

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS**

FERNANDA DITTMAR CARDOSO

**EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS POR UMA ESTAÇÃO
DE TRATAMENTO DE ESGOTOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2011

FERNANDA DITTMAR CARDOSO

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ESTROGÊNIO POR UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais – Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Curitiba, como requisito parcial para obtenção do título.

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Rodrigues de Azevedo

CURITIBA
2011

TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDA DITTMAR CARDOSO

EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS POR UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de **TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS** do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. DR. THOMAZ AURÉLIO PAGIORO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Membro 2 – PROF^a. DR^a. MARLENE SOARES
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Orientador – PROF. DR. JÚLIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)
Departamento Acadêmico de Química e Biologia

Coordenadora de Curso – PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 25 de novembro de 2011.

RESUMO

CARDOSO, Fernanda Dittmar. Eficiência de remoção de estrogênios por uma estação de tratamento de esgotos. 2011. 47 f. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Processos Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

Os disruptores endócrinos têm chamado a atenção da comunidade científica devido aos problemas que podem causar aos animais em geral, quando liberados no meio ambiente. Portanto, julgou-se necessário avaliar o sistema de tratamento de efluentes domésticos de uma grande estação do Paraná, localizada em Curitiba, visando determinar seu potencial de remoção dos estrogênios 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e estrona. Foi utilizada a técnica de extração em fase sólida e os hormônios foram detectados e quantificados por cromatografia líquida de alta performance. Em uma campanha de amostragem foi constatado incremento na concentração dos estrogênios no efluente em relação ao afluente. Já em outra coleta, foi verificado que o sistema empregado na Estação de Tratamento de Esgotos Atuba Sul (SANEPAR) obteve 99,0% de eficiência na remoção de 17 β -estradiol e 77,8% de 17 α -etinilestradiol da fase líquida. Os níveis de estrona permaneceram estáveis ao comparar o afluente com o efluente, provavelmente devido ao equilíbrio entre este hormônio e o 17 β -estradiol.

Palavras-chave: hormônios sexuais femininos, reator anaeróbio de leito fixo, contaminantes emergentes, eficiência de remoção

ABSTRACT

CARDOSO, Fernanda Dittmar. Removal efficiency of estrogens by a sewage treatment plant. 2011. 47 f. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Processos Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

Removal efficiency of estrogens by a sewage treatment plant.

Endocrine disruptors have attracted the attention of the scientific community due to the problems that can cause to animals in general, when released into the environment. Therefore, it was deemed necessary to evaluate the system treatment of municipal sewage of a great season of Paraná, located in Curitiba, in order to determine their potential removal of estrogens 17β -estradiol, 17α -ethinyl estradiol and estrone. We used the technique of solid phase extraction and hormones were detected and quantified by high performance liquid chromatography. In a sampling campaign was found in increased concentrations of estrogens in the effluent compared to the affluent. Already in another collection, it was verified that the system employed in the Sewage Treatment Plant South Atuba (SANEPAR) obtained 99.0% efficiency in removal of 17β -estradiol and 77.8% of 17α -ethinylestradiol from the liquid phase. Estrone levels remained stable when comparing the influent with the effluent, probably due to the balance between this hormone and 17β -estradiol.

Keywords: female sex hormones, anaerobic fixed bed reactor, emerging contaminants, removal efficiency

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química dos estrogênios. A)17 β -Estradiol B)Estrona C)17 α -Etinilestradiol.....	8
Figura 2. Modelo de ligação do 17 β -estradiol (E2) com o receptor estrogênico humano, onde Glu é glicina e Arg arginina.	11
Figura 3.Via de degradação dos hormônios E2 (17 β -estradiol) e E1 (estrona) por bactérias presentes no esgoto.	13
Figura 4. ETE Atuba Sul e os pontos amostrados (A: afluyente; B: antes do reator; D: saída do reator; E: efluente final; F: lodo após filtro-prensa).	16
Figura 5. Etapas do sistema de tratamento da ETE Atuba Sul. Pontos de coleta estão indicados por letras (A, B, D, E e F).	17
Figura 6. Extração em fase sólida.....	20
Figura 7. Espectros sincronizados de emissão de fluorescência das amostras da coleta 1 de diferentes etapas da ETE Atuba Sul.	24
Figura 8. Espectros sincronizados de emissão de fluorescência das amostras da coleta 3 de diferentes etapas da ETE Atuba Sul.	25
Figura 9. Espectro de matriz excitação-emissão característico de ácido húmico.....	26
Figura 10. Espectro de matriz excitação-emissão característico de ácido fúlvico.	27
Figura 11. Espectro de matriz excitação-emissão das amostras da primeira coleta realizada na ETE Atuba Sul.	27
Figura 12. Espectro de matriz excitação-emissão das amostras da terceira coleta realizada na ETE Atuba Sul.	28
Figura 13. Cromatograma que contém a sequência de retenção dos analitos pela coluna cromatográfica utilizada. Os três últimos picos caracterizam o 17 β -estradiol, o 17 α -etinilestradiol e a estrona, respectivamente.	29
Figura 14. Variação, na primeira coleta realizada, da concentração dos estrogênios no processo anaeróbio da ETE Atuba Sul.	30
Figura 15. Variação, na segunda coleta realizada, da concentração dos estrogênios no processo anaeróbio da ETE Atuba Sul.	32
Figura 16. Variação, na terceira coleta realizada, da concentração dos estrogênios no processo anaeróbio da ETE Atuba Sul.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades de alguns compostos estrogênicos.	11
Tabela 2. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos analitos para o equipamento e para os métodos.	21
Tabela 3. Concentração de fósforo (total e ortofosfato) e de nitrogênio (N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato) em alguns pontos amostrados.	22
Tabela 4. Concentração de DQO em alguns pontos nas coletas amostrados.	23
Tabela 5. Concentração dos hormônios nas três coletas realizadas (valores em $\mu\text{g.L}^{-1}$).	30
Tabela 6. Concentração de estrogênios no lodo proveniente do filtro-prensa na segunda coleta.	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
1.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	5
1.2 HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS	7
1.3 ESTROGÊNIOS NO AMBIENTE	8
1.4 REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DOMÉSTICAS .	10
1.5 OBJETIVOS	14
1.5.1. OBJETIVO GERAL.....	14
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2 METODOLOGIA	15
2.1. ÁREA DE ESTUDO.....	15
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.2.1 ANÁLISES DE ALGUNS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS	18
2.2.2. ANÁLISE DE ESTROGÊNIOS	19
2.2.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA.....	ERRO!
INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
3.1 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS.....	22
3.2 ESPECTROSCOPIA	24
3.3 ESTROGÊNIOS	29
4 CONCLUSÃO	36
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1 INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes domésticos, tratados ou não, em ecossistemas aquáticos, e o escoamento superficial, urbano e agrícola, têm acarretado alterações nas características das bacias hidrográficas, devido à incorporação de diferentes substâncias. Os chamados contaminantes emergentes, mais especificamente disruptores endócrinos, têm chamado a atenção da comunidade científica devido aos problemas que podem causar aos animais em geral, quando liberados no meio ambiente.

Os estrogênios são disruptores endócrinos introduzidos no ambiente devido, principalmente, às deficiências no serviço de saneamento. A ineficiência do método de remoção de compostos orgânicos de efluentes domésticos é um fator pertinente e deve ser estudado, visando melhorar o funcionamento de estações de tratamento de esgotos fazendo com que as mesmas reduzam a concentração de contaminantes emergentes no efluente, diminuindo os riscos de ocasionar efeitos adversos na biota pelos mesmos.

Tendo em vista a degradação dos recursos hídricos causada pelo lançamento de novas substâncias à biota, tornou-se necessário avaliar a eficiência do sistema da Estação de Tratamento de Esgotos Atuba Sul na remoção de alguns compostos estrogênicos, considerando a importância desta estação no estado do Paraná.

1.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

O exacerbado aumento populacional urbano incentivou a produção industrial de novas substâncias químicas, com o intuito de suprir as necessidades dessa nova sociedade, além de criar mercados consumidores para a mesma. Os anticoncepcionais são exemplos destes novos compostos, criados como uma alternativa eficiente para a contenção dessa expansão demográfica (MACHADO, 2010).

O crescimento demográfico induziu o inchaço das cidades, que levou à instalação da população emergente em locais irregulares, caracterizados pela falta de saneamento nessas áreas. Assim, em muitos casos, o lançamento de efluente doméstico nos rios é a única opção destes moradores.

É pertinente salientar que os métodos de tratamento de efluentes das companhias de saneamento não acompanharam a produção das novas substâncias; portanto, os efluentes das estações de tratamento são despejados nos rios contendo ainda grande parte destes contaminantes emergentes, como foi verificado por vários pesquisadores (TERNES *et al.*, 1999b; GHISELLI, 2006).

O escoamento superficial e agrícola carrega grande quantidade de compostos oriundos da urbanização, como poluentes atmosféricos, e das práticas agropastoris, como agrotóxicos e hormônios. Em face deste problema, foi estimado que cerca de 4 bilhões de metros cúbicos de contaminantes provenientes, principalmente, de efluentes industriais, uso agrícola, dejetos domésticos e outros, atinjam o solo e a água a cada ano (FREITAS *et al.*, 2002).

A evolução dos equipamentos e métodos analíticos levou ao aumento na sensibilidade da detecção de poluentes químicos e de seus efeitos sobre a biota, proporcionando a quantificação de contaminantes que antes não era possível de serem encontrados. São os chamados contaminantes emergentes, os quais têm uso rotineiro pela população e ainda não são regulamentados como poluentes pela legislação (LÓPEZ DE ALDA *et al.*, 2002).

Os disruptores endócrinos são um grupo dentro destes contaminantes que vêm se destacando devido aos problemas que podem causar aos animais em geral. Segundo a USEPA (1997), “um interferente endócrino é uma gente exógena que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”. Estas substâncias podem imitar, antagonizar, ou perturbar os hormônios endógenos (PINTO *et al.*, 2008). Alguns químicos disruptores endócrinos são substâncias persistentes, bioacumulativas e organohalógenas, como agrotóxicos (fungicidas, herbicidas e inseticidas), produtos sintéticos, como dioxinas (2,3,7,8-TCDD), bifenilas policloradas, nonilfenóis, ftalatos, estirenos e alguns metais pesados, como cádmio, mercúrio e chumbo (MEYER *et al.*, 1999; SANTAMARTA, 2001; SODRÉ *et al.*, 2007). Dentre os vários compostos desreguladores endócrinos, os hormônios sexuais femininos são considerados os de maior potencial para interferir no sistema endócrino, devido ao fato de apresentarem a melhor conformação reconhecida pelos receptores de hormônio, promovendo as respostas máximas, sendo considerados os responsáveis pela maioria dos efeitos adversos, relacionados ao sistema hormonal, pelo lançamento

de efluentes (LÓPEZ DE ALDA; BARCELÓ, 2001; REIS FILHO *et al.*, 2006; BILA; DEZOTTI, 2007; VERBINNEN *et al.*, 2009).

1.2 HORMÔNIOS SEXUAIS FEMININOS

Os hormônios sexuais femininos agem como mensageiros químicos do sistema endócrino, atuando nas funções biológicas, como reprodução, desenvolvimento embrionário, crescimento e metabolismo (SIMMONDS, 1992). Os hormônios estrogênicos são proteínas derivadas de esteróides lipossolúveis originados a partir do colesterol ou da acetil coenzima-A, sendo produzidos principalmente pelos ovários sob o comando de alguns hormônios liberados pela glândula pituitária na corrente sangüínea (SODRÉ *et al.*, 2007). São responsáveis pelo desenvolvimento de características femininas, essenciais na diferenciação sexual, pré e pós-nascimento, atuam nos sistemas imunológico e cardiovascular, além de influenciarem no comportamento e no metabolismo (RAIMUNDO, 2007; LOPES *et al.*, 2008; MACHADO, 2010). Os estrogênios também atuam nos tecidos reprodutores masculinos, tais como testículos e próstata, porém nos machos estes desempenham um papel secundário em relação aos androgênios. No entanto, o excesso deles pode feminilizá-los (RAIMUNDO, 2007).

Estes compostos são utilizados em anticoncepcionais, na reposição hormonal, no tratamento de outros distúrbios ginecológicos e no tratamento de alguns carcinomas (ARAÚJO, 2006). Dentre os principais estrogênios, que são os de maior potência e maior quantidade contínua introduzida no meio ambiente, têm-se o 17β -Estradiol, produzido natural e sinteticamente (Figura 1 A), a Estrona, de fonte exclusivamente natural (Figura 1 B), e o 17α -Etinilestradiol (Figura 1 C), produzido a partir do 17β -Estradiol, sendo o estrogênio sintético mais utilizado na formulação de anticoncepcionais (REIS FILHO *et al.*, 2006; RAIMUNDO, 2007; SODRÉ *et al.*, 2007).



Figura 1. Estrutura química dos estrogênios. A)17β-Estradiol B)Estrona C)17α-Etinilestradiol.
Fonte: Raimundo (2007)

1.3 ESTROGÊNIOS NO AMBIENTE

Os hormônios sexuais femininos são introduzidos no mercado sem a preocupação de que possam causar impactos ambientais e, na grande maioria das vezes, estas substâncias têm como destino final os corpos d'água, por meio de várias rotas. Os hormônios são produzidos naturalmente por alguns organismos ou podem ser ingeridos por meio de medicamentos. No caso de humanos, após a excreção, estes compostos podem ser enviados à rede de esgotos, ou serem diretamente despejados em corpos d'água. Depois da captação, os esgotos podem ser lançados em ecossistemas aquáticos tanto *in natura* quanto após o tratamento em Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs).

No caso da excreção animal, após um tratamento adequado dos resíduos corporais, estes compostos são destinados ao solo, sendo que atingem as águas superficiais por meio do escoamento, tanto superficial como subterrâneo (infiltração). Algumas destas águas superficiais são mananciais, podendo fornecer água para o abastecimento público, após um tratamento convencional, em Estações de Tratamento de Águas (ETAs), ou não, no caso de poços artesianos. Assim, substâncias que não foram removidas pelos tratamentos das estações, podem ser consumidas pela população (LOPES *et al.*, 2008). O principal problema deste fato é a grande variedade de efeitos nocivos que os hormônios lançados no meio ambiente podem causar, mesmo em baixas concentrações (ng/L) (GHISELLI, 2007; LOPES *et al.*, 2007; RAIMUNDO, 2007; VERBINENN *et al.*, 2010).

Os hormônios estrogênicos podem ser liberados para o ambiente por meio da excreção de até 40% das doses de hormônios sintéticos ministradas, além da excreção natural de humanos e animais, como já foi citado (REIS FILHO *et al.*,

2006). Os estrogênios são excretados principalmente pela urina, sendo que mulheres liberam diariamente entre 10ug a 100ug de estradiol, etinilestradiol, estrona e estriol, enquanto gestantes podem excretar até 30mg de estrogênio por dia, e homens de 1,5 a 3,9 $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$ (RAIMUNDO, 2007; BARONTI *et al.*, 2000 *apud* CORDEIRO, 2009). Estas substâncias são excretadas conjugadas ao ácido glucurônico (no caso do 17 β -estradiol) ou ao sulfato (estrona), encontrando-se na forma inativa, ou seja, incapazes de se ligar aos receptores específicos. Como são lançados no meio ambiente de maneira contínua, persistem no meio, apesar da meia-vida curta (de 2 a 6 dias).

Mesmo sendo excretados na forma inativa, estes compostos podem ser biotransformados em substâncias passíveis de provocar efeitos deletérios à biota e aos seres humanos. A quebra da conjugação dos estrogênios com os outros compostos ocorre, por exemplo, pelo contato com a elevada população de *Escherichia coli* presentes nas áreas de despejo de efluentes, as quais produzem enzimas glucuronidase e arilsulfatase, capazes de converter os estrogênios da forma inativa para a livre (PURDOM *et al.*, 1994; D'ASCENZO *et al.*, 2003; RAIMUNDO, 2007; LOPES *et al.*, 2008; CAMPANI *et al.*, 2010).

Alguns efeitos adversos destes hormônios já foram evidenciados na literatura, como o fato de afetarem a capacidade de reprodução das espécies e interferirem no desenvolvimento da prole, diminuindo a eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas, feminizando peixes machos, provocando o hermafroditismo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos, e promovendo alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos (SANTAMARTA, 2001; MCLACHLAN *et al.*, 2006; REIS FILHO *et al.*, 2006). Pesquisas já mostraram que, em mulheres, a exposição a agentes estrogênicos é um fator de risco considerável para o desenvolvimento de câncer de mama e útero, além de interferir no crescimento mamário, na lactação e predispor ao desenvolvimento de doenças uterinas como fibroses e endometriose (GHISELLI, 2007; CHRISTIANSEN *et al.*, 2002; BILA, DEZOTTI, 2007). Já em homens, a ação dos estrógenos pode resultar em ginecomastia (crescimento das mamas), diminuição da libido, impotência, diminuição dos níveis de hormônio masculino (andrógeno) no sangue, diminuição na contagem de espermatozóides, testículos não descendidos (criptorquidia), pênis sumariamente pequenos, além de hipospadias, um efeito no qual a uretra não se prolonga (SANTAMARTA, 2001; MCLACHLAN *et al.*, 2006; REIS FILHO *et al.*, 2006; GHISELLI, 2007;

CHRISTIANSEN *et al.*, 2002; BILA, DEZOTTI, 2007; PONEZI *et al.*, 2006 *apud* MACHADO, 2010).

Estudos no Brasil já encontraram concentrações entre 1,5 a 2600 ng/L destes interferentes endócrinos no afluente e no efluente de ETEs, em água superficial e potável, o que torna necessárias novas pesquisas sobre estes contaminantes no país, considerando os problemas que podem ser causados pela sua liberação no meio ambiente (GHISELLI, 2006; LOPES, 2007; GUIMARÃES, 2008).

1.4 REMOÇÃO DE ESTROGÊNIO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DOMÉSTICAS

Estrógenos naturais e sintéticos surgem no ambiente devido ao escoamento superficial, urbano e rural, e pelo lançamento irregular de esgotos em corpos d'água, ou seja, devido, principalmente, às deficiências no serviço de saneamento, seja pela falta de coleta de efluentes, e conseqüente lançamento errático, como pela ineficiência do método de tratamento de remoção (SERVOS *et al.*, 2005; REIS FILHO *et al.*, 2006; LOPES *et al.*, 2008).

As principais formas de remoção de compostos orgânicos em estações de tratamento de efluentes envolvem a adsorção em sólidos suspensos, a associação com ácidos graxos e óleos, a biodegradação aeróbica ou anaeróbica, a degradação química por processos de hidrólise ou nitrificação e a volatilização (KHANAL *et al.*, 2006; RAIMUNDO, 2007).

É pertinente conhecer as características físicas e químicas dos estrogênios para que se possa traçar seu destino no meio, além de encontrar as melhores técnicas de tratamento para remover este grupo de substâncias, uma vez que a eficiência dos métodos depende das propriedades dos compostos.

A Figura 2 ilustra a estrutura comum presente nos estrogênios, o ciclopentanoperidro-fenantreno, sendo que seus quatro anéis estão indicados pelas letras A, B, C e D, a partir do anel aromático (A), o qual é responsável pela propagação da informação biológica por meio da realização de pontes de hidrogênio com o receptor específico no corpo humano. Devido a esta importância do anel A, sugere-se que as técnicas de tratamento devem remover totalmente estas substâncias ou destruir este anel aromático quimicamente (LOPES *et al.*, 2008).

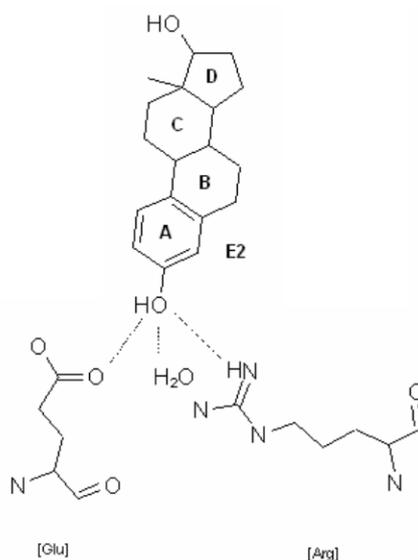


Figura 2. Modelo de ligação do 17β-estradiol (E2) com o receptor estrogênico humano, onde Glu é glicina e Arg arginina.

Fonte: Adaptado de LOPES *et al.* (2008)

Considerando os dados mostrados na Tabela 1, é possível verificar a natureza hidrofóbica de alguns estrogênios, através dos altos valores do coeficiente de partição octanol-água (pK_{ow}), o que induz a adsorção dos compostos no material particulado em suspensão e na matéria orgânica presente. Portanto, as técnicas de separação mecânica, como a decantação, têm a capacidade de retirar os compostos da fase aquosa e, conseqüentemente, enriquecem o lodo de esgoto com estas substâncias. Em ambientes naturais, portanto, é promovida a sorção nos sedimentos, que acabam se tornando reservatórios de estrogênios (KHANAL *et al.*, 2006; RAIMUNDO, 2007; SODRÉ *et al.*, 2007). Além disso, os valores do coeficiente pK_{ow} indicam a capacidade de um composto orgânico ser bioacumulado, ou seja, retido nos tecidos dos organismos (SODRÉ *et al.*, 2007). Na Tabela 1 também constam os valores da pressão de vapor dos estrogênios, os quais são baixos, indicando que há baixa perda dos mesmos por volatilidade.

Tabela 1. Propriedades de alguns compostos estrogênicos.

Compostos	Fórmula	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)	Pressão de Vapor (mm Hg)	*Log K _{ow}
Estrona	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	13	2,3x10 ⁻¹⁰	2,45 – 3,43
17β-estradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	13	2,3x10 ⁻¹⁰	2,69 – 4,01
17α-etinilestradiol	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	9,2	4,5x10 ⁻¹¹	3,67 – 4,15

*Log K_{ow}: Coeficiente de partição octanol-água.

Fonte: Araújo (2006); Combalbert e Hernandez-Raquet (2010)

Alguns tratamentos terciários têm se mostrado bastante eficientes na remoção dos compostos orgânicos em questão. Os processos oxidativos avançados, como O_3/H_2O_2 , fotocatalise com TiO_2 , H_2O_2/UV , e a ozonização apresentam taxas de remoção de mais de 97% dessas substâncias em ETEs. Há também outros processos que têm um bom desempenho, como a cloração, filtração em carvão ativado (>99%), processos com membrana de nanofiltração e osmose reversa. (BILA; DEZOTTI, 2007). A utilização do carvão ativado, apesar da grande remoção dos hormônios da fase aquosa, tem o inconveniente de ser uma técnica que somente transfere o poluente para outra fase, sendo necessário outro tratamento para reconstituir o adsorvente. A catálise com óxido de manganês, apesar de ter um custo elevado, também tem se mostrado um tratamento promissor, principalmente, para a remoção de 17α -etinilestradiol. (VERBINENN *et al.*, 2009)

Para a remoção dos hormônios das águas residuárias, um mecanismo mais eficiente do que a adsorção é a biodegradação, considerando que são moléculas orgânicas e, portanto, passíveis de serem degradadas pela microbiota (ARNON *et al.*, 2008; LOPES *et al.*, 2008). Segundo Direito (2005), a degradação de compostos orgânicos por microorganismos em meio aeróbico é bem eficiente comparado a outros processos, como químicos, devido à presença de enzimas monooxigenases e dioxigenases. Estas clivam o anel aromático do estrogênio, fazendo com seja mais facilmente biodegradado. Ternes *et al.* (1999a) evidenciaram taxas de remoção com sistema aeróbico de 83% para a estrona, 99,9% para o 17β -estradiol e 78% para o estrogênio sintético 17α -etinilestradiol. Em relação ao sistema anaeróbico, estudos têm mostrado menor eficiência na remoção de hormônios sexuais femininos, comparado aos sistemas aeróbios. Devido à falta de oxigênio, a biodegradação anaeróbica ocorre muito mais lentamente do que em sistemas aeróbicos. O oxigênio é o aceptor final de elétrons preferencial dos microorganismos, devido ao maior ganho de energia nas reações aeróbicas; ou seja, na falta deste elemento, são utilizados outros aceptores, que não promovem um ganho de energia muito elevado para o microorganismo (SILVA, 2002; SERVOS *et al.*, 2005; LOPES *et al.*, 2008; KHANAL *et al.*, 2006).

De acordo com Khanal e seus colaboradores (2006), algumas enzimas microbianas podem fazer com que estrogênios sejam até 84% mineralizados em 24 horas. As bactérias identificadas como altamente capazes de degradar estrogênios

são encontradas em esgotos domésticos, sendo elas *E. coli*, *Pseudomonas fluorescens*, e *Bacillus thuringiensis*, *Rhodococcus zopfii* e *Rhodococcus equi*. A Figura 3 ilustra a via de degradação de 17 β -estradiol e estrona por enzimas destes microorganismos. O 17 β -estradiol é oxidado a estrona, através do carbono 17 do ciclopentano (anel D); posteriormente, o hormônio é convertido ao metabólito X1, e finalmente é transformado em dióxido de carbono por meio do ciclo do ácido tricarbóxico (TCA).

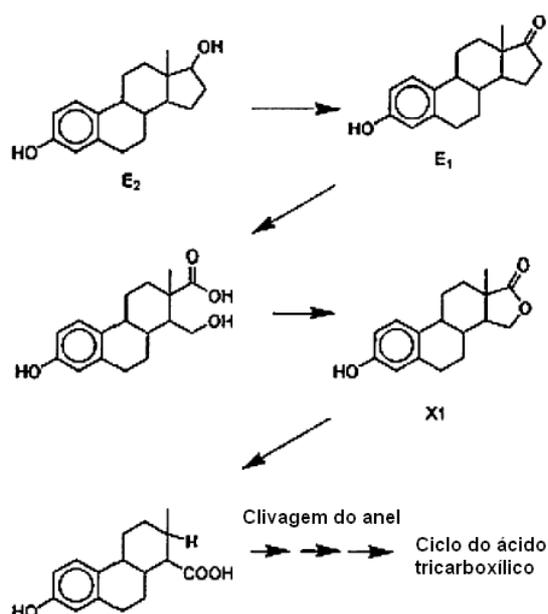


Figura 3.Via de degradação dos hormônios E2 (17 β -estradiol) e E1 (estrona) por bactérias presentes no esgoto.

Fonte: Adaptado de KHANAL *et al.* (2006)

No âmbito nacional, pesquisas têm sido conduzidas na área de tratamento de águas contaminadas por compostos estrogênicos, entre elas: VERAS (2006) verificou a remoção de 17 β -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzidos no Brasil (em escala de bancada) e obteve resultados de até 100% de remoção de 17 β -estradiol com carvão de origem animal; AMORIM (2007) avaliando a remoção dos contaminantes orgânicos 17- β estradiol e saxitoxinas por meio de nanofiltração (em escala de bancada) obteve eficiência de remoção de 87% do estrogênio em pH 10,5; BIANCHETTI (2008) pesquisando a remoção do 17 α -etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação (em escala de bancada) alcançou 90% de eficiência na remoção do composto por pré-oxidação com cloro; FERREIRA (2008), com a remoção dos 17 β -estradiol e de 17 α -

etinilestradiol pelos processos de ozonização e O_3/H_2O_2 conseguiu até 96% de remoção dos compostos.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1. OBJETIVO GERAL

Determinar a eficiência de remoção dos estrogênios 17β -estradiol, estrona e 17α - etinilestradiol de efluentes domésticos pelo sistema de biodegradação anaeróbia (Ralf) da Estação de Tratamento de Esgotos Domésticos Atuba Sul, localizada na cidade de Curitiba-PR.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar a concentração de alguns parâmetros químicos (nitrato, nitrito, ortofosfato, fósforo, demanda química de oxigênio) do esgoto bruto e do efluente da ETE Atuba Sul;
- b) Estimar a eficiência de remoção de nutrientes da ETE;
- c) Quantificar os hormônios na entrada, no decorrer do processo e na saída da ETE Atuba Sul, por meio de amostragens em 4 pontos do sistema;
- d) Determinar a eficiência de remoção dos estrogênios pelo processo adotado na ETE Atuba Sul;
- e) Quantificar os estrogênios no lodo do Reator Anaeróbio, com a intenção de evidenciar a afinidade destas substâncias pela fase sólida.
- f) Avaliar a matéria orgânica presente no efluente doméstico pela técnica de Espectroscopia de Fluorescência.

2 METODOLOGIA

2.1. ÁREA DE ESTUDO

A Estação de Tratamento de Esgotos Atuba Sul, é a maior estação de tratamento de esgotos do estado do Paraná, localizada na cidade de Curitiba. Funciona com um sistema de biodegradação anaeróbia pelo Reator Anaeróbio de Manto de Lodo e Fluxo Ascendente (Ralf), com tecnologia desenvolvida pela Sanepar (Companhia de Saneamento do Paraná), sendo que o sistema completo é composto de diversas etapas, indicadas na Figuras 4 e 5. A estação beneficia em torno de 370 mil habitantes de 14 bairros de Curitiba e parte dos municípios de Pinhais e São José dos Pinhais, recebendo atualmente cerca de 1200 L/s de esgoto doméstico (SANEPAR, 2010).

A ETE Atuba Sul (longitude 49°11'07,2"W, latitude 25°28'26,1"S) está localizada nas proximidades do exutório da bacia do Rio Atuba, sendo a terceira sub-bacia mais densa na Bacia do Altíssimo Iguaçu, a qual é um importante manancial para região. Esta sub-bacia continha, em 2005, aproximadamente 450.460 habitantes, com menos da metade possuindo sistema de coleta e atendimento de esgoto (47%) (PORTO *et al.*, 2007 *apud* MACHADO, 2010).

Foram realizadas três amostragens em 2011, nos meses de janeiro, abril e agosto, com o objetivo de avaliar o efeito de sazonalidade, em 4 pontos do sistema da ETE Atuba Sul, indicados por letras na Figura 4 e 5. Foram feitas amostragens da seguinte forma: no ponto A (Afluente) foram coletadas três amostras líquidas com uma hora de diferença entre elas; no ponto B (Entrada do Ralf) foram coletadas três amostras líquidas, considerando o tempo de detenção hidráulico (TDH) do ponto A para este ponto (B), com uma hora de diferença entre cada amostra. Da mesma forma, no ponto D (Saída do Ralf), foram coletadas três amostras, considerando o TDH do Ralf para este ponto (7 horas), com uma hora de diferença entre elas, e no ponto E, efluente do processo, a amostragem seguiu a forma como foi feita no ponto D (três amostras). Ao todo foram coletadas doze amostras líquidas. A amostragem de lodo foi realizada no ponto F (após o filtro-prensa), na segunda coleta.

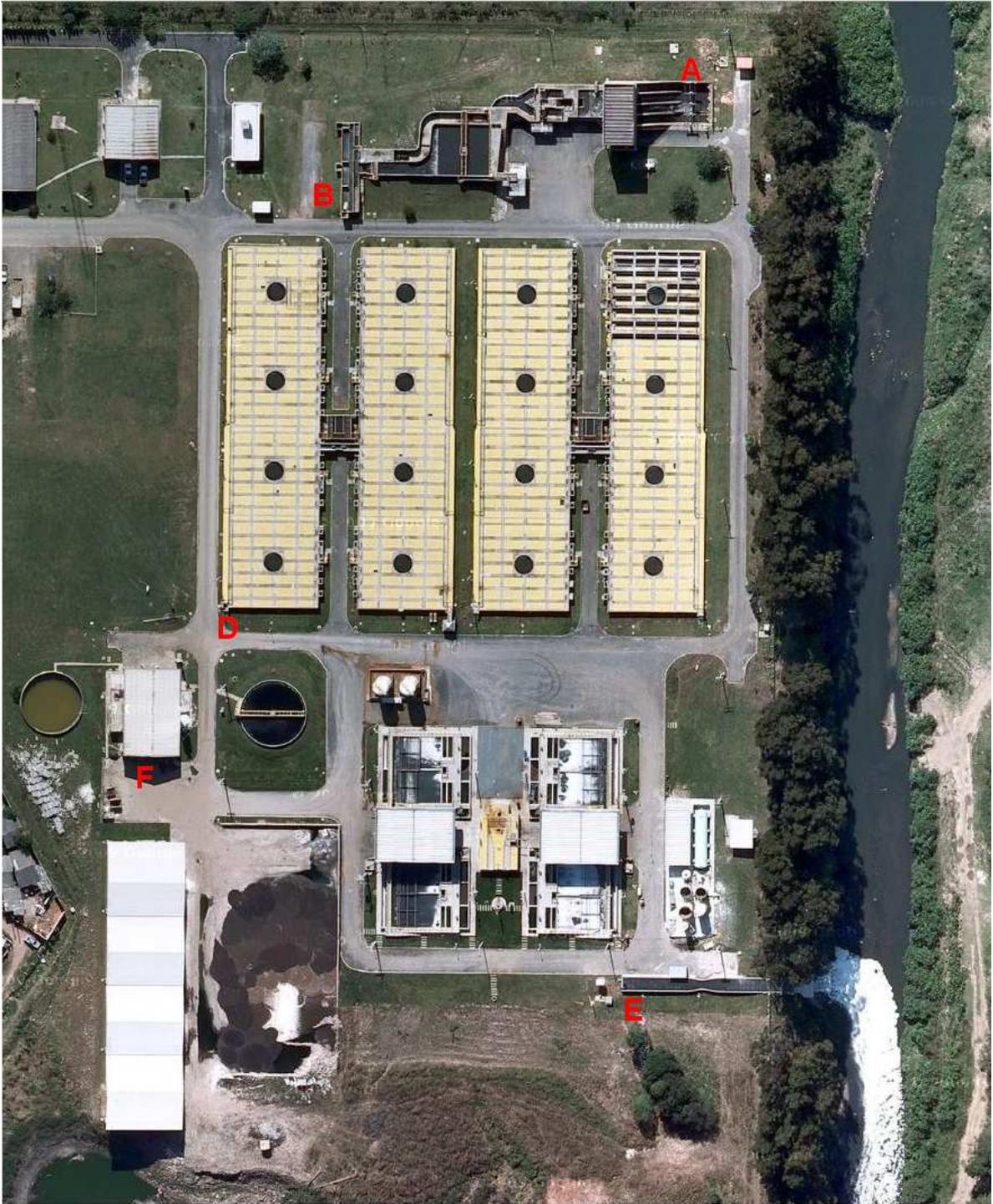


Figura 4. ETE Atuba Sul e os pontos amostrados (A: afluente; B: antes do reator; D: saída do reator; E: efluente final; F: lodo após filtro-prensa).

Fonte: Google Earth (2011).

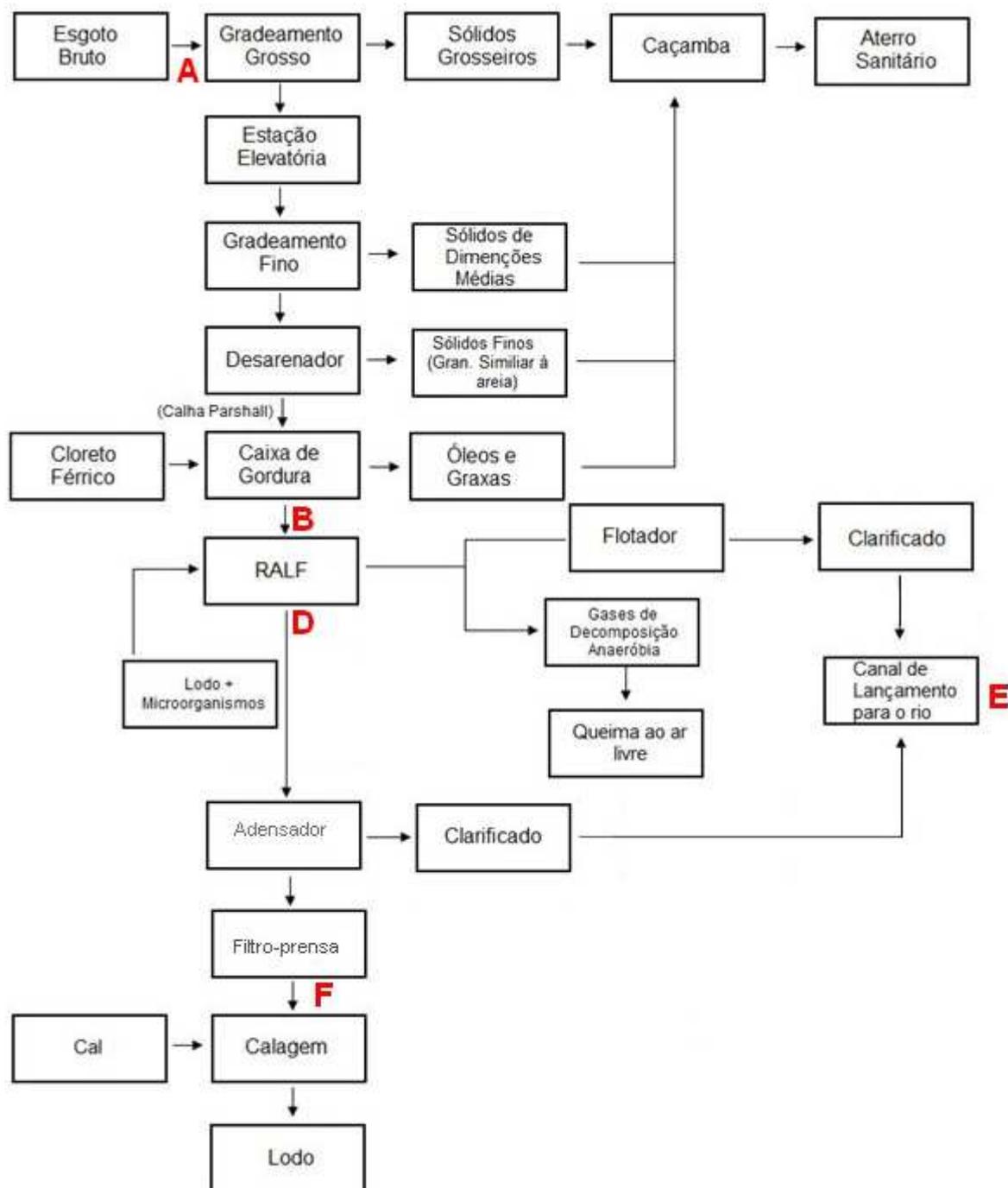


Figura 5. Etapas do sistema de tratamento da ETE Atuba Sul. Pontos de coleta estão indicados por letras (A, B, D, E e F).

Fonte: A autora

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e vidrarias foram primeiramente lavados com água corrente e detergente Extran 8% (v/v). Em seguida, enxaguados com água destilada e água deionizada (Milli-Q) e deixados em solução de ácido clorídrico 5% (v/v) para descontaminação. As vidrarias não-volumétricas, como frascos de coleta, foram submetidas à secagem em mufla a 400 °C por 4 horas, para eliminar resíduos orgânicos.

As amostras líquidas foram obtidas com garrafa do tipo Van Dorn de 5 L e preservadas a 10 °C. Em campo, foram medidos a temperatura do ar e da água, oxigênio dissolvido (OD) e potencial redox por meio de sonda multiparâmetros marca Hanna.

2.2.1 ANÁLISES DE ALGUNS PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

As análises físicas e químicas (fósforo total, ortofosfato, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato e DQO) foram realizadas para avaliar a concentração de nutrientes e matéria orgânica no processo empregado na ETE Atuba Sul. Estas análises da fase líquida foram realizadas em amostras filtradas (membranas Millipore de éster de celulose, 0,45µm), de acordo com métodos descritos em APHA (1998).

A concentração do fósforo total foi quantificada após a digestão com os ácidos $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ e aplicando o método espectrofotométrico da reação com molibdato/ácido ascórbico. O ortofosfato foi determinado após reação com molibdato/ácido ascórbico.

A concentração do nitrogênio amoniacal foi determinada pelo método espectrofotométrico do nitroprussiato/fenol. O nitrito foi quantificado por sulfanilamida/N-naftil e o nitrato, após ter sido reduzido a nitrito, através da coluna de cádmio, foi determinado com o reagente sulfanilamida/N-naftil (APHA, 1998).

A demanda química de oxigênio (DQO) foi avaliada por meio do método do refluxo fechado colorimétrico, de acordo com NBR 10357/1988. A DQO é um indicador da presença de matéria orgânica, podendo ser definida como a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica através de um agente químico (ABNT, 1988).

2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

A espectroscopia de emissão de fluorescência é utilizada atualmente para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e verificar suas possíveis fontes nos ambientes aquáticos (KNAPIK *et al.*, 2009)

As análises de fluorescência foram realizadas com o equipamento Cary Eclipse, da Varian. Foram obtidos os espectros de varredura sincronizada com excitação de 250 a 600 nm ($\Delta\lambda = 18$ nm), aplicando 240 nm min^{-1} , fenda de 5 nm, cubeta de quartzo de 1 cm e água Milli-Q como branco. Também foram obtidos os espectros da matriz excitação-emissão com varredura de 220nm a 600 nm para ambos, excitação e emissão.

2.2.3. ANÁLISE DE ESTROGÊNIOS

Para a análise dos estrogênios, foram utilizados solventes orgânicos, acetonitrila, metanol, hexano e acetona grau HPLC. Foram utilizados padrões analíticos de 17α -etinilestradiol, 17β -estradiol e estrona marca Sigma Aldrich, com graus de pureza maiores que 98% e gás nitrogênio da White Martins comercial 4.5.

Para extração dos hormônios das amostras líquidas, primeiramente o pH foi reduzido a 3,0, para obter um aumento da afinidade dos compostos pelo cartucho de extração em fase sólida. Após correção do pH, um litro das amostras de esgoto foram filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade, e em seguida extraídas (Figura 6) em cartuchos de extração em fase sólida (6 mL, contendo 1 g de octadecilsilano, C18, Agilent Technologies), previamente condicionados com metanol e água ultra pura, com vazão de 8 a 10mL por minuto, conforme descrito por Machado (2010). O conteúdo de estrogênios presente no cartucho foi eluído com acetonitrila grau HPLC pelo cartucho, seco em atmosfera de nitrogênio. O solvente foi rotaevaporado a 70°C , e o conteúdo rediluído em 1 mL de metanol, com auxílio de ultrassom para completa solubilização. Desse modo foi obtido um extrato purificado e concentrado 1000 vezes. A cada campanha, a análise dos extratos das amostras, conservados a 0°C protegidos da luz, foi feita em no máximo 1 mês após a extração.

A extração de estrogênios da amostra sólida foi feita segundo a metodologia exposta por Machado (2010), baseada em Alda e Barceló (2002). Uma quantidade de 20g da amostra liofilizada do lodo de reator anaeróbio pós

filtro-prensa da segunda coleta, foi submetida a ultrassonicação por 5 minutos com duas alíquotas de 20mL da mistura de solventes hexano e acetona (1:1). Estes extratos foram filtrados em papel filtro e, somados, foram rotaevaporados. Posteriormente, houve a solubilização dos compostos em 2mL de metanol:acetona (1:1) e 18mL de água ultrapura, em ultrassom. A amostra foi purificada em cartucho de extração em fase sólida (C18; Figura 6), previamente condicionado, e novamente rotaevaporada. Por fim, foi feita a redissolução em 0,5mL de metanol, com auxílio de um ultrassom.

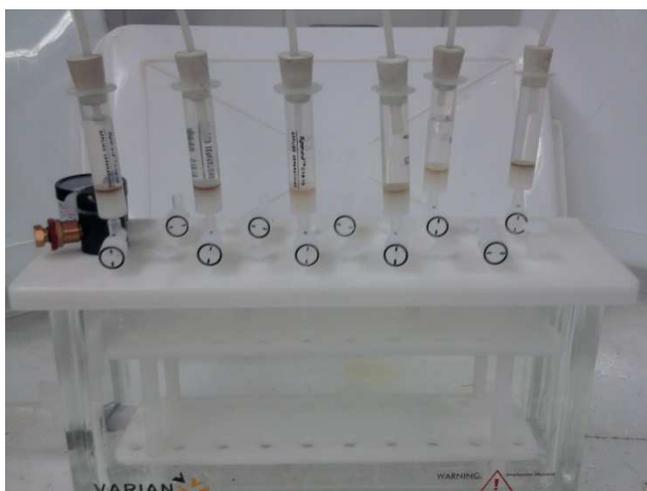


Figura 6. Extração em fase sólida.

Fonte: A autora

Para a detecção e quantificação dos estrogênios, foi utilizada a técnica de cromatografia líquida de alta resolução (CLAE), com um cromatógrafo equipado com bomba peristáltica modelo LC 20AT, degaseificador modelo DGU-20A e detector de ultravioleta com arraste de diodos modelo SPD M20A, marca SHIMADZU. O volume de injeção foi de 20 μ L e a coluna cromatográfica utilizada foi uma ODS C18 (octadecilsilano) 4,6 mm x 15 cm da Shimadzu, com um fluxo de 1,4 mL/min, comprimento de onda 200 nm, fase móvel isocrática de acetonitrila e água na proporção de 50% (MACHADO, 2010). Esta etapa foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental (LABEAM) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A Cromatografia Líquida de Alta resolução (CLAE) é uma técnica de separação de componentes de uma amostra, por meio da distribuição dos mesmos em duas fases, uma estacionária e outra móvel (líquida), que percola através da primeira (PICCIONI, 2010). A CLAE é bastante utilizada devido à sua adaptabilidade para determinações quantitativas com boa sensibilidade, a

possibilidade de separar espécies não voláteis e termicamente instáveis, e às suas aplicações em análises de amostras de vários campos da ciência (TONHI *et al.*, 2002). Esta técnica pode ser utilizada para a identificação e quantificação de compostos, para a purificação de amostras e para a separação dos componentes de uma mistura (COLLINS *et al.*, 1993)

Machado (2010) validou o método analítico utilizado nesta pesquisa. Foram determinados os limites de detecção do equipamento de CLAE e de quantificação dos métodos para os analitos em questão, conforme Tabela 2. O limite de detecção (LD) é a menor quantidade do analito que pode ser detectada em uma amostra, porém não necessariamente determinada, sob as condições estabelecidas pelo método. Já o limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão sob as condições experimentais estabelecidas (PICCIONI, 2010).

Tabela 2. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos analitos para o equipamento e para os métodos.

Hormônio	LD _{CLAE} (ng/L)	LQ _{CLAE} (µg/L)	LQ _{AGUA} (µg/L)
17 β-Estradiol	30	100	100
17α-etinilestradiol	30	120	120
Estrona	30	100	100

Fonte: MACHADO (2010)

A linearidade se mostrou em conformidade com os padrões estabelecidos pela ANVISA (2003), considerando que os coeficientes de correlação das curvas analíticas construídas para cada coleta se mantiveram acima de 0,99. Os coeficientes de variação da precisão intermediária (dias diferentes) obtidos mantiveram-se abaixo do limite de 20%, estabelecido pelo INMETRO (2003).

Já a exatidão teve por finalidade avaliar a eficiência da extração de hormônios sexuais femininos em fase sólida, tanto do método do efluente doméstico como do lodo. Foram analisadas três concentrações (1µg/L, 5µg/L e 12µg/L) para as amostras líquidas, e a estrona foi recuperada em média 81,6%, o etinilestradiol em média 82,3 % e o estradiol 81% pelo método de extração em fase sólida. Já para as amostras sólidas, cujo método para exatidão consistiu na análise de 2,5µg/kg, 50µg/kg e 100µg/kg, houve recuperação de, em média, 72,6% de estrona e 74,6 % de estradiol e de etinilestradiol pelo método utilizado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS

A primeira amostragem foi em janeiro de 2011, num período bastante chuvoso, acarretando nas diluições das concentrações de alguns parâmetros físicos e químicos (Tabela 3). Além disso, algumas áreas de Curitiba e Região Metropolitana apresentam conexão das redes de esgotos com as redes pluviais, portanto, quando há chuvas intensas, há um aumento na vazão de entrada de esgotos na Estação de Tratamento de Esgotos, diminuindo seu tempo de detenção hidráulico e, conseqüentemente, reduzindo sua eficiência de tratamento.

Na segunda coleta, realizada em abril de 2011, apesar da menor ocorrência de chuvas nesta época, os resultados indicam ineficiência de remoção de alguns parâmetros físicos e químicos pelo método empregado (Tabela 3). Já na coleta 3, realizada em agosto de 2011, foram observadas maiores concentrações dos parâmetros estudados nas amostras, provavelmente em decorrência da estiagem na época.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das concentrações de alguns parâmetros realizados nas três amostragens.

Tabela 3. Concentração de fósforo (total e ortofosfato) e de nitrogênio (N-amoniaco, N-nitrito e N-nitrato) em alguns pontos amostrados.

	Pontos	PO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	N-NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Fósforo Total (mg.L ⁻¹)
Coleta 1	Afluente	0,29	4,09	0,45	1,09	1,07
	Entrada RALF	0,46	4,29	0,30	1,73	2,96
	Saída RALF	1,12	6,73	0,05	1,00	6,84
	Efluente final	1,00	7,61	0,05	0,00	3,40
	Coleta 2	Afluente	0,38	41,93	0,11	0,20
Entrada RALF	0,09	42,13	0,11	0,20	2,31	
Saída RALF	0,59	57,28	0,10	0,09	2,48	
Efluente final	0,39	61,52	0,10	0,05	1,82	
Coleta 3	Afluente	9,20	74,69	0,07	0,19	13,19
	Saída RALF	10,43	99,90	0,03	0,13	12,99
	Efluente final	10,45	101,94	0,03	0,10	13,28

Fonte: A autora.

Ao analisar os valores de entrada e saída da ETE, foi possível afirmar que o tratamento anaeróbio do tipo “Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente” foi insatisfatório na remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo, como também foi constatado por Chernicharo (1997).

Foi observado um aumento da concentração de algumas variáveis no efluente da estação, que pode ser advindo da degradação da matéria orgânica do esgoto em meio anaeróbio, onde o nitrogênio orgânico foi convertido para nitrogênio amoniacal, e o ortofosfato foi proveniente da transformação do fósforo orgânico em inorgânico. Assim, foi constatado que neste sistema de tratamento não ocorreu assimilação/remoção pois, independente da campanha de amostragem, não foi observada variação destes nutrientes entre o afluente e efluente. Outro aspecto que deve ser considerado é que, em sistema anaeróbico, ocorre baixa produção de biomassa e, conseqüentemente, baixo consumo de nutrientes.

Na terceira coleta foram observados maiores valores de nutrientes no afluente, provavelmente, devido a um período maior de estiagem.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de demanda química de oxigênio (DQO) em alguns pontos amostrados nas três coletas.

Tabela 4. Concentração de DQO em alguns pontos nas coletas amostrados.

	Pontos amostrados	DQO (mg.L⁻¹)
Coleta 1	Afluente	135
	Saída RALF	60
	Efluente final	51
Coleta 2	Afluente	405
	Saída RALF	192
Coleta 3	Efluente final	148
	Afluente	456
	Saída RALF	219
	Efluente final	205

Fonte: A autora

Houve uma redução na DQO, pelo processo utilizado na ETE, de aproximadamente 62% na primeira coleta, 63% na segunda coleta e 55% da terceira coleta. Nesta diminuição, provavelmente, está incluída a oxidação do N-amoniacal, do ferro (II) e do íon cloreto, ou seja, nem toda esta oxidação está relacionada à degradação de compostos orgânicos, como mostraram os resultados

de espectroscopia de emissão de fluorescência e para as coletas realizadas (Figura 7 e 8).

3.2 ESPECTROSCOPIA

A matéria orgânica é uma mistura complexa de substâncias de diferentes composições estruturais, portanto, é necessária uma avaliação qualitativa e quantitativa que subsidiem a identificação de suas fontes e mecanismos de transformação e degradação (KNAPIK, 2009). As análises de DQO fornecem informações quantitativas a respeito da matéria orgânica presente no sistema. As análises espectroscópicas trazem informações qualitativas importantes sobre a matéria orgânica, como a fração lábil e a refratária.

As Figuras 7 e 8 ilustram os espectros sincronizados de emissão de fluorescência ($\Delta\lambda = 18$ nm) das campanhas de amostragem 1 e 3, respectivamente.

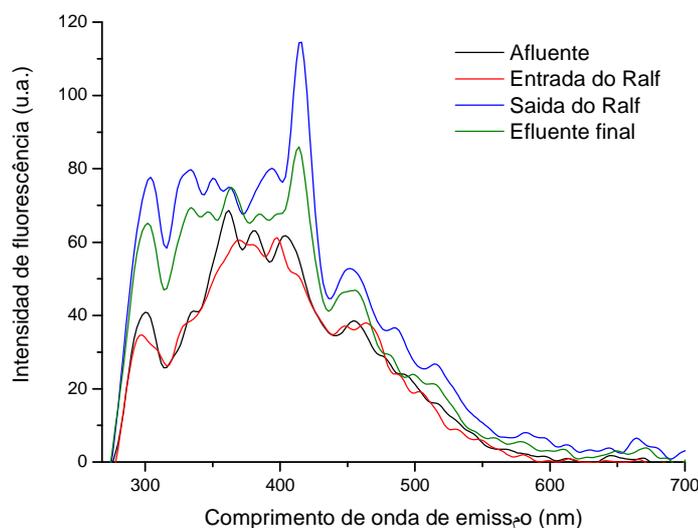


Figura 7. Espectros sincronizados de emissão de fluorescência das amostras da coleta 1 de diferentes etapas da ETE Atuba Sul.

Fonte: A autora.

Na coleta 1, o efluente final apresentou aumento das intensidades de fluorescência (IF) emitidas nas regiões de menor comprimento de onda (300 nm e em 420 nm) em relação a seu afluente, indicando a formação de compostos menos complexos através da degradação parcial de estruturas orgânicas mais complexas, como quebra parcial de ácidos fúlvicos, caracterizados pelas bandas em 370-400

nm (FERRARI; MINGAZZINI, 1995). Estas substâncias originadas, apesar de apresentarem fluorescência em menor comprimento de onda, não foram degradadas no sistema, sugerindo a formação de estruturas com menor massa molecular, e não lábeis, pois não foram consumidas no processo. Peuravuori *et al.* (2002) demonstraram que as frações da matéria orgânica de menor massa molecular apresentam maior intensidade de fluorescência (IF) e menor absorbância que as frações de maior massa molecular, o que é condizente com os resultados obtidos na ETE. Amostras que apresentam fluorescência com baixa intensidade em comprimentos de onda maiores normalmente se referem a materiais húmicos (CHEN *et al.*, 2002). Nesta primeira coleta, devido às chuvas intensas, houve arraste de substâncias complexas do solo por escoamento superficial.

Já na coleta 3 (Figura 8), que houve uma menor diluição do esgoto bruto devido à estiagem, entrou maior quantidade de compostos lábeis na estação, que foram consumidos pela biota do reator, fato que pode ser verificado pela redução da banda na região de menor comprimento de onda do efluente final (300 nm). Estas variações da IF obtidas nos espectros sincronizados nas amostragens 1 e 3 confirmam os resultados encontrados nas análises de N-amoniacoal e P-PO₄³⁻ (Tabela 3), pelos quais foram observados incrementos destes nutrientes ao longo do processo, oriundos da decomposição anaeróbica dos compostos orgânicos na ETE.

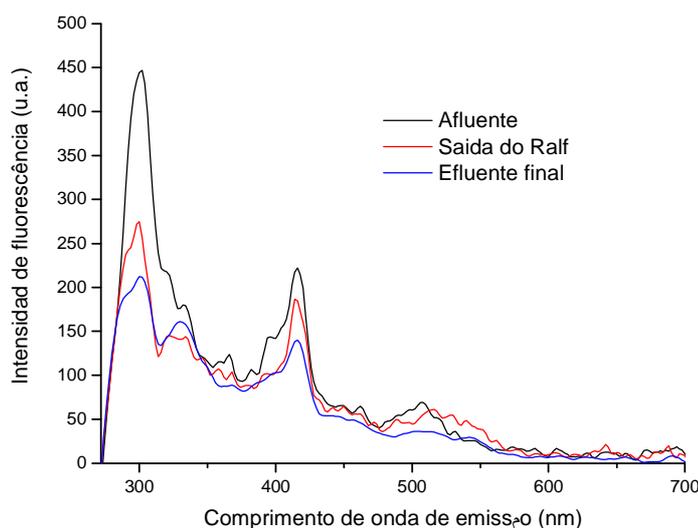


Figura 8. Espectros sincronizados de emissão de fluorescência das amostras da coleta 3 de diferentes etapas da ETE Atuba Sul.

Fonte: A autora.

Comparando os espectros de matriz excitação-emissão do ácido húmico (Figura 09), ácido fúlvico (Figura 10), esgoto bruto da coleta 1 (Figura 11) e da

coleta 3 (Figura 12), foi possível confirmar que a coleta 1 apresentou maior quantidade de compostos mais refratários, como ácido fúlvico, arrastada para o sistema de tratamento em relação à coleta 3, pois a banda característica do ácido fúlvico pode ser observada nos espectros desta primeira campanha. Este fato pode ser justificado por alguns fatores: chuvas intensas nesta primeira coleta, que promoveram o arraste de diferentes compostos provenientes do solo, pelo escoamento superficial, para as galerias (conectadas à rede de esgotos); picos de emissão na região próxima de 430 nm e excitação em 250 nm nesta coleta 1, que apresentaram deslocamento para menores comprimentos de onda na coleta 3, realizada num período de estiagem.

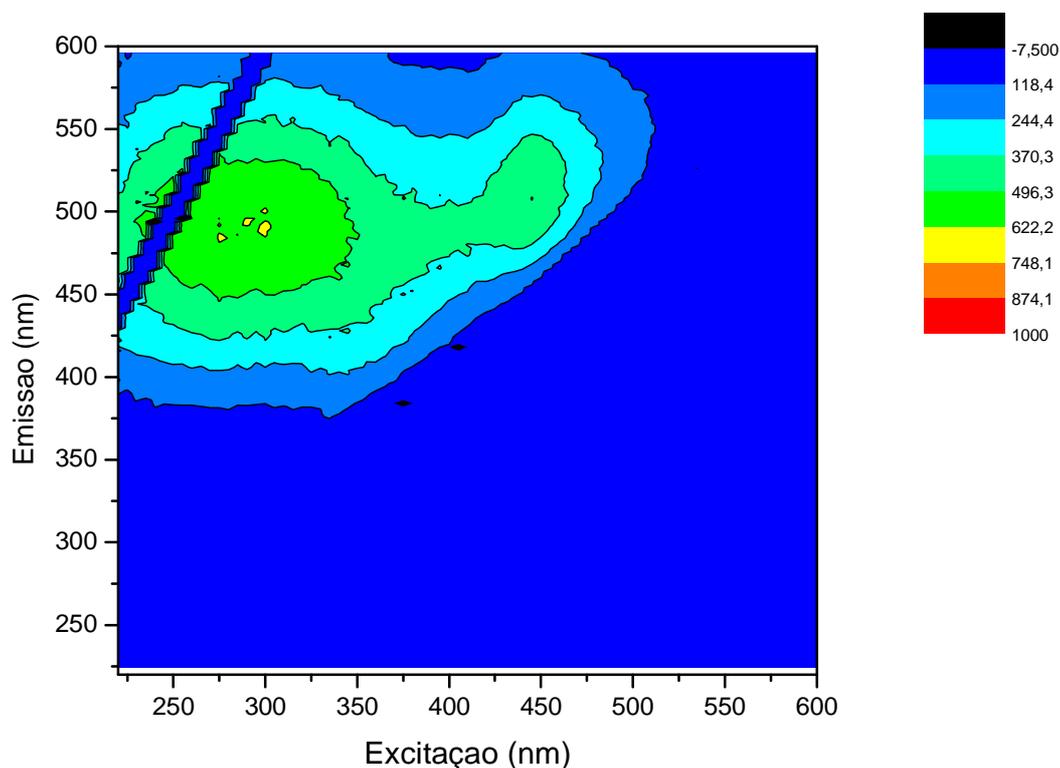


Figura 9. Espectro de matriz excitação-emissão característico de ácido húmico.

Fonte: A autora.

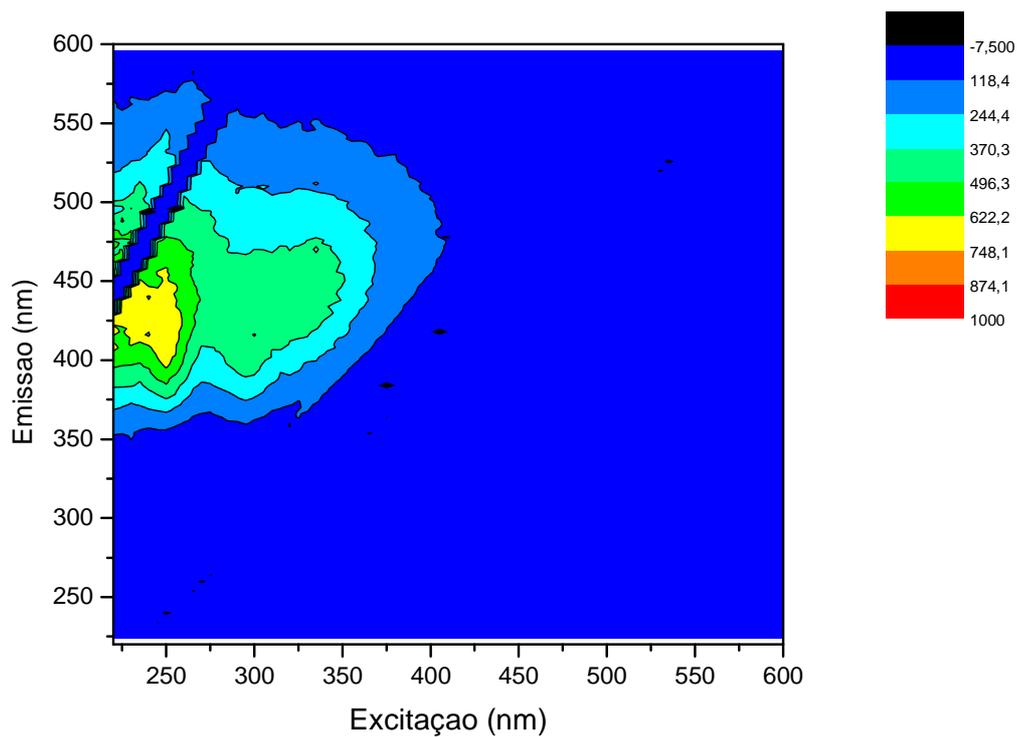


Figura 10. Espectro de matriz excitação-emissão característico de ácido fúlvico.

Fonte: A autora.

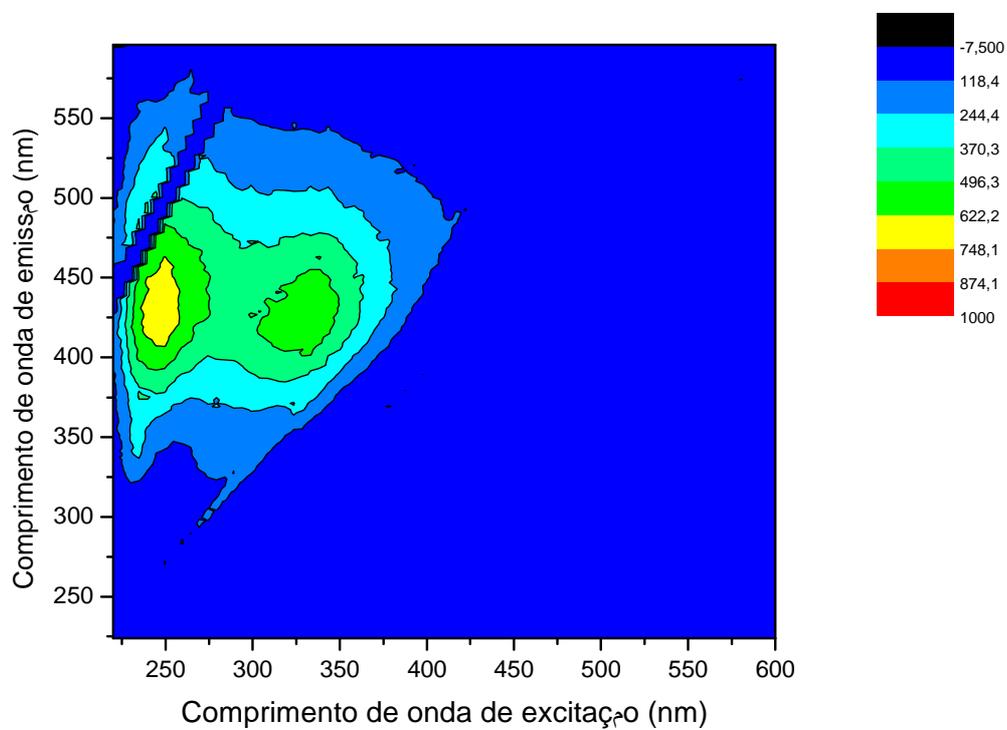


Figura 11. Espectro de matriz excitação-emissão das amostras da primeira coleta realizada na ETE Atuba Sul.

Fonte: A autora.

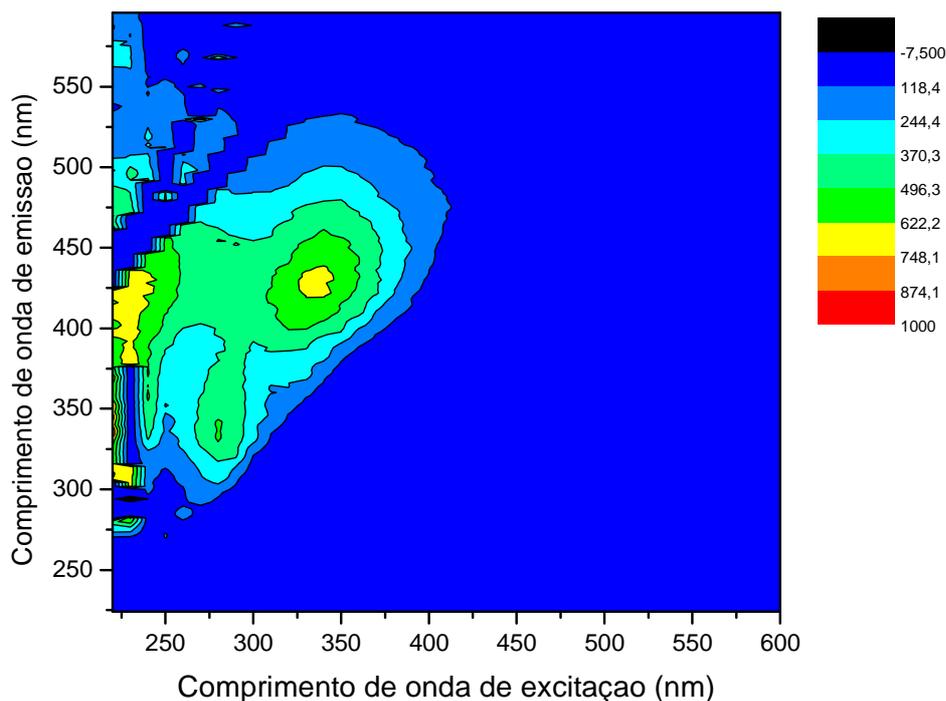


Figura 12. Espectro de matriz excitação-emissão das amostras da terceira coleta realizada na ETE Atuba Sul.

Fonte: A autora.

Relacionando novamente os espectros de matriz excitação-emissão do ácido húmico (Figura 9), ácido fúlvico (Figura 10), esgoto bruto da coleta 1 (Figura 11) e da coleta 3 (Figura 12), é possível observar que a coleta 3 esteve caracterizada pela presença de compostos orgânicos mais lábeis do que refratários, diferentemente da primeira coleta, o que já foi demonstrado pelos espectros sincronizados (Figuras 7 e 8). As bandas características dos materiais complexos, como as substâncias húmicas (ácido húmico e fúlvico), não se apresentaram tão definidas na coleta 3 como foi observado no espectro de excitação-emissão da coleta 1.

Os dados de espectroscopia de fluorescência auxiliaram na interpretação da maior ocorrência de hormônios na primeira coleta, em relação à última (Tabela 5), uma vez que estes compostos são mais complexos, e não lábeis. Estes espectros também auxiliaram no esclarecimento da ausência de remoção dos hormônios na primeira coleta (Tabela 5), uma vez que o fato de ter menor quantidade de carbono lábil no sistema, provavelmente, deve ter diminuído a eficiência das bactérias, ou deixado-as mais inertes, pois também ocorreu baixa produção de N-amoniacoal nesta primeira amostragem.

3.3 ESTROGÊNIOS

A Figura 13 ilustra os picos cromatográficos referentes aos estrogênios estudados. Foi possível verificar a eficiência da técnica de cromatografia líquida de alta resolução na separação e detecção destes compostos.

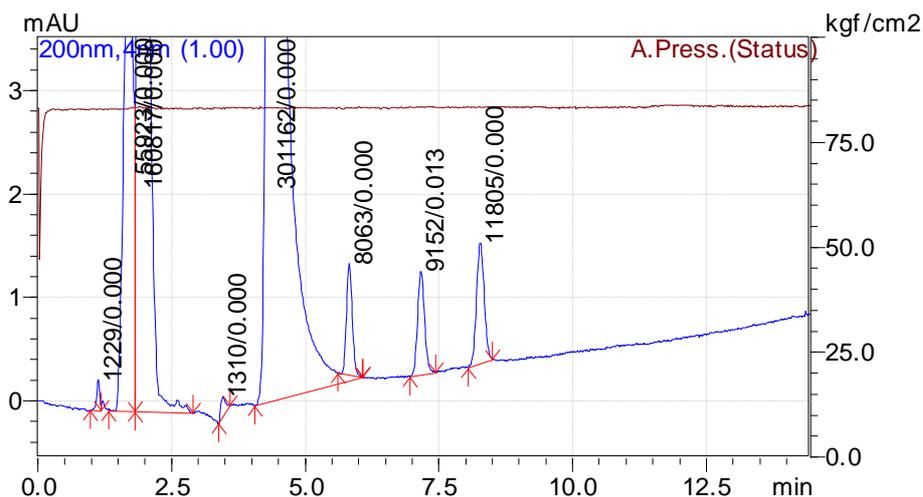


Figura 13. Cromatograma que contém a sequência de retenção dos analitos pela coluna cromatográfica utilizada. Os três últimos picos caracterizam o 17β -estradiol, o 17α -etinilestradiol e a estrona, respectivamente.

A análise cromatográfica dos extratos das amostras revelou concentrações de estrogênios bem distintas nas três campanhas de amostragens (Tabela 5), que pode estar relacionado a fatores como: variação da composição do efluente da estação, as condições climáticas, a comunidade bacteriana do reator da estação, o retorno de lodo na ETE (verificado na ocasião da coleta), entre outros.

De acordo com os dados obtidos (Tabela 5), as concentrações de hormônios no afluente da estação são mais altas na segunda coleta, provavelmente devido à estiagem que concentrou o esgoto proveniente da cidade. Resultados semelhantes foram obtidos por Ghiselli (2006) e Piccioni (2010), que encontraram concentrações maiores do estrogênio 17β -estradiol e mais baixas da estrona.

Tabela 5. Concentração dos hormônios nas três coletas realizadas (valores em $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Amostragens	Pontos coletados	17 β -estradiol	17 α -etinilestradiol	estrona
Coleta 1	Afluente	1,57	ND	0,45
	Entrada reator	0,94	0,11	ND
	Saída reator	0,30	1,83	0,67
	Efluente final	2,65	1,20	ND
Coleta 2	Afluente	6,08	5,14	1,00
	Entrada reator	4,12	2,24	0,26
	Saída reator	0,15	0,74	0,48
	Efluente final	0,06	1,14	1,00
Coleta 3	Afluente	ND	0,69	ND
	Saída reator	ND	0,89	ND
	Efluente final	ND	0,88	ND

*ND=Não detectável

Fonte: A autora

Na figura 14 consta a variação da concentração dos hormônios na primeira coleta nos pontos amostrados.

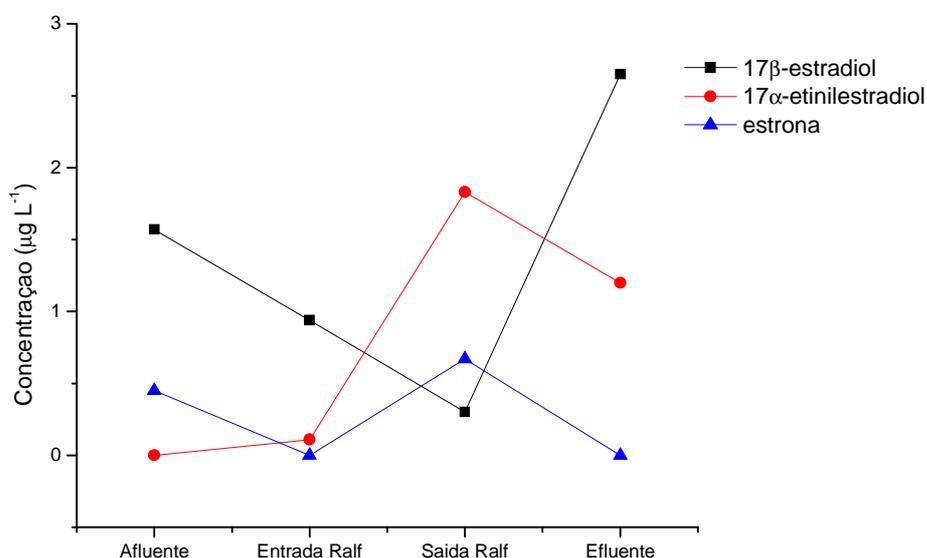


Figura 14. Variação, na primeira coleta realizada, da concentração dos estrogênios no processo anaeróbico da ETE Atuba Sul.

Observa-se na Figura 14 que na primeira coleta houve um aumento significativo de 17 α -etinilestradiol ao longo do processo da estação (de não-detectável a $1,2 \mu\text{g.L}^{-1}$). Considerando seu alto coeficiente de partição octanol-água (3,67 – 4,15), o estrogênio poderia estar adsorvido no lodo do reator, e o seu incremento,

da entrada do reator para a saída do mesmo, pode estar relacionado a algum fator externo, que desencadeou a sua liberação da fase sólida, aumentando a sua concentração nas amostras líquidas.

A concentração do 17 α -etinilestradiol no efluente final caiu em torno de 35% em relação a saída do Ralf, fato que possivelmente esteve ligado à sua adsorção nos flocos do flotador, o qual antecede a saída do efluente final. Esta adsorção nos flocos também justifica o decaimento da quantidade de estrona da saída do reator para o efluente final.

Ainda nesta primeira campanha, tanto o 17 β -estradiol quanto a estrona apresentaram aumento das suas concentrações no efluente final em relação ao afluente, provavelmente, em decorrência da liberação dos hormônios adsorvidos no lodo, como ocorreu com o 17 α -etinilestradiol, ou da variação do tempo de detenção no sistema devido à chuva durante a coleta, o que pode ter reduzido a eficiência do sistema. Outra hipótese foi a conversão, ao longo do processo, dos hormônios na sua forma inativa (no afluente) para a ativa (no efluente), oriunda da quebra da conjugação destes compostos com os glucoranídeos e sulfatos pelas bactérias presentes no esgoto (ARAÚJO, 2006; LOPES *et al.*, 2008).

Na primeira amostragem foram verificados comportamentos de acordo com dados obtidos por outros trabalhos (CZAJKA;LONDRY, 2006; LOPES *et al.*, 2008), em relação aos hormônios 17 β -estradiol e estrona, considerando que o primeiro é a forma reduzida do segundo e o meio estava mais redutor no efluente ($E_h = -156$ mV) em relação ao afluente ($E_h = +50,5$ mV).

Segundo o fluxograma ilustrado na Figura 5, é possível verificar a entrada do líquido clarificado, proveniente do adensador, no canal do efluente final. Este fato também pode auxiliar na interpretação do aumento da concentração dos hormônios 17 β -estradiol e estrona da saída do RALF para o efluente final.

Nesta primeira coleta foi constatada somente a remoção de estrona pelo tratamento empregado na ETE Atuba Sul, fato que pode ser justificado pelo menor tempo de detenção do esgoto no sistema, pois a chuva praticamente dobrou a vazão que entrava comumente no sistema, o que diminuiu o tempo de detenção de 11 horas para 6,5 horas e, conseqüentemente, reduziu a sua eficiência.

Na Figura 15 é possível verificar a variação da quantidade de hormônios sexuais femininos na segunda coleta. Segundo esta ilustração, houve remoção significativa dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol da fase aquosa,

resultando numa eficiência de remoção de 99,0% e 77,8%, respectivamente. Considerando o afluente e o efluente, os níveis de estrona se mantiveram estáveis no processo.

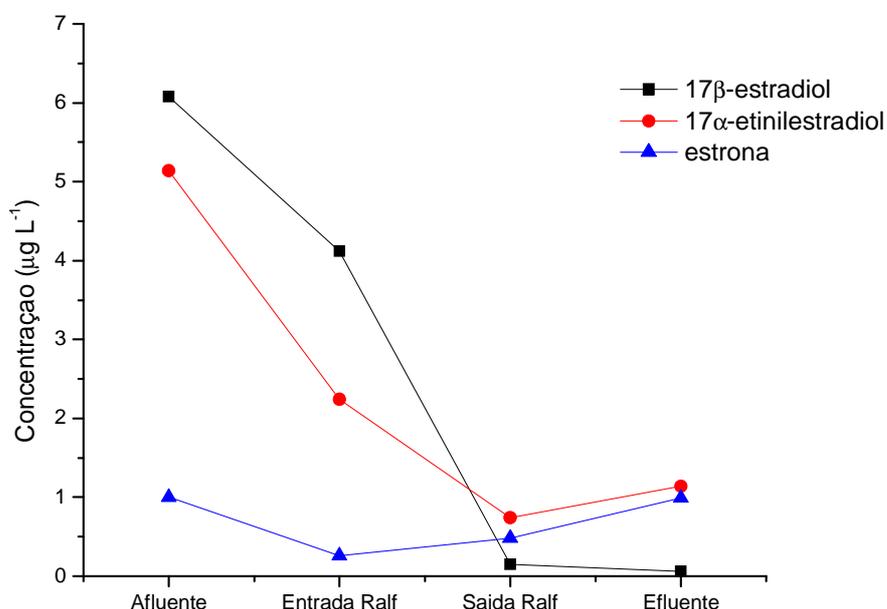


Figura 15. Variação, na segunda coleta realizada, da concentração dos estrogênios no processo anaeróbio da ETE Atuba Sul.

A remoção dos hormônios da fase aquosa pode se dar majoritariamente por três vias: volatilização, degradação biótica ou abiótica, e adsorção na fase sólida (KHANAL *et al.*, 2006).

De acordo com Khanal *et al.* (2006) a perda de estrogênios por volatilização, em condições naturais de temperatura e pressão, é bem limitada, devido às baixas pressões de vapor destes compostos (Tabela 1). Segundo estes autores, como já mencionado, a remoção por adsorção destes compostos no lodo é bem recorrente, devido às suas naturezas hidrofóbicas, e a biodegradação é um mecanismo eficiente de remoção, quando as condições são favoráveis aos microrganismos.

De acordo com a variação dos estrogênios representada na Figura 15, pode-se afirmar que todos os estrogênios estudados foram parcialmente removidos do esgoto nas primeiras etapas desta segunda amostragem, provavelmente, como consequência da adsorção destes hormônios nas partículas decantáveis. Pode ter ocorrido remoção dos hormônios por adsorção no material particulado em suspensão, e assim retirados do sistema por meio das etapas mecânicas do início do sistema (decantador, desarenador), o que já foi constatado por Piccioni (2010).

Uma hipótese da concentração da estrona no efluente ter sido praticamente igual ao do afluente ($1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) é a da transformação, no efluente final, do 17β -estradiol em estrona, que já havia sido removida pelo processo. Estes dois compostos estão em equilíbrio entre si, sendo esta relação evidenciada por meio do aumento dos níveis de estrona, paralelamente à diminuição da concentração de estradiol, no efluente final (KHANAL *et al.*, 2006; LOPES *et al.*, 2008). A estrona foi determinada em menores concentrações, tanto na fase líquida, como no lodo do reator (Tabela 6), por consequência da mesma ser de fonte exclusivamente natural, advinda somente da excreção de animais, e do meio ser mais redutor.

O hormônio encontrado em maiores níveis foi o 17β -estradiol, o qual é um dos principais hormônios sintetizados pelo corpo humano, e desempenha papel fundamental no organismo feminino. Além disso, trata-se de um estrogênio que também é bastante utilizado na formulação de anticoncepcionais (MACHADO *et al.*, 2009; PICCIONI, 2010). Uma parte da quantidade de 17β -estradiol presente no afluente foi removida da fase líquida, provavelmente, por processos de adsorção no lodo do reator anaeróbico. É bem provável que esta via de remoção tenha ocorrido, uma vez que foi encontrada grande quantidade deste hormônio no lodo proveniente do reator (Tabela 6), o que evidencia a afinidade dos hormônios estrogênicos pela fase sólida neste meio estudado.

Uma quantidade de 17β -estradiol pode ter sido biodegradada pelos microorganismos, por meio da destruição do anel fenólico e conseqüente formação dos metabólitos. Neste estudo, a degradação biótica não pôde ser comprovada, pois não foram feitas análises dos metabólitos da reação. No entanto, a adsorção dos hormônios no lodo pode ter sido um indicativo da interação hormônios/biota para uma possível degradação.

A Figura 15 revela remoção significativa do hormônio 17α -etinilestradiol da fase líquida, que também foi encontrado em concentrações consideráveis no afluente, possivelmente devido à sua grande utilização em medicamentos contraceptivos. A sua baixa solubilidade em água (Tabela 1) e grande afinidade com a matéria orgânica, possivelmente promoveram sua adsorção no lodo do reator anaeróbico, resultando em menores concentrações na fase aquosa. Czajka e Londry (2006) sugerem que este hormônio sintético é dificilmente biodegradado, pois o grupo etinil, devido ao efeito estérico, dificulta o acesso ao grupo hidroxila na posição 17, o que torna este composto mais recalcitrante do que o 17β -estradiol, do

qual é derivado. No entanto, ainda há um grupo hidroxila disponível em posição 3, no anel aromático, o que pode ter feito com que o mesmo tenha sofrido degradação microbiológica, mas estes autores demonstraram que a remoção de 17 α -etinilestradiol é dominada por processos de adsorção ao invés de biodegradação.

Tabela 6. Concentração de estrogênios no lodo proveniente do filtro-prensa na segunda coleta.

Estrogênios	Concentração ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
17 β -estradiol	1655
17 α -etinilestradiol	ND
Estrona	11,5

Fonte: A autora

Na amostra de lodo não foi encontrada quantidade suficiente de 17 α -etinilestradiol que fosse passível de ser determinada pela técnica cromatográfica, o que pode representar que a remoção deste hormônio da fase líquida pode acontecer por vias que ainda não foram conhecidas. Além disso, o lodo coletado não estava relacionado à atividade das amostras realizadas no reator, pois o mesmo foi amostrado no filtro prensa, após ter sido armazenado no adensador. Portanto, pode ter ocorrido um pico de concentração de 17 α -etinilestradiol no momento da coleta das amostras líquidas, que não pode ser relacionado com a quantidade do hormônio presente no lodo, que foi de outro período, no qual pode ter entrado menor quantidade deste estrogênio no sistema.

A figura 16 ilustra a variação da concentração dos hormônios verificada na coleta 3.

Na terceira coleta foi encontrada uma pequena quantidade de 17 α -etinilestradiol nas amostras (Tabela 5; Figura 16), com um incremento na concentração nos pontos subsequentes ao reator, que pode estar envolvido com a dessorção deste hormônio pelo lodo do Ralf ou ativação do hormônio pela quebra da conjugação com outros compostos.

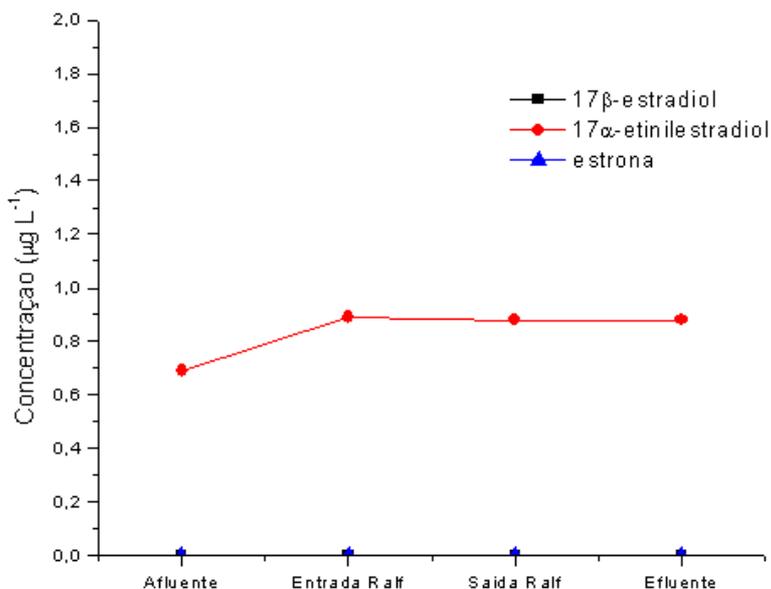


Figura 16. Variação, na terceira coleta realizada, da concentração dos estrogênios no processo anaeróbio da ETE Atuba Sul.

Fonte: A autora.

Nesta campanha amostral de agosto/2011, as concentrações de 17β-estradiol e de estrona não foram detectadas pela técnica cromatográfica. A não determinação dos analitos pelo método pode estar relacionada, além da possibilidade dos compostos estarem ausentes das amostras, às baixas concentrações destes compostos no ambiente (abaixo do limite de detecção) e aos efeitos de matriz, que podem conter substâncias que interferem na análise (GHISELLI, 2007).

4 CONCLUSÃO

Foi evidenciada ineficiência de remoção de alguns nutrientes (nitrogênio e fósforo) pelo sistema empregado na ETE, pois não houve diminuição das concentrações destes, em nenhuma coleta realizada. Houve redução de 40% da DQO nas campanhas, mas isso não infere que somente a matéria orgânica foi oxidada, como mostraram os resultados de espectroscopia de fluorescência.

Pelos espectros de fluorescência, foi possível inferir que a coleta 1 apresentou maior quantidade de moléculas orgânicas com maior massa molecular em relação a coleta 3. A coleta 3 esteve caracterizada pela presença de compostos orgânicos mais lábeis. Estes dados podem explicar a maior ocorrência de hormônios na primeira coleta, em relação à última, uma vez que estes compostos são mais complexos, e não lábeis.

Foi possível concluir que o hormônio que se apresentou em maiores concentrações foi o 17β -estradiol, seguido do 17α -etinilestradiol e, por fim, a estrona. Na primeira coleta, houve um aumento dos estrogênios ao longo do processo da estação, que pode ser explicado pela provável liberação dos mesmos pelo lodo, onde estavam adsorvidos, para a fase líquida, devido a algum fator externo. Estes incrementos ao longo do processo também podem estar relacionados à diminuição tempo de detenção do sistema (chuva), à ativação dos mesmos por desconjugação por bactérias e à entrada no clarificado do adensador no último ponto de coleta.

Na segunda coleta houve remoção de 99% de 17β -estradiol e de 77,8% de 17α -etinilestradiol da fase aquosa. Considerando o afluente e o efluente, os níveis de estrona se mantiveram estáveis. É bem provável que a remoção ocorreu majoritariamente por adsorção, seguida de biodegradação.

Na terceira campanha amostral não foram detectados 17β -estradiol e estrona, somente uma pequena quantidade de 17α -etinilestradiol, cujo não apresentou redução da sua concentração ao longo do processo

A estrona foi determinada em menores concentrações, tanto na fase líquida, como no lodo do reator (11,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$), por consequência da mesma ser somente de fonte natural. O 17β -estradiol foi o hormônio mais encontrado neste estudo pelo fato de ser um dos hormônios essenciais no organismo feminino, e por ser um estrogênio bastante utilizado em anticoncepcionais. Sua afinidade pela fase sólida

foi evidenciada pela grande quantidade encontrada no lodo do reator (1655 µg/kg). A amostra do afluente da segunda campanha demonstrou grande consumo de medicamentos contraceptivos compostos por 17α-etinilestradiol pela população, uma vez que foram encontradas concentrações consideráveis do mesmo. Não se pôde comparar a sua concentração na fase aquosa com a fase sólida (ND).

Pesquisas já avaliaram a biodegradabilidade dos hormônios sexuais femininos, e foi demonstrado que, em um dia, cerca de 88% de 17β-estradiol pode ser biodegradado aerobicamente e, em cinco dias, 50% do mesmo foi biodegradado em condições anaeróbias (LOPES *et al.*, 2008). Portanto, foi possível afirmar que, com o aumento do tempo de detenção do efluente no Ralf, se tenha uma remoção mais eficiente destas substâncias pelo processo de biodegradação (FROEHNER *et al.*, 2011)

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10357/1988 ÁGUA – Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) – Métodos de refluxo aberto. Refluxo Fechado – Titulométrico e Refluxo Fechado – Colorimétrico. 1988.

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. 203-210, 2002.

AMORIM, F. F. **Remoção dos contaminantes orgânicos 17- β estradiol e saxitoxinas por meio de nanofiltração: avaliação em escala de bancada**. 2007. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

ANVISA; Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Resolução nº 899, de 29/05/2003.

APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20th ed, American Public Health/ American Water Works Association/ Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA: 1998.

ARAUJO, J. C. **Estudo da eficiência do tratamento de efluentes domésticos na cidade de Araraquara- SP na remoção de hormônios sexuais**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.

ARNON, S.; DAHAN, O.; ELHANANY, S.; COHEN, K.; PANKRATOV, I.; GROSS, A.; RONEN, Z.; BARAM, S. AND SHORE, L. Transport of Testosterone and Estrogen from Dairy-Farm Waste Lagoons to Groundwater. **Environmental, Sciences and Technology**, v. 42, p. 5521–5526, 2008.

BIANCHETTI, F. J. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada**. 2008. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

BILA, M. D.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Conseqüências. **Química Nova**. vol. 30, nº. 3, p. 651-666, 2007.

CAMPANI, B. D.; MARQUES, D. M. L. da M.; MÜLLER, G. T.; CENTENO, G. Esteróides em Água Residuárias – Estado da Arte e Perspectivas de Tratamento. VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre, Brasil. Maio/2010

CARBALLA, M.; MANTEROLE, G.; LARREA, L.; TERNES, T.; OMIL, F.; LEMA, J. Fate of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge, **Water Research**, v. 41, p. 2139 – 2150, 2007.

CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E.J.; PAN, H.; DAI, S.. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 48, p. 59-68. 2002.

CHERNICHARO, C. A. L. Reatores anaeróbios (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias). Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997.

CHRISTIANSEN, L. B.; NIELSEN, M. W.; HELWEG, C. Feminization of fish the effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature. **Danish Environmental Protection Agency**, 184 p, 2002.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P, S. Introdução a métodos cromatográficos. 5ª ed. Campinas, SP, 1993.

COMBALBERT, S.; HERNANDEZ-RAQUET, G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. **Appl. Microbiol. Biotechnol.** v. 86, p.1671–1692, 2010.

CORDEIRO, D. **Uso de bioindicador de efeito endócrino e validação do método para determinação de hormônios na água da Represa Municipal de São José do Rio Preto, SP.** 2009. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CZAJKA, P. C.; LONDRY, K. L. Anaerobic biotransformation of estrogens. Department of Microbiology, University of Manitoba, Winnipeg, MB, Canada. **Science of the Total Environment** v.367, p. 932–941. 2006.

D'ASCENZO, G.; CORCIA, A. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **The Science of The Total Environment**, v. 302, p.199-209. 2003.

DIREITO, I. C. N. **Detecção de gene degradadores de compostos aromáticos em solos de rizosfera sob manejo convencional e orgânico**. 2005. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Vegetal). Universidade do Rio de Janeiro, 2005.

FERRARI, G. & MINGAZZINI, M., 1995. Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter of algal origin in marine coastal waters. **Marine Ecology Progress Series**, v. 125, p. 305–315.

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

FREITAS, V. P. S. et al. Padrão físico-químico da água de abastecimento público da região de Campinas. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.61, n.1, p.51-8, 2002.,

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M.M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. **Water Air Soil Pollut.**, v. 216, p. 463–471, 2011.

GHISELLI, G. **Avaliação da Qualidade das Águas destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas, Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos, Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal**. 2006. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

GHISELLI, G. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, v.32, p.127-132, 2007

GOOGLE EARTH. Disponível em www.googleearth.com (acessado em outubro de 2011)

GUIMARÃES, T. S. **Detecção e quantificação dos hormônios sexuais 17 β estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e 17 α etinilestradiol (EE2) em água de abastecimento: estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

HESS, C. S. **Hormônios artificiais no ambiente: risco à saúde pública**. Disponível em www.apromac.org.br. Acesso em agosto de 2011.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos; DOQ-CGCRE-008, março de 2003.

KHANAL, S.K.; XIE, B.; THOMPSON, M.L.; SUNG, S.; ONG, S.K.; LEEUWEN, V. Fate, Transport, and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 21, p. 6547-6556, 2006.

KNAPIK, H. G. **Reflexões sobre monitoramento, modelagem e calibração na Gestão de recursos hídricos: estudo de caso da qualidade da Água da bacia do Alto Iguaçu**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, 2009.

LOPES, L. G. **Estudo sobre a ocorrência de estrógenos em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal – SP**. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R. de; SOUZA, J. B. G. de; MOURA, J. A. de. Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto. **RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Volume 13 n.4 Out/Dez 2008, p. 123-13.

LÓPEZ DE ALDA, M. J.; GIL, A., PAZ, E.; BARCELÓ, D. Occurrence and analysis of estrogens and progestogens in river sediments by liquid chromatography-electrospray-mass spectrometry. **Analyst**, v. 127, p.1299–1304, 2002.

MACHADO, K.S. **Determinação de Hormônios Sexuais Femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba-PR**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, 2010.

MCLACHLAN, J. A.; SIMPSON, E.; MARTIN, M. Endocrine disrupters and female reproductive health. **Best. Pract. Res. Clin. Endocrinol. Metab.**, v. 20, n. 1, p. 63-75, 2006.

MEYER, A.; SARCINELLI, P. N.; MOREIRA, J. C. Are some Brazilian population groups subject to endocrine disrupters? **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.15, n.4, p. 845-850, out-dez, 1999.

NETO, M. L. F.; FERREIRA, A. P. Perspectivas da Sustentabilidade Ambiental Diante da Contaminação Química da Água: Desafios Normativos. **Revista de Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente** v.2, n.4, Seção 1, 2007.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, p. 4552- 4562. 2002.

PICCIONI, W. J. **Estudo da presença e remoção de micropoluentes em estações de tratamento de esgoto**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Ambiental) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2010.

PINTO, R. M.; FERNANDES, E. S.; PETERS, V. M.; GUERRA, M. O. **Disruptores endócrinos: descrição dos métodos para avaliação *in vivo* de produtos químicos com efeito estrogênico**. Boletim do Centro de Biologia da Reprodução, Juiz de Fora, v. 27, n. 1/2, p. 21-25, 2008.

PURDOM, C.; HARDIMAN, P.; BYE, V.; ENO, N.; TYLER C.; SUMPTER, J. e ROUTLEDGE E. J. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. **Chemistry and Ecology**. v. 8, p. 275 – 285, 1994.

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

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios Sexuais Estrógenos: Contaminantes Bioativos. **Química Nova**. vol. 29, nº. 4, p. 817-822, 2006.

SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná. Site: <www.sanepar.com.br>; Acesso em 29 de agosto de 2010.

SANTAMARTA, J. 2001. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Agroecol. e Desenv.Rur.Sustent.**, Porto Alegre, v.2, n.3, jul./set.2001

SERVOS, M. R.; BENNIE, D. T.; BURNISON B. K.; JORKOVIC, A.; MCINNIS, R.; NEHELI, T., SCHNELL, A.; SETO, P.; SMYTH, S. A; TERNES, T. A. Distribution of estrogens, 17h-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v.336, p.155-170, 2005

SILVA, R. L. B. **Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Ítaqui, RJ, por derramamento de gasolina: concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população.** 2002. Tese (Doutorado em Ciências na área de Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Departamento de Saneamento Ambiental, Rio de Janeiro, 2002.

SIMMONDS, R. J.. **Chemistry of Biomolecules: An Introduction.** The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1992.

SODRÉ, L.L.; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER, C.C.; JARDIM, W. F. **Origem e Destino de Interferentes Endócrinos em Águas Naturais.** Caderno Temático, v. 6. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental. Campinas, 2007.

TERNES, T. A., STUMPH, M., MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R. D., SERVOS, M. Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, pp. 81-90, 1999b.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants. Aerobic Batch Experiments with Activated Sludge. **The Science of the total Environment**, v. 225, p. 91-99, 1999a.

TONHI, E.; COLLINS K. E.; JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H. Fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa (CLAE-FR) baseadas em superfícies de óxidos inorgânicos funcionalizados. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP. **Quím. Nova** vol.25 no.4 São Paulo 2002

USEPA. **Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis.** Washington, 1997. Disponível em: <http://www.epa.gov> (acessado em outubro de 2011).

VERAS, D. F. **Remoção de perturbadores endócrinos 17 β -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada.** 2006. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

VERBINNEN, R. T., SILVA, I. S. da; NUNES, G. S. N.; GOMES, L. V.; SILVA, M. N. S. Hormônios estrógenos em mananciais: desafio ao tratamento de água para

consumo humano. 25^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Recife, 2009.

VERBINNEN, R. T.; NUNES, S. G.; VIEIRA, E. M. Determinação de Hormônios Estrógenos em água potável usando CLAE- DAD. **Quim. Nova**, Vol. XY, No. 00, p. 1-6, 2010