fixação do embrião e alterações durante a gravidez, que podem afetar o feto (USEPA, 1997).

A quantidade e a fase da vida em que se fica exposto aos DEs é muito importante, tendo em vista que efeitos cancerígenos podem ter sua origem durante a gestação, quando os DEs podem “desprogramar” o DNA, tornando os genes mais sensíveis ao estrogênio. O efeito cancerígeno se dá pelo seguinte modo: os genes se tornam mais sensíveis ao estrogênio, começam a produzir e ativar mais genes do que deveriam, fazendo com que sejam formados tumores (Souza, 2011, *apud* SOCIETY 2007). Outro problema observado é a alteração da função neuroendócrina, que pode causar alterações no comportamento humano e de animais, bem como provocar alterações permanentes no sistema endócrino. Além disso, podem afetar a glândula tireóide, a qual produz hormônios que são responsáveis pelo crescimento e desenvolvimento normais, podendo assim, gerar conseqüências para a vida inteira do indivíduo (USEPA, 1997).

3.3 Tratamento de Efluentes

A fim de remover substâncias indesejáveis ou transformá-las em outras aceitáveis conforme estabelecido em legislação vigente e não alterar os parâmetros de qualidade do corpo hídrico receptor, o efluente sanitário deve passar por um sistema de tratamento. Atualmente existem diversos métodos e níveis de tratamento que podem ser empregados em Estações de Tratamento de Efluentes e esses processos podem ser classificados em: físicos, químicos e biológicos. Os três processos atuam em conjunto, de modo que a transformação de um processo de tratamento influenciará nos demais (Jordão e Pessoa, 2011).

Nos processos físicos há a remoção dos sólidos grosseiros, sedimentáveis e flutuantes; já nos processos químicos, existe a utilização de produtos químicos, onde os tratamentos físicos ou biológicos não são eficientes ou podem ter sua eficiência melhorada; e, nos processos biológicos existe a ação de micro-organismos que transformam compostos complexos em compostos simples (Jordão e Pessoa, 2011).

Em função da eficiência das instalações de tratamento, de acordo com o grau de redução dos sólidos em suspensão e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) ou demanda química de oxigênio (DQO), tem-se a seguinte classificação (Sperling, 2005; Jordão e Pessoa, 2011):

- Tratamento preliminar: consiste na remoção de sólidos grosseiros, gorduras e areias, sendo utilizado, por exemplo, um fluxograma composto por gradeamento e/ou peneiras com espaçamentos ultrafinos e desarenadores. Após os desarenadores ainda é possível se ter uma medição de vazão por calha Parshall ou por sistemas ultrassônicos, sendo este último de desenvolvimento mais recente.
- Tratamento primário: visa à remoção de sólidos em suspensão e é constituído por métodos físicos, como a sedimentação, flotação ou sistemas anaeróbios. Ressalta-se que o tratamento primário pode ser também chamado de avançado quando utiliza decantadores primários quimicamente assistidos ou quando utiliza reatores do tipo UASB – Upflow anaerobic sludge blanket.
- Tratamento secundário: nesta etapa objetiva-se a remoção de matéria orgânica e fazem parte deste tipo de tratamento as técnicas de filtração biológica, as diversas variantes do processo de lodo ativado e lagoas de estabilização aeróbias. O processo biológico escolhido nesta etapa vai depender do volume e da biodegradabilidade do efluente a ser tratado, bem como da disponibilidade do espaço físico existente. Atualmente, nessa etapa, pode-se contar ainda com uma combinação entre processos de biomassa aderida e biomassa suspensa, caracterizando um sistema híbrido denominado MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*. Este último é de desenvolvimento mais recente, em torno de 25 anos, e existem no Brasil unidades instaladas (Oliveira *et al.*, 2012).
- Tratamento terciário: é a etapa final e que tem por objetivos remover organismos patogênicos ou nutrientes, além de serem empregados os processos de “tratamento avançado” nesta etapa.

No que diz respeito ao tratamento avançado, pode-se citar também o MBR – Membrane Biological Reactor e o lodo aeróbio granular, no caso de processos biológicos, e os processos oxidativos avançados (POAs), no caso dos processos físico-químicos. Nos últimos 20 anos os POAs têm recebido grande destaque pela sua alta eficiência em degradar diversos compostos orgânicos. Os sistemas típicos de POAs podem ser sistemas homogêneos, compostos por O_3/UV , H_2O_2/UV , Feixe de elétrons, ultrassom (US), H_2O_2/US , UV/US , O_3/H_2O_2 , O_3/OH^\cdot , H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton); e os sistemas heterogêneos, que são compostos por: $TiO_2/O_2/UV$, $TiO_2/H_2O_2/UV$ e eletro-fenton (Teixeira e Jardim, 2004).

As ETEs normalmente empregam processos biológicos como principal tecnologia de tratamento, raramente utilizando outras técnicas complementares. Sendo assim, estas estações são projetadas para remover carga de poluentes orgânicos, não objetivando remoção de micropoluentes presentes no esgoto sanitário. Caso haja remoção desses compostos, sua ocorrência se dá de forma aleatória e inerente ao processo empregado. (Aquino *et al.*, 2013 *apud* USEPA 2009).

Com o conhecimento de que a presença de DEs pode causar danos à saúde dos homens e de animais, tecnologias de tratamento de esgoto que podem realizar a remoção desses compostos têm sido bastante investigadas. Paralelo a isto, também se faz necessário avaliar a eficiência de remoção de micropoluentes através dos processos de tratamento já utilizados em ETEs (Bila e Dezotti, 2007).

Para entender como a remoção de micropoluentes ocorre em uma ETE, deve-se definir suas propriedades físico-químicas, os processos de tratamento empregados, as condições ambientais e parâmetros operacionais nas unidades de tratamento (IWA, 2010). Os mecanismos inerentes no processo de remoção de micropoluentes são sorção, transformações biológicas, fotodegração e volatilização (Aquino *et al.*, 2013).

A sorção é processo pelo qual há a transferência de massa, onde moléculas passam da fase fluida, que pode ser líquida ou gasosa, e associam-se a uma fase sólida ou líquida (Aquino *et al.*, 2013).

As transformações biológicas são processos de tratamento de efluentes aquosos baseados em processos de ocorrência natural, de modo que o resultado seja o aumento da velocidade e eficiência da estabilização da matéria orgânica e outras substâncias presentes no meio. Os processos podem ser aeróbios, onde são utilizados microorganismos para biooxidar a matéria orgânica na presença de oxigênio, ou anaeróbios, nos quais microorganismos realizam a degradação sem a presença de oxigênio (Guimarães e Nour, 2011).

Um processo de degradação de micropoluentes que pode ocorrer de forma direta ou indireta é a fotodegradação ou fotólise. Quando uma molécula do micropoluente tem um ligação química que é quebrada quando exposta e excitada pela radiação Ultra Violeta (UV), tem-se uma fotodegradação direta. Já o processo indireto ocorre da mesma forma, exceto pelo fato de que após as quebras das moléculas, são formados radicais livres que podem reagir com micropoluentes, degradando-os (Aquino *et al.*, 2013 apud Gurr & Reinhard, 2006).

O processo de volatilização é quando ocorre a passagem do estado sólido ou líquido para o estado gasoso. Tendo em vista que a maioria dos DEs tem estruturas de elevada massa molar e por consequência, são pouco voláteis, a remoção desses compostos por volatilização é praticamente desprezada em todas as pesquisas sobre o tema, segundo Suárez *et al.* (2008).

Portanto, a remoção de micropoluentes no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, visto que inúmeras tecnologias convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Neste sentido, tem-se buscado tecnologias que possam realizar essa remoção (Teixeira e Jardim, 2004).

No Brasil, a ferramenta legal utilizada para elaboração de projetos hidráulicos de estações de tratamento de esgotos é a NBR 12.209 de 2011. Na atualização da versão de 1992 para

esta versão de 2011, muitas tecnologias foram incorporadas, mostrando o avanço do Brasil neste setor. O reator UASB, o processo MBBR, o Filtro Aerado Submerso (FAS) e o Biofiltro Aerado Submerso, além das variantes do lodo ativado para remoção biológica de nitrogênio e fósforo são exemplos de novas tecnologias secundárias adotadas na NBR 12.209/2011.

Ainda, a nova NBR 12.209/2011 adotou também novos processos de desinfecção diferentes da cloração, tais como ozonização e radiação ultravioleta, além de passar a abordar até tecnologias para o controle de odores.

O tratamento avançado ainda não é uma tecnologia comumente empregada em ETEs. Porém, como a técnica de tratamento de esgotos tem evoluído bastante, espera-se que estes processos venham a constituir formas normais de tratamento em um futuro próximo (Jordão e Pessoa, 2011).

3.3.1 Técnicas de tratamento de efluente empregadas no Brasil

Conforme já mencionado, diversas são as tecnologias e os fluxogramas atualmente empregados para tratamento de esgotos no Brasil. O processo de lodo ativado convencional é amplamente utilizado não só no Brasil, como em todo o mundo, e tem por princípio básico o retorno das bactérias presentes no decantador secundário para o tanque de aeração, aumentando, assim, a concentração de bactérias nesta unidade (ReCESA, 2008). O fluxograma desta tecnologia pode ser observado na Figura 5.

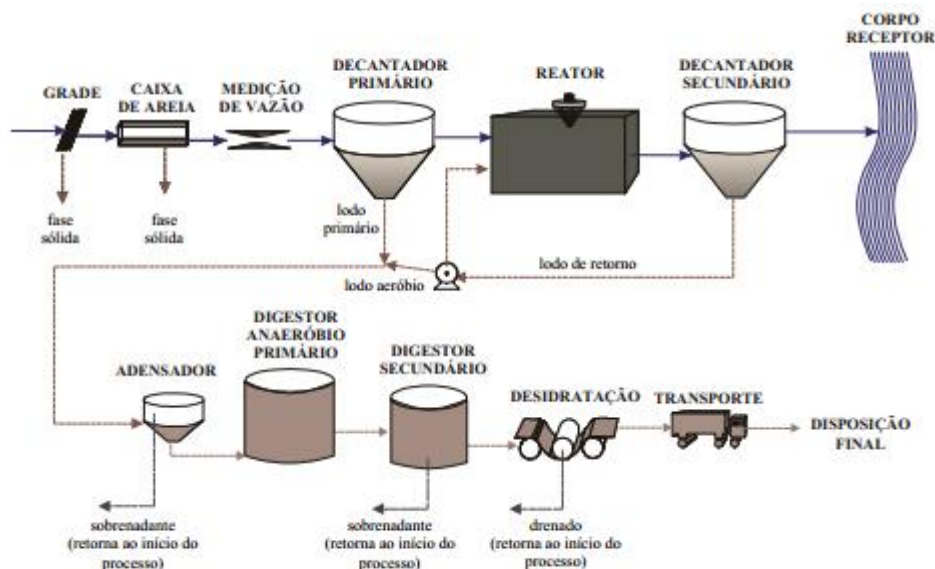


Figura 5: Fluxograma de sistema convencional de lodos ativados.

Fonte: ReCESA (2008)

O fluxograma convencional de lodo ativado é composto por um decantador primário que tem o objetivo de remover a matéria orgânica em suspensão sedimentável, seguido pelo tanque de aeração (reator) onde ocorre a oxidação da matéria orgânica, por via biológica, que é removida na forma de lodo do decantador secundário. É importante ressaltar que há uma economia em termos de energia para a aeração, visto que a matéria orgânica em suspensão sedimentável é retirada antes do tanque de aeração, através do decantador primário. Além disso, como o tempo de detenção hidráulica é baixo, de 6 à 8 horas, faz com que o volume do tanque de aeração seja menor (ReCESA, 2008).

No tanque de aeração ocorre a degradação da matéria orgânica. A aeração é importante para realizar a homogeneização e esta pode se dar por uma absorção forçada da atmosfera ou injeção de ar no meio líquido. O lodo do processo de lodo ativado é constituído por flocos, que são formados por fragmentos orgânicos não digeridos, por uma fração inorgânica (por exemplo: grãos de areia), por células mortas e, principalmente, uma grande variedade de bactérias. Como a quantidade de flocos naturalmente presente é pequena, haveria necessidade de um tempo muito longo e de um tanque muito grande para que o processo fosse efetivo. Porém, através do retorno contínuo do lodo do decantador secundário aos tanques de aeração é mantida uma concentração elevada de flocos,

permitindo que o tempo e o volume do tanque sejam menores (Jordão e Pessoal, 2011). No decantador secundário acontece a clarificação do efluente final e a sedimentação do lodo floculado, que é composto de bactérias e matéria orgânica em suspensão (Von Sperling, 1997).

Atualmente, diversas são as variantes do processo de lodo ativado, sendo a mais conhecida delas a aeração prolongada, onde suprime-se o decantador primário, evitando-se a necessidade de estabilização do lodo. Isto porque a biomassa permanece mais tempo no reator do que no tratamento convencional, entre 18 a 30 dias, e continua recebendo a mesma carga de DBO. Sendo assim, se faz necessário que o reator tenha um volume maior e, conseqüentemente, existirá uma menor concentração de matéria orgânica por unidade de volume e menor disponibilidade de alimento para as bactérias. Para sobreviverem, as bactérias passam a consumir a matéria orgânica existente em suas células em seus metabolismos. Assim, o lodo já sairá estabilizado do tanque de aeração, não havendo necessidade de se ter um biodigestor (ReCESA, 2008).

Também considera-se variação do processo de lodo ativado, aquela que adota tanques anaeróbio e/ou anóxico antes do tanque de aeração para remoção fósforo e/ou nitrogênio. E ainda a substituição do decantador primário do fluxograma do lodo ativado convencional por reator UASB ou decantador primário quimicamente assistido também são consideradas variantes do processo.

Por fim, mais recentemente como um avanço deste processo, podem-se citar o MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor), o Lodo Granular Aeróbio e o MBR (Membrane Bioreactors).

O MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor - Reator Biológico com Leito Móvel) é uma tecnologia desenvolvida nos últimos 25 anos e incorpora as características dos processos com crescimento de biomassa em suspensão e aderida (biofilme). Por causa disso, em um mesmo volume de reator se pode manter uma quantidade maior de biomassa e desse modo obter mais substrato para biodegradação (Oliveira *et al.*, 2012). Este processo acontece,

pois no interior do reator MBBR são colocados meios suporte que servirão para adesão de microrganismos decompositores, formando-se assim o biofilme. O meio suporte é mantido em suspensão através da agitação, a qual proporciona alta mobilidade deste meio, exposição e contato com a massa líquida em suspensão (Oliveira *et al.*, 2012 *apud* Minegatti, 2008). Isto permite que uma maior concentração de sólidos seja mantida aderida e a suspensão permite que haja o aumento da capacidade de decomposição da matéria orgânica (Oliveira *et al.*, 2012).

O MBR (Membrane Bioreactors) é uma tecnologia que é capaz de superar muitas das limitações de tratamentos convencionais. Este sistema tem a vantagem de combinar um reator biológico suspenso com a remoção de sólidos por meio da filtração. As membranas podem ser projetadas e operadas em espaços pequenos e possuem uma alta eficiência de remoção de contaminantes, como nitrogênio, fósforo, bactérias, DBO e sólidos suspensos totais. Este sistema tem a capacidade de substituir os filtros de areia e clarificador secundário em sistema de tratamento por lodo ativado. A filtração por membranas permite que uma maior concentração de biomassa seja mantida, o que permite que a utilização de reatores menores. A principal desvantagem desse sistema é um alto custo de implantação e operação (USEPA, 2008).

De maneira geral, as tecnologias apresentadas anteriormente apresentam elevados desempenhos em relação à remoção de matéria orgânica e até nutrientes, porém apresentam desvantagens como complexidade operacional, custos elevados e alto consumo de energia elétrica.

No Brasil também são adotados sistemas mais simples, com baixos índices de mecanização, facilidade operacional, baixo ou nenhum consumo de energia elétrica e custos também mais baixos. Porém, esses sistemas apresentam desempenho levemente inferior aos demais, mas ainda assim, alcançam a maioria dos limites brasileiros estabelecidos para lançamento de efluentes em corpos d'água. Esta solução alternativa de tratamento de esgoto é chamada de sistemas simplificados de esgotos e constituem em uma solução para proteção ambiental e da saúde humana (ReCESA, 2008).

De acordo com o guia ReCESA (2008), os principais sistemas simplificados de tratamento são:

- Lagoas de estabilização;
- Tanque séptico seguido por filtro anaeróbio;
- Reator anaeróbio de manta de lodo em fluxo ascendente (UASB) seguido por filtro anaeróbio;
- UASB seguido por filtro biológico percolador;
- UASB seguido por lagoas de polimento; e
- UASB seguido por aplicação superficial no solo.

3.3.2 Processos Avançados de Tratamento de Efluentes

A fim de se obter uma alta eficiência de remoção de compostos específicos e, conseqüentemente, uma baixa concentração seja lançada em águas superficiais, se faz importante que outros processos de tratamento de efluentes sejam utilizados. Algumas tecnologias de remoção de micropoluentes já vem sendo estudadas e estão disponíveis para a efetiva remoção desses compostos, como a ozonização, processos oxidativos avançados, reatores com lâmpadas ultravioleta, processos de adsorção em carvão ativado (IWA, 2010) e filtração por membranas (Ferreira, 2008). Estes processos serão discutidos de forma que se possa entendê-los.

A ozonização vem sendo utilizada no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX. Esta técnica possui algumas vantagens no que diz respeito a seu emprego, dentre estas, destacam-se: o ozônio é um forte agente oxidante e não é uma fonte intrínseca de poluição. Por ser um forte agente oxidante isso permite que o ozônio seja capaz de oxidar vários compostos orgânicos e inorgânicos e como produto tem-se a geração de oxigênio, que não é poluente e é indispensável para as atividades aeróbias (Mahmoud e Freire, 2006).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido bastante estudados e têm por base a presença e reatividade de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (Souza, 2011). Estes processos visam à

eliminação de poluentes com baixa biodegradabilidade (Dellegrave, 2011). No que se refere à degradação de DEs presentes em águas e efluentes, os seguintes POAs se destacam: O₃/UV, O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂, Fotólise, Fotocatálise com TiO₂ e foto-Fenton. Nos POAs é necessário que haja uma avaliação da toxicidade e caracterização da formação dos subprodutos, com o objetivo de avaliar as adequações e necessidades do uso de cada tipo de tratamento que utilize POA para que se tenha uma melhor qualidade do efluente (Ferreira, 2008).

Com relação ao processo O₃/H₂O₂, processo no qual o ozônio é produzido e decomposto por via fotoquímica mediante luz UV, o átomo de oxigênio resultante reage com água para produzir \bullet OH de forma eficiente via a produção intermediária de peróxido de hidrogênio que é fotolisado.

A fotodegradação ou fotólise é um processo que pode ser direto ou indireto. Quando ocorre de forma direta observa-se que a molécula do micropolente possui uma ligação química que é quebrada quando exposta e excitada pela luz. Já na indireta, algumas moléculas do meio são excitadas pela luz e clivadas, formando radicais livres que podem reagir com os micropoluentes e degradá-los (Brandt, 2012 apud Gurr e Reinhard, 2006). Uma vantagem da fotodegradação é uma redução significativa no tempo de digestão e nas quantidades de reagentes empregados. Alguns autores citam a utilização da fotólise direta de compostos orgânicos apenas utilizando a radiação ultravioleta (UV) (Souza, 2011).

O processo UV/H₂O₂, que combina o peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta é mais eficiente em processos de oxidação do que o uso de cada um deles separadamente.

O processo de adsorção em carvão ativado ocorre, pois o carvão ativado possui uma estrutura porosa, que lhe confere uma grande área específica e uma capacidade de adsorver substâncias de origem orgânica e inorgânica (Peres, 2011 apud Stahl, 1996; Fernandes, 2007), sendo um material inerte (Ferreira, 2008). Madeira, casca de coco, sementes, ossos de animais, carvão betuminoso e sub-betuminoso, coque, turfa, lignita, petróleo, plástico, pneus, são exemplos de materiais que podem ser utilizados na fabricação do carvão ativado

(Peres, 2011). Vale destacar que no Brasil o carvão ativado é o adsorvente mais comum utilizado em ETAs para remoção de substâncias orgânicas (Di Bernardo e Dantas, 2005).

A filtração por membranas ocorre através da nanofiltração (NF) e da osmose reversa (OR) e o processo retém os micropoluentes através de uma peneira molecular. Ainda é escassa a aplicação dessa técnica em esgotos tratados no Brasil, por causa de seus custos, porém em países desenvolvidos já é bastante utilizada e se encontra em expansão (Jordão e Pessoa, 2013).

3.4 Identificação no meio ambiente

3.4.1 Métodos de identificação

Os DEs são encontrados em concentrações muito baixas, o que dificulta a identificação dessas substâncias no meio ambiente. Para realizar esta identificação diversos métodos analíticos foram desenvolvidos a fim de identificar e quantificar a presença desse tipo de micropoluentes em águas superficiais e subterrâneas, esgotos domésticos, efluentes de estações de tratamento de esgoto, sedimentos marinhos, solo e lodo biológico (Souza, 2011).

Para quantificação e identificação de micropoluentes em amostras ambientais existem diversas técnicas disponíveis, dentre elas, a mais utilizada é a técnica analítica de cromatografia. Como técnicas biológicas, se destacam Imunoabsorção Enzimática (ELISA) (Queiroz, 2011) e o Yeast Estrogen Screen (YES) (Fischer, 2013).

As técnicas biológicas podem ser realizadas *in vivo* e *in vitro*. O teste YES é um exemplo de método *in vitro* e se destaca por fornecer, em curto prazo, um indicativo de quais compostos ou amostras podem apresentar atividade estrogênica. Ressalta-se a sensibilidade deste teste, que chega a limites de quantificação de até 2 ng/L para o 17 β -estradiol, por exemplo. Porém, um estudo mais detalhado deve ser realizado por meio de técnicas *in vivo* ou por métodos analíticos. O teste ELISA é um exemplo de teste *in vivo* bastante sensível e

seletivo na análise de estrogênios em amostras ambientais, que tem por base a utilização de antígenos. Como desvantagem e talvez uma barreira à sua utilização estão o alto custo e elevado tempo de execução (Queiroz, 2011; Fischer, 2013).

De acordo com Farré *et al.* (2007), os testes biológicos apenas realizam análises individualizadas dos compostos e também podem apresentar resultados superestimados, por causa de possíveis reações cruzadas, como ocorreu na análise de estradiol, onde pode ter havido interferência de estrona e nonilfenol. Por isso, os métodos cromatográficos de separação têm de destaque pela eficiência e versatilidade na análise de quantificação e identificação de micropoluentes (Queiroz, 2011).

Com relação à técnica analítica de cromatografia, a mesma pode ser feita de dois modos: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) ou cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (HPLC-MS). Dentre as vantagens no emprego destas tecnologias podem-se citar a especificidade, sensibilidade e rapidez para análises (Queiroz, 2011; Ferreira, 2008).

Em processos analíticos deve-se realizar o preparo das amostras, procedimento que é conhecido como extração, que tem por objetivo diminuir interferentes, concentrar a substância que está sendo estudada a níveis que poderão ser detectados pelos instrumentos e isolar o analito (substância presente na amostra cuja concentração se deseja determinar) (Kole *et al.*, 2011). As técnicas mais utilizadas em extração de micropoluentes são: extração Líquido-líquido (ELL), extração em fase sólida (EFS) ou Solid Phase Extraction (SPE), sendo que a SPE é a mais utilizada atualmente (Queiroz, 2011).

Na cromatografia gasosa algumas substâncias devem ser derivatizadas antes da análise. A derivatização é um processo químico que modifica os compostos, a fim de torná-los mais voláteis, evitar a decomposição térmica, auxiliar na separação cromatográfica e na sensibilidade, o que faz com que o perfil cromatográfico seja melhorado (Dallegrave, 2012).

A CG-MS é bastante utilizada em análises ambientais de substâncias termoeestáveis e voláteis ou que podem passar pelo processo de derivatização. Ela se destaca pela sua eficiência de separação, informação qualitativa, sensibilidade e seletividade na quantificação e identificação de compostos (Dellegrave, 2011). Nesta técnica “a fase móvel é um gás que arrasta os micropoluentes através de uma coluna cromatográfica onde a onde a separação dos compostos é feita com base no equilíbrio dos analitos entre as fases, que são determinadas pela temperatura e pelas polaridades do analito e da coluna.” (Queiroz, 2011).

A técnica HPLC-MS utiliza um cromatógrafo de fase líquida para pesquisar analitos menos voláteis ou que podem sofrer algum tipo de degradação quando em altas temperaturas. Esta técnica tem por base a diferença de interação dos constituintes da amostra com solvente e um adsorvente sólido. O processo ocorre da seguinte forma, segundo Queiroz (2011): “Solventes líquidos (fase móvel) transportam os analitos através de uma coluna cromatográfica, onde ocorre a separação pelas diferenças de afinidade dos analitos com a fase estacionária”. Em relação à técnica CG-MS, a técnica HPLC-MS apresenta algumas vantagens, como a não necessidade de derivatização e a possibilidade de análise de compostos termolábeis (que se decompõem na presença de calor). Por não haver necessidade de derivatização a técnica HPLC-MS vem sendo largamente utilizada. (Queiroz, 2011 e Ferreira, 2008).

Tanto na técnica CG-MS quanto na HPLC-MS, após a separação na coluna cromatográfica os compostos são detectados separadamente e quantificados em um detector específico. O detector utilizado nessas técnicas para análise de micropoluentes é o espectrômetro de massas (MS), tendo em visto sua maior sensibilidade e especificidade (Queiroz, 2011).

4. METODOLOGIA

Para desenvolvimento deste trabalho, primeiramente foi realizada uma ampla revisão bibliográfica sobre o tema micropoluentes, onde observaram-se aspectos como: efeitos na saúde humana e no meio ambiente, de que maneira ocorre a contaminação do meio ambiente e quais as formas de se evitar que esses micropoluentes alcancem diversas matrizes ambientais.

Micropoluentes é uma classificação que se dá a diversas substâncias, então, resolveu-se escolher o grupo de hormônios para ser o foco deste trabalho. Esta escolha deve-se ao fato de que os hormônios são produzidos e excretados diariamente pelos seres humanos, alcançando facilmente os corpos hídricos. Dentre o grupo de hormônios, foram escolhidos os hormônios naturais estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3) e o sintético, 17 α -etinilestradiol (EE2). Estes quatro hormônios de destacam na literatura visto que possuem alta estrogenicidade, mesmo em baixas concentrações, podendo causar efeitos negativos à saúde humana e de animais. Além disso, a ocorrência destes hormônios no meio ambiente está sendo freqüente, já que possuem fontes variadas de contaminação.

A partir disso, foram pesquisadas as concentrações que os hormônios apresentam em diversas matrizes ambientais, tanto a nível nacional quanto internacional. A pesquisa ocorreu em trabalhos publicados entre os anos de 1998 até 2013. Isto se faz importante para que seja avaliada a situação do Brasil no que diz respeito a poluição das águas e o nível necessário do tratamento de esgotos.

Em seguida, realizou-se uma pesquisa para identificar as principais técnicas de tratamento de efluentes domésticos utilizadas no Brasil, bem como seu funcionamento. Então, realizou-se uma ampla revisão bibliográfica para se identificar as eficiências de remoção dos hormônios em diferentes tecnologias de tratamento de efluentes. Ressalta-se que foi realizada uma avaliação da eficiência de remoção encontrada, onde parâmetros, tais como: tempo de detenção hidráulica, tempo de contato, concentração de reagente e método de análise foram observados.

Por fim, foi realizada uma discussão para se avaliar a situação do Brasil com relação à eficiência de remoção de hormônios e, conseqüentemente, o nível em que se encontra nosso país em termos de tratamento de efluentes. Isto foi possível, a partir de uma comparação entre os valores de concentrações dos hormônios em diversas matrizes ambientais nacionais e internacionais, bem como os valores encontrados para a eficiência de remoção desses compostos por diversos tipos de tratamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Concentrações de hormônios em diferentes matrizes ambientais

A partir de extensa pesquisa em diversos trabalhos realizados sobre a presença e concentrações dos hormônios E1, E2, E3 e EE2 em diversas matrizes ambientais e localidades, chegou-se aos resultados encontrados nas Tabelas 2, 3, 4 e 5.

Pode-se observar na Tabela 2, as concentrações de estrona em diversos países e matrizes ambientais, durante o período de 1999 à 2011.

Estrona (E1)			
Matriz Ambiental	Concentração (ng/L)	País	Referência
Água Superficial	1,5	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000
	0,10 - 4,1	Alemanha	Kuch e Ballschmitter, 2001
	0,2 - 17	Inglaterra	Xiao <i>et al.</i> , 2001
	0,2 - 6,6	Japão	Isobe <i>et al.</i> , 2003
	1,1 - 3,0	França	Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	Máxima: 4,6 Média: 0,35	Áustria	Hohenblum <i>et al.</i> , 2004
	1,2	EUA	Zuo <i>et al.</i> , 2006
	n.d. - 1,03	Koréia	Shin <i>et al.</i> , 2011
	6 - 13,3	China	Liu <i>et al.</i> , 2011
	n.d.	Brasil	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	3.500 - 5.000	Brasil	Ghiselli, 2006
	n.d. - 39	Brasil	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Sodré <i>et al.</i> , 2010
	<16	Brasil	Montagner e Jardim, 2011
	n.d.	Brasil	Froehner, 2011
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Pessoa <i>et al.</i> , 2011
n.d.	Brasil	Souza, 2011	
Esgoto Sanitário	1,4 - 76	Reino Unido	Desbrow <i>et al.</i> , 1998
	47	Holanda	Belfroid <i>et al.</i> , 1999
	27	Alemanha	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	52	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000
	10	Itália	Johnson <i>et al.</i> , 2000
	0,35 - 18	Alemanha	Kuch e Ballschmitter, 2001
	6,4 - 29	Inglaterra	Xiao <i>et al.</i> , 2001
	0,35 - 18	Alemanha	Kuch e Ballschmitter, 2001
	9,9 - 66,4	França	Vulliet <i>et al.</i> , 2007
	0,3 - 41	Inglaterra	Zhang <i>et al.</i> , 2007
	n.d. - 20	Canadá	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Saravanabhavan <i>et al.</i> , 2009
	40	Brasil	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	4.830	Brasil	Ghiselli, 2006
	n.d.	Brasil	Montagner e Jardim, 2011
	<48 - 560	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Pessoa <i>et al.</i> , 2011
	<40 - 4.350	Brasil	Souza, 2011
	<LD	Brasil	Froehner, 2011
	n.d.	Brasil	Montagner e Jardim, 2011
<48-280	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Pessoa <i>et al.</i> , 2011	
<40 - 4.350	Brasil	Souza, 2011	
Águas Subterrâneas	máximo de 1,6	Áustria	Hohenblum <i>et al.</i> , 2004

Tabela 2: Concentrações do hormônio natural Estrona em água superficial, esgoto sanitário e águas subterrâneas.

Em águas superficiais o estrona foi detectado com concentração variando de 0,1 ng/L, na Alemanha, até 17 ng/L, na Inglaterra ambos no ano de 2001. No entanto, a segunda maior concentração a nível internacional foi na china em 2011, evidenciando que não houve redução da concentração deste hormônio ao longo dos anos e que este possui uma frequência elevada de detecção visto que todos os trabalhos pesquisados detectaram estrona nas águas superficiais. Nacionalmente as concentrações foram bem maiores variando de não detectado até 5000 ng/L, contudo com menor frequência. A concentração máxima de

estrona encontrada em águas superficiais a nível nacional se equipara às concentrações encontradas para esgotos sanitários brasileiros.

De acordo com Bila e Dezotti, 2007 *apud* Rodrges-Gray *et al.* (2000), concentrações de 4; 50; e 1,7 – 3,4 ng/L respectivamente dos hormônios E2, E1 e EE2 foram capazes de causar efeitos em duas espécies de peixes (*Oncorhynchus mykiss* e *Rutilus rutilus*) expostas por 21 dias à estes hormônios.

Para efluentes sanitários, durante os anos de 1998 à 2009, a concentração variou de 0,3 até 76 ng/L internacionalmente, sendo detectado em todos os estudos, portanto com elevado frequência de detecção . No Brasil a concentração de estrona variou de 40 a 4850 ng/L, em pesquisas realizadas entre 1999 à 2011 e em 3 de 9 trabalhos não foi detectada sua presença. Novamente observa-se uma discrepância nos valores nacionais e internacionais de estrona. Esta diferença deve ser verificada, pois pode estar ligada a diferentes hábitos culturais, ou a eventuais problemas na detecção devido à complexidade analítica requerida para a detecção destes compostos nas técnicas utilizadas.

Em águas subterrâneas, apenas na Áustria, foi detectada a presença de estrona, sendo, portanto, mais rara a contaminação destas. As águas subterrâneas podem ser contaminadas através da infiltração dos hormônios através do solo. A contaminação do solo pode ocorrer pela aplicação do lodo tratado de ETEs em solos para a agricultura (Ferreira, 2008). Porém, ressalta-se que as águas subterrâneas são utilizadas sem muitas etapas de tratamento ou até mesmo sem tratamento algum, sendo assim a contaminação dessas águas pode se tornar um risco para quem utiliza este meio de abastecimento de água potável.

Com relação ao hormônio natural E2, suas concentrações no meio ambiente a nível nacional e internacional podem ser observadas na Tabela 3.

17 β -estradiol (E2)			
Matriz Ambiental	Concentração (ng/L)	País	Referência
Água Superficial	0,11	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000
	0,15 - 3,6	Alemanha	Kuch e Ballschmitter, 2001
	0,5 - 7	Inglaterra	Xiao <i>et al.</i> , 2001
	<0,3 - 1,0	Japão	Isobe <i>et al.</i> , 2003
	1,4 - 3,0	França	Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	Máxima: 1,2 Média: 0,13	Áustria	Hohenblum <i>et al.</i> , 2004
	0,83	EUA	Zuo <i>et al.</i> , 2006
	8,0-9,0	Canadá	Vigilino <i>et al.</i> , 2008
	n.d. - 0,34	Koréia	Shin <i>et al.</i> , 2011
	n.d.	Brasil	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	1.900 - 6.000	Brasil	Ghiselli, 2006
	106 - 6.800	Brasil	Montagner, 2007
	1,5 - 36,8	Brasil	Mierzwa <i>et al.</i> , 2009
	<1 - 37	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2009
	n.d.	Brasil	Froehner, 2011
	<45 - 6.806	Brasil	Montagner e Jardim, 2011
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Pessoa <i>et al.</i> , 2011
	n.d.	Brasil	Souza, 2011
<4 - 63	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2011	
n.d.	Brasil	Brandt, 2012;	
Esgoto Sanitário	15	Alemanha	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	12	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000
	<10	Itália	Johnson <i>et al.</i> , 2000
	11,1 - 17,4	França	Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	9	Canadá	Lee <i>et al.</i> , 2005
	182, 7	Reino Unido	Jiang <i>et al.</i> , 2005
	18,9 - 71,2	EUA	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Dorabawila e Gupta, 2005
	15,6	Canadá	Servos <i>et al.</i> , 2005
	9,2	Japão	Hashimoto <i>et al.</i> , 2007
	120 - 125	Canadá	Vigilino <i>et al.</i> , 2008
	n.d. - 102	Luxemburgo	Pailler <i>et al.</i> , 2009
	n.d. - 64	Espanha	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Müller <i>et al.</i> , 2008
	17 - 25	França	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Müller <i>et al.</i> , 2008
	n.d. - 64	Espanha	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Müller <i>et al.</i> , 2008
	17 - 25	França	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Müller <i>et al.</i> , 2008
	2,5 - 324	Hungria	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Andrasi <i>et al.</i> , 2011
	n.d. - 198	EUA	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Suri <i>et al.</i> , 2012
	21	Brasil	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	6.690	Brasil	Ghiselli, 2006
	n.d.	Brasil	Montagner, 2007;
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2009
	1.330 -2.270	Brasil	Froehner, 2011
n.d.	Brasil	Montagner e Jardim, 2011	
<64 - 300	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Pessoa <i>et al.</i> , 2011	
<40 - 7.400	Brasil	Souza, 2011	
n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2011	
n.d.	Brasil	Brandt, 2012;	
Efluente ETE	2,7 - 48	Reino Unido	Desbrow <i>et al.</i> , 1998
	1 - 12,0	Holanda	Belfroid <i>et al.</i> , 1999
	1	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000
	1,6 - 7,4	Inglaterra	Xiao <i>et al.</i> , 2001
	0,15 - 5,2	Alemanha	Kuch e Ballschmitter, 2001
	5,6	Alemanha	Pawlowski <i>et al.</i> , 2004
	4,5 - 8,6	França	Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	2	Canadá	Lee <i>et al.</i> , 2005
	6,5 - 53,1	EUA	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Dorabawila e Gupta, 2005
	1,8	Canadá	Servos <i>et al.</i> , 2005
	<0,5	Japão	Hashimoto <i>et al.</i> , 2007
	n.d. - 90	Canadá	Vigilino <i>et al.</i> , 2008
	n.d.	Brasil	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	5.560	Brasil	Ghiselli, 2006
	n.d.	Brasil	Montagner, 2007
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2009
	490-760	Brasil	Froehner, 2011
	n.d.	Brasil	Montagner e Jardim, 2011
	<64	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Pessoa <i>et al.</i> , 2011
	<40 - 4.000	Brasil	Souza, 2011
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2011
	<9,3	Brasil	Brandt, 2012;
Águas subterrâneas	Máxima: 0,79 Média: 0,07	Áustria	Hohenblum <i>et al.</i> , 2004

Tabela 3: Concentrações do hormônio natural 17 β -estradiol em diferentes matrizes ambientais

Durante os anos de 1999 à 2012, o hormônio natural 17 β -estradiol foi detectado em águas superficiais no Brasil e a sua concentração variou de não detectado até a concentração máxima de 6.806 ng/L. Todavia a frequência de detecção no Brasil foi menor do que em águas internacionais, não sendo detectado em 5 estudos dos 11 pesquisados. Destaca-se que foi encontrado E2 em mananciais de Belo Horizonte e São Paulo com concentrações que variaram de 1,5 a 36,8 ng.L⁻¹ e 0,72 a 17,1 ng.L⁻¹, respectivamente (Mierzwa *et al.*, 2009). Já em outros países, no período de 2000 até 2011, percebe-se concentrações bem menores desse hormônio nas águas superficiais, variando de não detectado até 9 ng/L, no Canadá, contudo com elevada frequência.

Nas outras matrizes ambientais estudadas também se pode perceber esta discrepância de valores nacionais e internacionais, sendo a concentração máxima encontrada em esgoto sanitário de 324 ng/L na Hungria, enquanto no Brasil tem-se o valor de 7.400 ng/L; para efluente de ETE encontra-se um valor máximo de 53,1 ng/L nos Estados Unidos e no Brasil observa-se a concentração máxima de 5.560 ng/L. Estes resultados permitem sugerir que o Brasil está em um nível inferior em relação aos outros países, no que se refere ao tratamento de esgotos e conseqüentemente, ao controle da presença de hormônios, visto que as concentrações de hormônios em águas superficiais brasileiras se encontram em valores superiores aos encontrados nos efluentes de ETEs de países desenvolvidos.

Como os hormônios se encontram em baixas concentrações no ambiente o que faz com que sua identificação e quantificação seja dificultada, buscou-se verificar os métodos utilizados para identificar e quantificar estes compostos, com objetivo de verificar se estes métodos poderiam ter interferido nos resultados, resultando na discrepância de valores encontrados para o Brasil e para outros países. Para tanto, observou-se os equipamentos utilizados para os maiores valores de concentração e para os menores. Para a concentração de 8-9 ng/L, encontrada em águas superficiais do Canadá, foi observado que Viglino *et al.* (2008) utilizaram o método LC-MS/MS, com extração SPE. No estudo de Shin *et al.* (2011), onde observa-se valores mínimos para a concentração de E2 em águas superficiais da Coreia (n.d. – 0,34 ng/L), foi utilizado o método GC-MS. No Brasil, um dos maiores valores encontrados de concentração em águas superficiais (1900 – 6000 ng/L) foi relatado no

trabalho de Ghiselli (2006) e o método utilizado foi a extração SPE e GC/MS. Brandt (2012) não detectou hormônio em águas superficiais, utilizando o método HPLC-MS e extração SPE. Portanto, observa-se que diferentes técnicas foram utilizadas e, talvez isso seja um agravante para aumentar a discrepância de valores encontrados, outro fator que deve ser observado são os limites de detecção encontrados, pois caso estes estejam acima do valor dos hormônios nas águas superficiais estes não serão detectados. No trabalho de Montagner (2007) já se utilizou detectores menos sensíveis como é o caso do HPLC-FLU e HPLC/DAD e limites de detecção de 45 ng/L para o E2 e 16 ng/L para o E1 e EE2, o que poderia dificultar detectar tais hormônios em águas superficiais. O limite de detecção reportado por Queiroz (2011) que foi o utilizado no trabalho de Brandt (2012) para o estradiol foi de 9,3 ng/L, o que já seria suficiente para detectar o E2 em esgotos brutos de acordo com a faixa de valores encontrados internacionalmente. Outro grande problema de métodos analíticos são a seletividade e o efeito matriz ambos os problemas observados em matrizes ambientais e que são sanados com a melhora do método analítico e o uso de dois detectores acoplados para um menor erro nos resultados das análises tais como o uso de HPLC/MS/MS e GC/MS/MS.

Verifica-se na Tabela 3, que o hormônio E2 foi encontrado em diversas matrizes ambientais e em diferentes países, evidenciando alta frequência de detecção. Ressalta-se ainda que o E2 pode sofrer oxidação e formar o hormônio E1 (Ferreira, 2008). Sendo assim, é possível fazer uma correlação entre altos e baixos valores dos dois hormônios no corpos hídricos. Por exemplo: caso o hormônio E1 apresente uma alta concentração, deve-se verificar a concentração do hormônio E2. Se esta concentração for baixa, pode-se supor de que o hormônio E2 sofreu oxidação e foi formado o E1, o que aumentou a concentração deste último e diminuiu a do E2. O oposto também deve ser observado: altas concentrações de E2 sugerem que este hormônio não sofreu muita oxidação e, portanto, não interferiu nas concentrações de E1.

Ainda no grupo dos hormônios naturais, tem-se o E3 e podemos observar suas concentrações em diferentes matrizes ambientais em diferentes localidades na Tabela 4.

Estriol (E3)			
Matriz Ambiental	Concentração (ng/L)	País	Referência
Água Superficial	0,33	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000
	1,2 - 3,1	Inglaterra	Xiao <i>et al.</i> , 2001
	2,0 - 5,0	Itália	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Laganà <i>et al.</i> , 2004
	1-2,5	França	Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	1 -7,27	Brasil	Kuster <i>et al.</i> , 2007
Esgoto Sanitário	0,44 - 18	Itália	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000
	80	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000
	11,4 -15,2	França	Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	60	Espanha	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Quintana <i>et al.</i> , 2004
	23 - 48	Itália	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Laganà <i>et al.</i> , 2004
	1- 50,0	Reino Unido	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Koh <i>et al.</i> , 2007
230 - 243	Canadá	Viglino <i>et al.</i> , 2008	

Tabela 4: Concentrações do hormônio natural Estriol em diversas matrizes ambientais.

A nível internacional, num período de 2000 à 2004, o hormônio Estriol teve a menor concentração encontrada, em águas superficiais, na Itália, com um valor de 0,33 ng/L e sua maior concentração também encontrada neste país, apresentando um valor de 5,0 ng/L. Já a nível nacional houve uma certa dificuldade de se obter estudos sobre as concentrações do Estriol em diversas matrizes ambientais, sendo que a concentração encontrada em águas superficiais variou de 1 ng/L à 7 ng/L, em 2007, sendo mais alta do que a nível internacional, porém não tão discrepante daquelas. Com relação ao esgoto sanitário, as concentrações internacionais variaram de 0,44 ng/L na Itália, até 243 ng/L no Canadá. No Brasil não se encontram pesquisas sobre as concentrações do Estriol no esgoto sanitário.

A escassez de pesquisas sobre o hormônio E3 pode ser explicada pelo fato dele ser o hormônio que apresenta menor estrogenicidade do que os hormônios E1, E2 e EE2 (Brandt, 2012).

Na Tabela 5, podem-se observar as concentrações do hormônio sintético EE2 em diferentes países e matrizes ambientais, o que evidencia sua alta frequência no meio ambiente.

17α-etinilestradiol (EE2)			
Matriz Ambiental	Concentração (ng/L)	País	Referência
Água Superficial	0,04	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000
	n.d.	Inglaterra	Xiao <i>et al.</i> , 2001
	0,10 - 5,1	Alemanha	Kuch e Ballschmitter, 2001
	1	EUA	Kolpin <i>et al.</i> , 2002
	n.d.	Japão	Isobe <i>et al.</i> , 2003
	<1	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Laganà <i>et al.</i> , 2004
	1,1 - 2,9	França	Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	máxima: 0,33	Áustria	Hohenblum <i>et al.</i> , 2004
	4,7	EUA	Zuo <i>et al.</i> , 2006
	1.200 - 3.500	Brasil	Ghiselli, 2006
	3,0 - 54	Brasil	Mierzwa <i>et al.</i> , 2009
	<1 - 54	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2009
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Pessoa <i>et al.</i> , 2011
	n.d.	Brasil	Souza, 2011
	<17 - 4.390	Brasil	Montagner e Jardim, 2011
	<5 - 64	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2011
	1.200 - 3.500	Brasil	Ghiselli, 2006
n.d.	Brasil	Brandt, 2012	
Esgoto Sanitário	1,4	Alemanha	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	<10	Itália	Johnson <i>et al.</i> , 2000
	n.d.	Inglaterra	Xiao <i>et al.</i> , 2001
	<1,6	Itália	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Laganà <i>et al.</i> , 2004
	4,9 - 7,1	França	Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	5,0-10	Espanha	Dallegrave, 2011 <i>apud</i> Pedrouzo <i>et al.</i> , 2011
	5.810	Brasil	Ghiselli, 2006
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2009
	600 - 1.260	Brasil	Froehner, 2011
	n.d.	Brasil	Montagner e Jardim, 2011
	<100 - 1.380	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Pessoa <i>et al.</i> , 2011
	<20 - 5.230	Brasil	Souza, 2011
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2011
n.d.	Brasil	Brandt, 2012	
Efluente ETE	máxima: 7	Reino Unido	Desbrow <i>et al.</i> , 1998
	9	Canadá	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	0,4	Itália	Johnson <i>et al.</i> , 2000
	2,7 - 4,5	França	Cargouët <i>et al.</i> , 2004
	1,5	Alemanha	Pawlowski <i>et al.</i> , 2004
	5.040	Brasil	Ghiselli, 2006
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2009
	<LD - 470	Brasil	Froehner, 2011
	n.d.	Brasil	Montagner e Jardim, 2011
	<100 - 1.000	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Pessoa <i>et al.</i> , 2011
	<20 - 1.200	Brasil	Souza, 2011
	n.d.	Brasil	Aquino <i>et al.</i> , 2013 <i>apud</i> Moreira <i>et al.</i> , 2011;
<12,4	Brasil	Brandt, 2012	

Tabela 5: Concentrações do hormônio sintético 17 α -etinilestradiol em diferentes matrizes ambientais.

O hormônio sintético 17α -etinilestradiol apresentou valores nacionais e internacionais bastante divergentes nas três matrizes ambientais pesquisadas. Em águas superficiais brasileiras, durante os anos de 2006 à 2012, a concentração desse hormônio variou de não detectado até 4.390 ng/L enquanto que internacionalmente, no período de 2000 à 2006, a concentração variou de não detectado, no Japão, à 5,1 ng/L na Alemanha. Já com relação ao esgoto sanitário às concentrações encontradas variaram de não detectado tanto no Brasil quanto na Inglaterra, até 5.230 ng/L no Brasil, e 7,1 ng/L na França, que foi o país a nível internacional que apresentou maior valor de concentração para este hormônio. Em efluentes de ETE a menor concentração observada internacionalmente foi de 0,4 ng/L na Itália e a máxima foi de 7 ng/L no Reino Unido, em pesquisas realizadas entre os anos de 1998 até 2004. No Brasil, observa-se que entre os anos de 2006 à 2012, em alguns estudos este hormônio não foi detectado e em outros foram detectados, sendo a concentração máxima encontrada de 5.040 ng/L. Esta diferença entre valores encontrados internacionalmente e nacionalmente pode ser relacionada a fatores culturais, uso de anticoncepcionais, tratamentos de reposições hormonais e também ao uso de técnicas utilizadas de identificação e quantificação desses compostos.

No efluente de ETE os valores nacionais e internacionais foram os mais discrepantes, por isso, procurou-se identificar as técnicas utilizadas para detecção e quantificação desses hormônios nos diferentes trabalhos. Para os maiores valores de concentração encontrados, Canadá, 9 ng/L e Brasil 5040 ng/L, pode-se observar que as mesmas técnicas de detecção e quantificação foram utilizadas. A técnica utilizada nos trabalhos de Ternes *et al.* (1999) foi GC/MS/MS e no de Ghiselli (2006) foi a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC/MS), o que poderia explicar a discrepância entre os valores encontrados. Ambos os trabalhos utilizaram a extração em fase sólida (SPE). Portanto, a variação de valores encontrados pode estar ligado diretamente a técnica utilizada, mas também pode ser devido ao nível de tratamento de efluente que ambos os países se encontram, bem como fatores culturais.

O hormônio que apresentou maior concentração dentre os hormônios pesquisados neste trabalho foi o 17β -estradiol (E2), o que pode estar relacionado ao fato de ser um estrógeno

natural e ser largamente usado em tratamentos de reposição hormonal, sendo constantemente eliminado na urina, o que facilita o seu alcance no meio ambiente (Dellagrave, 2012).

Depois do hormônio E2 o hormônio sintético EE2 apresentou a mais alta concentração, fato que pode ser explicado pelo crescente uso de anticoncepcionais e em tratamentos de reposição hormonal. O terceiro hormônio com valor de concentração mais alto foi o E1, no caso do Brasil e o E3, no caso de países do exterior.

Apesar de alguns hormônios se apresentarem em concentrações muito baixas, como as concentrações de EE2, em países desenvolvidos, tais como Itália, Áustria e Estados Unidos, podem interferir no ambiente aquático. Pesquisas *in vitro* mostram que concentração de 0,1 ng/L de EE2 é capaz de provocar a feminização de machos de algumas espécies de peixes (Ferreira *et al.*, 2008 *apud* Purdom *et al.*, 1994).

Destaca-se ainda que a presença de micropoluentes em rios e águas para abastecimento é crescente e no Brasil, de acordo com o PROSAB (2009), as áreas críticas são aquelas próximas das principais regiões metropolitanas, visto que a degradação da qualidade de mananciais próximos a estas regiões ocorre devido ao crescimento desordenado da população urbana, principalmente próxima à represas e reservatórios e, geralmente, não possui serviços de saneamento básico. Portanto, segundo Mierzwa *et al.* (2009) *apud* PNRH (2006) as bacias e as cidades brasileiras que merecem destaque são:

- Região Hidrográfica do Paraná: bacias do Alto Iguaçu (Curitiba), alto Tietê (São Paulo), Piracicaba (Campinas), Meia Ponte (Goiânia), Rio Preto (São José do Rio Preto);
- Região Hidrográfica do São Francisco: bacia do rio das Velhas, Pará e Paraopeba (Belo Horizonte);
- Região Hidrográfica Atlântico Leste: bacia dos rios Joanes e Ipitanga (Salvador);

- Região Hidrográfica Atlântico Sul: bacia dos rios dos Sinos e Gravataí (Porto Alegre);
- Região Hidrográfica Atlântico Sudeste: bacia do rio Paraíba do Sul (Juiz de Fora), bacia do rio Jucu (Vitória); e
- Região Hidrográfica do Paraguai: bacia do rio Miranda (Aquidauama).

5.2 Eficiência das técnicas de tratamento na remoção de micropoluentes

Dentre as técnicas de tratamento de esgotos, uma que se destaca por ser bastante utilizada é a modalidade Lodo Ativado (LA), conforme descrito no tópico “3.3 Tratamento de Efluentes” deste trabalho. A Tabela 6 e 7 relata informações de eficiência de remoção de hormônios compiladas de diversos trabalhos.

Sistema de Tratamento	Eficiência de Remoção (%)				Referência
	E1	E2	E3	EE2	
Lodo Ativado	83	99	80	40,2	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Esperanza <i>et al.</i> , 2007
	86	90	100	-	Nakada <i>et al.</i> , 2006
	-	75	-	-	Servos <i>et al.</i> , 2005
	49	88	-	71	Joss <i>et al.</i> , 2004
	85	85	-	85	Johnson e Sumpter, 2001
	65	87	95	85	Ferreira, 2008 <i>apud</i> Baronti <i>et al.</i> , 2000

Tabela 6: Eficiências de remoção dos hormônios E1, E2, E3 e EE2 utilizando o sistema Lodo Ativado.

A partir dos dados da Tabela 6, pode-se perceber que os hormônios não são completamente removidos pelo sistema de lodos ativados. A eficiência mais baixa de remoção foi encontrada para o EE2, com um valor de apenas 40,2% de remoção. A eficiência mais alta para este mesmo hormônio foi de 85%. Para o hormônio E1 a eficiência mínima de remoção de apresentou um resultado de 49% e máxima de 86%. O hormônio E2 não apresentou valores tão discrepantes entre os trabalhos encontrados, apresentando uma faixa média a alta de remoção. A menor eficiência encontrada para o E2 foi de 75% e a mais alta

de 99%. Para o hormônio E3 não encontrou-se muitos trabalhos relatando sua eficiência de remoção em LA. Dos estudos encontrados, a eficiência mínima apresentou o valor de 80% e a máxima eficiência foi capaz de remover os hormônio E3 completamente, ou seja 100%.

As eficiências de remoção de outros sistemas de tratamento também foram pesquisadas e seus valores mínimos e máximos são apresentados na Tabela 7.

Sistemas de Tratamento	Eficiência de Remoção (min/máx %)			
	E1	E2	E3	EE2
Filtros Biológicos Percoladores	50-67	81-92	-	64
Lagoas de Estabilização	1-100	32-98	-	25-99
Lagoas Aeróbias	96	98	-	-

Tabela 7: Eficiências máxima e mínima de remoção de hormônios em sistemas de tratamento convencionais.

(Fonte: Adaptado de Aquino *et al.*, 2013)

De acordo com as os valores de eficiência de remoção apresentados na Tabela 7, percebe-se que os hormônios não são completamente removidos pelos processos convencionais atualmente utilizados, como Filtros Biológicos Percoladores, Lagoas de Estabilização e Lagoas Aeróbias. No que diz respeito ao tratamento de efluentes que utiliza o Filtro Biológico Percolador (FBP), observa-se que a maior eficiência deste tratamento foi na remoção do hormônio E2, atingindo uma eficiência máxima de 98%. Porém, para o hormônio E1, foi encontrada a menor eficiência de remoção para este tratamento, atingindo 1% de eficiência. Já para o hormônio EE2, observa-se uma eficiência intermediária de 64%, sendo a mínima remoção de 25% e a máxima, 99%.

Para Lagoas de Estabilização observa-se uma ampla variação entre os valores de eficiência encontrados. Para o hormônio E1, a eficiência de remoção variou de 1 à 99%; para o E2 variou de 32 à 98% e para o EE2 variou de 25 à 99%.

Para Lagoas Aeróbias não se tem muitos valores de eficiência e as encontradas foram altas, sendo a mínima 96% e a máxima 98%.

Ressalta-se que para o hormônio E3 não foram encontrados muitos estudos sobre sua remoção em diversos sistemas de tratamento. Este fato talvez possa ser justificado tendo em vista que o E3 é o hormônio que possui menor estrogenicidade dos quatro hormônios estudados neste trabalho de revisão bibliográfica.

Percebe-se que há uma discrepância entre os valores de eficiência máximos e mínimos, o que, segundo Brandt (2012) pode ser justificado pelo fato de que o tempo de detenção hidráulica (TDH) e o tempo de retenção dos sólidos no sistema (idade do lodo) são fatores que influenciam na remoção de micropoluentes em estações de tratamento de efluentes. Isso se deve ao fato de que um longo TDH e uma elevada idade do lodo permitem que haja um maior tempo para que a biodegradação e a sorção de compostos ocorram. De acordo com Virkutyte *et al.* (2010) o maior tempo de retenção da biomassa pode permitir que bactérias com crescimento mais lento, especializadas na remoção de DEs se desenvolvam ou ainda pode proporcionar uma melhor adaptação dos microorganismos para a remoção desses compostos. Outro fator que pode contribuir para a degradação de micropoluentes é a exposição à luz solar, pois desse modo a fotodegradação desses compostos é favorecida (Aquino *et al.*, 2013). Esses fatores justificam valores amplos de eficiência de remoção para um mesmo tipo de hormônio.

Nos tratamentos anaeróbios a degradação do hormônio natural E2 é de até 50% quando se tem 5 dias de detenção hidráulica (Pereira *et al.*, 2013 *apud* Lee e Liu, 2002).

De acordo com os valores de eficiência de remoção apresentados nas Tabelas 6 e 7, bem como, o valor encontrado para tratamentos anaeróbios, percebe-se que os hormônios não são completamente removidos pelos processos convencionais atualmente utilizados ou necessitam de elevados TDH e idade do lodo para serem removidos. Dentre os processos biológicos estudados os hormônios E2 e E3 são mais facilmente degradados do que as

hormônios EE2 e E1. Portanto, se faz necessário uma avaliação de tratamentos avançados a fim de analisar o melhor tratamento para a remoção de hormônios.

Conforme descrito anteriormente, a ozonização é uma técnica utilizada em tratamento avançado e seus valores de eficiência de remoção de hormônios podem ser observados na Tabela 8.

Processo	Estrogênios	Remoção (%)	Referência
Ozonização	E2, EE2	>99	Alum <i>et al.</i> , 2004
	E2	99	Pereira <i>et al.</i> , 2012 <i>apud</i> Kim <i>et al.</i> , 2004
	E1, E2, E3, EE2	98-99	Pereira <i>et al.</i> , 2010 <i>apud</i> Westerhoff <i>et al.</i> , 2005
	E1, E2, E3, EE2	>95	Deborde <i>et al.</i> , 2005
	E1, E2, EE2	>90	Hashimoto <i>et al.</i> , 2006
	E1, EE2, E2	~100	Hashimoto <i>et al.</i> , 2006
	E2	99,1 - 99,8	Bila <i>et al.</i> , 2007
	E2	96	Maniero <i>et al.</i> , 2008
	EE2	98	Maniero <i>et al.</i> , 2008
	E1, E2, EE2	~100	Lin <i>et al.</i> , 2009
E1, E2, E3, EE2	96	Broséus <i>et al.</i> , 2009	

Tabela 8: Eficiência de remoção de hormônios pelo processo de ozonização.

A partir dos resultados de eficiência de remoção pela ozonização, mostrados na Tabela 8, verifica-se uma alta eficiência de remoção para os quatro hormônios em estudo neste trabalho. A menor eficiência encontrada foi maior do que 95%, o que evidencia a alta eficiência da ozonização. Destaca-se ainda que para eficiências acima de 96% a concentração utilizada de ozônio está entre 1 a 4 mg/L (Pereira *et al.*, 2011 *apud* Westerhoff *et al.*, 2005). De acordo com Pereira *et al.* (2011), a ozonização de soluções com hormônios E1 e E2 pode gerar como subprodutos o HEDO (10-hidroxi-1,4-estradieno-3,17-dione) e o DEO (10e-17b-dihidroxi-1,4-estradieno-3-one), respectivamente. Desse modo, estes subprodutos gerados podem representar um risco aos organismos aquáticos e aos seres humanos, visto que os mesmos são formados durante a ozonização e liberados no meio ambiente.

De acordo com Ferreira (2008) *apud* Irmak *et al.* (2005), a eficiência de remoção no processo de O₃/UV foi a mesma encontrada no processo de ozonização, porém com um consumo de 22,5% a menos de ozônio durante o processo. Sendo assim, a eficiência deste processo é bastante elevada, ficando na faixa de 95 a 100% de eficiência.

No tratamento avançado que utiliza o O₃/H₂O₂, a eficiência encontrada foi bastante elevada e a mesma varia em função do pH. Em pH 7 as remoções de E2 e EE2 foram superiores a 99,7 e 98,9%, respectivamente. Quando há a diminuição de pH para 3, as remoções foram de 100 e 99,7% (Ferreira, 2008). A mesma correlação de variação de pH e eficiência de remoção se observa no processo foto-fenton. De acordo com Pereira *et al.* (2010) *apud* Yaping and Jiangyong (2008) com o pH de 7,47 a eficiência de remoção do hormônio E2 obtida foi de 86,4% enquanto que com pH de 3,07 a eficiência de remoção aumentou para 98%. Segundo o trabalho de Zhao *et al.* (2008) a eficiência de remoção deste mesmo hormônio, para um pH 7,47 foi de 99%, com um tempo de contato de 22 horas e de 74% com um tempo de contato de 6 horas, utilizando H₂O₂ com concentração de 329.8 mg/L. Portanto, no processo foto-fenton o tempo de contato e o pH influenciam na eficiência da remoção de hormônios. Destaca-se que o tempo de contato de 22 horas ou 6 horas é bastante alto e pode inviabilizar o uso desta técnica.

O processo TiO₂/UV apresentou-se bastante eficiente na remoção dos hormônios em estudo neste trabalho. Na remoção dos hormônios E1, E2 e EE2 a eficiência de remoção encontrada foi de aproximadamente 100%, de acordo com Pereira *et al.* (2010) *apud* Benotti *et al.* (2009). Segundo Ohko *et al.* (2002) a eficiência de remoção encontrada para E2 foi de 99% e segundo Zhang *et al.* (2007) a eficiência encontrada foi de 94% para os hormônios E1 e E2.

A eficiência de remoção do hormônio E2 foi de 80% para o tratamento com utilização de luz UV, chamado fotólise ou fotodegradação. Para $\lambda > 290$ nm, requer-se um tempo de contato de 6 horas ou se $\lambda = 254$ nm, um tempo de contato de 1,5 hora, o que torna o processo mais viável, visto que 6 horas de tempo de contato é um tempo bastante elevado para se realizar o tratamento (Pereira *et al.*, 2010 *apud* Mazellier *et al.*, 2008).

O processo que combina radiação UV com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) foi mais eficiente do que a fotólise, apresentando uma eficiência de remoção de 90% para os hormônios E2 e EE2, de acordo com os estudos de Rosenfeldt e Linden (2004) e Ferreira, (2008) apud Rosenfeldt *et al.*(2007).

Técnicas de remoção que utilizam carvão ativado apresentaram eficiências de remoção de 76%, 84%, 60% e 70% para E1, E2, E3 e EE2, respectivamente (Pereira *et al.* 2010 apud Westerhoff *et al.*, 2005).

No que diz respeito a sua eficiência de remoção que utilizam processos de filtração, segundo o trabalho de Nghiem *et al.* (2004), onde foram analisados oito tipos de membranas de NF e OR para remoção dos hormônios Estrona e 17 β -estradiol, encontrou-se um resultado satisfatório de remoção e bem próximos para os dois tipos de hormônios. Vale ressaltar que Nghiem *et al.*(2004) observaram que a retenção dos hormônios é maior quando há a presença de matéria orgânica, isto porque micropoluentes, como Estrona, podem se ligar a matéria orgânica e com isso aumentar a retenção. De acordo com o Prosab (2009), a eficiência média de remoção utilizando membranas foi de 95,6% e de 94,2% para os hormônios E2 e EE2, respectivamente. Esses valores de eficiências obtidos neste estudo sugerem que o processo de ultrafiltração tem um bom potencial para remover estes compostos e deve-se dar continuidade aos estudos sobre esta técnica de remoção.

O cloro é um oxidante forte que pode ser utilizado como desinfetante em ETEs e ETAs. Este oxidante é capaz de reagir com substâncias orgânicas e inorgânicas e doses de cloro entre 1 a 4 mg/L apresenta uma remoção eficiente de estrogênios. Porém, a eficiência de remoção de estrogênios utilizando cloro é bastante dependente do tempo de contato. Quando se tem um tempo de contato de 24 horas, que é bastante alto, tem-se uma remoção dos hormônios E1, E2, E3 e EE2 de aproximadamente 100%. No entanto, quando esse tempo de contato é pequeno, da ordem de 10 minutos, por exemplo, tem-se uma remoção de 39% do hormônio E2 (Pereira *et al.*, 2011). Portanto, um elevado tempo de contato pode inviabilizar o uso deste oxidante.

A remoção de estrogênios naturais pelo processo MBR foi de 98% de acordo com o trabalho de Johnson *et al.* (2008).

Com relação as técnicas MBBR e UASB não foram encontrados estudos os quais relatam as suas eficiências de remoção de hormônios. No trabalho de Brandt (2012), onde foi estudada a eficiência de remoção por reatores UASB seguidos de pós-tratamento, os estrogênios E2 e EE2 apresentaram limites menores dos que Limite de Detecção do método, fato que pode ser explicado pela degradação desses compostos ao longo do sistema de esgotamento sanitário.

A Tabela 9, a seguir, relata todos os valores de eficiência de tratamentos avançados encontrados no que diz respeito à remoção de hormônios, sintetizando a discussão acima.

Processo	Estrogênios	Remoção (%)	Observações
UV/H ₂ O ₂	E2, EE2	90%	
	E2, EE2	90%	
TiO ₂ /UV	E1, E2	94%	
	E2	99%	
	E1, E2, EE2	~100%	
Foto-fenton	E2	86,4%	pH 7,47
	E2	98%	pH 3,07
	E2	99%	pH 7,47 e TC 22 h
	E2	74%	pH 7,47 e TC 6 h
O ₃ /UV	E1, E2, E3, EE2	95% - 100%	
O ₃ /H ₂ O ₂	E2	>99,7%	pH 7
	EE2	>98,9%	pH 7
	E2	100%	pH 7
	EE2	99,70%	pH7
Fotólise	E2	80%	$\lambda > 290$ nm e TC 6 h
	E2	80%	$\lambda = 254$ nm e TC 1,5 h
Carvão Ativado	E1	76%	
	E2	84%	
	E3	60%	
	EE2	70%	
MBR	E1, E2, E3	98%	
Cloração	E1, E2, E3, EE2	~100	Cl ₂ = 3,5 - 3,8mg/L e TC 24 h
	E2, EE2	>99	Cl ₂ = 1 mg/L e TC 1 h
	E1	70%	Cl ₂ = 1 mg/L e TC 15 min
	E2	39%	Cl ₂ = 0,5 mg/L e TC 10 min
	E2	>70%	Cl ₂ = 1 mg/L e TC 30 min
	E2	>70%	Cl ₂ = 2 mg/L e TC 30 min

Tabela 9: Eficiência de remoção de hormônios em diversos tipos de tratamento avançado de efluentes.

Dentre as técnicas analisadas pode-se dizer que os processos oxidativos avançados bem como a ozonização apresentam alta eficiência na remoção de hormônios. O processo

TiO₂/UV, utilizando concentração de TiO₂ de 50 mg/L e tempo de contato menor ou igual a 1 segundo, se mostrou bastante eficiente, removendo aproximadamente 100% dos hormônios E1, E2 e EE2. Assim como os processos que utilizam o ozônio como O₃/UV e O₃/H₂O₂. Uma outra alternativa seria o MBR que chegou a 98% de remoção. Portanto, estes tratamentos são bastante viáveis, como no caso do tratamento com TiO₂/UV tendo em vista um baixo tempo de contato e concentração não elevada de TiO₂. Assim sendo recomenda-se a utilização desses tratamentos em ETEs, a fim de complementar o processo de tratamento de efluentes e realizar a completa remoção de hormônios, evitando que impactos negativos sejam causados à saúde humana e de animais.

5.3 Situação do Brasil

Quando se compara os valores das concentrações de hormônios encontrados em diversas matrizes ambientais brasileiras e do exterior, percebe-se que nosso país ainda precisa evoluir bastante no quesito tratamento de efluentes. Isto porque as concentrações de hormônios encontradas em águas superficiais, esgoto doméstico e em efluentes de ETEs, no Brasil, foram bastante superiores às encontradas em outros países. A concentração do hormônio E2 encontrada em efluentes de ETEs brasileiras apresentou máxima de 5.560 ng/L enquanto que a maior concentração no exterior foi de 90 ng/L, no Canadá. Portanto, o valor nacional é aproximadamente 60 vezes mais elevado do que o encontrado no Canadá. A discrepância dos valores de concentrações do hormônio sintético EE2 foi ainda maior, sendo a máxima encontrada no Brasil 560 vezes maior do que a encontrada no exterior (Canadá). Sendo assim, observa-se a importância de que investimentos em coleta e tratamento de esgotos sejam realizados em nosso país. (Observar Tabelas 2, 3, 4 e 5 deste trabalho)

A consciência pública sobre preservação ambiental vem aumentando com o passar dos anos, assim como o relato da comunidade científica sobre a contaminação de matrizes ambientais por hormônios e seus efeitos à saúde humana e de animais. Portanto, fica claro

que a capacidade de degradação e eficiência de remoção destes compostos em ETEs deve ser aperfeiçoada.

6. CONCLUSÃO

Os hormônios E1, E2, E3, e EE2 foram encontrados em diversas matrizes ambientais pesquisadas, tanto no Brasil quanto em outros países, o que permite inferir que os mesmos possuem alta frequência. As concentrações destes hormônios a nível nacional foram bem mais elevadas do que a nível internacional, a exemplo do hormônio E2 que apresentou concentração máxima de 5.560 ng/L em efluente de ETE brasileira e no exterior seu valor máximo foi de 90 ng/L. Não foram encontrados muitos estudos sobre a contaminação de águas subterrâneas, visto que a contaminação desta matriz é mais difícil de ocorrer. Destaca-se que esta discrepância de valores encontrados pode ser justificada pelo uso de métodos diferentes de identificação e quantificação de micropoluentes, bem como por fatores culturais.

De modo geral, pode-se afirmar que, a partir da avaliação realizada neste trabalho, os sistemas convencionais de tratamento de esgotos precisam ser adaptados para realizar a remoção completa de micropoluentes, a fim de que sejam evitados problemas na saúde de pessoas e animais ocasionados pela presença dessas substâncias, sendo recomendável o uso de sistemas avançados, os quais se mostraram ser bastante eficientes na remoção de hormônios, tais como: TIO₂/UV, ozonização, O₃/UV, O₃/H₂O₂ e MBR.

6. REFERÊNCIAS

ALDA, M.J.L.; BARCELÓ, D. Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by fully automated on-line solid-phase extraction–liquid chromatography– diode array detection. **Journal of chromatography A**, v. 911, p. 818-824, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12209**: Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários. Rio de Janeiro, 2011.

AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto : revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.

BELFROID, A. C., VAN DER HORST, A., VETHAAK, A. D., SCHÄFER, A. J., RIJS, G. B. J., WEGENER, J., COFINO, W. P. Analysis and Occurrence of Estrogenic Hormones and Their Glucuronides in Surface Water and Waste Water in The Netherlands, **The Science of the Total Environment**, v. 225, pp. 101-108, 1999.

BILA, M., D., DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BRANDT, E. M. F. Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (Reatores UASB seguidos de pós-tratamento). 128 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Meio Ambiente), **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte, MG, 2012.

CARGOUËT, M., PERDIZ, D., MOUATASSIM-SOUALI, A., TAMISIER-KAROLAK, S., LEVI, Y. Assessment of River Contamination by Estrogenic Compounds in Paris Área (France), **Science of the Total Environmental**, v. 324, pp. 55-66, 2004.

DALLEGRAVE, A. Determinação de hormônios estrógenos e progestágenos em amostras ambientais por GC-MS. 112f. Dissertação (Mestrado em Química) **Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, RS, 2012.

DESBROW, C., ROUTLEDGE, E. J., BRIGHTY, G. C., SUMPTER, J. P., WALDOCK, M. Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening, **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 11, pp. 1549-1558, 1998.

DI BERNARDO, L e DANTAS, A.D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Volumes 1 e 2, Editora Rima, São Carlos, 2005.

FILHO, R. W. R.; VIEIRA, J. C. DE A. E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817–822, 2006.

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

FROEHNER, S., PICCIONI, W., AISSE, M. M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 463–471, 20 jul. 2011.

GAMA, M. R. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e Outros Micropoluentes Ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 4, no 6, 2012.

Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/299/283>>. Acesso em: 03/12/2014.

GHISELLI, G. Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP). 190 f. Tese (Doutorado em Química Analítica), **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, SP, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.

GIL, E. DE S.; MATHIAS, R. O. Classificação e riscos aos resíduos químico-farmacêuticos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 2, n. 2, p. 87–93, 2005.

GOODMAN & GILMAN. **As Bases Farmacológicas da Terapêutica**. 10² Ed. Editora McGrawHill, 2005.

GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. Tratamento de Esgotos. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. Maio, n. Edição Especial, 2001.

HOHENBLUM, P., GANS, O., MOCHE, W., SCHARF, S., LORBEER, G. Monitoring of Selected Estrogenic Hormones and Industrial Chemicals in Groundwaters and Surface Waters in Austria, **Science of the Total Environment**, v. 333, pp. 185-193, 2004.

FARRÉ, M. *et al.* Comparative study of an estradiol enzyme-linked immunosorbent assay kit, liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and ultra performance liquid chromatography-quadrupole time of flight mass spectrometry for part-per-trillion analysis of estrogens in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1160, n. 1-2, p. 166-175, 2007.

FISCHER, N. Cloração de água com 17-beta-estradiol e utilização do teste YES para avaliação de estrogenicidade. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento), **Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos**, São Carlos, SP, 2013.

HASHIMOTO, T., ONDA, K., NAKAMURA, Y., TADA, K., MIYA, A., MURAKAMI, T. Comparison of Natural Estrogen Removal Efficiency in the Conventional Activated Sludge Process and the Oxidation Ditch Process, **Water Research**, v. 41, pp. 2117–2126, 2007.

HOHENBLUM, P., GANS, O., MOCHE, W., SCHARF, S., LORBEER, G. Monitoring of Selected Estrogenic Hormones and Industrial Chemicals in Groundwaters and Surface Waters in Austria, **Science of the Total Environment**, v. 333, pp. 185-193, 2004.

ISOBE, T., SHIRAIISHI, H., YASUDA, M., SHINODA, A., SUZUKI, H., MORITA, M. Determination of Estrogens and their Conjugates in Water using Solid-Phase Extraction Followed by Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry, **Journal of Chromatography A**, v. 984, pp. 195–202, 2003.

IKEHATA, K., NAGHASHKAR, N.J., EL-DIN, Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes; A Review. **Ozone Science e Engineering**, v. 28, p. 353-414, 2006.

IWA, International Water Association. (2010) **Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater**. VIRKUTYTE, J.; VARMA, R.S.; JEGATHEESAN, V. (Eds.). London. 483p.

JIANG, J. Q., YIN, Q., ZHOU, Z. L., PEARCE, P. Occurrence and Treatment Trials of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) in Wastewaters, **Chemosphere**, v. 61, pp. 544–550, 2005.

JOHNSON, A. C., BELFROID, A., DI CORCIA, A. “Estimating Steroid Oestrogen Inputs into Activated Sludge Treatment Works and Observations on their Removal from the Effluent”, **The Science of the Total Environment**, v. 256, pp. 163-173, 2000.

JORDÃO, E.P e PESSÔA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011. 969 p.

KOIFMAN, S.; KOIFMAN, R. J.; MEYER, A. Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, p. 435-445, 2002. ISSN 0102-311X.

KOIFMAN, S. & PAUMGARTTEN, F. J. R., O impacto dos desreguladores endócrinos ambientais sobre a saúde pública. **Cad. Saúde Pública**, 18: 354-355, 2002.

KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M., ZAUGG, S. D., BARBER, L. B., BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance, **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, pp. 1202-1211, 2002.

KUCH, H. M., BALLSCHMITER, K. Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC-(NCI)-MS in the Picogram per Liter Range, **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 15, pp. 3201-3206, 2001.

LEE, H. B., PEART, T. E., SVOBODA, M. L. Determination of Endocrine-Disrupting Phenols, Acidic Pharmaceuticals, and Personal-Care Products in Sewage by Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography - Mass Spectrometry, **Journal of Chromatography A**, v. 1094, pp. 122-129, 2005.

LEITE, G. S. Caracterização, por espectrometria de massas, dos micropoluentes presentes no esgoto bruto e nos efluentes de um sistema de tratamento combinado anaeróbio-aeróbio.

133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), **Universidade Federal de Ouro Preto**, Ouro Preto, MG, 2008.

LIU, S., YING, G. G., ZHAO, J. L., CHEN, F., YANG, B., ZHOU, L., J., LAI, H. J. Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Journal of chromatography. A**, v. 1218, n. 10, p. 1367–78, 11 mar. 2011.

LOPES, L. G., MARCHI, M. R. R., SOUZA, J. B. G. S., MOURA, J. A., Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 4, p. 123–131, 2008.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198–205, 2007.

MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃ / H₂O₂. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 105 – 115, 2008.

MIERZWA, J.C. AQUINO, S.F. e VERAS, L.R.V. **Remoção de Desreguladores Endócrinos**. In: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, Edital 5 (PROSAB 5). **Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Valter Lucio de Pádua (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2009.

MOREIRA, M. A. Avaliação de perturbadores endócrinos em águas do rio das Velhas por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), **Universidade Federal de Ouro Preto**, Ouro Preto, MG, 2010.

MONTAGNER, C. C. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, SP, 2007.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Sociedade Brasileira de Química**, v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.

OLIVEIRA, D. V. M. DE; FILHO, A. C. DE O., RABELO, M. D., NARIYOSHI, Y. N., Avaliação de uma planta piloto de MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor - Reator Biológico com Leito Móvel) para tratamento de efluente de uma fábrica de celulose e papel. **O Papel**, v. 73, n. 10, p. 75–80, 2012.

PAWLOWSKI, S., TERNES, T. A., BONERZ, M., RASTALL, A. C., ERDINGER, L., BRAUNBECK, T. Estrogenicity of Solid Phase-Extracted Water Samples from two Municipal Sewage Treatment Plant Effluents and River Rhine Water using the Yeast Estrogen Screen, **Toxicology in Vitro**, n. 18, pp. 129–138, 2004.

PEREIRA, R. O, ALDA, M., L., DANIEL, L. A., BARCELÓ, D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. **Chemosphere**, v. 82, n. 6, p. 789–99, fev. 2011.

PERES, M. R. Remoção dos interferentes endócrinos adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil com na área de concentração de Saneamento e Meio Ambiente), **Universidade Estadual de Campinas**, Campinas, SP, 2011.

PESSOA, G. D. P., SANTOS, A. B., SOUZA, N. C., ALVES, J. A. N., Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 968–973, 2012.

ReCESA. Rede Nacional de Extensão e Capacitação Tecnológica em Saneamento Ambiental. Esgotamento **sanitário: Operação e manutenção de sistemas simplificados de tratamento de esgotos: Guia do Profissional em Treinamento – A – nível 2**. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Belo Horizonte, 2008.

SERVOS, M. R., BENNIE, D. T., BURNISON, B. K., JURKOVICB, A., MCINNISB, R., NEHELIB, T., SCHNELLC, A., SETOB, P., SMYTHB, S. A., TERNESD, T. A. Distribution of Estrogens, 17 β -Estradiol and Estrone, in Canadian Municipal Wastewater Treatment Plants, **Science of the Total Environment**, v. 336, pp. 155-170, 2005.

QUEIROZ, Fernanda Barbosa de. Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), **Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto**, Ouro Preto, MG, 2011.

ROSA, M.; MARCHI, R. DE. Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 4, p. 123–131, 2008.

SHIN, H.-S.; OH, J.-A.; SHIN, S.-K. Sensitive Determination of Natural and Synthetic Steroidal Hormones of a Free and Conjugated Form in Surface Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 32, n. 3, p. 809–814, 20 mar. 2011.

SPERLING, M. V., Ed. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte: UFMG, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambientaled. 2005.

SOUZA, N. COSTA DE. Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil com área de concentração em Saneamento Ambiental), **Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, CE, 2011.

SUÁREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, p. 125–138, 2008.

TEIXEIRA, C. P. DE A. B.; JARDIM, W. DE F. Processos Oxidativos Avançados - Conceitos teóricos. **Caderno Temático - Universidade Estadual de Campinas**, v. 03, 2004.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants--II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **The Science of the total environment**, v. 225, n. 1-2, p. 91–9, 12 jan. 1999.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Special report on environmental endocrine disruption: an effects and analysis**. Cincinnati, Ohio, 1997.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Wastewater Wastewater Management Fact Sheet - Membrane Bioreactors. 2008

VIGLINO, L. ABOULFADLI, K., PRÉVOST, M., SAUVÉ, S. Analysis of natural and synthetic estrogenic endocrine disruptors in environmental waters using online preconcentration coupled with LC-APPI-MS/MS. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 1088–96, 15 set. 2008.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Vol. 4. Lodos ativados. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997

VULLIET, E. et al. Analytical methods for the determination of selected steroid sex hormones and corticosteroids in wastewater. **Anal Bional Chem**, v. 387, p. 2143–2151, 2007.

XIAO, X. Y., MCCALLEY, D. V., MCEVOY, J. Analysis of Estrogens in River Water and Effluents Using Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography-Negative Chemical Ionisation Mass Spectrometry of the Pentafluorobenzoyl Derivatives, **Journal of Chromatography A**, v. 932, pp. 195-204, 2001.

ZHANG, Z.; HIBBERD, A.; ZHOU, J. L. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. **Analytica Chimica Acta**, v. 607, p. 37–44, 2008.

ZUO, Y., ZHANG, K., DENG, Y. Occurrence and Photochemical Degradation of 17 α -Ethinylestradiol in Acushnet River Estuary, **Chemosphere**, v. 63, pp. 1583–1590, 2006.

