

TAIZA DOS SANTOS AZEVEDO

**REMOÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM ÁGUA DE
ABASTECIMENTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

A994r
2019 Azevedo, Taiza dos Santos, 1994-
Remoção de desreguladores endócrinos em água de
abastecimento / Taiza dos Santos Azevedo. – Viçosa, MG, 2019.
xiv, 75 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Ann Honor Munteer.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 70-74.

1. Água - Estações de tratamento. 2. Micropoluentes.
 3. Água - Purificação - Oxidação. 4. Testes microbiológicos.
- I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
II. Título.

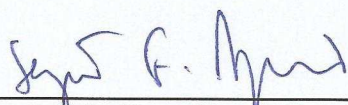
CDD 22. ed. 628.162

TAIZA DOS SANTOS AZEVEDO

**REMOÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM ÁGUA DE
ABASTECIMENTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para a obtenção do título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 25 de fevereiro de 2019.



Sérgio Francisco de Aquino



Renata de Oliveira Pereira
(Coorientadora)



Ann Honor Munteer
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela oportunidade de vivenciar essa caminhada.

Aos meus pais, Laize e Agnaldo, pelo amor e apoio incondicional para que eu sempre consiga realizar todos os meus sonhos.

Às minhas queridas irmãs Lari e Rai, minhas inspirações que se fazem presente mesmo com a distância.

À minha família, em especial à vovó Ismarina e aos meus dindos Ito e Luciana, por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao Augusto, por todo amor, companheirismo e por sempre despertar o melhor em mim, e seus pais Gisele e Edgard, por todo carinho.

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Engenharia Civil/UFV, à Universidade Federal de Juiz de Fora, ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/UFJF e ao Laboratório de Qualidade Ambiental/UFJF, pela realização dessa pesquisa.

À professora Ann, por embarcar nesse projeto, pela orientação e por todo apoio e amizade.

À professora Renata, por toda confiança e amizade nestes quatro anos de trabalho e por sempre acreditar em mim.

À professora Sue Ellen, pela ajuda e colaboração todos esses anos.

À Iramaia, pela disponibilidade e ajuda no laboratório.

A todos os professores que contribuíram para a ampliação do meu conhecimento no mestrado: Ann Honor, Rafael Kopschitz, Cláudio Mudadu e Ana Augusta.

Aos companheiros Thamara Resende, João Monteiro, Juliana Palermo, Lorena Gotelip, Nathacha Pires, Nayara Coury, Lucas Martins, Marina Alonso e Mariana Vianna, por toda amizade, ajuda no laboratório e por muitos momentos bons compartilhados.

Aos meus grandes amigos do mestrado, que fizeram os meus dias mais leves, em especial ao Victor Medeiros, Paula Laranja, Daiane Diniz e o Gabriel Almeida.

Aos amigos do colégio e da faculdade, pelo apoio de sempre, especialmente à Isabela Regina.

Às agências CNPq e Fapemig, pelo apoio financeiro que viabilizou a execução do projeto.

Aos membros da banca examinadora de dissertação pela disponibilidade e contribuições.

*“As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu.
Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos;
Lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos. ”*

Paulo Baleki

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES | vii |
| LISTA DE TABELAS | viii |
| LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS..... | ix |
| RESUMO | xi |
| ABSTRACT | xiii |
| 1.INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| CAPÍTULO 1. PANORAMA DA REMOÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA..... | 3 |
| RESUMO..... | 3 |
| ABSTRACT..... | 4 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 5 |
| 2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS AVALIADOS..... | 6 |
| 3. REMOÇÃO DOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS..... | 7 |
| 3.1 Clarificação (coagulação/floculação/sedimentação)..... | 7 |
| 3.2 Cloração..... | 9 |
| 3.3 Ozonização | 12 |
| 3.4 Fotólise. | 13 |
| 3.5 Foto-Fenton. | 16 |
| 3.6 Adsorção em carvão ativado..... | 17 |
| 3.7 Filtração por membranas | 19 |
| 4. COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO | 21 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 23 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 23 |
| CAPÍTULO 2. REMOÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA DO ESTRONA E DO 17 β - ESTRADIOL DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO VIA CLORAÇÃO..... | 29 |
| RESUMO..... | 29 |
| ABSTRACT..... | 30 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 31 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 32 |
| 2.1 Reagentes Químicos | 32 |
| 2.2 Métodos analíticos e equipamentos..... | 33 |
| 2.3 Delineamento experimental e ensaios de cloração..... | 33 |
| 2.4 Extração em Fase Sólida (SPE)..... | 35 |
| 2.5 Ensaio <i>in vitro</i> Yeast Estrogen Screen (YES)..... | 35 |

| | |
|---|----|
| 2.6 Análises estatísticas..... | 36 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 36 |
| 3.1 Recuperação do cartucho..... | 36 |
| 3.2 Parâmetros físico-químicos..... | 37 |
| 3.2.1 Caracterização inicial da água de estudo..... | 37 |
| 3.2.2 Parâmetros físico-químicos após os ensaios de cloração..... | 37 |
| 3.3 Atividade estrogênica..... | 38 |
| 3.3.1 Ensaios de cloração do E1 e E2 com concentração igual a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ | 38 |
| 3.3.2 Ensaio de cloração do E2 com concentração igual a 100 ng.L^{-1} | 41 |
| 3.3.3 Ensaios de cloração da combinação E1+E2 em concentração igual a 100 ng.L^{-1} | 43 |
| 3.3.4 Ensaios de cloração de 24 horas dos hormônios E1 ($1 \mu\text{g.L}^{-1}$) e E2 (100 ng.L^{-1})..... | 44 |
| 3.4 Avaliação do potencial de remoção dos hormônios naturais nas estações de tratamento de água no Brasil..... | 45 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 47 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 47 |
| APÊNDICE A – Resultado dos parâmetros físico-químicos..... | 51 |
| CAPÍTULO 3. REMOÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS POR PROCESSOS DE DESINFECÇÃO..... | 55 |
| RESUMO..... | 55 |
| ABSTRACT..... | 56 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 57 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 58 |
| 2.1 Reagentes químicos e métodos analíticos..... | 58 |
| 2.2 Ensaios de cloração..... | 59 |
| 2.3 Ensaios de fotólise..... | 59 |
| 2.4 Extração em Fase Sólida (SPE)..... | 61 |
| 2.5 Ensaio <i>in vitro</i> Yeast Estrogen Screen (YES)..... | 61 |
| 2.6 Análises estatísticas..... | 61 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 62 |
| 3.1 Intensidade média da lâmpada..... | 62 |
| 3.2 Parâmetros físico-químicos..... | 62 |
| 3.2.1 Ensaios de cloração..... | 62 |
| 3.2.2 Ensaios de fotólise..... | 63 |
| 3.3 Atividade estrogênica..... | 65 |
| 3.3.1 Ensaios de cloração..... | 65 |
| 3.3.2 Ensaios de fotólise..... | 67 |

| | |
|---------------------------------|----|
| 4. CONCLUSÃO..... | 70 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 70 |
| CONCLUSÕES GERAIS..... | 75 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1. Remoção do E1, E2, E3 e EE2 na ozonização..... | 12 |
| Figura 2. Remoção do E1, E2, E3 e EE2 na fotólise..... | 13 |
| Figura 3. Remoção do E1, E2, E3 e EE2 por meio de UV/TiO ₂ | 15 |
| Figura 4. Remoção do E1, E2, E3 e EE2 por meio de UV/H ₂ O ₂ | 15 |
| Figura 5. Remoção do E1, E2, E3 e EE2 por adsorção em carvão ativado..... | 18 |
| Figura 6. Atividade estrogênica remanescente (ng. L ⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) para o estrona (E1) com concentração igual a 1 µg. L ⁻¹ (média e desvio padrão) | 38 |
| Figura 7. Atividade estrogênica remanescente (ng. L ⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) para o 17β-estradiol (E2) com concentração igual a 1 µg. L ⁻¹ (média e desvio padrão) | 38 |
| Figura 8. Diagrama de contorno elaborado a partir dos resultados do ensaio fatorial de cloração A) do E1 (1 µg. L ⁻¹); B) do E2 (1 µg. L ⁻¹) | 40 |
| Figura 9. Atividade estrogênica remanescente (ng. L ⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) para o 17β-estradiol (E2) com concentração igual a 100 ng. L ⁻¹ (média e desvio padrão) | 41 |
| Figura 10. Diagrama de contorno elaborado a partir dos resultados do ensaio fatorial de cloração do E2 (100 ng. L ⁻¹) | 42 |
| Figura 11. Atividade estrogênica remanescente (ng. L ⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) para a combinação 17β-estradiol + estrona (100 ng. L ⁻¹) (média e desvio padrão) | 43 |
| Figura 12. Atividade estrogênica remanescente (ng. L ⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) no ensaio de cloração (dose de cloro igual a 5 mg. L ⁻¹) de 24 horas do E1 (1 µg. L ⁻¹) | 44 |
| Figura 13. Atividade estrogênica remanescente (ng. L ⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) no ensaio de cloração (dose de cloro igual a 5 mg. L ⁻¹) de 24 horas do E2 (1 ng. L ⁻¹) | 44 |
| Figura 14 Frequência (%) de valores reportados de cloro livre na saída das estações de tratamento de água no Brasil em 2016 | 46 |
| Figura 15. Atividade estrogênica remanescente (ng. L ⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) nos ensaios de cloração (valores médios e desvio padrão) | 65 |
| Figura 16. A) Atividade estrogênica remanescente (ng. L ⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) nos ensaios de fotólise da mistura E1+E2; B) da mistura E1+E2+NP; C) da mistura E1+E2+EE2; D) da mistura E1+E2+EE2+NP (valores médios e desvios padrão) | 67 |
| Figura 17. Decaimento da atividade estrogênica durante a fotólise das misturas avaliadas (concentração normalizada em função do tempo) | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos estrogênios estudados..... | 6 |
| Tabela 2. Remoção dos compostos E1, E2, E3 e EE2 na etapa de clarificação na presença e ausência de CAP..... | 8 |
| Tabela 3. Remoção do E1, E2, E3 e EE2 sob diferentes condições de cloração..... | 10 |
| Tabela 4. Remoção dos compostos E1, E2, E3 e EE2 no processo foto-Fenton..... | 17 |
| Tabela 5. Remoção de E1, E2, E3 e EE2 pela ultrafiltração..... | 20 |
| Tabela 6. Remoção de E1, E2, E3 e EE2 pela nanofiltração..... | 20 |
| Tabela 7. Remoções médias de E1, E2, E3 e EE2 encontradas para diferentes tratamentos..... | 21 |
| Tabela 8. Métodos e equipamentos utilizados nas análises..... | 33 |
| Tabela 9. Recuperação (%) pela extração em fase sólido do E1 (1 $\mu\text{g. L}^{-1}$) e E2 (100 ng. L^{-1}), quantificados pelo ensaio YES..... | 36 |
| Tabela 10. Caracterização da água usada nos ensaios de cloração..... | 37 |
| Tabela 11. Qualidade físico-química da água usada nos ensaios de cloração e fotólise (valores médios \pm dp, n = 3) | 62 |
| Tabela 12. Qualidade físico-química da água dos ensaios de cloração (dose de cloro=2,75 mg L^{-1} ; tempo de contato = 30 minutos) (valores médios \pm dp, n = 3) | 63 |
| Tabela 13. Qualidade físico-química da água dos ensaios de fotólise E1+E2 (valores médios \pm dp, n=3) | 64 |
| Tabela 14. Qualidade físico-química da água dos ensaios de fotólise E1+E2+NP (valores médios \pm dp, n=3) | 64 |
| Tabela 15. Qualidade físico-química da água dos ensaios de fotólise E1+E2+EE2 (valores médios \pm dp, n=3) | 64 |
| Tabela 16. Qualidade físico-química da água dos ensaios de fotólise E1+E2+EE2+NP (valores médios \pm dp, n=3) | 64 |
| Tabela 17. Parâmetros do modelo de decaimento da concentração dos desreguladores endócrinos | 69 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

°C: graus celsius

$\mu\text{g. L}^{-1}$: micrograma por litro

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: sulfato de alumínio

ANOVA: análise de variância

CAP: carvão ativado em pó

CE: condutividade elétrica

CI: carbono inorgânico

Cl_2 : cloro

CNPq: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

C_o : concentração inicial

COT: carbono orgânico total

CT: carbono total

DE: desregulador endócrino

E1: estrona

E2: 17β -estradiol

E3: estriol

EE2: 17α -etinilestradiol

EQ-E2: equivalente de estradiol

ETA: Estação de tratamento de água

ETE: Estação de tratamento de esgoto

Fe^{3+} : íon férrico

FeCl_3 : cloreto férrico

h: horas

H_2O_2 : peróxido de hidrogênio

k: constante de velocidade

LAQUA: Laboratório de Qualidade Ambiental

m/V: massa por volume

mg L^{-1} : miligrama por litro

min: minutos

mJ.cm^{-2} : milijoule por centímetro quadrado

mL: mililitro

mW.cm^{-2} : miliwatt por centímetro quadrado

n: número de dados avaliados

ng L⁻¹: nanograma por litro

nm: nanômetro

PAC: policloreto de alumínio

pH: potencial hidrogeniônico

pK_a: constante de dissociação ácida

s: segundos

SPE: extração em fase sólida

t: tempo de exposição

T_{1/2}: tempo de meia vida

TC: tempo de contato

TiO₂: dióxido de titânio

USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

VMD: valores máximos desejáveis

WHO: Organização Mundial da Saúde

YES: *Yeast Estrogen Screen*

RESUMO

AZEVEDO, Taiza dos Santos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Remoção de desreguladores endócrinos em água de abastecimento.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Coorientadora: Renata de Oliveira Pereira.

Desreguladores endócrinos (DE) são substâncias que possuem a capacidade de imitar ou bloquear os hormônios naturais, gerando respostas ou estímulos indesejáveis à saúde humana e, por esse motivo, estudos sobre tratamentos de água que removam esses compostos tornam-se relevantes. Dentre essas substâncias, podem-se destacar os hormônios e os subprodutos da degradação de surfactantes, que estão presentes nos efluentes domésticos e não são eficientemente removidos nas estações de tratamento de esgoto. Nesse contexto, foi realizado um estudo sobre o estado da arte da eficiência de remoção dos hormônios estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3) e 17 α -etinilestradiol (EE2) por diferentes tecnologias de tratamento. Além disso, o presente trabalho teve como objetivo avaliar experimentalmente a eficiência de remoção da atividade estrogênica dos hormônios E1 e E2 via cloração em condições de doses de cloro e tempo de contato usualmente utilizados. Em uma segunda etapa experimental, o estudo avaliou a remoção da atividade estrogênica da combinação dos hormônios naturais estrona e 17 β -estradiol, do hormônio sintético etinilestradiol e do subproduto da degradação de surfactantes nonilfenol (NP) em concentrações próximas às identificadas no ambiente por meio dos processos de desinfecção cloração e fotólise, utilizando-se condições de operação aplicáveis nas estações de tratamento de água. A análise da atividade estrogênica foi realizada a partir do ensaio *in vitro* *Yeast Estrogen Screen*, que utiliza uma linhagem de levedura modificada que reage com estrogênios, sendo possível a sua identificação. Os processos foto-Fenton, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ e ozonização foram eficientes na remoção dos hormônios, mas devido ao elevado tempo de contato e a possibilidade de toxicidade do TiO₂, destaca-se a ozonização. Ademais, mais estudos devem ser realizados, principalmente para o estriol, que apresentou poucos estudos e baixa remoção na maioria dos tratamentos. Os resultados do experimento indicaram o potencial da oxidação com cloro na remoção da atividade estrogênica, alcançando valores superiores a 99%, mesmo em condições de concentrações de desreguladores endócrinos na ordem de ng. L⁻¹. Foi obtida remoção de 98,5% da atividade estrogênica do E1 para dose de cloro igual a 5 mg. L⁻¹ e tempo de contato de 1 minuto, enquanto, para o E2, foi obtida remoção de 99,5% com a mesma dose de cloro e tempo de contato de 30 minutos. Análises estatísticas indicaram que as variáveis dose de cloro e tempo de contato foram significativas na remoção da atividade estrogênica de ambos os hormônios e que não houve

variação na eficiência deste tratamento ao aumentar a concentração do E2 em dez vezes. Além disso, ambos os processos de desinfecção foram capazes de remover a atividade estrogênica das combinações propostas. A remoção da atividade estrogênica atingiu valores de até 99,7% para a cloração empregando-se dose de cloro igual a 2,75 mg L⁻¹ e 30 minutos de tempo de contato. Para a fotólise, essa remoção foi superior a 99,9% aplicando-se dose de 186 mJ.cm⁻². Análises estatísticas indicaram que não houve diferença significativa entre as combinações estudadas para os tratamentos.

ABSTRACT

AZEVEDO, Taiza dos Santos, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Removal endocrine disruptors in drinking water.** Adviser: Ann Honor Munteer. Co-adviser: Renata de Oliveira Pereira.

Endocrine disruptors (ED) are substances that have the ability to mimic or block natural hormones, thereby generating undesirable responses to human health, turning research on water treatments that remove these hormones efficiently highly relevant. Among these, hormones and surfactants subproducts stand out since they are continuously present in domestic effluents and are not efficiently removed in wastewater treatment plants. In this context, a study was carried out on the state of art of removal efficiency of the hormones E1, E2, E3 and EE2 in different treatment processes. Besides that, the present study evaluated efficiency of estrogenic activity removal of estrone (E1) and 17 β -estradiol (E2) hormones via chlorination, under conditions typically used in the disinfection stage of water treatment plants. In a second experimental phase, this study evaluate estrogenic activity removal of natural hormones estrone and 17 β -estradiol, synthetic hormone ethinylestradiol and nonylphenol (NP) surfactant subproduct mixture at concentrations close to those identified in surface waters by chlorination and photolysis disinfection processes, using operating conditions applicable in water treatment plants. Estrogenic activity was quantified using the *Yeast Estrogen Screen* assay using a modified yeast that reacts with estrogens, being possible to identify them. Photo-Fenton, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and ozonation treatments are the most efficient for removal of these compounds, but the elevated contact time in the photocatalytic processes as well as the possibility of TiO₂ toxicity, ozonation is preferred. However, more studies should be performed, especially for estriol, reported in only a few studies and for which low removal efficiencies were reported for most treatments. The results indicated the potential for estrogenic activity removal by chlorine oxidation, with greater than 99% removal, even at initial endocrine disrupter concentrations on the order of ng. L⁻¹. At a 5 mg. L⁻¹ chlorine dose and 1 min contact time, 98.5% removal of the estrogenic activity of E1 was obtained, while for E2, 99.5% removal was obtained at the same dose and a contact time of 30 minutes. Statistical analysis indicated that increasing chlorine dose and time of contact significantly increased removal of estrogenic activity of both hormones and that there was no improvement in the efficiency chlorination when concentration of E2 was increased ten-fold. Furthermore, both disinfection processes

could remove the estrogenic activity of the mixtures tested. Removals reached values of up to 99,7% for chlorination using a chlorine dose of 2,75 mg L⁻¹ and 30 minutes contact time. Removal was greater than 99,9% for photolysis at a dose of 186 mJ.cm⁻². Statistical analyses indicated that there was no significant difference in removal efficiencies between treatments for the combinations studied.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O estudo de micropoluentes tem se intensificado ao longo dos anos devido ao aprimoramento de técnicas de identificação e quantificação, que atualmente permitem sua detecção em baixas concentrações, na ordem de μg a ng por litro, e ao seu potencial efeito adverso à saúde humana, além de impactos no meio ambiente (ADEEL *et al.*, 2017; BOGER *et al.*, 2015; BORNMAN *et al.*, 2017; ROY *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2012). Dentre esses compostos, destacam-se os desreguladores endócrinos (DE), que são substâncias capazes de imitar os hormônios naturais, gerando respostas ou estímulos indesejáveis (USEPA, 2017), geralmente encontrados no ambiente em baixas concentrações, da ordem de ng L^{-1} .

Estudos indicam que mesmo nessas concentrações, essas substâncias podem causar interferência na reprodução, aumento do risco de câncer, perturbação do sistema nervoso e imunológico, alterações no sistema endócrino, redução da quantidade de esperma, aumento da incidência de doenças cardiovasculares e desequilíbrio ecológico em ambientes aquáticos (COLBORN *et al.*, 1993; SAFE, 2000; JOBLING *et al.*, 2006; LOPES, 2007; ROMANI *et al.*, 2014; AVAR *et al.*, 2016; GALLO *et al.*, 2016; SWEENEY *et al.*, 2016; SHEIKH *et al.*, 2016; SHEIKH *et al.*, 2017; ADEEL *et al.*, 2017; VILELA *et al.*, 2018).

Essa classe abrange substâncias variadas, como hormônios naturais e sintéticos, surfactantes e pesticidas (DEBORDE *et al.*, 2005; ESTRADA-ARRIAGA e MIJAYLOVA, 2010). É válido ressaltar a relevância dos hormônios naturais estrona (E1), 17β -estradiol (E2) e estriol (E3), importantes para a manutenção da reprodução das células dos seios, da pele, do cérebro, desenvolvimento das características secundárias sexuais femininas e a reprodução, o hormônio sintético 17α -etinilestradiol (EE2), que é amplamente utilizado em contraceptivos orais e tratamentos hormonais e o 4-n-nonilfenol (NP), subproduto da degradação dos surfactantes (SOLÉ *et al.*, 2000; LAGANÀ *et al.*, 2004; BILA e DEZOTTI, 2007).

Esses compostos são continuamente identificados nos efluentes domésticos e, por não serem completamente removidos nas estações de tratamento de esgoto (ETE) que empregam tecnologias convencionais, podem ser identificados em águas superficiais (CUNHA *et al.*, 2017). Por isso, é importante que sejam removidos nas estações de tratamento de água, para que não entrem em contato com o público. Nas estações de tratamento de água (ETA), as etapas de clarificação não são eficientes na remoção de desreguladores endócrinos e, por esse motivo, é na etapa da desinfecção que poderá ocorrer a degradação destes compostos (CHEN *et al.*, 2007; WESTERHOFF *et al.*, 2005; LIMA *et al.*, 2014). Desta forma, é importante investir em

pesquisas que avaliem a remoção destes compostos em ETA, minimizando os riscos da exposição ao homem e do meio ambiente.

Durante a etapa de desinfecção esses compostos podem ser removidos, dependendo da tecnologia utilizada e das condições de operação empregadas, merecendo destaque a cloração, amplamente utilizada no Brasil, e a fotólise, que apresenta custo inferior às demais tecnologias de tratamento de água. De acordo com a literatura, ambas apresentam potencial de remoção dos DE, porém, estudos que avaliem a remoção de misturas desses compostos em condições técnica e economicamente aplicáveis devem ser realizados (ALUM *et al.*, 2004; COLEMAN *et al.*, 2004; WESTERHOFF *et al.*, 2005; ROLLOF, 2007; FONSECA *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2011; SCHENCK *et al.*, 2012; SARKAR *et al.*, 2014).

Metodologias para identificar essas substâncias em baixas concentrações foram desenvolvidas apenas nas últimas décadas, justificando o fato desta preocupação ser emergente. Entre os métodos existentes, é possível ressaltar as análises químicas, os ensaios *in vitro* e os ensaios *in vivo*, sendo este último fundamental para caracterizar efeitos biológicos potenciais (BILA, 2005). Os ensaios *in vitro* avaliam a atividade estrogênica por meio de mecanismos de ação que elucidam respostas, como os ensaios de proliferação celular. Assim, atenta-se para a utilização do Ensaio YES (*Yeast Estrogen Screen*), que utiliza uma linhagem da levedura *Saccharomyces cerevisiae* para identificar compostos estrogênicos (ROUTLEDGER & SUMPTER, 1996). Esse ensaio apresenta alta especificidade e sensibilidade para a detecção de substâncias estrogênicas, identificando sinergicamente os compostos com essa atividade (BILA, 2005).

Diante do exposto, o trabalho teve como objetivo: i) realizar uma revisão bibliográfica, visando identificar a remoção de E1, E2, E3 e EE2 por meio das tecnologias de tratamento de água disponíveis, destacando as remoções alcançadas e suas condições de operação, além de identificar vantagens e desvantagens de cada tecnologia; ii) avaliar a eficiência de remoção da atividade estrogênica, utilizando o ensaio YES, dos compostos E1 e E2 em concentrações baixas por meio da cloração, com doses de cloro e tempo de contato usualmente utilizados em estações de tratamento de água; iii) avaliar a remoção da atividade estrogênica causada por misturas das substâncias E1, E2, EE2 e NP por meio da cloração e da fotólise, na busca de identificar condições ótimas em que estas seriam removidas completamente.

CAPÍTULO 1. PANORAMA DA REMOÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA

RESUMO

Desreguladores endócrinos são compostos que interferem no sistema endócrino, mesmo em baixas concentrações. Dentre estes compostos, podem-se destacar os hormônios, que estão presentes nos efluentes domésticos e não são eficientemente removidos nas estações de tratamento de esgoto (ETE). Dessa forma, as principais fontes de captação de água para consumo humano estão sujeitas a contaminação. Por esse motivo, estudos sobre tratamentos da água que removam esses hormônios tornam-se relevantes. Nesse contexto, este artigo avalia a eficiência de remoção dos hormônios E1, E2, E3 e EE2 por diferentes tecnologias de tratamento. Os processos foto-Fenton, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ e ozonização são eficientes na remoção, mas devido ao elevado tempo de contato e a possibilidade de toxicidade do TiO₂, destaca-se a ozonização. Ademais, mais estudos devem ser realizados, principalmente para o estriol, que apresentou poucos estudos e baixa remoção na maioria dos tratamentos.

Palavras-chave: Hormônios; microcontaminantes; estrona; 17 β -estradiol; estriol; 17 α -etinilestradiol; tratamento de água.

ABSTRACT

Endocrine disruptors are compounds that even at low concentrations interfere with the endocrine system. Hormones are highlighted among these because they are present in domestic wastewaters and are not efficiently removed in STP. Therefore, because main water sources are subject to contamination, research on water treatments that remove these hormones efficiently is highly relevant. In this context, the study analyses the removal efficiency of the hormones E1, E2, E3 and EE2 in different treatment processes. Photo-Fenton, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and ozonation treatments are the most efficient for removal of these compounds, but ozonation is preferred because of the elevated contact time in the photocatalytic processes as well as the possibility of TiO₂ toxicity. However, more studies should be performed, especially for estriol, reported in only a few studies and for which low removal efficiencies were reported for most treatments.

Keywords: Hormones; microcontaminants; estrone; 17 β -estradiol; estriol; 17 α -ethinylestradiol; water treatment.

1. INTRODUÇÃO

Desreguladores endócrinos (DE) são compostos químicos geralmente encontrados no ambiente em baixas concentrações, da ordem de ng L^{-1} . Estudos indicam que mesmo nessas concentrações, podem trazer prejuízos ao ambiente aquático. Nessas concentrações, são capazes de promover alterações no sistema endócrino e causar efeitos adversos, como a interferência na reprodução, redução da quantidade de esperma, aumento da incidência de doenças cardiovasculares e do risco de câncer e perturbação do sistema nervoso e imunológico (ADEEL *et al.*, 2017). Por esse motivo, o seu monitoramento e remoção são essenciais para preservar a saúde. Dentre esses DE, destacam-se os estrogênios naturais e sintéticos, que são excretados diariamente na urina humana e de animais de sangue quente e por esse motivo estão presentes no esgoto doméstico (CUNHA *et al.*, 2017). Considerando que esses compostos não são eficientemente removidos em estações de tratamento de esgoto (ETE) que utilizam sistemas convencionais de tratamento, podem atingir ambientes aquáticos, possibilitando sua contaminação (BRANDT, 2012). Dessa forma, as principais fontes de captação de água para consumo humano podem estar sujeitas a contaminação por hormônios, uma vez que são continuamente introduzidos no meio ambiente (GROVER *et al.*, 2011).

Outros problemas inerentes aos DE é que sua identificação e quantificação são difíceis, laboriosas e de elevado custo, o que dificulta seu monitoramento, e não há diretrizes ou regulamentações que estabeleçam limites de lançamento para essas substâncias no Brasil. Apesar disso, o seu monitoramento tem sido realizado em diversos países em águas superficiais, subterrâneas e estuarinas, afluentes e efluentes de ETE e em água potável (CUNHA *et al.*, 2017; RESENDE *et al.*, 2017).

Estrona (E1), 17β -estradiol (E2) e estriol (E3) são substâncias naturais, predominantemente hormônios femininos, importantes para a manutenção da reprodução das células dos seios, da pele e do cérebro. O E2 é responsável pelo desenvolvimento das características secundárias sexuais femininas e a reprodução. O E1 e o E3, por sua vez, são metabólitos naturais do E2. O E1 é um ingrediente ativo de um estrogênio usado no tratamento de reposição hormonal e o E3 é o principal estrogênio encontrado na urina de gestantes. O 17α -etinilestradiol (EE2) é um estrogênio sintético, amplamente utilizado como contraceptivo oral (BILA e DEZOTTI, 2007).

Nas estações de tratamento de água (ETA), as etapas de clarificação não são eficientes na remoção de desreguladores endócrinos e, por esse motivo, é na etapa da desinfecção que poderá ocorrer a degradação destes compostos (CHEN *et al.*, 2007). Desta forma, é importante

investir em pesquisas que avaliem a ocorrência desses compostos nos mananciais e, posteriormente, que avaliem a remoção destes compostos em ETA, minimizando os riscos da exposição ao homem e ao meio ambiente.

Diante do exposto, esta revisão bibliográfica visa compilar a remoção de E1, E2, E3 e EE2 por meio das tecnologias de tratamento de água disponíveis, destacando as remoções alcançadas e suas condições de operação, além de identificar vantagens e desvantagens de cada tecnologia. Dessa maneira, o estudo pretende auxiliar na tomada de decisão para que essas alternativas sejam exploradas nas estações de tratamento de água já existentes, preservando a saúde da população.

2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS AVALIADOS

As características físico-químicas dos hormônios estudados (Tabela 1) são fundamentais para o entendimento da eficiência de remoção nos diversos processos de tratamento. Os compostos estudados apresentam elevada massa molar e moderada solubilidade em água. Todavia, deve-se considerar que a excreção ocorre majoritariamente na forma conjugada com glicuronídeos, sulfatos e aminoácidos, o que ocasiona o aumento da sua solubilidade (D'ASCENZO *et al.*, 2003). Entretanto, estudos apontam a presença da forma livre desses compostos em diversas matrizes ambientais, inclusive em águas superficiais e subterrâneas (RESENDE *et al.*, 2017). Isso ocorre devido ao processo natural de desconjugação que acontece, possivelmente, devido à atuação da enzima β -glicuronidase produzida pela bactéria *Echerichia coli* (D'ASCENZO *et al.*, 2003).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos estrogênios estudados.

| Composto | Fórmula Molecular | Massa Molar (g.mol ⁻¹) | Solubilidade em água (mg.L ⁻¹) | Log K _{ow} ^a | pKa ^b |
|-------------------------------|--|------------------------------------|--|----------------------------------|------------------|
| Estrona | C ₁₈ H ₂₂ O ₂ | 270,4 | 13 | 3,13 | 10,5 |
| 17 β -Estradiol | C ₁₈ H ₂₄ O ₂ | 272,4 | 3,6 | 4,01 | 10,4 |
| Estriol | C ₁₈ H ₂₄ O ₃ | 288,4 | 441 | 2,45 | 10,4 |
| 17 α -Ethinilestradiol | C ₂₀ H ₂₄ O ₂ | 296,4 | 11 | 3,67 | 10,4 |

^aCoefficiente de partição octanol/água; ^bConstante de dissociação ácida. Fonte: LIU *et al.* (2009).

Outro importante parâmetro é o coeficiente de partição octanol/água (log K_{ow}), a relação entre as concentrações de um composto em água e octanol em condições de equilíbrio a uma dada temperatura. Esse coeficiente é utilizado para identificar se um composto é hidrofóbico ou hidrofílico e prever sua sorção em sólidos. De acordo com os dados na Tabela 1, percebe-se que os estrogênios estudados são hidrofóbicos, sendo prioritariamente adsorvidos em sedimentos e partículas (LAI *et al.*, 2000). Entretanto, é válido ressaltar a diferença existente

entre o estriol e os demais hormônios. A maior solubilidade e menor coeficiente de partição desse composto demonstram sua menor hidrofobicidade, que pode influenciar seu comportamento durante os tratamentos.

3. REMOÇÃO DOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Verifica-se que os DE vêm sendo identificados em águas superficiais, que constituem a principal fonte de captação de água para abastecimento humano (CUNHA *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2017). Por esse motivo, se fazem necessários estudos sobre a remoção desses microcontaminantes durante o tratamento de água. Esta revisão se baseia na análise de artigos científicos publicados em bases científicas, além de dissertações de mestrado e teses de doutorado devido ao pequeno número de estudos identificados, entre os anos de 2002 e 2018, totalizando 69 pesquisas. As medianas de remoção obtida para cada hormônio em cada processo de tratamento foram comparadas por meio do teste estatístico de Kruskal-Wallis. Além disso, foram comparadas as remoções obtidas na fotólise com e sem adição dos catalisadores dióxido de titânio ou peróxido de hidrogênio pelo teste de Mann-Whitney. Todas as comparações foram realizadas a um nível de significância de 5%.

3.1 Clarificação (coagulação/floculação/sedimentação)

Nos estudos analisados, a mediana de remoção na clarificação foi de 10%, 14,5%, 20,0% e 20,5% para EE2, E1, E2 e E3, respectivamente (Tabela 2), sem diferença significativa entre compostos ($\alpha = 0,05$; $p = 0,776$). Ao considerar os estudos que não possuem carvão ativado associado ao uso de coagulantes, as medianas de remoção diminuem para 1,8% (EE2), 4,3% (E2), 10,9% (E3) e 14,5% (E1), confirmando a ineficiência da etapa de clarificação na remoção dos hormônios supracitados. Adicionalmente, constata-se que a inclusão de carvão ativado em pó (CAP) à etapa de coagulação, apesar de aumentar a remoção dos DE estudados, não é capaz de alcançar elevadas remoções. A remoção máxima na etapa de clarificação, 77% para o 17- β -estradiol, foi obtida pela combinação de sulfato de alumínio e CAP em elevadas concentrações (Schenck *et al.*, 2012).

Outro trabalho que se destaca em relação aos demais é o elaborado por Chen *et al.* (2007), que obtiveram 57% de remoção do E2 utilizando sulfato de alumínio. Nesse caso, a eficiência pode ser explicada pela matriz utilizada no estudo, água desionizada (Milli-Q), enquanto os outros autores utilizaram água natural superficial. Dessa maneira, percebe-se que

em matrizes reais, contendo sólidos suspensos e dissolvidos interferentes, a eficiência de remoção diminui.

| Composto | Remoção (%) | C ₀ * (ngL ⁻¹) | Coagulante | Dose do coagulante (mgL ⁻¹) | Referência |
|----------|-------------|---------------------------------------|---|---|---------------------------------|
| E1 | 5 | 10-250 | Al ³⁺ | 6,3 | Westerhoff <i>et al.</i> (2010) |
| | 6 | 10-250 | Fe ³⁺ | 13,1 | Westerhoff <i>et al.</i> (2010) |
| | 23 | 7640 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 38 | Lima <i>et al.</i> (2014) |
| | 37 | 100 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 5 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| E2 | 0 | 10-250 | Fe ³⁺ | 13,1 | Westerhoff <i>et al.</i> (2010) |
| | 2 | 10-250 | Al ³⁺ | 6,3 | Westerhoff <i>et al.</i> (2010) |
| | 11 | 8780 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 38 | Lima <i>et al.</i> (2014) |
| | 29 | 500 | FeCl ₃ + CAP** | 20 + 10 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| | 52 | 100 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 5 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 48 | 500 | Al ₂ (SO ₄) ₃ + CAP | 20 + 10 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| | 74 | 500 | Al ₂ (SO ₄) ₃ + CAP | 10 + 10 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| E3 | 77 | 500 | FeCl ₃ + CAP | 10 + 10 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| | 18 | 6570 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 38 | Lima <i>et al.</i> (2014) |
| | 23 | 500 | FeCl ₃ + CAP | 30 + 10 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| | 27 | 100 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 5 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| EE2 | 30 | 500 | Al ₂ (SO ₄) ₃ + CAP | 20 + 10 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| | 0 | 10-250 | Al ³⁺ | 6,3 | Westerhoff <i>et al.</i> (2010) |
| | 0 | 10-250 | Fe ³⁺ | 13,1 | Westerhoff <i>et al.</i> (2010) |
| | 6 | 10-250 | Fe ³⁺ | 13,1 | Westerhoff <i>et al.</i> (2010) |
| | 17 | 100 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 5 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 22 | 8230 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 38 | Lima <i>et al.</i> (2014) |
| | 23 | 7640 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 38 | Lima <i>et al.</i> (2014) |
| | 27 | 100 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 5 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 37 | 100 | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 5 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 59 | 500 | Al ₂ (SO ₄) ₃ + CAP | 10 + 10 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| 59 | 500 | FeCl ₃ + CAP | 10 + 10 | Schenck <i>et al.</i> (2012) | |

Tabela 2: Remoção dos compostos E1, E2, E3 e EE2 na etapa de clarificação na presença e ausência de CAP. *Co = Concentração inicial do hormônio; **CAP = Carvão ativado em pó.

Os trabalhos analisados utilizaram tempos de floculação de 20 ou 30 minutos e tempos de sedimentação de 3,5 a 60 minutos. Os maiores tempos de floculação e sedimentação não resultaram nas maiores remoções, demonstrando que não existe uma correlação direta entre esses parâmetros físicos.

Os coagulantes utilizados foram sulfato de alumínio e cloreto férrico. As doses recomendadas destes coagulantes em ETA é de 2 a 5 mgL⁻¹ para o sulfato de alumínio e de 4 a 10 mgL⁻¹ para o cloreto férrico (WHO, 2011). Assim, mesmo a utilização de doses elevadas e variação do coagulante não resultou em aumento proporcional da remoção.

A remoção dos hormônios ocorreu pela adsorção ao floco formado, juntamente com partículas primárias, ou pelo arraste físico que ocorre com a sedimentação dos mesmos. Entretanto, as maiores doses de coagulante não levaram, necessariamente, às maiores remoções. Outro fator que pode influenciar a remoção desses compostos na etapa de clarificação é o pH utilizado durante a coagulação. Em pH mais básico, próximo ao pK_a desses compostos (Tabela 1), ocorre o aumento da dissociação, facilitando a adsorção ao floco com carga positiva. Entretanto, os estudos identificados avaliaram a remoção em faixas de pH próximas à neutralidade (valores compreendidos entre 6 e 8), não sendo possível identificar clara relação entre a modificação do pH e sua influência na remoção.

Conclui-se, portanto, que na clarificação, um processo complexo que combina mecanismos físicos e químicos, não existe relação clara entre a eficiência de remoção e os parâmetros físicos de dimensionamento e as doses de coagulante aplicadas. Além disso, percebe-se que esse processo não é eficiente na remoção dos hormônios, principalmente em matrizes reais, e que a adição de CAP na coagulação não é suficiente para a completa remoção dos mesmos, uma vez que ocorre a competição entre a coagulação e a adsorção.

3.2 Cloração

O processo de cloração é amplamente utilizado na etapa de desinfecção das ETA no Brasil, por possuir baixo custo e facilidade operacional. Nos artigos analisados, as medianas de remoção foram de 70% para o E1, 96% para o E2, 44% para o EE2 e 30% para o E3 (Tabela 3), sem diferença significativa entre essas ($\alpha = 0,05$; $p = 0,801$).

Foi possível atingir elevadas remoções de todos os hormônios avaliados, chegando a valores próximos a 100%, com destaque para o E2, que apresentou mediana muito elevada (mediana de 96% e média de 71%). Alguns fatores que influenciam a cloração são a dose de cloro, o tempo de contato (TC), a concentração inicial do composto e a qualidade da água avaliada. Por apresentar uma faixa muito ampla de eficiências, a remoção dos hormônios na cloração deve ser melhor estudada. Observou-se um menor número de estudos para o E3 e o EE2, indicando que sua remoção na cloração ainda não é bem relatada na literatura.

Todos os autores utilizaram TC de até 90 minutos, com exceção de Westerhoff *et al.* (2005), que atingiram remoção de 100% para todos os compostos, porém, com TC de 24h, tempo inviável em ETA. A elevada remoção (até 97%) encontrada por Pereira *et al.* (2011), em baixo TC (10 min), pode estar relacionada às concentrações iniciais do hormônio ($100 \mu\text{gL}^{-1}$), níveis que não ocorrem naturalmente no meio ambiente (RESENDE *et al.*, 2017).

Tabela 3: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 sob diferentes condições de cloração.

| Composto | Remoção (%) | C ₀ * (ngL ⁻¹) | Dose de cloro (mgL ⁻¹) | TC ** (min) | pH | Referência |
|------------|-------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|
| E1 | 25% | 500 | 1,0 | 10 | 6,8-7,1 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 28% | 100 | 1,0 | 10 | 6,8-7,1 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 33% | 100 | 1,0 | 10 | 7,2-7,6 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 35% | 500 | 1,0 | 10 | 7,2-7,6 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 70% | 5,9 a 60 | 1,0 | 15 | 7,0 | Nakamura <i>et al.</i> (2007) |
| | 95% | 100000 | 1,0 | 30 | 6,0-7,0 | Pereira <i>et al.</i> (2011) |
| | 96% | 100000 | 2,0 | 10 | 6,0-7,0 | Pereira <i>et al.</i> (2011) |
| | 97% | 100000 | 6,4 | 30 | 6,0-7,0 | Pereira <i>et al.</i> (2011) |
| | 100% | 10-250 | 3,6 | 1440 | 5,5 | Westerhoff <i>et al.</i> (2005) |
| E2 | 19% | 100 | 1,0 | 10 | 7,2-7,6 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 22% | 100 | 1,0 | 10 | 6,8-7,1 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 22% | 42770 | 1,0 | 45 | 7,1-7,5 | Souza <i>et al.</i> (2014) |
| | 36% | 500 | 1,0 | 10 | 6,8-7,1 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 40% | 500 | 1,0 | 10 | 7,2-7,6 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 45% | 55240 | 1,5 | 60 | 6,6 | Souza <i>et al.</i> (2014) |
| | 49% | 49610 | 3,0 | 60 | 6,6-7,7 | Souza <i>et al.</i> (2014) |
| | 72% | 122490 | 3,0 | 60 | 4,8 | Souza <i>et al.</i> (2014) |
| | 95% | 100000 | 2,0 | 15 | 7,0-8,0 | Deborde <i>et al.</i> (2004) |
| | 97% | 100000 | 0,5 | 30 | 6,0-7,0 | Pereira <i>et al.</i> (2011) |
| | 97% | 100000 | 1,0 | 30 | 6,0-7,0 | Pereira <i>et al.</i> (2011) |
| | 97% | 100000 | 2,0 | 10 | 6,0-7,0 | Pereira <i>et al.</i> (2011) |
| | 97% | 100000 | 0,5 | 30 | 6,0-7,0 | Pereira <i>et al.</i> (2011) |
| | 98% | 1000 | 2,0 | 30 | 6,0-7,0 | Pereira <i>et al.</i> (2011) |
| | 99% | 1000 | 2,0 | 20 | 6,0-7,0 | Pereira <i>et al.</i> (2011) |
| | 99% | 313 | 1,0 | 15 | 7,5 | Alum <i>et al.</i> (2004) |
| | 99% | 1000 | 3,0 | 90 | 8,2 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| 100% | 10-250 | 3,5-3,8 | 1440 | 5,5 | Westerhoff <i>et al.</i> (2005) | |
| E3 | 22% | 500 | 1,0 | 10 | 6,8-7,1 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 23% | 500 | 1,0 | 10 | 7,2-7,6 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 28% | 100 | 1,0 | 10 | 7,2-7,6 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 32% | 100 | 1,0 | 10 | 6,8-7,1 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 99% | 1000 | 3,0 | 90 | 7,8 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| | 100% | 10-250 | 3,5-3,8 | 1440 | 5,5 | Westerhoff <i>et al.</i> (2005) |
| EE2 | 17% | 500 | 1,0 | 10 | 6,8-7,1 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 24% | 100 | 1,0 | 10 | 7,2-7,6 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 28% | 500 | 1,0 | 10 | 7,2-7,6 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 44% | 100 | 1,0 | 10 | 6,8-7,1 | Chen <i>et al.</i> (2007) |
| | 98% | 1000 | 3,0 | 90 | 8,2 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| | 98% | 1000 | 3,0 | 90 | 8,2 | Schenck <i>et al.</i> (2012) |
| | 100% | 10-250 | 3,5-3,8 | 1440 | 5,5 | Westerhoff <i>et al.</i> (2005) |

* Co= Concentração inicial de hormônio; ** TC= Tempo de contato.

A cloração se mostrou ineficiente na maioria dos estudos realizados para os hormônios E1, E3 e EE2, com as maiores remoções para E2 (mediana de remoção de 70% e média de 64%). Para o E3, as remoções média e mediana foram de apenas 51% e 30%, respectivamente, devido, possivelmente, às baixas doses de cloro e baixos tempos de contato avaliados. Westerhoff *et al.* (2005) e Schenck *et al.* (2012), que avaliaram maiores doses e tempo, obtiveram valores de remoção elevados, sendo necessário a realização de mais estudos que avaliem essas variáveis para que seja possível identificar um padrão convergente. O EE2 apresentou mediana de remoção igual a 44% e média igual a 58%, sendo os menores valores atribuídos às doses e tempos de contato baixos ($1\text{ mg Cl}_2\cdot\text{L}^{-1}$ e 10 min). Esse fato é preocupante, pois o hormônio sintético EE2 apresenta o maior potencial ativo, com concentração que não causa efeito adverso igual a $0,1\text{ ng L}^{-1}$ em animais aquáticos (CALDWELL *et al.*, 2012). Contudo, ao aumentar a concentração de cloro para a faixa de $3,0$ a $3,8\text{ mg L}^{-1}$, houve aumento da remoção para 98 a 100%.

Para a remoção de E2, a cloração se mostra um processo eficiente. Entretanto, deve-se atentar para as elevadas remoções recomendadas para os hormônios. De acordo com estudo realizado por Bastos *et al.* (2009), valores máximos desejáveis (VMD) de E2 em água para consumo humano para lactentes, crianças e adultos são $5,47\text{ ng L}^{-1}$, $8,20\text{ ng L}^{-1}$ e $24,60\text{ ng L}^{-1}$ e para o EE2 são $0,13\text{ ng L}^{-1}$, $0,20\text{ ng L}^{-1}$ e $0,60\text{ ng L}^{-1}$, respectivamente.

Assim, para o E2, apesar das elevadas remoções encontradas na literatura, apenas 4 estudos conseguiram chegar a um residual de E2 abaixo de 25 ng L^{-1} (maior VMD), sendo que todos os estudos nessa situação apresentaram eficiência acima de 98%, dose de cloro acima de 1 mg L^{-1} e tempo de contato acima de 15 minutos.

Para o EE2, a situação é ainda mais crítica, visto que o menor VMD é igual a $0,60\text{ ng L}^{-1}$, valor residual que nenhum dos estudos conseguiu alcançar. Assim, recomendam-se mais estudos para comprovar ou não a capacidade de atingir o VMD.

Em relação às doses de cloro, com exceção de Pereira *et al.* (2011) que utilizaram $6,4\text{ mg L}^{-1}\text{ Cl}_2$ e obtiveram 97% de remoção do E1, todos os autores utilizaram doses de até $5\text{ mg L}^{-1}\text{ Cl}_2$, conforme recomendado pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011).

Verificou-se uma tendência de aumento na remoção ao elevar o tempo de contato e a dose (Tabela 3). Quando os resultados são separados em 2 grupos, o primeiro com dose até $1\text{ mg Cl}_2\text{ L}^{-1}$ e TC até 10 min (mediana de remoção de 28%) e o segundo com dose acima de $1\text{ mg Cl}_2\text{ L}^{-1}$ ou TC acima de 10 min (mediana de remoção de 97%), foi confirmada uma eficiência significativamente menor na cloração sob as condições do primeiro grupo ($\alpha = 0,05$; $p < 0,001$). Portanto, constata-se que a cloração com doses igual ou menores que $1\text{ mg Cl}_2\text{ L}^{-1}$ e TC até 10

min não é eficiente para a remoção dos hormônios E1, E2, E3 e EE2 durante a cloração. Adicionalmente, apesar das remoções observadas, no processo de cloração há formação de subprodutos, conforme relatado na literatura (PEREIRA *et al.*, 2011), o que deve ser verificado para a definição de condições apropriadas.

3.3 Ozonização

A ozonização é um processo eficiente na remoção dos hormônios, apresentando medianas de remoção iguais a 99,3% para o E1, 100% para o E2, 99,7% para o E3 e 99,5% para o EE2 (Figura 1), sem diferença significativa entre hormônios ($\alpha = 0,05$; $p = 0,602$).

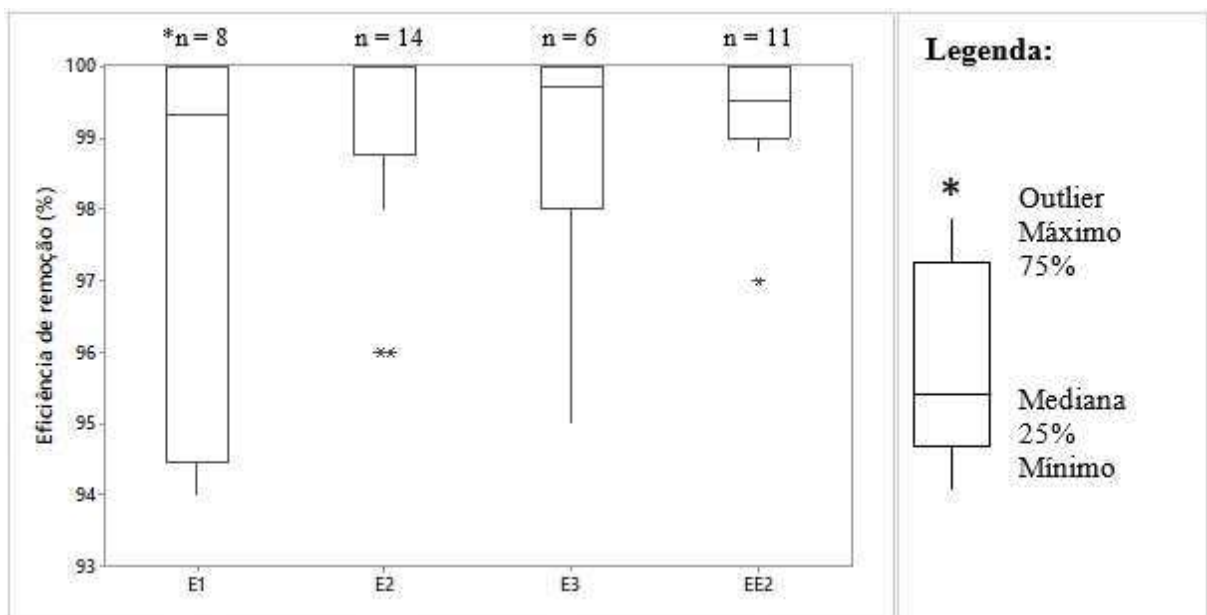


Figura 1: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 na ozonização. * n = número de dados avaliados.

Fonte: Alum *et al.* (2004); Bila *et al.* (2007); Broséus *et al.* (2009); Deborde *et al.* (2005); Ferreira (2008); Huber *et al.* (2003); Irmak *et al.* (2005); Lin *et al.* (2009); Maniero *et al.* (2008); Pereira (2011); Pešoutová *et al.* (2014); Qiang *et al.* (2013); Rokhina *et al.* (2012); Sarkar *et al.* (2014); Souza (2009); Westerhoff *et al.* (2005); Wu *et al.* (2012); Zhang *et al.* (2008).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (2011), a dose de ozônio aplicada deve variar de 2 a 5 mg L⁻¹, com TC igual a 20 minutos. Nos estudos avaliados, as doses de ozônio variaram de 0,2 a 22,6 mg L⁻¹, com mediana de 2 mg L⁻¹, enquanto o tempo de contato variou de 10 segundos a 30 minutos, com exceção de Irmak *et al.* (2005) e Wu *et al.* (2012), que utilizaram TC de 55 minutos e 5 horas, respectivamente. Esses valores são muito elevados e inviáveis em escala real, uma vez que a ozonização é um processo oneroso.

Entretanto, mesmo nas menores doses de ozônio e tempos de contato, a eficiência da remoção dos compostos foi muito elevada, sendo 94% a menor remoção reportada (Lin *et al.*, 2009), indicando a ozonização como um processo viável para a remoção de hormônios nas ETA. Porém, destaca-se que há formação de subprodutos, que podem possuir atividade

estrogênica, conforme reportado por alguns estudos (ALUM *et al.*, 2004; BILA *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2011).

3.4 Fotólise

A fotólise é um processo fotoquímico utilizado para degradar moléculas por meio da absorção de energia luminosa. Os estudos de remoção de hormônios por fotólise apresentaram grandes variações, com remoções nulas até 100% (Figura 2). A eficiência desse processo está relacionada ao tempo de contato, à intensidade média gerada pelas lâmpadas, ao comprimento de onda e às características da água. As medianas de remoção foram iguais a 98% para o E1, 80% para o E2, 33% para o E3 e 70% para o EE2, que, apesar de parecerem discrepantes, não foram significativamente diferentes ($\alpha = 0,05$; $p = 0,282$), devido, provavelmente, ao baixo número de dados disponíveis, sendo recomendado que essa comparação seja realizada novamente com um maior número de estudos.

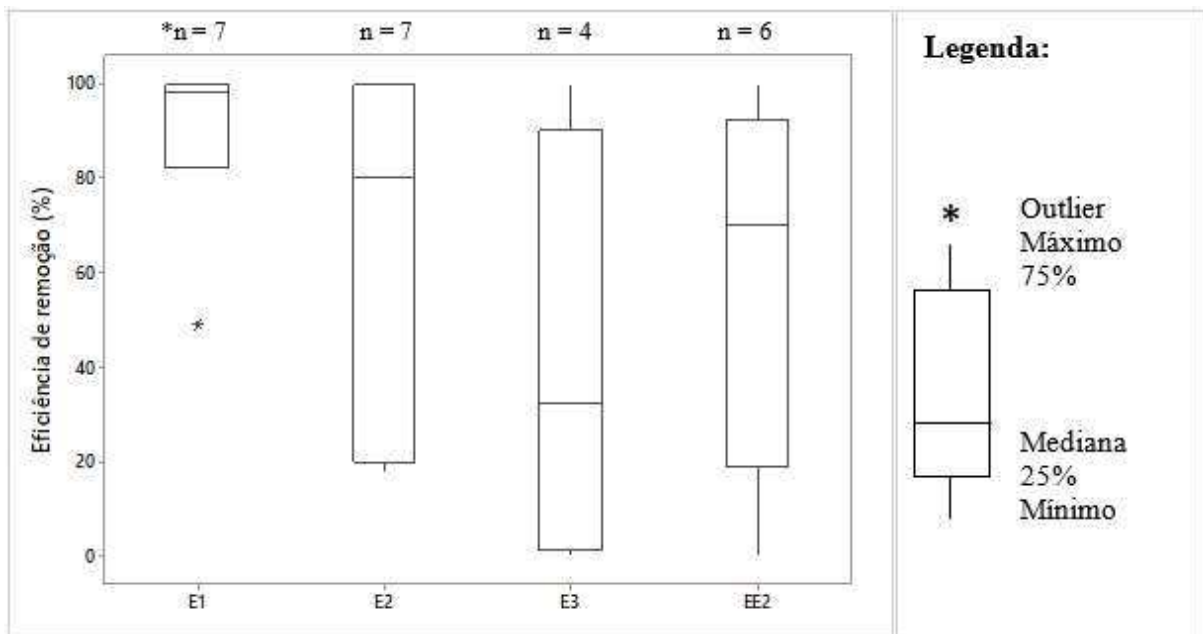


Figura 2: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 na fotólise. * n = número de dados avaliados.

Fonte: Coleman *et al.* (2004); Fonseca *et al.* (2011); Liu *et al.* (2003); Mazellier *et al.* (2008); Pereira *et al.* (2012); Puma *et al.* (2010); Roloff (2007); Rosenfeldt *et al.* (2004); Sarkar *et al.* (2014).

Fonseca *et al.* (2011) utilizaram luz solar e TC de 126 dias, atingindo remoções de 100% para o E1 e o E3, 89% para o E2 e 80% para o EE2. Com exceção desse trabalho, a fotólise foi realizada com lâmpadas UV, com espectros de emissão no comprimento do UV-A (400 a 320 nm) ou UV-C (280 a 100 nm) e TC variando de 40 a 480 min. A remoção de hormônios foi inferior a 60% em aproximadamente 40% dos trabalhos analisados, sendo que remoção superior a 60% foi obtida para o hormônio E3 somente no experimento de Fonseca *et al.* (2011).

Contudo, a remoção de E1 foi superior a 70% em todos os trabalhos analisados, com exceção de Puma *et al.* (2010), no qual obteve-se remoção de 49%.

O comprimento de onda de 254 nm é amplamente utilizado no processo de desinfecção, uma vez que a radiação UV-C possui maior eficiência de inativação de microrganismos (OLIVEIRA, 2007). Liu *et al.* (2003) e Puma *et al.* (2010) não observaram degradação utilizando radiação UV-A, enquanto observam rápida degradação de EE2 utilizando o comprimento de onda de 254 nm, indicando a importância do comprimento de onda utilizado. Nos estudos analisados, a eficiência de remoção dos hormônios utilizando lâmpadas com comprimento de onda de 254 nm foi mais elevada do que outros comprimentos, chegando a 100% para o E1 e o E2.

O anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, recomenda que a dose aplicada seja de, no mínimo, $1,5 \text{ mJ cm}^{-2}$. Essa dose é calculada a partir do produto da intensidade das lâmpadas utilizadas e o tempo de contato. Como alguns estudos não apresentaram a intensidade, não foi possível identificar se esses experimentos foram realizados de acordo com o recomendado para ETA visando a desinfecção. Entretanto, os tempos de contatos utilizados foram muito elevados, implicando em elevados volumes de tanques de contato, sendo necessária a realização de mais estudos que avaliem condições que poderiam ser implementadas em ETA, efetivamente.

Nesse contexto, a fotólise pode ser viável para remoção de hormônios, dependendo do comprimento de onda utilizado e a dose aplicada, sendo possível atingir remoção de até 100% para todos os hormônios avaliados. Entretanto, Cédât *et al.* (2016) afirmaram que a fotólise não é suficiente para obter remoção satisfatória desses compostos, sendo necessário estudos com utilização de catalisadores como TiO_2 e H_2O_2 . Além disso, a formação de subprodutos também é uma desvantagem da fotólise (PEREIRA *et al.*, 2011; FONSECA *et al.*, 2011).

Como é possível observar na Figura 3, os compostos E1, E2 e EE2 apresentam remoções próximas a 100% em vários estudos nos quais TiO_2 foi utilizado como catalisador (UV/ TiO_2). A mediana da remoção foi de 93% para o estriol e 100% para os demais compostos, com TC variando de 30s até 120 min e concentração de TiO_2 variando de 50 a 1000 mg L^{-1} . As remoções foram significativamente maiores do que as obtidas pela simples fotólise ($\alpha = 0,05$; $p = 0,002$), demonstrando o efeito positivo da adição do catalisador. A eficiência de remoção dos quatro hormônios no tratamento UV/ TiO_2 diferiu, com o estriol apresentando remoção significativamente menor que os demais hormônios ($\alpha = 0,05$; $p = 0,025$).

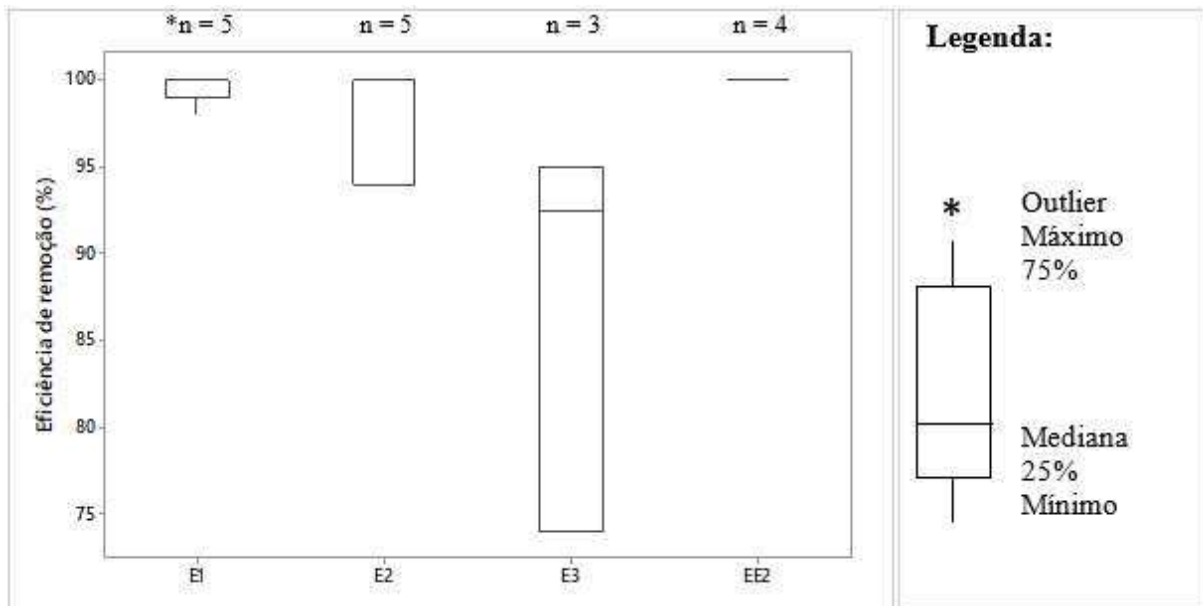


Figura 3: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 por meio de UV/TiO₂.

Fonte: Benotti *et al.* (2009); Coleman *et al.* (2004); Frontistis *et al.* (2012); Han *et al.* (2012); Kushwaha *et al.* (2015); Nakashima *et al.* (2003); Ohko *et al.* (2002); Puma *et al.* (2010); Zhang *et al.* (2007).

Durante o processo UV/TiO₂ também ocorre a formação de subprodutos (OHKO *et al.*, 2002; PEREIRA *et al.*, 2011). Além disso, a utilização de TiO₂ no tratamento de água de abastecimento deve ser analisada, visto que alguns estudos indicam seu potencial efeito tóxico (YAO *et al.*, 2016).

Outra opção amplamente utilizada na fotólise é a adição de peróxido de hidrogênio. Esse processo vem sendo estudado para a remoção de hormônios nos últimos anos, apresentando bom potencial (Figura 4).

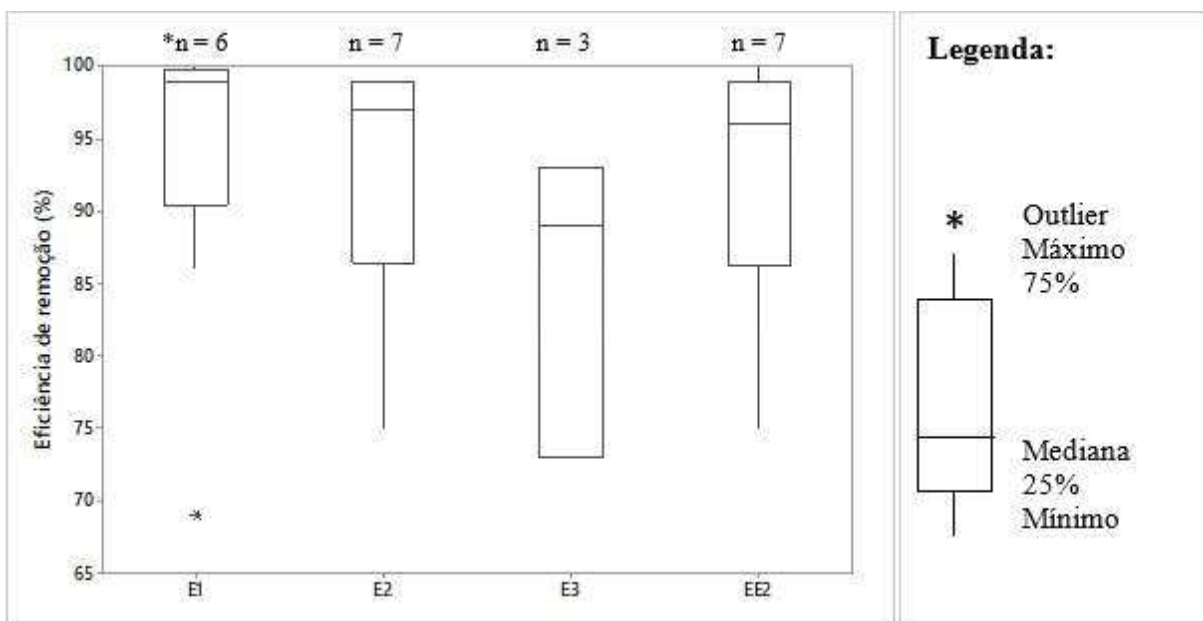


Figura 4: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 por meio de UV/H₂O₂.

Fonte: Hansen *et al.* (2012); Ijpelaar *et al.* (2010); Ma *et al.* (2015); Pereira *et al.* (2012); Rosenfeldt *et al.* (2004); Sarkar *et al.* (2014).

Todos os estudos analisados apresentaram eficiência de remoção acima de 90%, com exceção de Pereira *et al.* (2012) e Ijpelaar *et al.* (2010), que utilizaram lâmpadas UV de baixa pressão. Ijpelaar *et al.* (2012) apresentaram melhores resultados utilizando lâmpadas de média pressão, para a mesma intensidade utilizada nos experimentos com lâmpadas de baixa pressão (300 mJ.cm⁻²), indicando que a influência do tipo de lâmpada foi maior do que a intensidade utilizada.

A mediana de remoção dos compostos foi igual a 99%, 98%, 89% e 95% para E1, E2, E3 e EE2, respectivamente, com doses de H₂O₂ variando de 10 a 100 mg L⁻¹, sem diferença significativa entre hormônios ($\alpha=0,05$; $p=0,231$). Observa-se, novamente, que o estriol é o composto com menor número de estudos. Estes avaliaram tempos de contato relativamente elevados, de até 120 minutos, com dose aplicada variando de 300 a 1500 mJ cm⁻².

Não houve diferença estatística entre os resultados obtidos na fotólise (UV) e na fotocatalise (UV/H₂O₂) ($\alpha = 0,05$; $p = 0,134$), demonstrando que o efeito da adição do dióxido de titânio foi superior ao peróxido de hidrogênio. Além disso, o processo UV/H₂O₂ também apresenta a desvantagem associada a indícios de formação de subprodutos (CHEN *et al.*, 2006).

Observando todos os dados obtidos nos tratamentos UV, UV/TiO₂ e UV/H₂O₂, as remoções medianas foram 99,6% (E1), 94% (E2), 81,5% (E3) e 95% (EE2), sem diferença significativa de remoção entre hormônios ($\alpha = 0,05$; $p = 0,051$). Entretanto, atenta-se ao fato de que o p-valor foi muito próximo do nível de significância.

3.5 Foto-Fenton

Dentre os processos oxidativo avançados, é possível destacar o foto-Fenton, em que o peróxido de hidrogênio é ativado por íons de ferro (GAMA, 2010). Poucos estudos avaliaram a remoção dos hormônios nesse tratamento, sendo que sua utilização em grandes escalas ainda é limitada e nenhum artigo que avaliasse o estriol foi identificado. Vale destacar que todos os estudos avaliaram remoção de hormônios em concentrações muito elevadas, entre 100 e 5000 µg L⁻¹ (Tabela 4). Assim, mais estudos que avaliem a remoção desses compostos no processo foto-Fenton devem ser realizados, utilizando concentrações mais baixas.

O E1 foi avaliado no estudo de Sarckar *et al.* (2014) e Frontistis *et al.* (2012), com eficiência de remoção de 100% em ambos os trabalhos. No caso do E2, cinco estudos foram identificados e a mediana de remoção foi de 99%. O EE2 apresentou remoção de 100% nos três trabalhos identificados, indicando o potencial do processo foto-Fenton.

Tabela 4: Remoção dos compostos E1, E2, E3 e EE2 no processo foto-Fenton.

| Composto | Remoção (%) | C ₀ (µgL ⁻¹) | Concentração catalizador (mg L ⁻¹) | Tempo de contato (min) | Referência |
|----------|-------------|-------------------------------------|--|------------------------|---------------------------------|
| E1 | 100 | 5000 | 60 | 55 | Sarckar <i>et al.</i> (2014) |
| | 100 | 200 | 5 | 7 | Frontistis <i>et al.</i> (2012) |
| E2 | 75 | 5000 | 0,558 | 160 | Feng <i>et al.</i> (2005) |
| | 85 | 272 | 5000 | 480 | Yaping & Jiangyong (2008) |
| | 99 | 272 | 5000 | 1320 | Zhao <i>et al.</i> (2008) |
| | 99 | 200 | 5 | 7 | Frontistis <i>et al.</i> (2012) |
| | 100 | 100 | 100 | 60 | de Liz (2013) |
| EE2 | 100 | 200 | 5 | 7 | Frontistis <i>et al.</i> (2012) |
| | 100 | 100 | 100 | 60 | de Liz (2013) |
| | 100 | 2800 | 8 | 15 | Gama (2010) |

* Co= Concentração inicial de hormônio.

Yaping e Jiangyong (2008) e Zhao *et al.* (2008) utilizaram a mesma concentração do reagente do Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), mas diferentes tempos de contato (8 h e 22 h, respectivamente). O incremento de 14 horas levou ao aumento da remoção do E2 de 89% para 99%. Essa diferença demonstra o elevado potencial de remoção de hormônios desse processo, porém, os elevados TC utilizados podem tornar o processo inviável em ETA.

Outro fator que merece destaque nesse tratamento é o pH utilizado. O processo foto-Fenton é, em geral, mais eficiente na faixa de pH de 2 a 4. Dessa maneira, a reação não ocorre de maneira eficiente para águas em pH natural (GAMA, 2010). Os estudos avaliados apresentaram tendência em avaliar a remoção desses compostos em pH próximo a 3, o que justifica, em parte, a elevada eficiência de remoção obtida. Além dessa desvantagem da acidificação da amostra, outra questão associada a esse processo é a formação de subprodutos (PEREIRA *et al.*, 2011).

3.6 Adsorção em Carvão ativado

A utilização de carvão ativado é recomendada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para a remoção de microcontaminantes orgânicos, tratando-se de uma adsorvente amplamente utilizado devido ao seu baixo custo e elevada área superficial (USEPA, 2018).

Nos estudos avaliados, a mediana de remoção dos compostos foi de 89%,95%, 49% e 97% para E1, E2, E3 e EE2, respectivamente (Figura 5), com menor eficiência de remoção do E3. Entretanto, a análise estatística não apontou diferença significativa entre os compostos ($\alpha = 0,05$; $p = 0,061$).

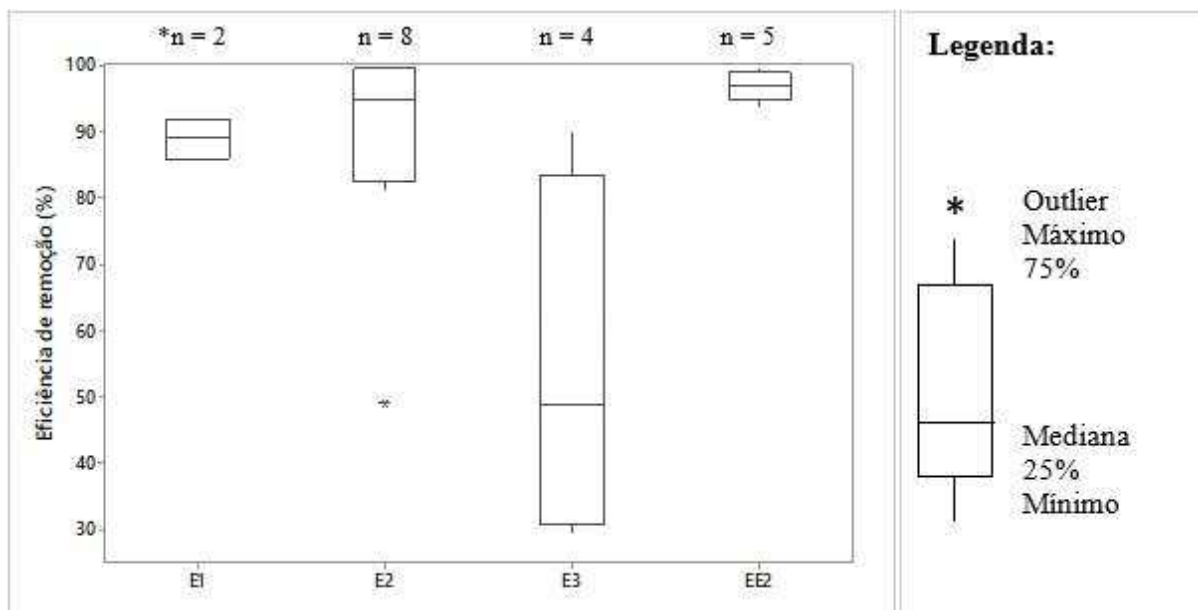


Figura 5: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 por adsorção em carvão ativado. * n = número de dados avaliados.

Fonte: Fuerhacker *et al.* (2011); Ifelebuegu *et al.* (2015); Kumar *et al.* (2009); Li *et al.* (2012); Lima *et al.* (2014); Ogata *et al.* (2011); Peres (2011); Snyder *et al.* (2007); Veras (2006); Yoon *et al.* (2003).

A menor eficiência de remoção do estriol pode estar relacionada ao fato deste hormônio apresentar a maior solubilidade em água e o menor coeficiente de partição (Tabela 1), indicando que tem maior probabilidade de continuar disperso no líquido e não ser adsorvido (WHO, 2011) comparado os demais hormônios. A maior eficiência de remoção foi obtida para o EE2. A elevada eficiência de remoção desse composto, que é o único hormônio sintético entre os avaliados, é muito importante, uma vez que o EE2 apresenta maior atividade estrogênica que os demais.

A dose de carvão ativado aplicado depende da qualidade da água e do composto que se deseja remover. Valores usuais em ETA variam de 2 a 60 mgL⁻¹, podendo chegar a 100 mgL⁻¹ ou mais de acordo com a sua aplicação (National Water Quality Management Strategy, 2011). Os trabalhos avaliados utilizaram doses de carvão ativado variando de 2 a 20 mgL⁻¹, dentro da faixa tipicamente utilizada.

As concentrações iniciais avaliadas dos hormônios foram elevadas, chegando a 20 mg L⁻¹, muito superiores àquelas identificadas em matrizes naturais. Dessa maneira, é necessário que sejam realizados mais estudos que avaliem a remoção dos hormônios em concentrações reais. O tempo de contato também se demonstrou bem elevado, variando de 48 a 240 minutos, superior ao usualmente utilizado em ETA, na faixa de 5 a 30 minutos (WHO, 2011).

A porosidade do carvão ativado também é um fator importante na determinação da eficiência do tratamento. Alguns trabalhos reportaram essa porosidade em termos da área superficial específica, enquanto outros reportaram em termos do número de iodo ou não

reportaram nenhum dos dois. A área superficial variou de 452,6 a 1000 m²g⁻¹, com exceção de Kumar *et al.* (2009), que utilizaram carvão ativado com área específica igual a 99,5 m²g⁻¹. Apesar da baixa área superficial do carvão utilizada nesse estudo, foi alcançada remoção de 90% para o E3, maior remoção identificada para esse hormônio. Esse fato pode estar relacionado à concentração inicial do composto (5 µg L⁻¹), que foi a menor entre os trabalhos avaliados para o E3, fazendo com que não houvesse a saturação do adsorvente. O número de iodo apresentado nos trabalhos variou de 597,71 a 1061 mg g⁻¹, demonstrando a alta capacidade adsorptiva do carvão ativado utilizado na maioria dos estudos.

Percebe-se que a remoção de hormônios pela utilização de carvão ativado pode apresentar elevada eficiência ao avaliar águas clarificadas, em contraste com a sua utilização juntamente com a coagulação. Esse mesmo resultado já havia sido identificado por Lima *et al.* (2014), que associaram a diminuição da remoção à ocupação dos sítios ativos do carvão ativado pelas partículas do coagulante. Como vantagem deste tratamento, destaca-se a não formação de subprodutos. Entretanto, cita-se como desvantagem e necessidade de eventual reposição do adsorvente, a geração de um resíduo sólido que deverá ser gerenciado de maneira ambientalmente adequada e os elevados tempos de contato necessários (BAÊTA *et al.*, 2012).

3.7 Filtração por membranas

A remoção de hormônios pelo processo de separação por membranas varia de acordo com o tipo de filtração e a matriz estudada, sem tendência clara, com eficiências de remoção que variaram de 6 a 100% nos estudos avaliados. As medianas de remoção foram iguais a 95%, 51%, 41% e 61% para E1, E2, E3 e EE2, respectivamente, sem diferença significativa entre esses valores ($\alpha = 0,05$; $p = 0,111$), que pode ser atribuído ao baixo número de dados ($n = 32$).

No único estudo de avaliação da remoção de hormônios por microfiltração identificado, HAN *et al.* (2010) obtiveram valores próximos a 100%. O processo foi realizado em água ultrapura com 400 µg L⁻¹ de E1, fatores que podem ter levado à elevada remoção.

Na ultrafiltração, as maiores remoções também ocorreram em estudos que utilizaram água ultrapura (Tabela 5). Percebe-se que o estrona apresentou remoção de 100%, semelhante ao processo de microfiltração, mesmo em concentração (545 ng L⁻¹) muito inferior à usada no estudo de microfiltração.

No processo de nanofiltração, os maiores valores de remoção ocorreram para o EE2, chegando próximo a 100% (Tabela 6). A menor remoção ocorreu para o E2, sendo igual a 32% (COMERTON *et al.*, 2007). As diferenças observadas nas remoções podem estar relacionadas

com a matriz utilizada, uma vez que a qualidade da água influencia nesse processo, e pelas concentrações iniciais de hormônio avaliadas.

Tabela 5: Remoção de E1, E2, E3 e EE2 pela ultrafiltração.

| Composto | Matriz | Remoção (%) | C ₀ (ng L ⁻¹) | Referência |
|----------|---------------------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| E1 | Água desionizada | 100 | 545 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água desionizada | 15 | 24000 | Yoon <i>et al.</i> (2004) |
| E2 | Água desionizada com matéria orgânica | 70 | 24000 | Yoon <i>et al.</i> (2004) |
| | Água desionizada | 100 | 505 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| E3 | Água desionizada | 58 | 470 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| EE2 | Água superficial | 30 | 150 | Yoon <i>et al.</i> (2007) |
| | Água desionizada | 100 | 550 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |

Tabela 6: Remoção de E1, E2, E3 e EE2 pela nanofiltração.

| Composto | Matriz | Remoção (%) | C ₀ (ng L ⁻¹) | Referências |
|----------|-------------------------------------|-------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| E1 | Água desionizada | 61 | 545 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água desionizada | 69 | 545 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água desionizada | 95 | 100 | Schäfer <i>et al.</i> (2010) |
| E2 | Água desionizada | 32 | 505 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água desionizada | 56 | 505 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água superficial | 71 | 1000000 | Pereira <i>et al.</i> (2012) |
| E3 | Água superficial | 0 | 470 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água superficial | 14 | 470 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água filtrada | 38 | 1000000 | Pereira <i>et al.</i> (2012) |
| | Água desionizada | 43 | 470 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água desionizada | 56 | 470 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água desionizada com ácidos húmicos | 85 | 4000000 | Bodzek & Dudziak (2006) |
| | Água desionizada | 41 | 550 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| EE2 | Água destilada | 58 | 100000000 | Weber <i>et al.</i> (2003) |
| | Água superficial | 60 | 150 | Yoon <i>et al.</i> (2007) |
| | Água desionizada | 61 | 550 | Comerton <i>et al.</i> (2007) |
| | Água desionizada com ácidos húmicos | 64 | 753600 | Bodzek & Dudziak (2006) |
| | Água superficial | 92 | 1000000 | Pereira <i>et al.</i> (2012) |
| | Água destilada | 100 | 100000000 | Weber <i>et al.</i> (2003) |

Para o processo de osmose inversa foram encontrados apenas dois estudos. Comerton *et al.* (2007) identificaram baixas remoções para os hormônios (25%, 6%, 32% e 9% para E1, E2,

E3 e EE2, respectivamente) em água ultrapura. Outros parâmetros, além das características físicas e químicas das membranas podem influenciar a eficiência de remoção, como fluxo, temperatura, pH e carga elétrica da partícula. Nghiem *et al.* (2004) avaliaram a remoção do E1 em águas superficiais e reportaram elevada remoção, de 95%. Mais uma vez, não é possível identificar uma tendência na remoção de hormônios utilizando essa tecnologia, uma vez que diferentes autores obtiveram remoções muito diferentes para um mesmo composto.

Observa-se, portanto, que a filtração por membranas nem sempre é eficiente na remoção desses hormônios. Nesse tratamento existe a vantagem de não serem formados subprodutos, porém como desvantagens têm-se a necessidade de um pré-tratamento, para reduzir os riscos de incrustação, maior consumo de energia elétrica e geração de um concentrado que deverá ser destinado corretamente (MALLEVIALLE *et al.*, 1996).

4. COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO

Os processos de clarificação não foram capazes de remover os hormônios analisados. Isso demonstra a necessidade de tratamentos adicionais nas estações de tratamento de água para a remoção de hormônios.

Os tratamentos estudados tiveram diferentes médias de eficiência para cada um dos hormônios (Tabela 7). Destaca-se o E3 por apresentar as menores remoções comparado aos demais hormônios na maioria dos tratamentos e ter apenas um tratamento que apresenta uma eficiência elevada, de 99% (a ozonização). Com exceção da clarificação e osmose inversa, os tratamentos apresentam pelo menos um trabalho com eficiência maior que 90% para todos os hormônios estudados, indicando o potencial de remoção de hormônios dependendo das condições experimentais.

Tabela 7: Remoções médias de E1, E2, E3 e EE2 encontradas para diferentes tratamentos.

| Tratamento | Eficiência média de remoção (%) | | | | Média geral |
|----------------------------------|---------------------------------|---------|---------|---------|-------------|
| | E1 | E2 | E3 | EE2 | |
| Clarificação* | 18± 15 | 12± 20 | 13± 12 | 7± 10 | 12± 14 |
| Osmose inversa | 60 ± 50 | 6 | 32 | 9 | 33 ± 36 |
| Nanofiltração | 75 ± 18 | 53 ± 20 | 39 ± 30 | 68 ± 21 | 58 ± 26 |
| Cloração | 64± 34 | 70 ± 33 | 26 ± 4 | 52 ± 37 | 62 ± 34 |
| Fotólise | 88± 19 | 67 ± 35 | 41± 48 | 59 ± 39 | 67 ± 36 |
| Ultrafiltração | 100 | 62± 43 | 58 | 65± 49 | 68± 35 |
| Carvão ativado | 89± 4 | 88± 17 | 54± 28 | 97± 2 | 83± 22 |
| UV/H ₂ O ₂ | 92 ± 13 | 91 ± 11 | 85± 11 | 91 ± 11 | 91 ± 11 |
| Foto-Fenton | 100± 0 | 94 ± 11 | - | 100± 1 | 97 ± 8 |
| UV/TiO ₂ | 100± 1 | 98± 3 | 87 ± 11 | 100± 0 | 97± 6 |
| Ozonização | 98 ± 3 | 99 ± 1 | 99 ± 2 | 99 ± 1 | 99 ± 2 |

* Não foram levados em consideração nesses valores os estudos que avaliaram a clarificação com utilização de CAP.

Ao avaliar a remoção média considerando todos os hormônios estudados, é possível classificar os tratamentos que apresentam remoções acima de 90%, sendo eles a ozonização, UV/TiO₂, foto-Fenton e UV/H₂O₂; os que atingiram remoção média de 85 a 60%, sendo eles a adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, fotólise e cloração; e os tratamentos que foram menos eficientes na remoção destes compostos, com remoção média entre 60 e 15%, sendo eles a nanofiltração, osmose inversa e as etapas de clarificação.

O estriol apresentou o menor número de estudos identificados e, em alguns desses estudos, esse hormônio obteve a menor eficiência de remoção. Por esse motivo devem ser realizados mais estudos que avaliem a remoção desse composto. Em contrapartida, o EE2, hormônio com maior potencial estrogênico, pode ser eficientemente removido através dos processos foto-Fenton, UV/TiO₂ e ozonização. Destaca-se a importância de realizar estudos sobre os subprodutos formados nesses processos.

Com relevantes desvantagens, tem-se a formação de subprodutos na utilização dos seguintes tratamentos: cloração, ozonização, fotólise, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ e foto-Fenton (PEREIRA *et al.*, 2011). Outras desvantagens podem ser atribuídas aos tratamentos com carvão ativado e membranas, devido à formação de resíduos sólidos e líquidos, respectivamente, que devem ser posteriormente tratados (MALEVIALLE *et al.*, 1996; BAËTA *et al.*, 2012). Destaca-se também a possibilidade de toxicidade das nanopartículas de TiO₂ na água (YAO *et al.*, 2016).

Desta forma, considerando que o tratamento por foto-Fenton requer elevado tempo de contato e valores muito baixos de pH, e que o UV/TiO₂ requer também elevado TC e ainda possui a possibilidade de toxicidade do TiO₂, o tratamento indicado para a remoção de hormônios em ETA seria a ozonização, com a vantagem de ser um tratamento utilizado no processo de desinfecção. A desvantagem desse tratamento é a possibilidade de formação de subprodutos com potencial estrogênico, que deve ser avaliado. Entretanto, é válido ressaltar a utilização do carvão ativado, que é recomendada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e apresenta boa relação custo-benefício. Além disso, destaca-se a facilidade de implementação nas estações de tratamento de água que já estão em operação, podendo ser adicionado, na sua forma em pó, juntamente com o coagulante e removido durante a sedimentação e/ou filtração.

Além do estudo de subprodutos e remoção da atividade estrogênica por meio de testes *in vivo* e *in vitro*, recomenda-se o estudo de combinações de tratamentos visando aumentar a remoção dos compostos estrogênicos e diminuir a formação de subprodutos, ou mesmo otimizar alguns tratamentos de forma a diminuir o tempo de contato.

5. CONCLUSÃO

Os tratamentos convencionais de clarificação se mostraram ineficientes na remoção completa dos hormônios. Entre todos os tratamentos encontrados, destaca-se a ozonização, que possuiu elevada remoção para todos os hormônios, mas ainda com desvantagem do potencial de formação de subprodutos, e a adsorção em carvão ativado, pela sua relação custo-benefício. Recomenda-se o estudo de tratamentos combinados para aumentar a remoção dos hormônios e minimizar a formação de subprodutos, assim como a otimização dos tratamentos. Recomenda-se ainda a realização de mais estudos que avaliem a remoção do hormônio E3 nos diferentes processos e estudos que avaliem o potencial efeito adverso dos subprodutos formados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on human animal and plant life: A critical review. *Environment International*, v. 99, p. 107–119, 2017.
- ALUM, A.; YOON, Y.; WESTERHOPFF, P.; ABBASZADEGAN, M. Oxidation of Bisphenol A, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinyl Estradiol and Byproduct Estrogenicity. *Environmental Toxicology*, v.19, n.3, p. 257-264, 2004.
- BAÊTA, B. E. L.; RAMOS, R. L. LIMA, D. R S E AQUINO, S. F. Use of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) containing powdered activated carbon (PAC) for the treatment of textile effluents. *Water Science and Technology*, v. 65, n 9, p. 1540 - 1547, 2012.
- BASTOS, R.K.X.; BEVILACQUA, P.D.; MIERZWA, J.C. Análise de Risco Aplicada ao Abastecimento de Água para Consumo Humano. In: PÁDUA, V.L.P. (Coord.) Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Belo Horizonte: Ed. ABES, p. 327-360, 2009.
- BENOTTI, M.J.; STANFORD, B.D.; WERT, E.C.; SNYDER, S.A. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. *Water Research*, v. 43, n.6, p. 1513-1522, 2009.
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Química Nova*, v. 30, n.3, p. 651-666, 2007.
- BODZEK, M.; DUDZIAK, M. Removal of natural estrogens and synthetic compounds considered to be endocrine disrupting substances (EDs) by coagulation and nanofiltration. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 35-40, 2006.
- 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)*. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria MS no 2.914, de 12 de dezembro de 2011. *Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Diário Oficial da União 2011; 14 dez.

- BROSÉUS, R.; DANESHVAR, A.; BARBEAU, B.; PREVOST, M. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, v. 43, n. 18, p. 4707-4717, 2009.
- CALDWELL, D.J.; MASTROCCO, F.; ANDERSON, P.D.; LÄNGE, R.; SUMPTER, J.O. Predicted-no-effect concentrations for the steroid estrogens estrone, 17 β -estradiol, estriol, and 17 α -ethinylestradiol. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 31, p. 1396–1406, 2012.
- CHEN, C.Y.; WEN, T.Y.; WANG, G.S.; CHENG, H.W.; LIN, Y.H.; LIEN, G.W. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, v. 378, n.3, p. 352-365, 2007.
- COLEMAN, H.M.; ROUTLEDGE, E.J.; SUMPTER, J.P.; EGGINS, B.R.; BYRMW, J.A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. *Water Research*, v. 38, n. 14, p. 3233-3240, 2004.
- COMERTON, A.M.; ANDREWS, R.C.; BAGLEY, D.M.; YANG, P. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. *Journal of Membrane Science*, v.303, n.1-2, p.267-277, 2007.
- CUNHA, D.L.; PAULA, L.M.; SILVA, S.M.C.; BILA, D.M.; FONSECA, E.M.; OLIVEIRA, J.L.M. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. *Revista Ambiente & Água*, v.12, n.2, p. 249-262, 2017.
- D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; MANCINI, R.; MASTROPASQUA, R.; NAZZARI, M.; SAMPERI, R. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *Science of the Total Environment*, v.302, n. 1-3, p.199-209.
- DEBORDE, M.; RABOUAN, S.; DUGUET, J.P.; LEGUBE, B. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 16, p. 6086-6092, 2005.
- FENG, X.; TU, J.; DING, S.; WU, F.; DENG, N. Photodegradation of 17 β -estradiol in water by UV–vis/Fe (III)/H₂O₂ system. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, n. 1, p. 129-133, 2005.
- 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 de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- FONSECA, A.P.; LIMA, D.L.D.; ESTEVES, V.I. Degradation by solar radiation of estrogenic hormones monitored by UV–Visible spectroscopy and Capillary electrophoresis. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 215, n. 1-4, p. 441-447, 2011.
- FRONTISTIS, Z.; DASKALAKI, V.M.; HAPESHI, E.; DROSOU, C.; KASSINOS, D.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Photocatalytic (UV-A/TiO₂) degradation of 17-ethinylestradiol in environmental matrices: experimental studies and artificial neural network modeling. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 240, p. 33-41, 2012.
- FUERHACKER, M.; DÛRAUER, A.; JUNGBAUER, A. Adsorption isotherms of 17 β -estradiol on granular activated carbon (GAC). *Chemosphere*, v.44, n.7, p.1573-1579, 2001.
- GAMA, M.R. *Degradação de hormônios por processos Fenton mediados por ciclodextrina*. 2010. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista.

- GROVER, D.P.; BALAAM, J.; PACITTO, S.; READMAN, J.W.; WHITE, S.; ZHOU, J.L. Endocrine disrupting activities in sewage effluent and river water determined by chemical analysis and in vitro assay in the context of granular activated carbon upgrade. *Chemosphere*, v.84, n.10, p.1512-1520, 2011.
- HAN, J.; LIU, Y.; SINGHAL, N.; WANG, L.; GAO, W. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, p. 150-162, 2012.
- HAN, J.; QIU, W.; GAO, W. Adsorption of estrone in microfiltration membrane filters. *Chemical Engineering Journal*, v.165, n 3, p.819-826, 2010.
- HANSEN, K.; ANDERSEN, H.R. Energy effectiveness of direct UV and UV/H₂O₂ treatment of estrogenic chemicals in biologically treated sewage. *International Journal of Photoenergy*, v. 2012, 2012.
- HUBER, M.M.; CANONICA, S.; PARK, G.Y.; GUNTEN, U.V. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, v. 37, n.5, p. 1016-1024, 2003.
- IFELEBUEGU, A.O.; UKPEBOR, J.E.; OBIDIEGWU, C.C.; KWOFI, B.C. Comparative potential of black tea leaves waste to granular activated carbon in adsorption of endocrine disrupting compounds from aqueous solution. *Global Journal of Environmental Science and Management*, v.1, n.3, p.205-214, 2015.
- IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN, A. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of Hazardous Materials*, v. 126, n. 1, p. 54-62, 2005.
- JPELAAR, G.F.; HARMSSEN, D.J.H.; BEERENDONK, E.F.; van LEERDMAN, R.C.V.; METZ, D.H.; KNOL, A.H.; FULMER, A.; KRIJNEN, S. Comparison of low pressure and medium pressure UV lamps for UV/H₂O₂ treatment of natural waters containing micro pollutants. *Ozone: Science & Engineering*, v. 32, n. 5, p. 329-337, 2010.
- KUMAR, A.K.; MOHAN, S.V.; SARMA, P.N. Sorptive removal of endocrine-disruptive compound (estriol, E3) from aqueous phase by batch and column studies: kinetic and mechanistic evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n.2, p. 820-828, 2009.
- KUSHWAHA, H.S.; PARMESH, G.; VAISH, R.; VARMA, K.R.B. TiO₂microcrystallized glass plate mediated photocatalytic degradation of estrogenic pollutant in water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 408, p. 13-17, 2015.
- LAI, K. M.; JOHNSON, K. L.; SCRIMSHAW.; LESTER, J.N. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. *Environmental Science Technology*, v. 34, p. 3890-3894, 2000.
- LI, Z.; DVORAK, B.; LI, X. Removing 17 β -estradiol from drinking water in a biologically active carbon (BAC) reactor modified from a granular activated carbon (GAC) reactor. *Water Research*, v. 46, n. 9, p. 2828-2836, 2012.
- LIMA, D. R. S.; LIBANIO, M.; AFONSO, R. C. F.; Aquino, S. F. Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. *Química Nova*, v. 37, p. 783-788, 2014.
- LIN, Y.; PENG, Z.; ZHANG, X. Ozonation of estrone, estradiol, diethylstilbestrol in waters. *Desalination*, v. 249, n. 1, p. 235-240, 2009.

- LIU, B.; WU, F.; DENG, N. UV-light induced photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1, p. 311-316, 2003.
- LIU, Z-H.; KANJO, Y.; MIZUTANI, S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 731-748, 2009.
- LIZ, M.V. Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO₂ e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol. 2013. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná.
- MA, X.; ZHANG, C.; DENG, J.; SONG, Y.; LI, Q.; GUO, Y.; LI, C. Simultaneous Degradation of Estrone, 17 β -Estradiol and 17 α -Ethinyl Estradiol in an Aqueous UV/H₂O₂ System. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 12, n. 10, p. 12016-12029, 2015.
- MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P.E.; WIESNER, M.R. *Water treatment membrane processes*. American Water Works Association, 1996.
- MANIERO, M.G.; BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 1, p. 105-115, 2008.
- MAZELLIER, P.; MÉITÉ, L.; DE LAAT, J. Photodegradation of the steroid hormones 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethynylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. *Chemosphere*, v. 73, n.8, p. 1216-1223, 2008.
- NAKAMURA, H.; KURUTO-NIWA, R.; UCHIDA, M.; TERAU, Y. Formation of chlorinated estrones via hypochlorous disinfection of wastewater effluent containing estrone. *Chemosphere*, v.66, p. 1441-1448, 2007.
- NAKASHIMA, T.; OHKO, Y.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO₂-modified polytetrafluoroethylene mesh sheets. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 160, n. 1, p. 115-120, 2003.
- NGHIEM, L.D.; MANIS, A.; SOLDENHOFSHAFFER, K.; SHAFER, A.I. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 242, n. 1, p. 37-45, 2004.
- NHMRC, NRMCC (2011) Australian Drinking Water Guidelines Paper 6 National Water Quality Management Strategy. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra.
- OGATA, F.; TOMINAGA, H.; YABUTANI, H.; KAWASAKI, N. Removal of estrogens from water using activated carbon and ozone. *Journal of Oleo Science*, v.60, n.12, p.609-611, 2011.
- OHKO, Y.; IUCHI, K.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; NAKASHIMA, T.; IGUCHI, T.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. 17 β -Estradiol Degradation by TiO₂ Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity. *Environmental Science Technology*, v. 36, n.19, p. 4175-4181, 2002.
- PEREIRA, R.O. *Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e o ozônio em água*. Tese de Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo, USP. São Carlos, 2011.

- PEREIRA, R.O.; POSTIGO, C.; de 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. 789-799, 2011.
- PEREIRA, V. J.; GALINHA, J.; CRESPO, M.T.B.; MATOS, C.T.; CRESPO, J.G. Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes for the removal of hormones from surface water sources. *Separation and Purification Technology*, v. 95, p. 89-96, 2012.
- PERES, M.R. *Remoção dos interferentes endócrinos 17'alfa'-etinilestradiol, 17'beta'-estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público*. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.
- PEŠOUTOVÁ, R.; STŘÍTESKÝ, L.; HLAVÍNEK, P. A pilot scale comparison of advanced oxidation processes for estrogenic hormone removal from municipal wastewater effluent. *Water Science and Technology*, v. 70, n. 1, p. 70-75, 2014.
- PUMA, G.L.; PUDDU, V.; TSANG, H.K.; GORA, A.; TOEPFER, B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3) under UVA and UVC radiation: photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n.3, p. 388-397, 2010.
- QIANG, Z.; NIE, Y.; BEN, W.; QU, J.; ZHANG, H. Degradation of endocrine-disrupting chemicals during activated sludge reduction by ozone. *Chemosphere*, v. 91, n.3, p. 366-373, 2013.
- RESENDE, T. C.; NETO, J. M.; AZEVEDO, T. S.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. O. *Estudo Comparativo Entre as Concentrações de Hormônios Reportados em Matrizes Ambientais Aquosas no Brasil e no Exterior*. In: Congresso ABES – FENASAN 2017. São Paulo. 2017.
- ROKHINA, E.V.; VATTICONDA, N.S.; JOHNSON, C.; SURI, R.P.S. Ozonation of a mixture of estrogens and progestins in aqueous solution: Interpretation of experimental results by computational methods. *Chemosphere*, v. 89, n. 11, p. 1323-1329, 2012.
- ROLOFF, G.A. *Degradação do hormônio estradiol por eletrólise, fotólise e fotoeletrocatalise*. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ROSENFELDT, E.J.; LINDEN, K.G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 20, p. 5476-5483, 2004.
- SARKAR, S.; ALI, S.; REHMANN, L.; NAKHLA, G.; RAY, M.B. Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 278, p. 16-24, 2014.
- SCHÄFER, A.I.; NGHIEN, L.D.; MEIER, A.; NEALE, P.A. Impact of organic matrix compounds on the retention of steroid hormone estrone by a 'loose' nanofiltration membrane. *Separation and Purification Technology*, v. 73, n. 2, p. 179-187, 2010.
- SCHENCK, H.; ROSENBLUM, L.; WIESE, T.E.; WYMER, L.; DUGAN, N.; WILLIAMS, D.; MASH, H.; MERRIMAN, B.; SPETH, T. Removal of estrogens and estrogenicity through drinking water treatment. *Journal of Water and Health*, v. 10, n. 1, p. 43-55, 2012.
- SNYDER, S.A.; ADHAM, S.; REDDING, A.M.; CANNON, F.S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E.C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the

removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, v. 202, n. 1, p. 156-181, 2007.

SOUZA, B.P. *Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 β -estradiol em água por meio de processo oxidativo com cloro*. 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista.

VERAS, D.F. *Remoção dos 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 de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas.

WEBER, S.; GALLENKEMPER, M.; MELLIN, T.; DOTT, W.; HOLLENDER, J. Efficiency of nanofiltration for the elimination of steroids from water. *Eco hazard* 2003. In: *4th IWA specialized conference on assessment and control of hazardous substances in water*. 2003.

WESTERHOFF, P.; YOO N, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 6649-6663, 2005.

WHO (World Health Organization). *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed*. 2011.

WU, Q.; SHI, H.; ADAMS, C.D.; TIMMONS, T.; MA, Y. Oxidative removal of selected endocrine-disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan. *Science of the Total Environment*, v. 439, p. 18-25, 2012.

YAO, C.; LI, C.; DING, L.; FANG, J.; YUAN, L.; HU, X.; WANG, Y.; WU, M. Effects of Exposure Routes on the Bio-Distribution and Toxicity of Titanium Dioxide Nanoparticles in Mice. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 16, n. 7, p. 7110-7117, 2016.

YAPING, Z.; JIANGYONG, H. Photo-Fenton degradation of 17 β -estradiol in presence of α -FeOOHR and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 78, n.3, p. 250-258, 2008.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S.A.; ESPARZA, M. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research*, v. 37, n. 14, p. 3530-3537, 2003

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S.A.; WERT, E.C. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceutical and personal care products. *Journal of Membrane Science*, v.270, p.88-100, 2007.

ZHANG, H.; YAMADA, H.; TSUNO, H. Removal of endocrine-disrupting chemicals during ozonation of municipal sewage with brominated byproducts control. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n.9, p. 3375-3380, 2008.

ZHANG, Y.; ZHOU, J. L.; NING, B. Photodegradation of estrone and 17 β -estradiol in water. *Water Research*, v.41, n.1, p.19-26, 2007.

ZHAO, Y.; HU, J.; JIN, W. Transformation of oxidation products and reduction of estrogenic activity of 17 β -estradiol by a heterogeneous photo-Fenton reaction. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 14, p. 5277-5284, 2008.

CAPÍTULO 2. REMOÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA DO ESTRONA E DO 17 β - ESTRADIOL DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO VIA CLORAÇÃO

RESUMO

Desreguladores endócrinos (DE) são substâncias que possuem a capacidade de imitar ou bloquear os hormônios naturais, gerando respostas ou estímulos indesejáveis à saúde humana. Dentre os DE, destacam-se os hormônios naturais, uma vez que os mesmos estão continuamente presentes nos efluentes domésticos. O lançamento destes sem o adequado tratamento pode ocasionar a contaminação de mananciais, principais fontes de captação de água para abastecimento humano. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção da atividade estrogênica dos hormônios estrona (E1) e 17 β -estradiol (E2) via cloração, técnica amplamente adotada na etapa de desinfecção em estações de tratamento de água (ETA), em condições de doses de cloro e tempo de contato usualmente utilizados. A análise da atividade estrogênica foi realizada a partir do ensaio *in vitro* *Yeast Estrogen Screen* (YES). Os resultados indicaram o potencial da oxidação com cloro na remoção da atividade estrogênica, alcançando valores superiores a 99%, mesmo em condições de concentrações de desreguladores endócrinos na ordem de $\mu\text{g. L}^{-1}$. Foi obtida remoção de 98,5% da atividade estrogênica do E1 para dose de cloro igual a 5 mg. L^{-1} e tempo de contato de 1 minuto, enquanto, para o E2, foi obtida remoção de 99,5% com a mesma dose de cloro e tempo de contato de 30 minutos. Ademais, análises estatísticas indicaram que as variáveis dose de cloro e tempo de contato foram significativas na remoção da atividade estrogênica de ambos os hormônios e que não houve variação na eficiência deste tratamento ao aumentar a concentração do E2 em dez vezes.

Palavras-chave: Desreguladores endócrinos; tratamento de águas; oxidação com cloro; E1; E2; ensaio YES.

ABSTRACT

Endocrine disruptors (ED) are substances that have the ability to mimic or block natural hormones, thereby generating undesirable responses to human health. Among these, natural hormones stand out since they are continuously present in domestic effluents. Discharge of these compounds without proper treatment can cause contamination of the main sources of water supply. In this context, the present study evaluated efficiency of estrogenic activity removal of estrone (E1) and 17 β -estradiol (E2) hormones via chlorination, under conditions typically used in the disinfection stage of water treatment plants (WTP). Estrogenic activity was quantified using the *Yeast Estrogen Screen* assay. The results indicated the potential for estrogenic activity removal by chlorine oxidation, with greater than 99% removal, even at initial endocrine disrupter concentrations on the order of $\mu\text{g. L}^{-1}$. At a 5 mg. L^{-1} chlorine dose and 1 min contact time, 98.5% removal of the estrogenic activity of E1 was obtained, while for E2, 99.5% removal was obtained at the same dose and a contact time of 30 minutes. In addition, statistical analysis indicated that increasing chlorine dose and time of contact significantly increased removal of estrogenic activity of both hormones and that there was no improvement in the efficiency chlorination when concentration of E2 was increased ten-fold.

Keywords: Endocrine disruptors; water treatment; chlorine oxidation; E1; E2; Yeast Estrogen Screen assay.

1. INTRODUÇÃO

O estudo de micropoluentes tem se intensificado ao longo dos anos devido ao aprimoramento de técnicas de identificação e quantificação, que atualmente permitem sua detecção em baixas concentrações, na ordem de μg a ng por litro, e ao seu potencial efeito adverso à saúde humana, além de impactos no meio ambiente (ADEEL *et al.*, 2017; BOGER *et al.*, 2015; BORNMAN *et al.*, 2017; ROY *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2012). Dentre esses compostos, destacam-se os desreguladores endócrinos (DE), que são substâncias capazes de imitar os hormônios naturais, gerando respostas ou estímulos indesejáveis (USEPA, 2017).

Citam-se como efeitos causados por essas substâncias a interferência na reprodução, aumento do risco de câncer, perturbação do sistema nervoso e imunológico e desequilíbrio ecológico em ambientes aquáticos (AVAR *et al.*, 2016; LOPES, 2007; JOBLING *et al.*, 2006; ROMANI *et al.*, 2014).

Essa classificação abrange substâncias variadas, como hormônios naturais e sintéticos, surfactantes e pesticidas (DEBORDE *et al.*, 2005; ESTRADA-ARRIAGA e MIJAYLOVA, 2010). Entretanto, é válido ressaltar a relevância dos hormônios naturais, uma vez que são continuamente produzidos e excretados pelos seres humanos e animais de sangue quente (BILA, 2005). O estrona (E1) possui maior excreção diária, na ordem de $3,9 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ para os homens e até $8 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ para mulheres (JOHNSON *et al.*, 2000). O 17β -estradiol (E2), precursor dos demais hormônios naturais, apresenta-se como o composto que possui maior atividade estrogênica, possuindo potencial risco à saúde humana (Mao *et al.*, 2010).

Esses compostos vêm sendo identificados nas mais diversas matrizes, desde efluentes domésticos a águas superficiais (HARRIS *et al.*, 2011). Nas estações de tratamento de esgoto que empregam tecnologias convencionais, esses compostos não são eficientemente removidos, e por esse motivo são identificados em águas superficiais (CUNHA *et al.*, 2017). De acordo com estudo realizado por Resende *et al.* (2017), a mediana das concentrações de E1 e E2 encontradas em diversos estudos em águas superficiais é de $3,8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e $3,6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Apesar desses valores, alguns estudos revelaram elevadas concentrações, na ordem de $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, em países como Brasil e Itália (RAIMUNDO, 2007; GHISELLI, 2006; LAGANÀ *et al.*, 2004). Em água potável, esses compostos também foram identificados, com concentração mediana igual a $0,4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para o E1 e $2,1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para o E2 (RESENDE *et al.*, 2017). Percebe-se, portanto, que esses hormônios estão sendo identificados após o tratamento de água, e por esse motivo o estudo de sua remoção torna-se imprescindível.

Devido ao potencial efeito adverso dessas substâncias, alguns países já se preocupam com a sua remoção, como os Estados Unidos, que inseriram o E1 e o E2, além de outros desreguladores endócrinos, na Lista de Contaminantes Candidatos 4 em 2016, enquanto outros países, como o Brasil, ainda não possuem legislação que contemple esses parâmetros (USEPA, 2011).

As etapas de clarificação de sistemas de tratamento de água convencionais não são suficientes para a remoção desses compostos (WESTERHOFF *et al.*, 2005; LIMA *et al.*, 2014) e, por esse motivo, o processo de desinfecção mostra-se promissor. Largamente utilizada durante a desinfecção, a cloração é propícia à remoção da atividade estrogênica dos desreguladores endócrinos, devido ao fato do cloro ser um oxidante que reage com os grupamentos fenólicos, presentes nos hormônios naturais (PEREIRA *et al.*, 2013).

Entretanto, a remoção desses compostos por meio da cloração deve ser avaliada, já que os estudos existentes são muito discrepantes quanto à eficiência de remoção. Alguns fatores podem influenciar esses resultados, como por exemplo a dose de cloro aplicada, o tempo de contato e a concentração inicial dos hormônios. Por esse motivo, esses parâmetros devem ser mais estudados. Enquanto Chen *et al.* (2007) obtiveram remoção igual a 25% e 19% para o E1 e o E2, respectivamente, Westerhoff *et al.* (2005) alcançaram 100% de remoção para ambas as substâncias. Adicionalmente, relata-se a possibilidade de formação de subprodutos durante a cloração, que também podem possuir atividade estrogênica (PEREIRA 2011).

A quantificação da atividade estrogênica possui alto grau de dificuldade, visto que os DE se encontram em baixas concentrações e próximos ao limite de detecção dos métodos analíticos (FISCHER, 2013). Assim, atenta-se para a utilização do Ensaio YES (*Yeast Estrogen Screen*), que utiliza uma linhagem da levedura *Saccharomyces cerevisiae* para identificar compostos estrogênicos (ROUTLEDGER & SUMPTER, 1996). Esse ensaio apresenta alta especificidade e sensibilidade para a detecção de substâncias estrogênicas, identificando sinergicamente os compostos com essa atividade (BILA, 2005).

Nesse panorama, o estudo teve como objetivo avaliar a eficiência de remoção da atividade estrogênica, utilizando o ensaio YES, dos compostos E1 e E2 em concentrações baixas por meio da cloração, com doses de cloro e tempo de contato usualmente utilizados em ETA.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes químicos

E1 ($\geq 99\%$), E2 ($\geq 98\%$) e a solução de hipoclorito de sódio (10-15%) foram obtidos da Sigma-Aldrich[®]. Os solventes acetona (P.A., 100%), hexano (P.A., 100%), ácido clorídrico

(P.A., 37%), metanol (P.A., 100%), ácido nítrico (P.A., 65%) e o etanol absoluto (P.A., >99,9%) foram obtidos da Synth[®]. Os reagentes utilizados no ensaio YES e o metabissulfito de sódio (10-15%) foram obtidos da Sigma-Aldrich[®] ou da Synth[®], com elevado grau de pureza. A água utilizada no experimento foi proveniente de uma mina, coletada na região de Torreões (Minas Gerais, Brasil), em área rural preservada, de modo que a sua qualidade físico-química se assemelhe à de tratamento pós-filtração em estações de tratamento de água (ETA) e não apresente atividade estrogênica.

2.2 Métodos analíticos e equipamentos

As seguintes análises foram realizadas para a amostra inicial de água: potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), cor aparente, turbidez, temperatura, dureza, carbono orgânico total (COT), carbono total (CT), carbono inorgânico (CI) e atividade estrogênica. Após a cloração, foram analisados os parâmetros pH, condutividade, turbidez, temperatura, cloro livre, cloro total e atividade estrogênica. Os métodos utilizados e os respectivos equipamentos são sumarizados na Tabela 8.

Tabela 8: Métodos e equipamentos utilizados nas análises.

| Análise | Método | Reagente/Equipamento | Referência |
|-----------------------|----------------------|---|----------------------------------|
| pH | 4500-H+B | HANNA, modelo HI 8424 | |
| CE | 2510 | Gehaka, CG 1800 | |
| Cor aparente | 2120 | Policontrol, modelo Aquacolor | |
| Turbidez | 2130B | DEL LAB, DLT WV | APHA, AWWA e WEF (2005) |
| Dureza | 2340C | Método titulométrico com EDTA | |
| COT, CI, CT | 5310B | Total organic carbon analyzer Shimadzu | |
| Cloro livre e total | DPD titulométrico | Reagentes da Hach [®] (limite de detecção 0,02-2,00 mg.L ⁻¹) e espectrofotômetro Hach [®] DR6000 | |
| Atividade estrogênica | Ensaio YES | Leitora de placas Multiskan FC - Thermo Scientific [®] | Routledge & Sumpter (1996) |

2.3 Delineamento experimental e ensaios de cloração

As variáveis dose de cloro (0,5 e 5 mg. L⁻¹) e tempo de contato (1 e 30 minutos) foram avaliadas em delineamento fatorial 2x2, realizado no *software* Minitab[®], de forma que fosse possível avaliar a influência de cada variável isoladamente. Além disso, foi adicionado um ponto central, com dose de cloro igual a 2,75 mg. L⁻¹ e tempo de contato de 15,5 minutos. Dessa maneira, totalizaram-se cinco ensaios para cada condição de concentração dos hormônios avaliada, todos realizados em triplicata. Destaca-se que essas condições foram escolhidas para

abranger aquelas similares às de operação em ETA no Brasil, considerando as exigências da portaria de consolidação nº 05/2017 (BRASIL, 2017).

Os ensaios foram realizados para o composto E2 nas concentrações de 100 e 1000 ng. L⁻¹, sendo possível avaliar o efeito da redução da concentração na eficiência de remoção. Para o composto E1, os ensaios foram realizados na concentração de 1000 ng. L⁻¹. Assim, foi possível comparar se esses dois compostos se comportam de maneira semelhante durante a reação com o cloro.

Além disso, para cada um dos compostos, foi realizado um ensaio de cloração com dose de cloro igual a 5 mg. L⁻¹ por 24 horas, visando identificar o que ocorre com esses compostos na rede de distribuição de água. Para o E1, na concentração de 1000 ng. L⁻¹, a remoção da atividade estrogênica foi avaliada nos tempos de contato de 0 min, 10 min, 30 min, 1h, 4h, 8h, 12h e 24h. Para o E2, na concentração de 100 ng. L⁻¹, a remoção da atividade estrogênica foi avaliada nos tempos 0 min, 10 min, 30 min, 1h, 4h e 24h, uma vez que os tempos de 8h e 12h avaliados para o E1 não apresentaram diferença em comparação com o tempo de 24h.

Ademais, afim de identificar se a cloração seria capaz, ainda, de remover os compostos conjuntamente, foi realizado um ensaio com o E1 e o E2, ambos na concentração de 100 ng. L⁻¹. Para isso, foram avaliadas as doses de cloro de 2,75 e 5,0 mg. L⁻¹ e tempos de contato iguais a 0,5 e 24 horas.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA) da Universidade Federal de Juiz de Fora. A água de estudo, que não apresentava atividade estrogênica, foi fortificada com uma quantidade de hormônio de modo a atingir a concentração desejada a partir de soluções estoque de E1 e E2, com concentração de 1 mg. L⁻¹ em etanol absoluto, armazenada a 4°C em frasco de vidro âmbar na ausência de luz. Os ensaios de cloração foram realizados em batelada em béquer com capacidade de 1 litro. O volume dos ensaios variou de 400 a 700 mL, de acordo com a concentração inicial e o composto avaliado.

A partir da solução de hipoclorito de sódio (10-15%, *Sigma-Aldrich*[®]), foi preparada uma solução estoque de cloro com concentração de 1000 mg. L⁻¹ de Cl₂. Essa solução foi armazenada a 4°C em frasco âmbar. Para garantir a concentração inicial da solução, foi realizada uma calibração, uma vez que a concentração do hipoclorito apresenta variação de acordo com a temperatura. Essa calibração foi realizada a partir da análise de cloro total no momento dos ensaios.

Para eliminar o cloro residual e interromper a cloração no tempo estipulado, foi aplicada uma dose de 0,1 mL de metabissulfito de sódio 3% (m/V) para cada 100 mL de amostra. Essa

solução foi testada afim de garantir a não toxicidade à levedura, sendo um controle “branco” realizado.

2.4 Extração em Fase Sólida (SPE)

O procedimento seguido na extração em fase sólida foi adaptado de Pereira (2011). Utilizaram-se cartuchos C18 (500 mg, 6 mL) BondElut da *Agilent*[®] e manifold sob vácuo de uma bomba. Adotaram-se os seguintes passos: condicionamento do cartucho pela passagem de 6 mL de hexano, 2 mL de acetona, 6 mL de metanol e 10 mL de água deionizada com pH 3, nessa ordem. Após essa etapa, foi realizada a passagem da amostra. A secagem do cartucho foi realizada sob vácuo no manifold por 10 minutos, sendo procedido da etapa de *clean-up* com solução de metanol e água deionizada (1:9). Então, houve a eluição do analito em 4 mL de acetona. Após executada a extração, a amostra eluída foi evaporada em fluxo de gás nitrogênio e ressuspensa em 1 mL de etanol absoluto. Foram extraídos 300 mL das amostras contendo E1 com concentração igual a 1000 ng. L⁻¹. Para as amostras contendo E2 com concentração igual a 100 ng. L⁻¹ e 1000 ng. L⁻¹, foram extraídos 100 mL e 600 mL, respectivamente.

A recuperação da metodologia de SPE foi aferida por meio da extração da amostra de água natural fortificada com concentração conhecida dos hormônios, sendo extraído 300 mL de E1 com concentração igual a 1 µg. L⁻¹ e 600 mL de E2 com concentração igual a 100 ng. L⁻¹. O resultado do teste YES foi comparado com o resultado de amostras com concentrações iguais a 300 µg. L⁻¹ de E1 e 60 µg. L⁻¹ para o E2, respectivamente. Assim, foi possível calcular a taxa de recuperação da metodologia, em porcentagem. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

2.5 Ensaio *in vitro* Yeast Estrogen Screen (YES)

Para a quantificação da atividade estrogênica das amostras utilizou-se o ensaio *Yeast Estrogen Screen* (YES) de Routledge & Sumpter (1996), com adaptações realizadas por Bila (2005). Os materiais foram previamente limpos com água da torneira, deixadas em banho de ácido nítrico (10%) durante 24 horas, enxaguadas com água deionizada (condutividade elétrica inferior a 0,05 µS.cm⁻¹) e enxaguadas em etanol absoluto. Além disso, todo o ensaio e sua preparação foi realizado em capela de fluxo laminar.

Este ensaio consiste na utilização de uma linhagem da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, que possui capacidade de metabolizar, na presença de estrogênios, o clorofenol vermelho-β-D-galactopiranosida (CPRG), de modo a ocasionar mudança na coloração do meio

de amarelo para vermelho (ROUTLEGDE e SUMPTER, 1996). O cultivo da levedura foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Bila (2005).

A partir dos resultados obtidos, elaborou-se a curva padrão, em que as absorvâncias de diluições seriadas das amostras foram comparadas com as da curva padrão de 17β -estradiol ($54,48 \mu\text{g. L}^{-1}$ a $26,6 \text{ ng. L}^{-1}$) e os resultados expressos em equivalentes de estradiol (EQ-E2). O limite de detecção do método é na ordem de 2 ng. L^{-1} (ROUTLEGDE e SUMPTER, 1996), entretanto, esse valor pode variar de acordo com o número inicial de células de levedura (BERESFORD *et al.*, 2000).

2.6 Análises estatísticas

Os resultados obtidos foram trabalhados estatisticamente no *software* Minitab®. Para verificar a existência de diferença estatística entre os dados foi realizada a análise de variância (ANOVA), com nível de significância igual a 5%. Para os resultados dos ensaios fatoriais foi possível realizar a análise de Pareto, identificando quais parâmetros (dose de cloro e tempo de contato) influenciaram a eficiência de remoção. Além disso, foi possível obter o gráfico de contorno desses resultados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Recuperação do cartucho

A recuperação do método de extração para a atividade estrogênica dos compostos avaliados da água de estudo variou de 74 a 83% (Tabela 9). Destaca-se que nenhum estudo que avaliasse a recuperação desse cartucho com a metodologia do ensaio YES foi identificado na literatura.

Tabela 9: Recuperação (%) da atividade estrogênica pela extração em fase sólido do E1 ($1 \mu\text{g. L}^{-1}$) e E2 (100 ng. L^{-1}), quantificados pelo ensaio YES.

| Replicata | E1 | E2 |
|----------------|----------------|----------------|
| 1 | 74,3 | 76,9 |
| 2 | 79,0 | 83,0 |
| 3 | 76,4 | 82,0 |
| Média \pm dp | 76,6 \pm 2,3 | 80,6 \pm 3,3 |

Estudos que avaliaram a recuperação do cartucho C18, principalmente por meio da cromatografia gasosa, para esses compostos alcançaram valores variados, de 57-119% (BELFROID *et al.*, 1999; KELLY, 2000; ALDA e BARCELÒ, 2001; BILA, 2005; PEREIRA, 2011). Entretanto, é válido ressaltar que essa discrepância pode ocorrer por causa da

concentração inicial do analito. Pereira (2011) obteve recuperação de 77% para o E1 com concentração inicial de 10 $\mu\text{g. L}^{-1}$, enquanto a recuperação para esse mesmo composto, com concentração igual a 1,5 $\mu\text{g. L}^{-1}$ foi igual a 57%. Com base nesses resultados, percebe-se que o método utilizado, considerando a recuperação da extração em fase sólida e do ensaio YES, foi eficiente para os dois compostos avaliados, principalmente ao considerar as baixas concentrações iniciais avaliadas.

3.2 Parâmetros físico-químicos

3.2.1 Caracterização inicial da água de estudo

A água foi analisada em relação aos seus parâmetros físico-químicos (Tabela 10) e em relação à atividade estrogênica para a verificação de sua ausência como forma de validação dos resultados. O ensaio YES constatou que a água de estudo possuía atividade estrogênica abaixo do limite de detecção do método ($1,0 \pm 0,2 \text{ ng L}^{-1} \text{ EQ-E2}$) e baixa turbidez (1,3 uT).

Tabela 10: Caracterização da água usada nos ensaios de cloração.

| Parâmetros | Média \pm Desvio padrão | Parâmetros | Resultado |
|---------------------|--|--------------------------------|-------------------------------------|
| <i>pH</i> | 7,3 \pm 0,5 | <i>Dureza*</i> | 17 mg $\text{CaCO}_3\text{.L}^{-1}$ |
| <i>Cor aparente</i> | 6,8 \pm 2,2 uC | <i>Carbono Orgânico Total*</i> | 0,14 mg.L ⁻¹ |
| <i>CE</i> | 17,14 \pm 3,21 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ | <i>Carbono Total*</i> | 3,0 mg.L ⁻¹ |
| <i>Turbidez</i> | 1,3 \pm 0,2 uT | <i>Carbono Inorgânico*</i> | 2,86 mg.L ⁻¹ |

*A análise desses parâmetros foi realizada apenas uma vez para essa água de estudo.

3.2.2 Parâmetros físico-químicos após os ensaios de cloração

Os parâmetros físico-químicos aferidos antes e depois da cloração são apresentados no Apêndice A. No ensaio do E2 em baixa concentração (100 ng. L⁻¹), a concentração de cloro foi pequena utilizando a dose de cloro igual a 0,5 mg. L⁻¹ e tempo de contato igual a 1 minuto, indicando que a remoção da atividade estrogênica não seria eficiente.

Durante a cloração da combinação E1+E2 (100 ng. L⁻¹), na dose inicial de 2,75 mg. L⁻¹ a concentração de cloro livre diminuiu de 2,4 para 1,5 mg. L⁻¹ ao aumentar o tempo de contato de 30 minutos para 24 horas. Essa diminuição também foi observada na dose de 5,0 mg. L⁻¹, variando de 4,1 para 3,4 mg. L⁻¹ nessas mesmas condições de tempo. Assim, a reação de oxidação com o cloro continuou ocorrendo. A partir dos valores de cloro livre e total desses ensaios é possível concluir que a demanda de cloro variou até 0,85 mg. L⁻¹, demonstrando a baixa demanda inicial dessa água.

Em todos os ensaios a condutividade aumentou após a cloração, sendo esta proporcional à dose de cloro adicionada; além disso, o valor de cloro livre, como esperado, foi maior para o tempo de 1 minuto do que em 30 minutos.

3.3 Atividade estrogênica

Antes de iniciar os ensaios propostos, foi atestado que a água utilizada no estudo não apresentava atividade estrogênica. Além disso, o limite de detecção do método, que varia de acordo com condições de crescimento, foi igual a $1,2 \pm 0,2$ ng. L⁻¹ EQ-E2.

3.3.1 Ensaios de cloração do E1 e E2 com concentração igual a 1 µg. L⁻¹

O ensaio com dose de cloro de 0,5 mg. L⁻¹ e TC igual a 1 minuto foi pouco eficiente na remoção da atividade estrogênica, tanto para o E1 (Figura 6), como para o E2 (Figura 7), com apenas 12,4% de remoção da atividade estrogênica do E1 e 41,6% do E2.

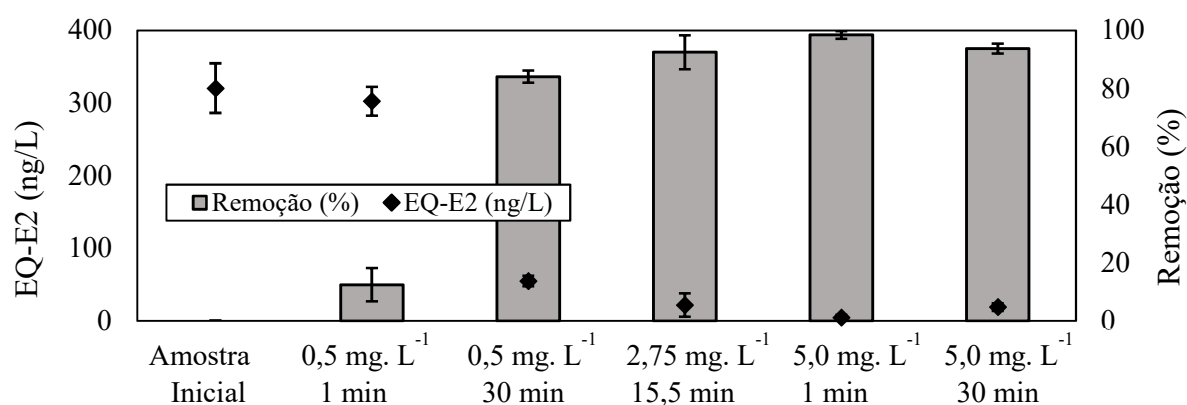


Figura 6: Atividade estrogênica remanescente (ng. L⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) para o estrona (E1) com concentração igual a 1 µg. L⁻¹ (média e desvio padrão).

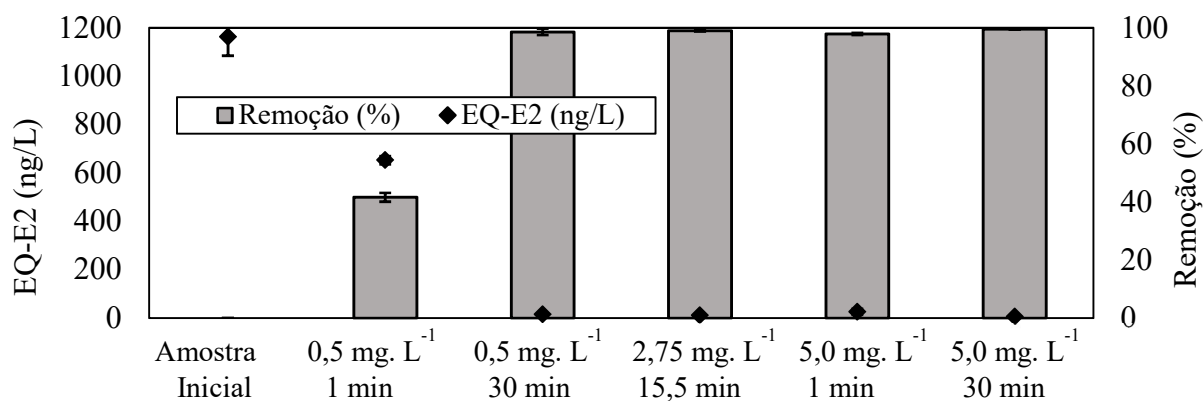


Figura 7: Atividade estrogênica remanescente (ng. L⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) para o 17β-estradiol (E2) com concentração igual a 1 µg. L⁻¹ (média e desvio padrão).

Nessa dose mais baixa, a remoção de atividade estrogênica foi diretamente proporcional ao tempo de contato para ambos os compostos, sendo que o mesmo ocorreu no estudo de Pereira (2011), em que a remoção aumentou de 44% para 95%, com dose de cloro igual a 1 mg. L⁻¹, em tempos de contato iguais a 10 e 30 minutos, respectivamente.

Para o E1, a maior remoção ocorreu na maior dose de cloro e no tempo de contato igual a 1 minuto, sendo interessante notar que ao elevar o tempo de contato e manter a dose elevada, a remoção da atividade estrogênica diminuiu de 98,5% para 93,8%, provavelmente devido à formação de subprodutos que possuem potencial estrogênico maior que os anteriormente formados. Por outro lado, para o E2 a maior remoção da atividade estrogênica ocasionada pelo E2 ocorreu com a maior dose e maior tempo de contato combinados, ou seja, 5 mg. L⁻¹ e 30 minutos (99,5%). Considerando essa dose, a eficiência de remoção da atividade estrogênica aumentou 1,6% entre os experimentos com tempos de contato de 1 e 30 minutos, diferentemente do comportamento apresentado na remoção do E1.

Pereira (2011) avaliou a formação de subprodutos durante a cloração do estrona, e pôde concluir que esta é variável de acordo com o tempo de reação. Avaliando os subprodutos formados com 1 minuto de reação, a autora identificou os compostos m/z 303, identificada como estrona monoclorada por Nakamura *et al.* (2006), e m/z 337. Aumentando o tempo de reação para 30 minutos, foi possível identificar um novo subproduto: m/z 319. Além disso, o composto m/z 337 continuou sendo formado, apresentando maior concentração no maior tempo. Dessa forma, é possível perceber que a não regularidade da formação de subprodutos pode afetar a atividade estrogênica da amostra, como observado nesse experimento, uma vez que os subprodutos possuem potenciais estrogênicos diferentes.

Pereira *et al.* (2011), utilizando dose de cloro igual a 1,0 mg. L⁻¹ e tempo de contato igual a 30 minutos, obtiveram remoção igual a 95% para uma concentração inicial de E1 cem vezes maior do que a do presente estudo. Ainda, Pereira (2011) relatou a remoção de 97% deste hormônio utilizando doses de 6,4 mg. L⁻¹ e tempo de 30 minutos, sendo próximo ao valor de 93,8% encontrado para esse mesmo tempo e dose de cloro igual a 5,0 mg. L⁻¹. Para o E2 com mesma concentração inicial, Pereira *et al.* (2013) reportaram remoções de 97% e 98% em ensaios de cloração com o tempo de contato de 30 minutos e doses de cloro de 0,5 mg. L⁻¹ e 5 mg. L⁻¹, respectivamente, o que se encontra de acordo com os encontrados no presente trabalho.

No estudo de Chen *et al.* (2007), a remoção de E1 variou de 25% a 28% com dose de cloro igual a 1 mg. L⁻¹ e tempo de contato igual a 10 minutos, nas concentrações iniciais de 500 e 100 ng. L⁻¹ de estrona, respectivamente. Em Pereira (2011), houve remoção de 96% e 95% de E1, para dose de cloro de 2 mg. L⁻¹ e tempo de 10 e 30 minutos, respectivamente, valores

próximos ao identificado para o ponto central do experimento, que obteve remoção média de 92,5%. Além disso, Gerolin (2008) observou que a remoção do E1 para doses de cloro que variaram de 2,5 a 4,5 mg. L⁻¹ em ETA foi de 80,5% a 99,1%, sendo esse resultado condizente com o presente estudo, já que apenas a dose de 0,5 mg. L⁻¹, que não foi avaliada por Gerolin (2008), estaria fora dessa faixa. Portanto, as remoções encontradas condizem com a faixa de remoção relatada na literatura.

No experimento de cloração do ponto médio (15,5 min e 2,75 mg. L⁻¹) do E2 obteve-se eficiência de remoção muito próxima à reportada por Deborde *et al.* (2005), igual a 95%, o qual utilizou condições similares (15 min e 2 mg. L⁻¹), porém com concentração inicial de E2 100 vezes maior que a utilizada no presente trabalho. Esse resultado indicou que a concentração inicial de E2 não apresentou grande influência na eficiência de remoção de atividade estrogênica.

Sabendo que compostos fenólicos, devido à indução de carga negativa, são altamente reativos com hipocloritos, muitos subprodutos são encontrados ao final da cloração, estes com atividade estrogênica reduzida (Hu *et al.*, 2003). Dessa forma, é provável que a atividade estrogênica remanescente dos ensaios com remoção significativa seja causada por subprodutos do E1 e do E2, assim como Hu *et al.* (2003) reportaram em seus experimentos. Já no ensaio em que houve a menor remoção de atividade estrogênica (1 min e 0,5 mg. L⁻¹), o predomínio de cloro na forma livre indica pouca reação oxidativa do cloro, o que provavelmente resultou em atividade estrogênica predominante advinda do E1 e E2.

Houve influência similar da dose de cloro e o tempo de contato na remoção de E1 e o E2 (Figura 8).

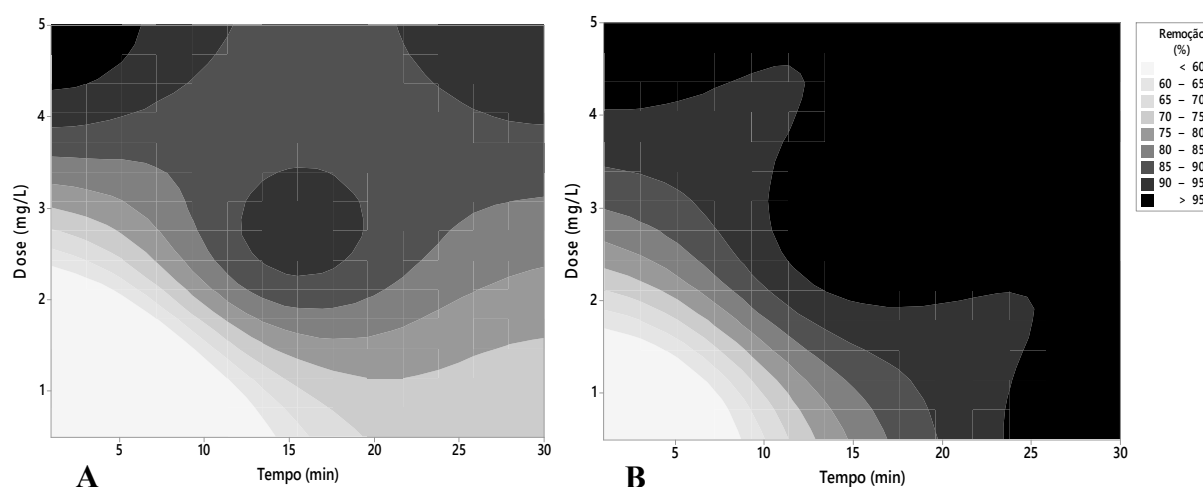


Figura 8: Diagrama de contorno elaborado a partir dos resultados do ensaio fatorial de cloração **A)** do E1 (1 µg. L⁻¹); **B)** do E2 (1 µg. L⁻¹).

Esses compostos, por apresentarem fórmula estrutural e geometria espacial semelhantes, reagem com o cloro por meio dos mesmos mecanismos. Comparando os valores encontrados para os ensaios de E1 e E2 na mesma concentração ($1 \mu\text{g. L}^{-1}$), não houve diferença estatística entre as remoções identificadas para os dois compostos ($\alpha = 0,05$).

É possível notar que a cloração propiciou grande redução do efeito da estrogenicidade das amostras, principalmente nas maiores doses de cloro. Nota-se que, em doses e tempos de contato intermediários, foi possível alcançar uma elevada remoção, que diminuiu com o aumento do tempo para E1, possivelmente, devido à continuidade da reação e formação de subprodutos. Assim, para garantir maiores eficiências, recomenda-se a utilização de doses de cloro acima de 3 mg. L^{-1} em estações de tratamento de água ou tempo de contato superior a 20 minutos.

De acordo com o diagrama de Pareto, foi possível concluir que tanto a dose de cloro, quanto o tempo de contato, influenciaram, significativamente ($\alpha=0,05$), a eficiência da remoção da atividade estrogênica do E1 e do E2 por meio da cloração.

3.3.2 Ensaio de cloração do E2 com concentração igual a 100 ng. L^{-1}

Em relação à remoção da atividade estrogênica, observou-se que, assim como na concentração mais elevada, o ensaio com a menor dose de cloro e menor tempo de contato não foi eficiente, com remoção média igual a 51,5% (Figura 9). Mantendo essa dose fixa e aumentando o tempo de contato para 30 minutos, a remoção aumentou para 97,8%. Com a mesma tendência do ensaio realizado para a concentração de $1 \mu\text{g. L}^{-1}$, a maior remoção ocorreu para a dose e tempo de contato maiores, sendo a média igual a 98,9%.

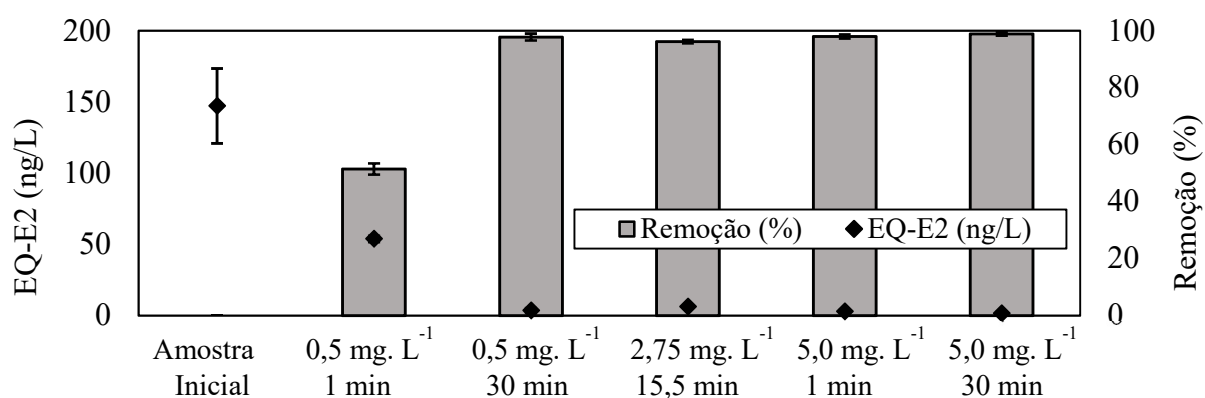


Figura 9: Atividade estrogênica remanescente (ng. L^{-1} EQ-E2) e eficiência de remoção (%) para o 17β -estradiol (E2) com concentração igual a 100 ng. L^{-1} (média e desvio padrão).

Ademais, não houve diferença significativa entre os resultados obtidos nos dois ensaios com o E2 ($\alpha = 0,05$), confirmando que a diminuição da concentração não afetou a eficiência de

remoção da atividade estrogênica. É importante destacar que o aumento da concentração em 10 vezes não alterou significativamente a remoção da atividade estrogênica nessas condições para o E2.

Chen *et al.* (2007), que avaliaram a remoção do E2 por meio da cloração nessa mesma concentração, obtiveram remoção igual a 22% utilizando-se uma dose de cloro igual a 1 mg. L^{-1} e tempo de contato igual a 10 minutos, resultado bem inferior aos encontrados. Essa diferença pode ter sido ocasionada pela diferença nas características físico-químicas das amostras utilizadas por Chen *et al.* (2007), que apresentavam turbidez de até 7,7 uT.

A influência da dose de cloro e do tempo de contato sobre a remoção de E2 a 100 ng. L^{-1} (Figura 10) foi semelhante à encontrada para E1 e E2 com concentrações iguais a $1 \mu\text{g. L}^{-1}$. O diagrama de Pareto ($\alpha=0,05$) demonstrou que, mais uma vez, tanto a dose de cloro, quanto o tempo de contato, se provaram estatisticamente significativos na remoção de atividade estrogênica.

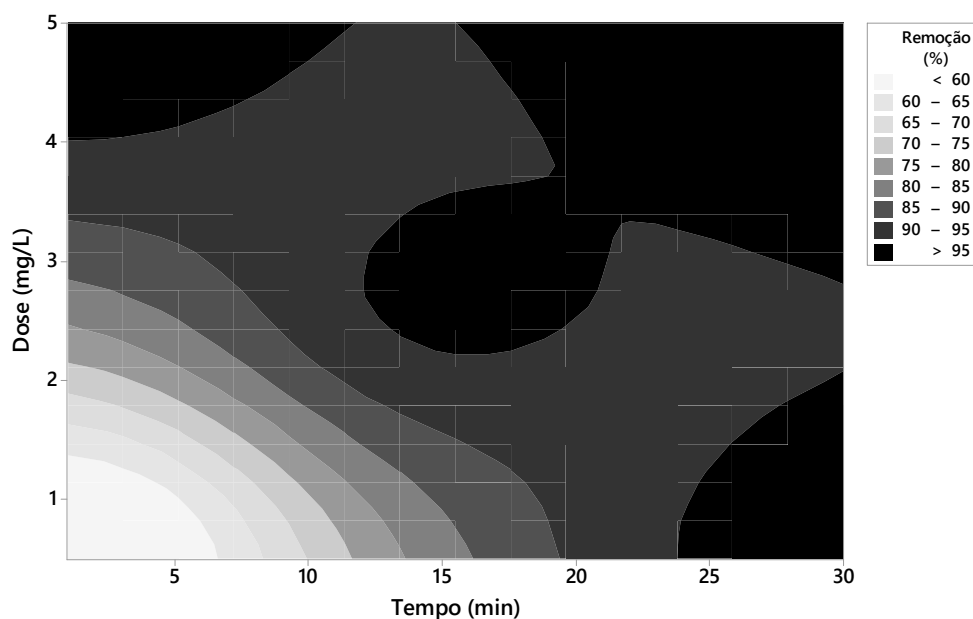


Figura 10: Diagrama de contorno elaborado a partir dos resultados do ensaio fatorial de cloração do E2 (100 ng. L^{-1}).

Por meio da análise dos resultados e dos gráficos de contorno, é possível concluir que a cloração pode ser eficiente na remoção da atividade estrogênica tanto do estrona como do 17β -estradiol, dependendo das condições utilizadas. Assim, para garantir que a eficiência seja elevada, foi demonstrado, mais uma vez, que se deve utilizar doses de cloro acima de 3 mg. L^{-1} , ou caso a concentração de cloro seja menor deve-se garantir um tempo de contato mínimo de 20 minutos.

3.3.3 Ensaios de cloração da combinação E1+E2 em concentração igual a 100 ng. L⁻¹

A cloração da combinação de E1+E2 em concentrações iguais a 100 ng. L⁻¹ foi eficiente na remoção da atividade estrogênica em todas as condições avaliadas, atingindo o valor médio mínimo de 99,3% para a dose de cloro de 5,0 mg. L⁻¹ e tempo de contato de 30 minutos (Figura 11). Para o tempo de contato de 24 horas, ambas as doses resultaram em remoções acima de 99%, confirmando o potencial que a cloração possui na remoção da atividade estrogênica desses hormônios naturais.

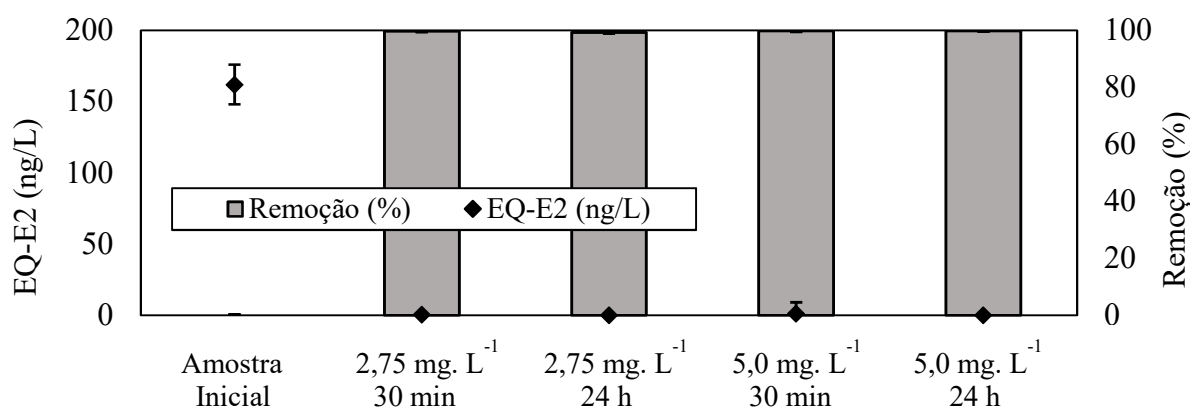


Figura 11: Atividade estrogênica remanescente (ng. L⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) para a combinação 17β-estradiol + estrona (100 ng. L⁻¹) (média e desvio padrão).

A maior concentração de EQ-E2 identificada nesses ensaios foi igual a 1,1 ng. L⁻¹ para a maior dose de cloro e tempo de contato de 30 minutos. Essa concentração, de acordo com o estudo realizado por Bastos *et al.* (2009), está abaixo do valor máximo desejável para o E2, que é igual a 5,47 ng. L⁻¹ no caso mais extremo (lactentes). Desse modo, utilizando-se doses e tempos de contato adequados, a cloração é capaz de diminuir a concentração da atividade estrogênica causada por esses desreguladores endócrinos, minimizando os riscos à saúde humana. A remoção desses compostos é imprescindível já que a sua ingestão em elevadas concentrações pode ocasionar indução da menopausa prematura, problemas com o desenvolvimento reprodutivo e aumento de casos de câncer de mama e de próstata (BOLONG *et al.*, 2009; SUMPTER e JOBLING, 2013; NELLES *et al.*, 2011; MOORE *et al.*, 2016).

Poucos estudos que investigaram a atividade estrogênica das águas de abastecimento foram identificados na literatura. Jardim *et al.* (2012) avaliaram amostras de águas superficiais e de abastecimento no estado de São Paulo/Brasil utilizando o teste BLYES e constataram a ausência de atividade estrogênica em todos os pontos de abastecimento, assim como não identificaram a presença de E1 e E2. Nas amostras de água superficial, a atividade estrogênica alcançou valores de até 3,1 ng. L⁻¹ EQ-E2. Por outro lado, Gerolim (2008) calculou a atividade

estrogênica prevista para amostras ao final das estações de tratamento de água a partir das concentrações dos compostos E1, E2, E2, EE2 e NP, atingindo os valores de 276 ng. L⁻¹ EQ-E2 para a ETA de Campinas e 473 ng. L⁻¹ EQ-E2 para a ETA de Sumaré. Nessas estações, a remoção média dos compostos foi de 80%, resultando em uma atividade estrogênica remanescente muito elevada. Dessa forma, percebe-se que não existe, ainda, um consenso sobre as concentrações esperadas de atividade estrogênica em águas de abastecimento, sendo necessária a realização de mais estudos.

3.3.4 Ensaios de cloração de 24 horas dos hormônios E1 (1 µg. L⁻¹) e E2 (100 ng. L⁻¹)

No ensaio de cloração com dose de cloro de 5 mg. L⁻¹ e 24 horas (Figura 12 e 13), identificou-se a não regularidade na remoção da atividade estrogênica, sendo que no ensaio do E1 ocorreu o aumento da atividade estrogênica com o aumento do tempo de contato até 30 minutos.

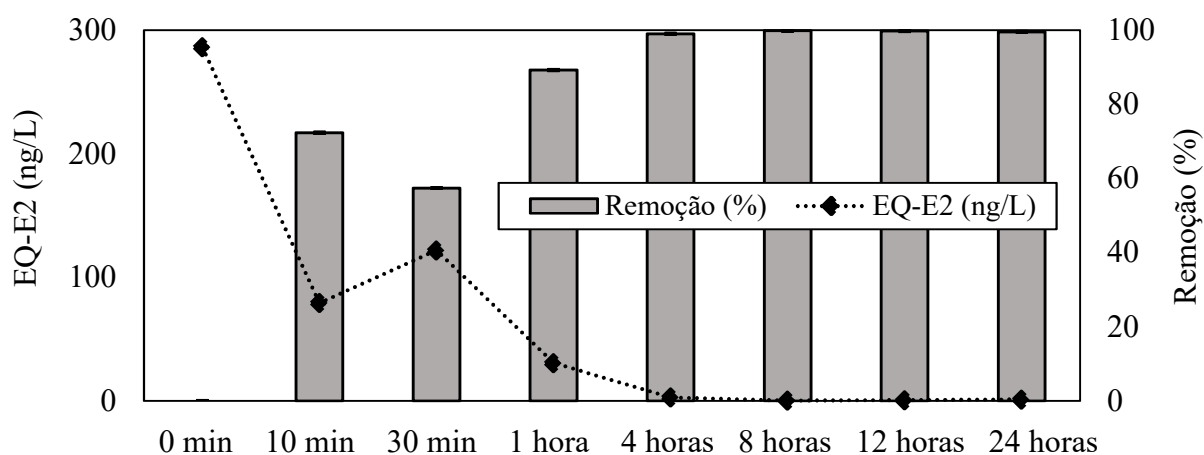


Figura 12: Atividade estrogênica remanescente (ng. L⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) no ensaio de cloração (dose de cloro igual a 5 mg. L⁻¹) de 24 horas do E1 (1 µg. L⁻¹).

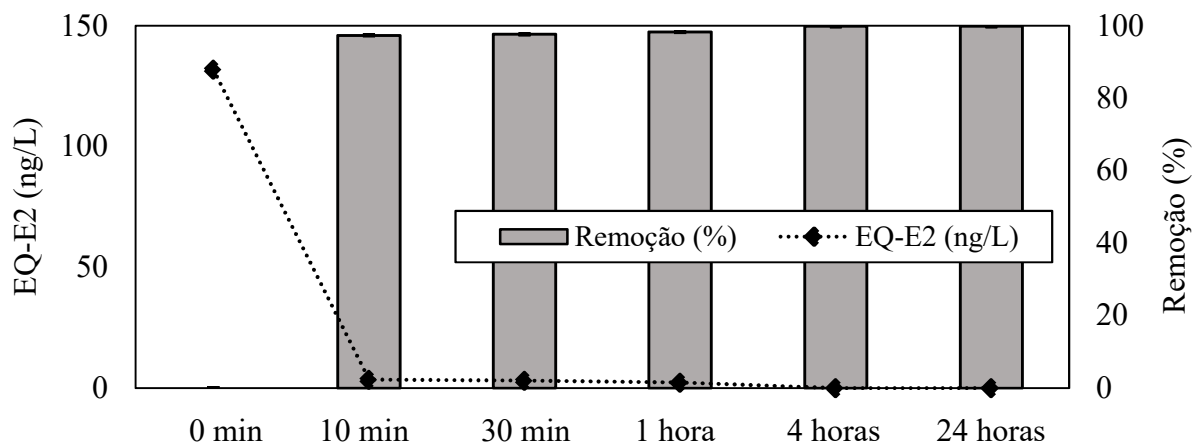


Figura 13: Atividade estrogênica remanescente (ng. L⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) no ensaio de cloração (dose de cloro igual a 5 mg. L⁻¹) de 24 horas do E2 (100 ng. L⁻¹).

Nesse tempo, como já havia sido demonstrado no teste anterior, ocorreu o aumento da atividade estrogênica devido, possivelmente, à formação de subprodutos que possuem maior atividade estrogênica. A concentração de cloro livre apresentou valores decrescentes, atingindo 2,5 mg. L⁻¹ após 24 horas.

No caso do E2, não houve aumento inicial da atividade estrogênica. A remoção foi proporcional ao aumento do tempo de contato, atingindo valores acima de 99% nos tempos iguais a 4 e 24 horas, não sendo detectada atividade estrogênica nesses ensaios (limite de detecção = 1,2 ± 0,2 ngL⁻¹). Estudos da literatura que avaliam as concentrações desses compostos que não sejam capazes de causar risco à saúde humana ainda são escassos, entretanto, observando o estudo realizado por Bastos *et al.* (2009), a atividade estrogênica remanescente nos ensaios deste estudo não causaria efeitos adversos mesmo aos lactentes. Esse fato é extremamente importante já que a presença de cloro residual na rede permite que as reações continuem acontecendo ao longo do sistema de distribuição.

Assim como constatado por Lee *et al.* (2004), a remoção da atividade estrogênica foi fortemente influenciada pelo tempo de contato. Os autores obtiveram eliminação dos compostos bisfenol A (BPA), nonilfenol (NP) e E2 após 36 horas de cloração, com dose igual a 1,5 mg. L⁻¹. Entretanto, esse elevado tempo de contato pode estar relacionado com a concentração inicial dos compostos, igual a 27 µg. L⁻¹.

Westerhoff *et al.* (2005) avaliaram a cloração do E1 e E2, utilizando dose de cloro igual a 3,6 mg. L⁻¹, e obtiveram remoção igual a 100% para os dois compostos. Esse resultado é condizente com o obtido neste estudo, mesmo que este tenha avaliado a remoção da atividade estrogênica, uma vez que estudos anteriores mostraram que os subprodutos de cloração não contribuem significativamente para a atividade estrogênica (SCHENCK *et al.*, 2012). Assim, a elevada remoção da atividade estrogênica obtida pode estar relacionada à remoção do composto-alvo e formação de subprodutos que possuem baixa atividade estrogênica.

Apesar da elevada remoção, mais estudos que visem identificar o efeito dos subprodutos devem ser investigados, uma vez que a toxicidade desses compostos ainda não é amplamente conhecida (LIMA *et al.*, 2017).

3.4 Avaliação do potencial de remoção dos hormônios naturais nas estações de tratamento de água no Brasil

De acordo com informações do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA, 2016), 85% dos valores de cloro residual livre na

saída das estações de tratamento de água brasileiras encontraram-se na faixa de 0,2 – 2,0 mg. L⁻¹ (Figura 14).

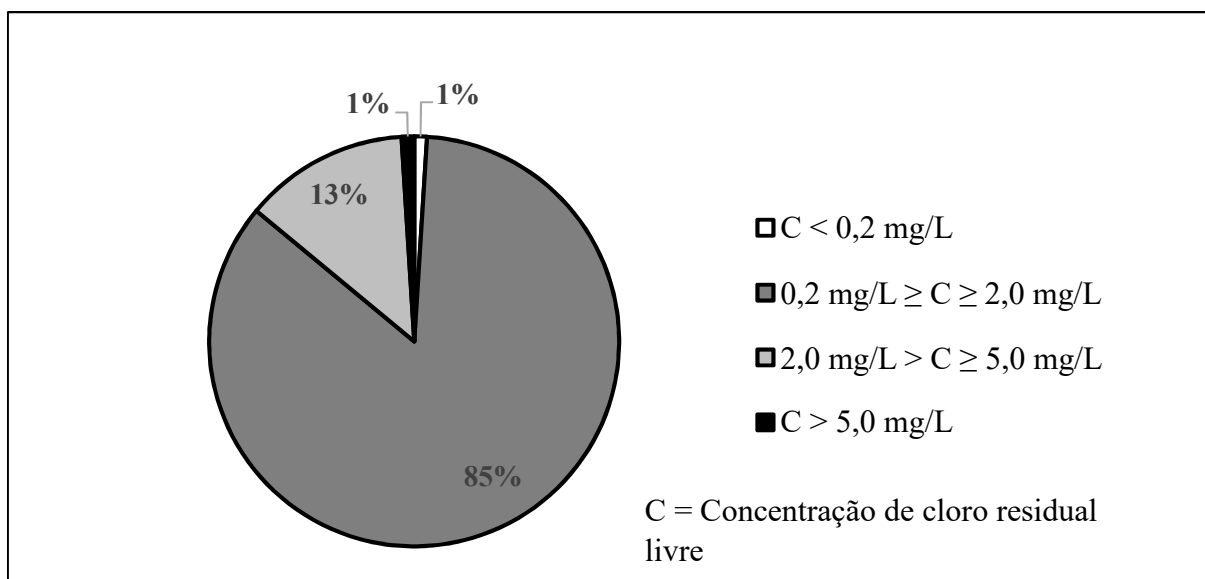


Figura 14: Frequência (%) de valores reportados de cloro livre na saída das estações de tratamento de água no Brasil em 2016. **Fonte:** Adaptado de SISAGUA (2016).

Este fato é preocupante, uma vez que, nessas concentrações, a remoção média de atividade estrogênica identificada seria igual a 60%, aproximadamente, sendo ainda mais crítica em tempos de contato inferiores a 15 minutos. Nessa faixa de dose de cloro, a remoção da atividade estrogênica pode atingir eficiência de, no máximo, 80% para o tempo de contato de 30 minutos. As concentrações de cloro residual que são capazes de remover os hormônios E1 e E2 eficientemente, de acordo com os dados do presente estudo, são maiores do que 3,0 mg. L⁻¹.

A portaria de consolidação nº 5/2017 estabelece, para águas com temperatura média igual a 20°C e pH 7, que, para concentração de cloro livre inferior a 0,4 mg. L⁻¹, o tempo de contato mínimo deve ser de 20 minutos. Para concentrações de cloro livre igual a 3,0 mg L⁻¹, nas mesmas condições de temperatura e pH, o tempo de contato deve ser de, pelo menos, 4 minutos. A remoção da atividade estrogênica nesses casos atingiria valores de até 80%, para a dose mais baixa, e 85%, para a dose mais alta (Figuras 8 e 10).

Nesse contexto, percebe-se um indicativo de que esses compostos não são completamente removidos nas ETA do Brasil, estando em conformidade com estudos que demonstraram a presença desses desreguladores endócrinos nas águas tratadas dos estados de São Paulo e Minas Gerais (GHISELLI, 2006; LOPES, 2007; GEROLIN, 2008; DIAS *et al.*, 2015).

Além disso, é necessário que outros ensaios que avaliam a influência de outros compostos sejam realizados para identificar o que ocorre nas matrizes reais. Outros ensaios, como os testes *in vivo* também devem ser realizados, para que seja possível avaliar o potencial que esses compostos e seus subprodutos possuem de causar efeitos adversos. Também deve-se investigar o potencial dos compostos em bloquear o sítio ativo, visto que esta metodologia do YES analisa apenas a resposta gerada do composto ao mimetizar o hormônio.

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que a cloração pode ser eficiente na remoção da atividade estrogênicas dos hormônios naturais. Para o E1, com concentração igual a $1 \mu\text{g. L}^{-1}$, a remoção atingiu 98,5% utilizando-se as doses de $5,0 \text{ mg. L}^{-1}$ e tempo de contato de 1 minuto. Para o E2, nessa mesma concentração inicial e dose de cloro, mas com tempo de contato igual a 30 minutos, a remoção atingiu 99,5%. Diminuindo a concentração inicial do E2 em dez vezes, nessas mesmas condições a remoção foi igual a 98,9%. Não houve diferença significativa entre a remoção do E1 e do E2 e entre as concentrações alta e baixa do E2, assim, a diminuição da concentração inicial do E2 em dez vezes não afetou o desempenho do processo. As concentrações remanescentes de atividade estrogênica identificadas neste trabalho foram menores do que o valor máximo desejável reportado na literatura, que não causaram efeitos adversos ao grupo mais sensível, os lactentes. Entretanto, mais estudos devem ser realizados visando avaliar os potenciais efeitos adversos que as baixas concentrações dessas substâncias e os seus subprodutos podem causar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on human animal and plant life: A critical review. *Environment International*, v. 99, p. 107–119, 2017.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC: WEF:1368 p. 2005.
- AVAR, P.; ZRÍNYI, Z.; MAÁSZ, G.; TAKÁTSY, A.; LOVAS, S.; TÓTH, L.G.; PIRGER, Z. β -Estradiol and ethinyl-estradiol contamination in the rivers of the Carpathian Basin. *Environmental Science and Pollution Research*, v.23, n.12, p. 11630–11638, 2016.
- BASTOS, R.K.X.; BEVILACQUA, P.D.; MIERZWA, J.C. *Análise de Risco Aplicada ao Abastecimento de Água para Consumo Humano*. In: PÁDUA, V.L.P. (Coord.) Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Belo Horizonte: Ed. ABES, p. 327-360, 2009.

- BERESFORD, N.; ROUTLEDGE, E.J.; HARRIS, C.A.; SUMPTER, J.P. Issues arising when interpreting results from an in vitro assay for estrogenic activity. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v.162, n. 1, p.22-33, 2000.
- BILA, D. M. Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -estradiol pelo processo de ozonização. *Tese de doutorado em Ciências em Engenharia Química*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Química Nova*, v. 30, n.3, p. 651-666, 2007.
- BOGER, B.; TONIN, F.S.; PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES, E.C. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática. *Ciência e Natura*, v. 37, n. 4, p. 725-739, 2015.
- BOLONG, N.; ISMAIL, A.; SALIM, M.R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, v. 239, p. 229–246, 2009.
- BORNMAN, M. S.; ANECK-HAHN, N.H.; JAGER, C.; HEINDEL, J.J. Endocrine disruptors and health effects in Africa: a call for action. *Environmental Health Perspectives*, v. 125, n. 8, 2017.
- BRASIL. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. *Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade*. Brasília, DF, 2011.
- CHEN, C.Y.; WEN, T.Y.; WANG, G.S.; CHENG, H.W.; LIN, Y.H.; LIEN, G.W. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, v. 378, n.3, p. 352-365, 2007.
- CUNHA, D.L.; PAULA, L.M.; SILVA, S.M.C.; BILA, D.M.; FONSECA, E.M.; OLIVEIRA, J.L. M. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de Tratamento biológico de esgotos. *Revista Ambiente e Água*, v.12, n. 2, p.249-262, 2017.
- DEBORDE, M.; RABOUAN, S.; DUGUET, J.P.; LEGUBE, B. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 16, p. 6086-6092, 2005.
- DIAS, R.V.A.; SANSON, A.L.; AFONSO, R.J.C.F.; AQUINO, S.F.; PADUA, V.L. Avaliação da ocorrência de fármacos e interferentes endócrinos em sistema de abastecimento de água na região metropolitana de Belo Horizonte. *In: 28º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2015, Rio de Janeiro.
- ESTRADA-ARRIAGA, E.; MIJAYLOVA, N. A comparison of biodegradation kinetic models applied to estrogen removal with nitrifying activated sludge. *Water Science & Technology*, v. 62, n. 9, 2010.
- FISCHER, N. Cloração da água com 17 β -estradiol e utilização do teste YES para avaliação da estrogenicidade. *Dissertação de mestrado em Ciências em Engenharia Hidráulica e Saneamento*. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2013.
- GEROLIN, E.R.R. Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré - São Paulo. *Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas*, Campinas, 2008.

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). *Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas*, Campinas, 2006.

HARRIS, C.A.; HAMILTON, P.B.; RUNNALLS, T.J.; VINCIOTTI, V.; HENSHAW, A.; HODSON, D.; COE, T.S.; JOBLING, S.; TYLER, C.R.; SUMPTER, J.P. The consequences of feminization in breeding groups of wild fish. *Environmental Health Perspectives*, v. 119, n. 3, 2011.

HU, J.; CHENG, S.; AIZAWA, T.; TERAOKA, Y.; KUNIKANE, S. Products of aqueous chlorination of 17 β -estradiol and their estrogenic activities. *Environmental Science and Technology*, v. 37, p. 5665-5670, 2003.

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBUZEIRO, G. A.; DI DEABERGAMASCO, A. M.; ELDRIDGE, M. L.; SODRÉ, F. F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Separation and Purification Technology*, v. 84, p. 3–8, 2012.

JOBLING, S.; WILLIAMS, R.; JOHNSON, A.; TAYLOR, A.; GROSS-SOROKIN, M.; NOLAN, M.; TYLER, C.R.; VAN AERLE, R.; SANTOS, E.; BRIGHTY, G. Predicted exposures to steroid estrogens in U.K. Rivers Correlate with widespread sexual disruption in wild fish populations. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, p. 32, 2006.

JOHNSON, A.C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *The Science of the Total Environment*, v.256, p. 163-173, 2000.

LAGANÀ, A.; BACALONI, A.; DE LEVA, I.; FABERI, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural Waters. *Analytica Chimica Acta*, v.501, n.1, p.79–88, 2004.

LEE, B.C.; KAMATA, M.; AKATSUKA, Y.; TAKEDA, M.; OHNO, K.; KAMEI, T.; MAGARA, Y. Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals. *Water Research*, n 38, p. 733-739, 2004.

LIMA, D. R. S.; LIBANIO, M.; AFONSO, R. C. F.; AQUINO, S. F. Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. *Química Nova*, v. 37, p. 783-788, 2014.

LIMA, D.R.S.; TONUCCI, M.C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S.F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.

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

MAO, L.; HUANG, Q.; LUO, Q.; LU, J.; YANG, X.; GAO, S. Ligninase-mediated removal of 17 β -estradiol (E2) from water in the presence of natural organic matter: efficiency and pathways. *Chemosphere*, v. 80, p. 469-473, 2010.

MOORE, S.C.; MATTHEWS, C.E.; SHU, X.O.; YU, K.; GAIL, M.H.; XU, X.; JI, B.T.; CHOW, W.H.; CAI, Q.; LI, H.; YANG, G.; RUGGIERI, D.; BOYD-MORIN, J.; ROTHMAN, N.; HOOVER, R.N.; GAO, Y.T.; ZHENG, W.; ZIEGLER, R.G. Endogenous estrogens, estrogen metabolites, and breast cancer risk in postmenopausal Chinese women. *Journal of The Nacional Cancer Institute*, v. 108, n.10, 2016.

- NELLES, J.L.; HU, W.-Y.; PRINS, G.S. Estrogen action and prostate cancer. *Expert Review of Endocrinology & Metabolism*, v. 6, p. 437–451, 2011.
- PEREIRA, R.O. Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e o ozônio em água. *Tese de Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento*. Universidade de São Paulo, USP. São Carlos, 2011.
- PEREIRA, R.O.; POSTIGO, C.; de 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. 789-799, 2011.
- RAIMUNDO, C.C.M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do Rio Atibaia. *Dissertação de Mestrado em Química Analítica*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- RESENDE, T. C.; NETO, J. M.; AZEVEDO, T. S.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. O. Estudo Comparativo Entre as Concentrações de Hormônios Reportados em Matrizes Ambientais Aquosas no Brasil e no Exterior. *In: Congresso ABES – FENASAN 2017*. São Paulo. 2017.
- ROMANI, F.; TROPEA, A.; SCARINCI, E.; FREDERICO, A.; RUSSO, C.D.; LISI, L.; CATINO, S.; LANZONE, A.; APA, R. Endocrine disruptors and human reproductive failure: the in vitro effect of phthalates on human luteal cells. *Fertility and Sterility*, v. 102, n. 3, p. 15-282, 2014.
- ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 15, n. 3, p. 241-248, 1996.
- ROY, J. R.; CHAKRABORTY, S.; CHAKRABORTY, T.R. Estrogen-like endocrine disrupting chemicals affecting puberty in humans – a review. *Medical Science Monitor*, v. 15, n. 6, 2009.
- SCHENCK, K.; ROSENBLUM, L.; WIESE, T.E.; WYMER, L.; DUGAN, N.; WILLIAMS, D.; MASH, H.; MERRIMAN, B.; SPETH, T. Removal of estrogens and estrogenicity through drinking water treatment. *Journal of Water and Health*, v. 10, n. 1, p. 43-55, 2012.
- SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. *Environmental Pollution*, v. 165, p. 38-58, 2012.
- SUMPTER, J.P.; JOBLING, S. The occurrence, causes, and consequences of estrogens in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 32, p. 249–251, 2013.
- USEPA -UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Endocrine Disruption*. Disponível em: Acesso em: 03 de março de 2017.
- WESTERHOFF, P.; YOO N, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 6649-6663, 2005.

Apêndice A – Resultado dos parâmetros físico-químicos

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 0,5 mg L⁻¹) do E1 (1µg. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (1 minuto) | Depois da cloração (30 minutos) |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 7,3 ± 0,0 | 7,6 ± 0,2 | 7,2 ± 0,0 |
| Cor aparente (uC) | 6,8 ± 0,4 | 6,6 ± 0,8 | 6,8 ± 1,2 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 17,3 ± 0,0 | 19,8 ± 0,3 | 19,4 ± 0,8 |
| Turbidez (uT) | 0,1 ± 0,0 | 1,1 ± 0,6 | 0,8 ± 0,7 |
| Temperatura (°C) | 21,0 ± 0,0 | 23,7 ± 0,5 | 23,3 ± 1,0 |
| Cloro livre (mg.L ⁻¹) | 0,5* | 0,4 ± 0,0 | 0,3 ± 0,0 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 0,5 ± 0,0 | 0,4 ± 0,0 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 5,0 mg L⁻¹) do E1 (1µg. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (1 minuto) | Depois da cloração (30 minutos) |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 7,5 ± 0,0 | 8,1 ± 0,0 | 7,8 ± 0,2 |
| Cor aparente (uC) | 6,5 ± 0,8 | 7,0 ± 0,9 | 6,0 ± 0,4 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 17,4 ± 0,0 | 39,5 ± 1,7 | 40,0 ± 0,6 |
| Turbidez (uT) | 1,9 ± 0,3 | 1,8 ± 0,4 | 1,6 ± 0,3 |
| Temperatura (°C) | 22,0 ± 0,0 | 25,7 ± 1,0 | 26,0 ± 0,9 |
| Cloro livre (mg.L ⁻¹) | 5,0* | 4,3 ± 0,2 | 4,2 ± 0,2 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 4,9 ± 0,1 | 4,5 ± 0,4 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 2,75 mg L⁻¹) do E1 (1µg. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (15,5 minutos) |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 7,2 ± 0,0 | 7,6 ± 0,1 |
| Cor aparente (uC) | 7,0 ± 0,4 | 5,8 ± 0,8 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 16,8 ± 0,0 | 30,1 ± 0,7 |
| Turbidez (uT) | 2,1 ± 0,1 | 1,7 ± 0,3 |
| Temperatura (°C) | 22,0 ± 0,0 | 24,8 ± 0,3 |
| Cloro livre(mg.L ⁻¹) | 2,75* | 1,9 ± 0,2 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 2,5 ± 0,2 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 4: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 0,5 mg L⁻¹) do E2 (1µg. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (1 minuto) | Depois da cloração (30 minutos) |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 8,0 ± 0,1 | 7,3 ± 0,1 | 7,7 ± 0,3 |
| Cor aparente (uC) | 12,6 ± 0,4 | 13,3 ± 1,6 | 13,2 ± 0,7 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 21,7 ± 1,4 | 25,3 ± 1,5 | 25,9 ± 0,6 |
| Turbidez (uT) | 0,1 ± 0,0 | 3,5 ± 0,8 | 3,2 ± 0,4 |
| Temperatura (°C) | 27,0 ± 0,0 | 29,7 ± 0,5 | 29,3 ± 0,5 |
| Cloro livre (mg.L ⁻¹) | 0,5* | 0,4 ± 0,1 | 0,2 ± 0,1 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 0,4 ± 0,1 | 0,3 ± 0,0 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 5: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 5,0 mg L⁻¹) do E1 (1µg. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (1 minuto) | Depois da cloração (30 minutos) |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 6,9 ± 0,1 | 8,0 ± 0,1 | 7,4 ± 0,1 |
| Cor aparente (uC) | 11,9 ± 0,1 | 12,2 ± 1,1 | 11,7 ± 0,8 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 50,1 ± 6,6 | 52,1 ± 2,3 | 52,4 ± 2,6 |
| Turbidez (uT) | 2,3 ± 0,3 | 3,3 ± 0,4 | 3,5 ± 0,7 |
| Temperatura (°C) | 25,0 ± 0,0 | 27,3 ± 0,5 | 26,8 ± 0,7 |
| Cloro livre (mg.L ⁻¹) | 5,0* | 4,5 ± 0,0 | 4,3 ± 0,1 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 5,5 ± 0,0 | 5,0 ± 0,0 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 6: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 2,75 mg L⁻¹) do E2 (1µg. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (15,5 minutos) |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 7,0 ± 0,0 | 7,2 ± 0,1 |
| Cor aparente (uC) | 12,7 ± 0,5 | 14,7 ± 9,6 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 21,7 ± 0,0 | 37,8 ± 1,2 |
| Turbidez (uT) | 0,1 ± 0,0 | 0,1 ± 0,0 |
| Temperatura (°C) | 27,0 ± 0,0 | 27,8 ± 0,3 |
| Cloro livre(mg.L ⁻¹) | 2,75* | 2,3 ± 0,0 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 2,6 ± 0,1 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 7: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 0,5 mg L⁻¹) do E2 (100ng. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (1 minuto) | Depois da cloração (30 minutos) |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 8,0 ± 0,1 | 7,3 ± 0,1 | 7,7 ± 0,3 |
| Cor aparente (uC) | 12,6 ± 0,4 | 13,3 ± 1,6 | 13,2 ± 0,7 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 21,7 ± 1,4 | 25,3 ± 1,5 | 25,9 ± 0,6 |
| Turbidez (uT) | 3,4 ± 0,0 | 3,5 ± 0,8 | 3,2 ± 0,4 |
| Temperatura (°C) | 27,0 ± 0,0 | 29,7 ± 0,5 | 29,3 ± 0,5 |
| Cloro livre (mg.L ⁻¹) | 0,5* | 0,4 ± 0,1 | 0,2 ± 0,1 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 0,4 ± 0,1 | 0,3 ± 0,0 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 8: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 5,0 mg L⁻¹) do E2 (100ng. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (1 minuto) | Depois da cloração (30 minutos) |
|-----------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 6,9 ± 0,1 | 8,0 ± 0,1 | 7,4 ± 0,1 |
| Cor aparente (uC) | 11,9 ± 0,1 | 12,2 ± 1,1 | 11,7 ± 0,8 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 26,1 ± 6,6 | 52,1 ± 2,3 | 52,4 ± 2,6 |
| Turbidez (uT) | 2,3 ± 0,3 | 3,3 ± 0,4 | 3,5 ± 0,7 |
| Temperatura (°C) | 25,0 ± 0,0 | 27,3 ± 0,5 | 26,8 ± 0,7 |
| Cloro livre (mg.L ⁻¹) | 5,0* | 4,8 ± 0,0 | 4,3 ± 0,1 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 4,9 ± 0,0 | 5,0 ± 0,0 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 9: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 2,75 mg L⁻¹) do E2 (100ng. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (15,5 minutos) |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 7,0 ± 0,0 | 7,2 ± 0,1 |
| Cor aparente (uC) | 12,7 ± 0,5 | 14,7 ± 9,6 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 21,7 ± 0,0 | 37,8 ± 1,2 |
| Turbidez (uT) | 0,1 ± 0,0 | 0,1 ± 0,0 |
| Temperatura (°C) | 27,0 ± 0,0 | 27,8 ± 0,3 |
| Cloro livre(mg.L ⁻¹) | 2,75* | 2,3 ± 0,0 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 2,6 ± 0,1 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 10: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 2,75 mg L⁻¹) do E1 + E2 (100ng. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (30 minutos) | Depois da cloração (24 horas) |
|-----------------------------------|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 7,4 ± 0,1 | 7,3 ± 0,1 | 7,0 ± 0,2 |
| Cor aparente (uC) | 10,8 ± 0,2 | 10,9 ± 0,1 | 12,1 ± 0,1 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 22,8 ± 0,3 | 39,8 ± 2,0 | 37,1 ± 1,1 |
| Turbidez (uT) | 2,1 ± 0,0 | 3,6 ± 1,3 | 1,6 ± 1,2 |
| Temperatura (°C) | 23,0 ± 0,0 | 25,0 ± 0,0 | 28,0 ± 0,0 |
| Cloro livre (mg.L ⁻¹) | 2,75* | 2,4 ± 0,1 | 1,5 ± 0,3 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 2,5 ± 0,1 | 1,7 ± 0,1 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

Tabela 11: Parâmetros físico-químicos dos ensaios de cloração (dose de cloro = 5,0 mg L⁻¹) do E1 + E2 (100ng. L⁻¹).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração (30 minutos) | Depois da cloração (24 horas) |
|-----------------------------------|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) | Média ± DP (n=3) |
| pH | 7,1 ± 0,0 | 7,3 ± 0,2 | 7,4 ± 0,1 |
| Cor aparente (uC) | 10,6 ± 0,3 | 10,8 ± 1,2 | 12,9 ± 1,3 |
| CE (µs.cm ⁻¹) | 22,0 ± 0,2 | 49,2 ± 0,7 | 50,3 ± 1,3 |
| Turbidez (uT) | 0,1 ± 0,0 | 0,1 ± 0,0 | 2,3 ± 0,5 |
| Temperatura (°C) | 25,0 ± 0,0 | 25,3 ± 0,5 | 26,3 ± 0,5 |
| Cloro livre (mg.L ⁻¹) | 5,0* | 4,1 ± 0,1 | 3,4 ± 0,4 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 4,6 ± 0,0 | 3,3 ± 0,0 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

CAPÍTULO 3. REMOÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS POR PROCESSOS DE DESINFECÇÃO

RESUMO

O estudo de micropoluentes vem ganhando grande destaque no âmbito internacional, uma vez que esses contaminantes emergentes estão sendo continuamente detectados em matrizes ambientais, como águas superficiais e subterrâneas. Apesar de seus efeitos ainda não serem completamente entendidos, o risco que essas substâncias podem trazer à saúde humana faz com que o estudo de tecnologias de tratamento de água capazes de remover esses poluentes seja imprescindível. Assim, para minimizar o possível risco que a exposição a esses químicos apresenta ao ser humano, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção da atividade estrogênica dos hormônios naturais estrona (E1) e 17 β -estradiol (E2), do hormônio sintético etinilestradiol (EE2) e do nonilfenol (NP), subproduto da degradação de surfactantes, em concentrações próximas às identificadas no ambiente por meio dos processos de desinfecção cloração e fotólise, utilizando-se condições de operação aplicáveis nas estações de tratamento de água. Os ensaios foram realizados para as combinações E1+E2, E1+E2+EE2, E1+E2+NP e E1+E2+EE2+NP, afim de avaliar se a adição dos compostos afetaria a eficiência do processo. Os resultados obtidos indicaram que ambos os processos de desinfecção são capazes de remover a atividade estrogênica dessas combinações. A remoção atingiu valores de até 99,7% para a cloração empregando-se dose de cloro igual a 2,75 mg L⁻¹ e 30 minutos de tempo de contato. Para a fotólise, essa remoção foi superior a 99,9% aplicando-se dose de 186 mJ.cm⁻². Além disso, análises estatísticas indicaram que não houve diferença significativa entre as combinações estudadas para os tratamentos.

Palavras-chave: Cloração; fotólise; oxidação; micropoluentes; tratamento de água; hormônios; surfactantes.

ABSTRACT

The study of micropollutants has become a highlight of international scope because emerging contaminants are continuously detected in environmental matrices such as surface and groundwaters. The study of water treatment technologies capable to remove these substances are very important since they pose a human health risk, although their effects are still not fully understood. This study aimed to evaluate estrogenic activity removal of natural hormones estrone (E1) and 17 β -estradiol (E2), synthetic hormone ethinylestradiol (EE2) and nonylphenol (NP) surfactant subproduct at concentrations close to those identified in surface waters by chlorination and photolysis disinfection processes, using operating conditions applicable in water treatment plants. The tests were performed for the combinations E1 + E2, E1 + E2 + EE2, E1 + E2 + NP and E1 + E2 + EE2 + NP to evaluate if mixture of compounds would interfere with process efficiency. The results indicated that both disinfection processes could remove the estrogenic activity of the mixtures tested. Removals reached values of up to 99,7% for chlorination using a chlorine dose of 2,75 mg L⁻¹ and 30 minutes contact time. Removal was greater than 99,9% for photolysis at a dose of 186 mJ.cm⁻². Furthermore, statistical analyses indicated that there was no significant difference in removal efficiencies between treatments for the combinations studied.

Keywords: Chlorination; photolysis; oxidation; micropollutants; water treatment; hormones; surfactants.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o tratamento de água surgiu no final do século XIX, quando o médico John Snow foi capaz de associar a sua ingestão com a proliferação de cólera. O principal objetivo do tratamento, naquela época, era a eliminação de risco à saúde causado por patógenos (LIBÂNIO, 2010). As estações de tratamento de água continuam sendo projetadas para a remoção desses organismos, sendo a eliminação destes e de alguns outros parâmetros, como cor e turbidez, o seu principal objetivo. Assim, alguns compostos químicos, que podem causar efeitos adversos à saúde, ainda não são considerados alvos do tratamento.

Nesse cenário, destacam-se os desreguladores endócrinos (DE), compostos que são capazes de interagir com o sistema endócrino, alterando suas funções, que ainda não estão presentes nas legislações de diversos países. Os riscos associados a essas substâncias ainda não são amplamente conhecidos, entretanto, diversos estudos indicam que há relação entre a exposição a DE e alterações, principalmente, no sistema reprodutor (COLBORN *et al.*, 1993; SAFE, 2000; GALLO *et al.*, 2016; SWEENEY *et al.*, 2016; SHEIKH *et al.*, 2016; SHEIKH *et al.*, 2017; VILELA *et al.*, 2018). Por esse motivo, é importante que sejam removidos nas estações de tratamento de água, para que não entrem em contato com o público.

Diversas substâncias químicas são classificadas como desreguladores endócrinos, como os hormônios naturais e sintéticos, surfactantes, fármacos, agrotóxicos e produtos de cuidados pessoais (BILA, 2005). Esses atingem os mananciais que são utilizados para captação de água para abastecimento por meio do lançamento de efluentes domésticos *in natura* e tratado, e do escoamento superficial, principalmente de áreas agrícolas (TERNES *et al.*, 1999; AQUINO *et al.*, 2013).

Nas estações de tratamento de água, as etapas de clarificação são projetadas para a remoção, principalmente, dos parâmetros cor e turbidez, não sendo eficientes na remoção desses micropoluentes (CHEN *et al.*, 2007). Entretanto, durante a etapa de desinfecção esses compostos podem ser removidos, dependendo da tecnologia utilizada e das condições de operação empregadas, merecendo destaque a cloração e a fotólise, tecnologias consolidadas no tratamento de água. De acordo com a literatura, ambas apresentam potencial de remoção dos DE, porém, estudos que avaliem a remoção de misturas desses compostos em condições técnica e economicamente aplicáveis devem ser realizados (ALUM *et al.*, 2004; COLEMAN *et al.*, 2004; WESTERHOFF *et al.*, 2005; ROLLOF, 2007; FONSECA *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2011; SCHENCK *et al.*, 2012; SARKAR *et al.*, 2014).

Metodologias para identificar essas substâncias em baixas concentrações foram desenvolvidas apenas nas últimas décadas, justificando o fato desta preocupação ser emergente. Entre os métodos existentes, é possível ressaltar as análises químicas, os ensaios *in vitro* e os ensaios *in vivo*, sendo este último fundamental para caracterizar efeitos biológicos potenciais (BILA, 2005). Os ensaios *in vitro* avaliam a atividade estrogênica por meio de mecanismos de ação que elucidam respostas, como os ensaios de proliferação celular. Destaca-se, o ensaio YES (*Yeast Estrogen Screen*), desenvolvido em 1996 por Routledge e Sumpter. Esse ensaio utiliza uma linhagem da levedura *Saccharomyces cerevisiae* e possui algumas vantagens, tais como baixo custo operacional, análises realizadas em ampla faixa de concentração, baixo limite de detecção, resultados que podem ser visualizados a olho nu e avaliação de efeito sinérgico, ou seja, o resultado engloba todos os compostos com atividade estrogênica, assim como ocorre no meio ambiente (ROUTLEDGE e SUMPTER, 1996; BILA; 2005).

Os desreguladores endócrinos avaliados no presente estudo foram os hormônios naturais estrona (E1) e 17 β -estradiol (E2), que são produzidos e excretados pelos seres humanos e animais de sangue quente; o hormônio sintético etinilestradiol (EE2), composto amplamente utilizado em contraceptivos orais e tratamentos hormonais; e o subproduto da degradação de surfactantes, 4-n-nonilfenol (NP), presente nos efluentes domésticos (SOLÉ *et al.*, 2000; LAGANÀ *et al.*, 2004). Esses compostos foram selecionados devido à sua frequente detecção em estações de tratamento de águas residuárias e nas águas superficiais. Ademais, são relevantes do ponto de vista do risco à exposição humana.

Tendo isso em vista, o presente trabalho objetivou avaliar a remoção da atividade estrogênica causada por misturas dessas substâncias por meio da cloração e da fotólise, na busca de identificar condições ótimas em que estas seriam removidas completamente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes químicos e métodos analíticos

Os desreguladores endócrinos E1 ($\geq 99\%$), E2 ($\geq 98\%$), EE2 ($\geq 98\%$) e NP (padrão analítico) foram obtidos da Sigma-Aldrich[®], assim como a solução de hipoclorito de sódio (10-15%) utilizado na cloração. Os solventes acetona, hexano, ácido clorídrico, metanol, ácido nítrico, etanol absoluto e peróxido de hidrogênio foram obtidos da Synth[®], assim como os reagentes do ensaio YES. A água utilizada no experimento foi coletada na região preservada de Torreões (Minas Gerais, Brasil), com qualidade semelhante à de tratamento pós-filtração em estação de tratamento de água. Foi atestado que essa água era livre de atividade estrogênica antes dos ensaios.

As análises de potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica, cor aparente, turbidez, dureza, carbono orgânico total, carbono total, carbono inorgânico, cloro livre e cloro total foram realizadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, AWWA e WEF, 2005) e o ensaio YES seguiu a metodologia de Routledge & Sumpter (1996).

2.2 Ensaio de cloração

Com base nos resultados obtidos no Capítulo 2 deste documento e por ser uma dose próxima da comumente utilizada nas estações de tratamento de água no Brasil, a dose de cloro igual a 2,75 mg. L⁻¹ foi avaliada neste estudo. Em relação ao tempo de contato, este foi fixado em 30 minutos, sendo todos os ensaios de cada combinação de DE realizados em triplicata.

Foram avaliadas quatro combinações de DE: E1+E2, E1+E2+NP; E1+E2+EE2 e E1+E2+EE2+NP. As concentrações iniciais de E1 e E2 foram iguais a 100 ng L⁻¹, enquanto as concentrações de EE2 e NP foram iguais a 50 e 1000 ng L⁻¹, respectivamente. Essas concentrações foram estabelecidas com base em valores reportados na literatura, para que representassem a realidade de águas superficiais (SNYDER, 1999; DING *et al.*, 2001; KOLPIN *et al.*, 2002; JOHNSON *et al.*, 2003; MOREIRA *et al.*, 2009; MOREIRA *et al.*, 2011; RESENDE *et al.*, 2017).

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA) da Universidade Federal de Juiz de Fora. Os ensaios de cloração foram realizados em batelada em béquer com capacidade de 1 litro. As amostras iniciais apresentavam volume igual a 700 mL, sendo 600 mL destinados à extração em fase sólida e 100 mL para as análises físico-químicas.

A dose de cloro foi determinada a partir de uma solução estoque de hipoclorito de sódio com concentração igual a 1000 mg. L⁻¹ de Cl₂, estocada a 4°C em frasco âmbar. A dose de cloro aplicada nas amostras foi calibrada antes de todos os ensaios, afim de garantir sua concentração, uma vez que esta pode variar de acordo com a temperatura. A eliminação do cloro residual, ao término da reação, ocorreu pela adição de 0,1 mL de metabissulfito de sódio 3% (m/V) para cada 100 mL de amostra.

2.3 Ensaio de fotólise

Os ensaios de fotólise foram realizados em escala de bancada em um reator com capacidade de 800 mL, com lâmpada de mercúrio de baixa pressão com potência de 80 W, envolvida em um tubo de quartzo, imersa na água em posição axial. Durante os experimentos,

o sistema foi mantido sob agitação por meio de um agitador magnético. Além disso, a lâmpada permanecia acesa por 15 minutos antes do início dos ensaios para que fosse atingida a sua estabilização de acordo com ensaio realizado por Oliveira (2003).

Afim de calcular o tempo de contato, a intensidade da lâmpada (i) foi determinada utilizando-se actinometria com peróxido de hidrogênio, de acordo com a metodologia de Nicole *et al.* (1990). A metodologia consistiu em preparar uma solução de peróxido de hidrogênio com concentração igual a 0,05 M e avaliar o decaimento ao longo do tempo por meio do espectrofotômetro no comprimento de onda de máxima absorção dessa solução (221 nm). Os intervalos de tempo avaliados foram 0, 3, 4, 5, 6, 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 25 e 30 minutos. A partir desses valores, foi possível calcular a intensidade média da lâmpada em fótons por segundo, sendo transformada em mW cm^{-2} utilizando os parâmetros constante de Avogadro, velocidade da luz, comprimento da onda e área do reator.

A partir do valor da intensidade da luz (i , em mW cm^{-2}) e da dose de UV escolhida (D , em mJ cm^{-2}), foi possível determinar o tempo de exposição (t , em s) por meio da equação 1:

$$D = i \cdot t \quad \text{Eq. (1)}$$

As doses foram escolhidas de acordo com a literatura. A portaria de consolidação nº 05/2017 determina que o menor valor deve ser igual a $1,5 \text{ mJ.cm}^{-2}$ (BRASIL, 2017), sendo esta a única exigência da Norma. De acordo com a legislação NSF/ANSI 55/2002, para sistemas de classe A – que visam a remoção de vírus e bactérias patogênicas – a dose deve ser, no mínimo igual a 40 mJ.cm^{-2} . Segundo essa mesma norma, para sistemas de classe B – que visam a remoção apenas de microrganismos não patogênicos – a dose deve ser superior a 16 mJ.cm^{-2} . Ainda, de acordo com o guia de tratamento de água da Associação Internacional da Água (IWA, 2004), o valor necessário para a remoção de 99,99% de bactérias e vírus seria igual a 186 mJ.cm^{-2} . Dessa forma, o estudo avaliou a remoção da atividade estrogênica dos desreguladores endócrinos aplicando-se essas quatro doses.

Sabendo que a remoção da atividade estrogênica dos desreguladores endócrinos segue o modelo de primeira ordem (REN *et al.*, 2017), foi possível calcular a constante de velocidade (k) a partir da concentração inicial (C_0), concentração (C) e tempo de exposição (t), utilizando a equação 2:

$$\ln (C/C_0) = -kt \quad \text{Eq. (2)}$$

Além disso, foi possível calcular o tempo de meia vida ($T_{1/2}$) da atividade estrogênica em cada mistura (Equação 3):

$$T_{1/2} = \ln 2 / k \quad \text{Eq. (3)}$$

2.4 Extração em Fase Sólida (SPE)

Para o procedimento de extração foram utilizados cartuchos C18 (500 mg, 6mL) BondElut da *Agilent*[®]. Os cartuchos foram condicionados com 6 mL de hexano, 2 mL de acetona, 6 mL de metanol e 10 mL de água deionizada com pH 3. Após isso, ocorreu a passagem da amostra, após ajuste do seu pH para 3 com ácido clorídrico. O analito foi eluído em 4 mL de acetona, que foi posteriormente evaporado em fluxo de nitrogênio. No momento dos ensaios, a amostra foi ressuspensa em 1 mL de etanol absoluto. A metodologia foi adaptada de Pereira (2011), modificando-se o solvente utilizado na ressuspensão (a autora havia utilizado acetonitrila) e eliminando a etapa de *clean up*, uma vez que foi constatado que parte dos compostos era perdida nesse procedimento.

2.5 Ensaio *in vitro* Yeast Estrogen Screen (YES)

O ensaio utilizado para a identificação da atividade estrogênica nas amostras foi o ensaio *in vitro* YES (*Yeast Estrogen Screen*), desenvolvido por Routledge e Sumpter (1996). Uma linhagem de levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi desenvolvida no Departamento de Genética de Glaxo, inserindo-se o gene que codifica o receptor de estrogênio humano (REh) e plasmídeos de expressão com o gene repórter que codifica Lac-Z, fazendo com que o ensaio pudesse identificar compostos que apresentem atividade estrogênica (ROUTLEDGE E SUMPTER, 1996). Esses compostos interagem com os receptores de estrogênio que leva à síntese da enzima β -galactosidase, que, por sua vez, metaboliza o substrato cromogênico clorofenol vermelho- β -D-galactopiranosídeo (CPRG) presente no meio em lactose e vermelho de clorofenol, promovendo a alteração da cor do meio de amarelo a vermelho (ROUTLEDGE E SUMPTER, 1996).

A intensidade da cor vermelha, quantificada por espectrofotometria, foi comparada com uma curva padrão de 17 β -estradiol (54,48 $\mu\text{g. L}^{-1}$ a 26,6 ng. L^{-1}), para calcular a atividade estrogênica em equivalentes de estradiol (EQ-E2).

2.6 Análises estatísticas

Os resultados obtidos foram trabalhados no *software* Excel[®] do pacote Office (2016), inclusive a elaboração do modelo de primeira ordem. Para verificar a existência de diferença

estatística entre os dados foi realizada a análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey, com nível de significância igual a 5% para ambos, utilizando o programa SISVAR®.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Intensidade média da lâmpada

O valor obtido para a intensidade média da lâmpada foi igual a $0,297 \text{ mW.cm}^{-2}$, próximo ao reator utilizado por Alves *et al.* (2003). Esse valor é pequeno em relação a outros trabalhos identificados na literatura, que apresentaram intensidade média variando de 3,2 a $4,5 \text{ mW.cm}^{-2}$, entretanto, é interessante que esse valor seja mais baixo, pois se aproxima do identificado nas estações de tratamento de água (BILOTTA e DANIEL, 2012; SOUZA *et al.*, 2012). A partir desse valor, foi possível determinar o tempo de exposição necessário para as doses desejadas. Esse tempo foi igual a 5 segundos para a dose de $1,5 \text{ mJ cm}^{-1}$, 54 segundos para a dose de 16 mJ cm^{-2} , 2 minutos e 15 segundos para a dose de 40 mJ cm^{-2} e 10 minutos e 26 segundos para a dose de 186 mJ.cm^{-2} .

3.2 Parâmetros físico-químicos

A água de estudo apresentou boa qualidade (Tabela 11), sendo o pH próximo ao neutro e a turbidez igual a $0,1 \pm 0,0 \text{ uT}$. A maior parte do carbono encontrou-se na forma inorgânica.

Tabela 11: Qualidade físico-química da água usada nos ensaios de cloração e fotólise (valores médios \pm dp, n = 3).

| Parâmetro | Média \pm Desvio padrão | Parâmetro | Resultado |
|---------------------|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| <i>pH</i> | $7,9 \pm 0,5$ | <i>Dureza*</i> | $17 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ |
| <i>Cor aparente</i> | $12,8 \pm 4,0 \text{ uC}$ | <i>Carbono Orgânico Total*</i> | $0,18 \text{ mg.L}^{-1}$ |
| <i>CE</i> | $18,6 \pm 2,8 \text{ }\mu\text{s.cm}^{-1}$ | <i>Carbono Total*</i> | $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ |
| <i>Turbidez</i> | $0,1 \pm 0,0 \text{ uT}$ | <i>Carbono Inorgânico*</i> | $2,82 \text{ mg.L}^{-1}$ |

dp= desvio padrão; CE= condutividade elétrica; *A análise desses parâmetros foi realizada apenas uma vez.

3.2.1 Ensaios de cloração

Os parâmetros pH, cor aparente, turbidez e temperatura não sofreram grandes variações durante os ensaios de cloração da água contendo as diferentes combinações de DE (Tabela 12). Por outro lado, o valor final da condutividade elétrica foi quase o dobro do valor inicial, devido aos íons de cloro adicionados durante a reação.

Tabela 12: Qualidade físico-química da água dos ensaios de cloração (dose de cloro=2,75 mg L⁻¹; tempo de contato = 30 minutos) (valores médios ± dp, n = 3).

| Parâmetro | Antes da cloração | Depois da cloração | | | |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|------------|------------|--------------|
| | | E1+E2 | E1+E2+NP | E1+E2+EE2 | E1+E2+EE2+NP |
| pH | 7,9 ± 0,5 | 7,3 ± 0,1 | 8,1 ± 0,1 | 8,4 ± 0,1 | 7,9 ± 0,1 |
| Cor aparente (uC) | 12,8 ± 4,0 | 10,9 ± 0,1 | 12,1 ± 1,8 | 9,7 ± 0,5 | 11,7 ± 0,8 |
| CE(μs.cm ⁻¹) | 18,6 ± 2,8 | 36,8 ± 2,0 | 32,1 ± 1,6 | 35,3 ± 1,7 | 32,9 ± 0,7 |
| Turbidez (uT) | 0,1 ± 0,0 | 0,1 ± 0,1 | 0,1 ± 0,0 | 0,1 ± 0,0 | 0,1 ± 0,0 |
| Temperatura (°C) | 23,0 ± 2,0 | 24,0 ± 0,0 | 23,0 ± 1,0 | 20,3 ± 0,6 | 23,3 ± 1,2 |
| Cloro livre (mg.L ⁻¹) | 2,75* | 2,4 ± 0,1 | 1,4 ± 0,4 | 2,1 ± 0,1 | 1,2 ± 0,2 |
| Cloro total (mg.L ⁻¹) | - | 2,5 ± 0,1 | 2,3 ± 0,1 | 2,2 ± 0,1 | 2,3 ± 0,1 |

dp= Desvio padrão; CE= condutividade elétrica; *cloro adicionado.

O valor do cloro livre foi maior na combinação E1+E2, fato esperado devido à menor concentração de espécies que poderiam reagir. A combinação E1+E2+EE2 apresentou o segundo maior valor. Apesar da combinação E1+E2+NP também apresentar três compostos, o valor de cloro livre desta deve ser menor devido à maior concentração do composto NP. Para a combinação de todos os compostos, o valor de cloro livre atingiu 1,2 mg L⁻¹ de Cl₂, resultante da maior reatividade dessa mistura. A análise de cloro total demonstrou que a concentração final de cloro variou de 2,2 a 2,5 mg L⁻¹ de Cl₂. O maior valor de cloro combinado foi igual a 0,9 mg L⁻¹ de Cl₂, ou seja, a água de estudo não possuía uma demanda inicial de cloro elevada.

3.2.2 Ensaios de fotólise

A qualidade físico-química da água não sofreu grandes alterações durante a fotólise para todas as combinações e doses aplicadas (Tabelas 13 a 16). Esse fato já havia sido observado em outros estudos que avaliaram esse tratamento (OLIVEIRA, 2013, 2000; SOUZA *et al.*, 2012). Em relação ao pH, apesar de alguns autores apontarem a influência que este parâmetro pode apresentar na eficiência de remoção dos DE (JI *et al.*, 2013), optou-se por realizar os ensaios em pH natural. Isso porque o ajuste desse parâmetro afim de melhorar esse processo, ou seja, a diminuição do pH, onera o tratamento e, geralmente, não é realizado nas estações de tratamento de água.

A turbidez foi constante e baixa, favorecendo o tratamento. O valor inicial da turbidez é fundamental para prever a eficiência do tratamento, uma vez que a radiação ultravioleta pode ser dispersa pelas partículas em suspensão (GIESE e DARBY, 2000). Dessa forma, percebe-se que a realização da fotólise após as etapas de clarificação, como proposto no presente trabalho, apresenta maior potencial de remoção dos desreguladores endócrinos.

Tabela 13: Qualidade físico-química da água dos ensaios de fotólise E1+E2 (valores médios \pm dp, n=3).

| Parâmetro | Inicial | 1,5 mJ.cm ⁻² | 16,0 mJ.cm ⁻² | 40,0 mJ.cm ⁻² | 186,0 mJ.cm ⁻² |
|--|----------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <i>pH</i> | 6,9 \pm 0,1 | 6,8 \pm 0,1 | 7,0 \pm 0,0 | 6,8 \pm 0,1 | 7,0 \pm 0,0 |
| <i>Cor aparente (uC)</i> | 9,5 \pm 1,2 | 9,7 \pm 1,7 | 9,5 \pm 1,1 | 9,3 \pm 1,4 | 10,3 \pm 1,5 |
| <i>CE(μs.cm⁻¹)</i> | 19,2 \pm 0,2 | 20,7 \pm 0,2 | 21,4 \pm 1,0 | 20,3 \pm 0,5 | 21,4 \pm 0,5 |
| <i>Turbidez (uT)</i> | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 |
| <i>Temperatura (°C)</i> | 22,9 \pm 0,3 | 24,0 \pm 0,2 | 24,9 \pm 0,4 | 25,4 \pm 0,6 | 27,7 \pm 0,8 |

dp = desvio padrão; CE= condutividade elétrica.

Tabela 14: Qualidade físico-química da água dos ensaios de fotólise E1+E2+NP (valores médios \pm dp, n=3).

| Parâmetro | Inicial | 1,5 mJ.cm ⁻² | 16,0 mJ.cm ⁻² | 40,0 mJ.cm ⁻² | 186,0 mJ.cm ⁻² |
|---|----------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <i>pH</i> | 6,7 \pm 0,0 | 6,7 \pm 0,0 | 6,8 \pm 0,3 | 7,1 \pm 0,6 | 7,1 \pm 0,4 |
| <i>Cor aparente (uC)</i> | 9,2 \pm 0,6 | 8,3 \pm 0,6 | 8,8 \pm 4,8 | 9,5 \pm 1,0 | 9,7 \pm 1,7 |
| <i>CE (μs.cm⁻¹)</i> | 18,4 \pm 0,3 | 19,4 \pm 0,2 | 18,9 \pm 0,6 | 19,7 \pm 1,3 | 18,5 \pm 1,1 |
| <i>Turbidez (uT)</i> | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 |
| <i>Temperatura (°C)</i> | 22,7 \pm 0,1 | 23,6 \pm 0,1 | 24,2 \pm 0,1 | 23,1 \pm 0,2 | 27,7 \pm 0,8 |

dp = Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica.

Tabela 15: Qualidade físico-química da água dos ensaios de fotólise E1+E2+EE2 (valores médios \pm dp, n=3).

| Parâmetro | Inicial | 1,5 mJ.cm ⁻² | 16,0 mJ.cm ⁻² | 40,0 mJ.cm ⁻² | 186,0 mJ.cm ⁻² |
|---|----------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <i>pH</i> | 6,6 \pm 0,0 | 6,8 \pm 0,0 | 6,7 \pm 0,1 | 6,8 \pm 0,0 | 6,7 \pm 0,0 |
| <i>Cor aparente (uC)</i> | 27,0 \pm 1,1 | 29,9 \pm 1,1 | 29,8 \pm 2,0 | 29,4 \pm 0,6 | 29,0 \pm 5,2 |
| <i>CE (μs.cm⁻¹)</i> | 20,7 \pm 0,3 | 20,4 \pm 0,4 | 19,9 \pm 0,4 | 20,3 \pm 0,3 | 19,5 \pm 1,0 |
| <i>Turbidez (uT)</i> | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 |
| <i>Temperatura (°C)</i> | 25,0 \pm 0,0 | 24,3 \pm 0,1 | 24,9 \pm 0,1 | 24,2 \pm 0,1 | 27,0 \pm 0,2 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica.

Tabela 16: Qualidade físico-química da água dos ensaios de fotólise E1+E2+EE2+NP (valores médios \pm dp, n=3).

| Parâmetro | Inicial | 1,5 mJ.cm ⁻² | 16,0 mJ.cm ⁻² | 40,0 mJ.cm ⁻² | 186,0 mJ.cm ⁻² |
|---|----------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| <i>pH</i> | 6,5 \pm 0,0 | 6,6 \pm 0,0 | 6,5 \pm 0,0 | 6,6 \pm 0,0 | 6,7 \pm 0,1 |
| <i>Cor aparente (uC)</i> | 9,8 \pm 1,2 | 9,9 \pm 1,9 | 9,5 \pm 3,1 | 10,0 \pm 1,8 | 9,2 \pm 2,5 |
| <i>CE (μs.cm⁻¹)</i> | 20,7 \pm 0,3 | 20,2 \pm 0,4 | 19,7 \pm 0,7 | 20,6 \pm 0,3 | 20,3 \pm 0,5 |
| <i>Turbidez (uT)</i> | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 | 0,1 \pm 0,0 |
| <i>Temperatura (°C)</i> | 25,0 \pm 0,5 | 24,8 \pm 0,1 | 25,2 \pm 0,1 | 24,3 \pm 0,2 | 26,9 \pm 0,5 |

DP= Desvio padrão; n= número de amostras; CE= condutividade elétrica.

A temperatura da água, para a dose de 186,0 mJ.cm⁻², foi maior do que para as doses menores. Isso porque a lâmpada ultravioleta é aquecida durante sua utilização. De fato, é recomendado o uso de sistemas de resfriamento para doses muito elevadas. Entretanto, como o

maior tempo de exposição utilizado foi de aproximadamente 10 minutos, não se julgou necessária a utilização deste aparato.

3.3 Atividade estrogênica

Antes da realização dos ensaios, foi constatado por meio do ensaio YES que a água utilizada no estudo não apresentava atividade estrogênica, portanto, não interferiu nos resultados obtidos.

3.3.1 Ensaios de cloração

A remoção da atividade estrogênica variou de 98,7 a 99,7%, resultando em um residual máximo igual a 2,3 ngL⁻¹ EQ-E2 (Figura 15). Houve diferença significativa entre as diferentes combinações, sendo que o teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) agrupou as misturas da seguinte maneira: E1+E2+NP e E1+E2+EE2, que apresentaram uma remoção média mais baixa, E1+E2+NP e E1+E2+EE2+NP, apresentando remoção mediana, e E1+E2 e E1+E2+EE2+NP, com média mais elevada de remoção. Apesar desse resultado, a diferença entre a remoção média mais baixa (98,7%) e a remoção média mais alta (99,7%) foi pequena, elevando a atividade estrogênica remanescente de 0,4 para 2,3 ngL⁻¹ EQ-E2 e, por esse motivo, a eficiência de remoção de todas as combinações foi considerada elevada.

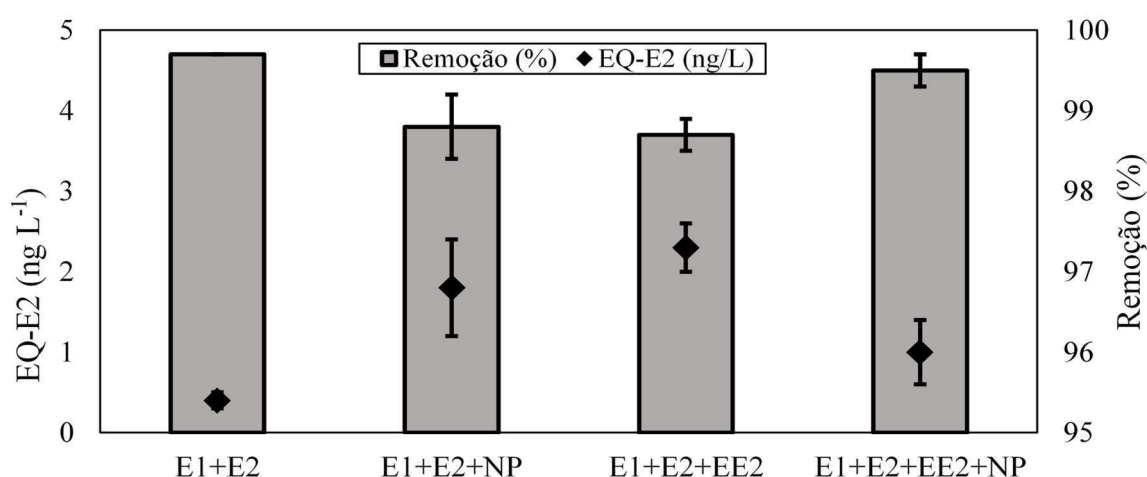


Figura 15: Atividade estrogênica remanescente (ng.L⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) nos ensaios de cloração (valores médios e desvio padrão).

No ensaio E1+E2, a remoção foi a mais alta obtida, sendo que nesse caso, o residual foi de 0,4 ng L⁻¹. Ao adicionar o nonilfenol a essa mistura, a remoção diminuiu para 98,8%. A adição do NP não aumentou a atividade estrogênica inicial, uma vez que esse DE é 2,57.10⁵ vezes menos potente que o E2 (BECK *et al.*, 2006). Nesse caso, a diminuição de 0,9% na

eficiência de remoção resultou em um acréscimo de $1,4 \text{ ng L}^{-1}$ na atividade estrogênica remanescente ($0,4$ para $1,8 \text{ ng L}^{-1}$). A mesma queda de eficiência ocorreu ao adicionar o EE2 ao ensaio, que apresentou remoção média de 98,7%. Como a atividade estrogênica inicial era mais alta devido à presença do hormônio sintético que apresenta potência relativa igual a 0,75, o residual foi igual a $2,3 \text{ ng L}^{-1}$, o maior valor identificado no estudo (BECK *et al.*, 2006).

Ao contrário do que se esperava, ao adicionar o NP e o EE2, simultaneamente, ao ensaio E1+E2, a remoção média se manteve quase constante, sendo igual a 99,5%. Esse resultado é interessante pois no meio ambiente os compostos estão presentes conjuntamente, sendo fundamental que a sua remoção seja elevada em matrizes mais complexas. A atividade estrogênica remanescente desse ensaio foi igual a $1,0 \pm 0,4 \text{ ng L}^{-1}$ EQ-E2.

A concentração remanescente de atividade estrogênica é condizente com os dados apresentados na literatura. Fan *et al.* (2013) avaliaram a presença de desreguladores endócrinos na saída de 62 estações de tratamento de água na China. Nesse estudo, 17β -estradiol e estrona foram detectados em 53 estações, sendo a concentração máxima encontrada igual a $1,7$ e $0,1 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Já o NP foi identificado em 55 estações, com concentrações atingindo valores de até 558 ng L^{-1} . O mesmo estudo foi realizado por Gerolin (2008) no Brasil, que identificou valores de E1, E2, EE2 e NP iguais a $0,1$; $1,48$; 472 e 87 ng L^{-1} , respectivamente. O estudo realizado por Rodriguez-Mozaz *et al.* (2004) na Espanha, identificou o composto EE2 na concentração de $2,5 \text{ ng L}^{-1}$, valor abaixo do reportado por Gerolin (2008) e mais consistente com os dados do presente estudo.

Apesar do resultado satisfatório, não é possível afirmar que a atividade estrogênica remanescente não apresenta risco à saúde dos seres humanos, pois os valores máximos recomendados à exposição humana ainda não foram completamente estabelecidos. De acordo com o estudo realizado por Bastos *et al.* (2009), o valor máximo desejável para o E2 é igual a $5,47 \text{ ng L}^{-1}$, sendo que esse valor não apresenta risco aos lactentes. Por outro lado, de acordo com Plotan *et al.* (2014), um estudo realizado pela Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura e pela Organização Mundial da Saúde estabeleceu que a ingestão diária não deveria ser superior a 50 ng kg^{-1} , valor muito superior ao estabelecido por Bastos *et al.* (2009), considerando o peso médio do lactente igual a 2 kg (BARROS FILHO *et al.*, 1996). Assim, percebe-se que mais estudos que avaliem o risco dos desreguladores endócrinos aos seres humanos devem ser realizados.

Eficiências de remoção acima de 98% para esses compostos por meio da cloração já haviam sido reportadas anteriormente em alguns estudos, demonstrando que esses DE podem ser oxidados devido, principalmente, à presença de grupos hidroxílicos ligados ao anel

aromático (ALUM *et al.*, 2004; WESTERHOFF *et al.*, 2005; CHOI *et al.*, 2006; PEREIRA *et al.*, 2011; SCHENCK *et al.*, 2012). Entretanto, as concentrações iniciais utilizadas nos outros estudos eram, no mínimo, dez vezes maiores do que as utilizadas neste estudo, demonstrando que, mesmo em baixas concentrações, próximas às identificadas no meio ambiente, a cloração pode ser eficiente na remoção da atividade estrogênica de desreguladores endócrinos.

3.3.2 Ensaios de fotólise

A fotólise foi eficiente na remoção de atividade estrogênica de todas as combinações de DE (Figura 16), com remoção completa na dose de 186 mJ.cm⁻².

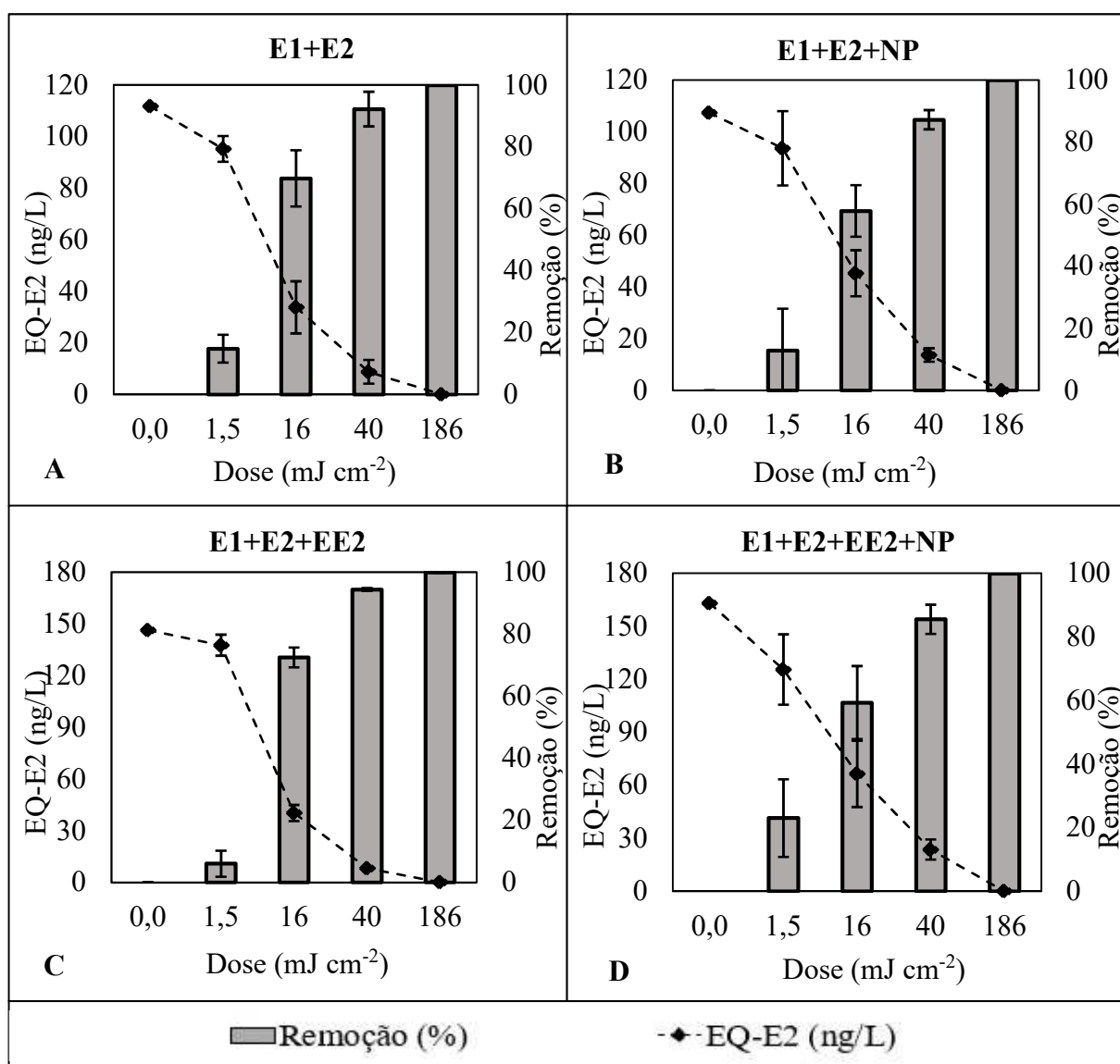


Figura 16: A) Atividade estrogênica remanescente (ngL⁻¹ EQ-E2) e eficiência de remoção (%) nos ensaios de fotólise da mistura E1+E2; B) da mistura E1+E2+NP; C) da mistura E1+E2+EE2; D) da mistura E1+E2+EE2+NP (valores médios e desvios padrão).

Houve aumento significativo ($\alpha = 0,05$) da eficiência de remoção com o aumento da dose de 1,5 a 186 mJ cm^{-2} , para todas as combinações de DE testadas. Além disso, o comportamento das misturas foi semelhante para todas as doses aplicadas.

A menor dose, recomendada como a dose mínima a ser aplicada visando o tratamento de água de acordo com a Portaria de Consolidação nº 05/2017, foi capaz de remover de 6 a 23% da atividade estrogênica, com atividade estrogênica remanescente média de até 138 ng L^{-1} EQ-E2. As doses de 16 e 40 mJ.cm^{-2} , recomendadas pela norma americana, foram capazes de remover, em média, de 57,8 a 72,5% e 85,5 a 94,4% da atividade, respectivamente. A dose de 40 mJ.cm^{-2} é a mínima recomendada para sistemas que visem a remoção de vírus e bactérias patogênicas. Entretanto, no que diz respeito à remoção de desreguladores endócrinos, esse valor ainda não é suficiente para garantir a eliminação de risco à saúde humana, já que ainda apresentava atividade estrogênica de até 24 ng L^{-1} EQ-E2 ao final do tratamento. Por outro lado, a dose recomendada pela Associação Internacional da Água (186 mJ.cm^{-2}) foi suficiente para a eliminação da atividade estrogênica das misturas, sendo a atividade estrogênica remanescente abaixo do limite de detecção do método (aproximadamente 1 ng L^{-1}). O tempo de exposição necessário para essa dose foi igual a 10 minutos e 26 segundos, porém, esse tempo pode ser reduzido ao utilizar reatores munidos de lâmpadas de maior intensidade média.

Elevada remoção de atividade estrogênica pela fotólise já havia sido relatado na literatura, entretanto, as concentrações iniciais dos DE utilizadas foram muito maiores, incompatíveis com as quantificadas no ambiente (COLEMAN *et al.*, 2004; ROLLOF, 2007; PUMA *et al.*, 2010; FONSECA *et al.*, 2011; SARKAR *et al.*, 2014). Um dos motivos para isso é a dificuldade de se trabalhar com concentrações muito baixas, devido aos limites de detecção dos DE pelos métodos existentes. Além disso, os tempos de exposição utilizados são muito elevados, sendo incompatíveis com os utilizados em estações de tratamento de água. O menor tempo foi identificado no trabalho realizado por SARKAR *et al.* (2014), sendo igual a 75 minutos. Nesse contexto, é válido ressaltar que nenhum trabalho que utilizasse esses compostos em concentrações próximas às reais e tempos de exposição inferior a 10 minutos foi identificado.

A remoção da atividade estrogênica dos desreguladores endócrinos, além de ser semelhante para todas as combinações, seguiu o comportamento de primeira-ordem (Figura 17), como esperado (REN *et al.*, 2017).

A maior constante de velocidade ($k = 1,296 \text{ min}^{-1}$) foi encontrada para a mistura E1+E2+EE2, ou seja, a degradação dos compostos nessa combinação ocorreu de maneira mais acelerada (Tabela 17). Os valores de constante de velocidade identificados são superiores aos

identificados na literatura, fato que pode estar relacionado com a grande discrepância da concentração inicial dos compostos.

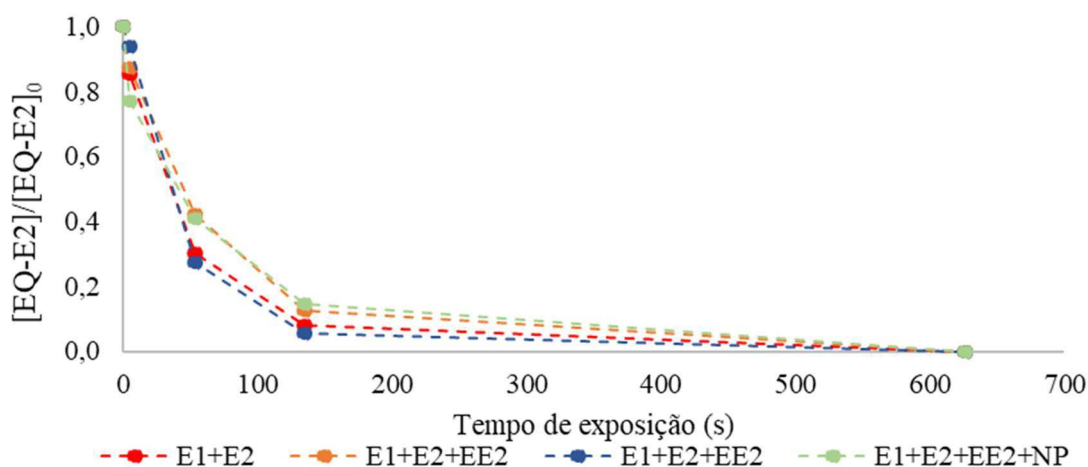


Figura 17: Decaimento da atividade estrogênica durante a fotólise das misturas avaliadas (concentração normalizada em função do tempo).

Tabela 17: Parâmetros do modelo de decaimento da concentração dos desreguladores endócrinos.

| Composição da mistura | R ² | k (min ⁻¹) | T _{1/2} (s) |
|-----------------------|----------------|------------------------|----------------------|
| E1+E2 | 0,995 | 1,122 | 37 |
| E1+E2+NP | 0,999 | 0,900 | 46 |
| E1+E2+EE2 | 0,997 | 1,296 | 32 |
| E1+E2+EE2+NP | 0,990 | 0,822 | 51 |

Rodrigues (2017) avaliou a degradação do E2 por fotólise, utilizando as concentrações de 500, 750 e 1000 µg L⁻¹, e obteve k igual a 0,0177, 0,0152 e 0,0175 min⁻¹, respectivamente. Assim, percebe-se que, no caso da fotólise, a concentração inicial do DE pode ocasionar grande influência na eficiência de remoção, sendo interessante uma vez que a concentração dos DE em matrizes ambientais não atinge valores tão elevados. Avaliando o tempo de meia vida (T_{1/2}), ou seja, o tempo necessário para remover 50% da concentração inicial, a mesma diferença foi notada, uma vez que, neste estudo, valores inferiores a um minuto foram obtidos, enquanto Rodrigues (2017) obteve o valor de 4,7 minutos para a menor concentração estudada.

Com esses resultados é possível perceber que a fotólise pode ser utilizada eficientemente na remoção da atividade estrogênica dos desregulados endócrinos visando o tratamento de água, sendo necessário apenas utilizar doses suficientes, que podem ser alcançadas utilizando tempos de contato maiores (no presente estudo, esse tempo seria próximo a 10 minutos) ou empregando-se reatores que possuam maior intensidade de radiação UV, afim de minimizar o tempo de exposição. Entretanto, estudos que avaliem os subprodutos formados e os efeitos que esses compostos químicos remanescentes podem causar à saúde humana devem ser estudados mais profundamente, combinando análises *in vitro* e *in vivo*.

4. CONCLUSÃO

Tanto a cloração como a fotólise resultaram em elevada eficiência de remoção da atividade estrogênica nas misturas propostas nesse trabalho em determinadas condições. A cloração foi capaz de remover até 99,7% da atividade estrogênica das amostras utilizando-se dose de cloro igual a 2,75 mg. L⁻¹ e tempo de contato igual a 30 minutos. A fotólise apresentou remoções superiores a 99,9% para a dose de 186 mJ cm⁻² para todas as combinações de desreguladores endócrinos avaliadas. Ressalta-se que as concentrações iniciais dos desreguladores endócrinos utilizadas foram próximas às identificadas no meio ambiente e que as condições utilizadas em ambos os processos foram semelhantes às aplicadas nas estações de tratamento de água.

Entretanto, é necessário que os subprodutos desses processos de remoção sejam avaliados, aliando técnicas *in vitro* e *in vivo*, afim de minimizar o risco à saúde humana. Além disso, é recomendado que sejam realizados mais estudos que avaliem o risco que esses desreguladores endócrinos e os seus subprodutos podem causar aos seres humanos, uma vez que esses valores ainda não foram completamente definidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALUM, A.; YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; ABBASZADEGAN, M. Oxidation of Bisphenol A, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinyl Estradiol and Byproduct Estrogenicity, *Environmental Toxicology*, v. 19, n.3, p. 257-264, 2004.
- ALVES, C. V. P.; CHERNICHARO, C. A. L.; SPERLING, M. V. Desenvolvimento de sistema simplificado e de baixo custo para desinfecção de esgotos tratados biologicamente. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 22., 2003, Joinville. Anais. Joinville: ABES, 2003. v.1.
- APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: WEF:1368 p. 2005.
- AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura, *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n.3, p. 187-204, 2013.
- BARROS FILHO, A.; BARBIERI, M.; GUTIERREZ, M.; BETTIO, H.; RICCO, R. Peso ao nascer e crescimento físico do lactente. *Medicina (Ribeirao Preto. Online)*, v. 29, p. 258-268, 1996.
- BASTOS, R.K.X.; BEVILACQUA, P.D.; MIERZWA, J.C. Análise de Risco Aplicada ao Abastecimento de Água para Consumo Humano. In: PÁDUA, V.L.P. (Coord.) Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Belo Horizonte: Ed. ABES, p. 327-360, 2009.

- BECK, I.C.; BRUHN, R.; GANDRASS, J. Analysis of estrogenic activity in coastal surface waters of the Baltic Sea using the yeast estrogen screen. *Chemosphere*, v. 63, n. 11, p.1870-1878, 2006.
- BILA, D. M. Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -estradiol pelo processo de ozonização. *Tese de doutorado em Ciências em Engenharia Química*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.
- BILLOTA, P.; DANIEL, L.A. Utilização de lâmpadas germicidas na desinfecção de esgoto sanitário. *Revista Ambiente e Água*, v. 7, n.1, 2012.
- BRASIL. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 2017.
- CHEN, C.Y.; WEN, T.Y.; WANG, G.S.; CHENG, H.W.; LIN, Y.H.; LIEN, G.W. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, v. 378, n.3, p. 352-365, 2007.
- CHOI, K.J.; KIM, S.G.; KIN, C.W.; PARK, J.K. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n.3, p. 399-408, 2006.
- COLBORN, T.; VOM SAAL, F.S.; SOTO, A.M. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives*, v. 101, n. 5, p. 378-384, 1993.
- COLEMAN, H.M.; ROUTLEDGE, E.J.; SUMPTER, J.P.; EGGINS, B.R.; BYRMW, J.A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. *Water Research*, v. 38, n. 14, p. 3233-3240, 2004.
- DING, W.H.; TZING, S.H. Analysis of nonylphenol polyethoxilates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry and electron impact and chemical ionization. *Journal of Chromatography*, v. 824, p 79-90, 2001.
- FONSECA, A.P.; LIMA, D.L.D.; ESTEVES, V.I. Degradation by solar radiation of estrogenic hormones monitored by UV-Visible spectroscopy and Capillary electrophoresis. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 215, n. 1-4, p. 441-447, 2011.
- GALLO, M.V.; RAVENSCROFT, J.; CARPENTER, D.O.; FRYE, C.; AKWESASNE TASK FORCE ON THE ENVIRONMENT; COOK, B.; SCHELL, L.M. Endocrine disrupting chemicals and ovulation: Is there a relationship? *Environmental Research*, v. 151, p. 410-418, 2016.
- GEROLIN, E.R.R. Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré - São Paulo. Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- GIESE, N.; DARBY, J. Sensitivity of organisms to different wavelengths of uv light: Implications on modeling of medium pressure uv systems. *Water Research*, v. 34, n. 16, p. 4007-4013, 2000.
- IWA- International Water Association. *Water Treatment and Pathogen Control: Process Efficiency in Achieving Safe Drinking Water*. Mark W. LeChevallier e Kwok-Keung Au, 2004.

- JI, Y; ZHOU, L; FERRONATO, C; YANG, X; SALVADOR, A; ZENG, C; CHOVELON, J. M. Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 254, p. 35-44, 2013.
- JOHNSON, A.; JÜRGENS, M. Endocrine active industrial chemicals, Release and occurrence in the environment. *Pure and Applied Chemistry*, v.75, p.1895-1904, 2003.
- 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 & Technology*, v.36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.
- LAGANÀ, A.; BACALONI, A.; DE LEVA, I.; FABERI, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural Waters. *Analytica Chimica Acta*, v.501, n.1, p.79–88, 2004.
- LIBANIO, M. Fundamentos de Qualidade e Tratamento, 3d. Campinas: Ed. Átomo. 2010.
- MOREIRA, D.S.; AQUINO, S. F.; AFONSO, R. J. C. F.; SANTOS, E. P. P. C.; PÁDUA, V.L. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. *Environmental Technology*, v.30, n.10, p.1041-1049, 2009.
- MOREIRA, M.A.; AQUINO, S.F.; COUTRIM, M.X.; SILVA, J.C.C.; AFONSO, R.J.C.F. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESILC-IT-TOF/MS). *Environmental Technology*, v.32, n.11-12, p.1409-1417, 2011.
- NICOLE, I.; DE LAAT, J.; DORE, M.; DUGUET, J.P.; BONNEL, C. Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxyde d'hydrogene. *Water Research*, v. 24, n. 2, p. 157-168, 1990.
- NSF/ANSI 55 – 2002. *Ultraviolet microbiological water treatment systems*. NSF International Standard/American National Standard, Estados Unidos, 2002.
- OLIVEIRA, E.C.M. Desinfecção de efluentes sanitários tratados através da radiação ultravioleta. *Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- PEREIRA, R.O. Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e o ozônio em água. *Tese de Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento*, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011
- PEREIRA, R.O.; POSTIGO, C.; de 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. 789-799, 2011.
- PLOTAN, M.; ELLIOT, C.T.; FRIZZELL, C.; CONNOLLY, L. Estrogenic endocrine disruptors present in sports supplements. A risk assessment for human health. *Food Chemistry*, v. 159, p. 157-165, 2014.

- PUMA, G.L.; PUDDU, V.; TSANG, H.K.; GORA, A.; TOEPFER, B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 388-397, 2010.
- REN, D.; HUANG, B.; XIONG, D.; HE, H.; MENG, X.; PAN, X. Photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in dissolved humic substances solution: Kinetics, mechanism and estrogenicity variation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 54, p. 196–205, 2017.
- RESENDE, T. C.; NETO, J. M.; AZEVEDO, T. S.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. O. *Estudo Comparativo Entre as Concentrações de Hormônios Reportados em Matrizes Ambientais Aquosas no Brasil e no Exterior*. In: Congresso ABES – FENASAN 2017. São Paulo. 2017.
- RODRIGUES, A.G. Avaliação da influência da matéria orgânica na fotólise de compostos desreguladores endócrinos. *Trabalho de Conclusão de Curso do Curso de Química Industrial*, Porto Alegre, 2017.
- RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M.J.; BARCELO, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, v. 1045, p. 85-92, 2004.
- ROLOFF, G.A. Degradação do hormônio estradiol por eletrólise, fotólise e fotoeletrocatalise. 2007. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo.
- ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 15, n. 3, p. 241-248, 1996.
- SAFE, H.S. Endocrine disruptors and human health-is there a problem? An update. *Environmental Health Perspectives*, v. 108, n.6, p.487-493, 2000.
- SARKAR, S.; ALI, S.; REHMANN, L.; NAKHLA, G.; RAY, M.B. Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 278, p. 16-24, 2014.
- SCHENCK, K.; ROSENBLUM, L.; WIESE, T.E.; WYMER, L.; DUGAN, N.; WILLIAMS, D.; MASH, H.; MERRIMAN, B.; SPETH, T. Removal of estrogens and estrogenicity through drinking water treatment. *Journal of Water and Health*, v. 10, n. 1, p. 43-55, 2012.
- SHEIK, I.A.; TAYUBI, I.A.; AHMAD, E.; GANAIE, M.A.; BAJOUH, O.S.; AL BARS, S.F.; ABDULKARIM, I.M.J.; BEG, M.A. Computational insights into the molecular interactions of environmental xenoestrogens 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol, bisphenol A (BPA), and BPA metabolite, 4-methyl-2, 4-bis (4-hydroxyphenyl) pent-1-ene (MBP) with human sex hormone-binding globulin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.135, p. 284-291, 2017.
- SHEIKH, I.A.; TURKI, R.F.; ABUZENADAH, A.M.; DAMANHOURI, G.A.; BEG, M.A. Endocrine Disruption: Computational Perspectives on Human Sex Hormone-Binding Globulin and Phthalate Plasticizers. *PLOS ONE*, v. 11., n. 3, 2016.
- SNYDER, S.A. Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. *Environmental Science & Technology*, v.33, n.16, p.2814-2820, 1999.
- SOLÉ, M.; ALDA, M.J.L; CASTILLO, M.; PORTE, C.; LADEGAARD-PEDERSEN, K.; BARCELÓ, D. Estrogenicity Determination in Sewage Treatment Plants and Surface Waters

from the Catalonian Area (NE Spain), *Science of the Total Environment*, v.34, n. 24, p. 5076-5083, 2000.

SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S.; CAVALLINI, G. S. QUARTAROLI, L.; MARCON, L. R. C. Avaliação do emprego da radiação ultravioleta na desinfecção de esgoto sanitário. *In: Seminário de Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 33, n. 2, p. 117-126, jul./dez. 2012.

SWEENEY, M.F.; HASAN, N.; SOTO, A.M.; SONNENSCHNEIN, C. Environmental endocrine disruptors: Effects on the human male reproductive system. *Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders*, v. 16, n. 4, p.341-357, 2016.

TERNES, T.A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants II. Aerobic batch experiments with activated sludge, *Science of the Total Environment*, v. 225, p. 91-99, 1999.

WESTERHOFF, P.; YOO N, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 6649-6663, 2005.

VILELA, C.L.E.; BASSIN, J.P.; PEIXOTO, R.S. Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection. *Environmental Pollution*, v.235, p.546-559, 2018.

CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados mostraram que a cloração pode ser eficiente na remoção da atividade estrogênicas dos hormônios naturais E1 e E2 utilizando-se doses e tempos de contato usualmente utilizados em estações de tratamento de água, alcançando remoções de até 99,5% para dose de cloro igual a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de contato de 30 minutos. Além disso, não houve diferença significativa entre a remoção do E1 e do E2 e entre as concentrações alta e baixa do E2, assim, a diminuição da concentração inicial do E2 em dez vezes não afetou o desempenho do processo.

Assim como a cloração, a fotólise também foi eficiente na remoção da atividade estrogênica das amostras que continham misturas de E1, E2, EE2 e NP em concentrações próximas às identificadas no meio ambiente. A cloração foi capaz de remover até 99,7% da atividade estrogênica das amostras utilizando-se dose de cloro igual a $2,75 \text{ mg. L}^{-1}$ e tempo de contato igual a 30 minutos e a fotólise apresentou remoções superiores a 99,9% para a dose de 186 mJ cm^{-2} para todas as combinações de desreguladores endócrinos avaliadas.

As concentrações remanescentes de atividade estrogênica identificadas neste trabalho foram menores do que o valor máximo desejável que não causa danos aos seres humanos reportado na literatura. Entretanto, mais estudos aliando técnicas *in vitro* e *in vivo* devem ser realizados visando avaliar os potenciais efeitos adversos que as baixas concentrações dessas substâncias e os seus subprodutos podem causar, principalmente em relação aos seus efeitos crônicos, afim de minimizar o risco à saúde humana. Além disso, é recomendado que sejam realizados mais estudos que avaliem o risco que esses desreguladores endócrinos e os seus subprodutos podem causar aos seres humanos, uma vez que esses valores ainda não foram completamente definidos.