

## **I-267 – PANORAMA DA CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS POR ESTROGÊNIOS NO BRASIL**

**Gabriela Sá Leitão de Mello<sup>(1)</sup>**

Engenheira Sanitarista pela Escola de Engenharia Mauá e Mestre em Engenharia Hidráulica e Sanitária pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Docente da Faculdade de Engenharia “Engenheiro Celso Daniel”, do Centro Universitário da Fundação Santo André e da Escola de Engenharia Mauá, do Centro Universitário de Instituto Mauá de Tecnologia.

**Claudia Ikebara<sup>(2)</sup>**

Engenheira e Tecnóloga Ambiental pelo Centro Universitário Fundação Santo André

**Felipe Lourenço Pereira<sup>(3)</sup>**

Engenheiro e Tecnólogo Ambiental pelo Centro Universitário Fundação Santo André

**Mayla Ferrari Felici<sup>(4)</sup>**

Engenheira e Tecnóloga Ambiental pelo Centro Universitário Fundação Santo André

**Vanessa Santos Bigeli<sup>(5)</sup>**

Engenheira e Tecnóloga Ambiental pelo Centro Universitário Fundação Santo André

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Antonio Bastos, 461 – Apto. 12 – Vila Bastos – Santo André – São Paulo – CEP: 09040-220 – Brasil – Tel: +55 (11) 4437-3889 – e-mail: gabrielaleitao@hotmail.com

### **RESUMO**

A comunidade científica demonstra preocupação com diversas substâncias classificadas como interferentes endócrinos presentes na água e esgoto, brutos e tratados. Na literatura é possível observar que estas substâncias podem interferir nas funções endócrinas dos seres vivos mesmo em concentrações traço ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{ng.L}^{-1}$ ). No Brasil, ainda não existe monitoramento frequente da concentração destes contaminantes nos corpos d'água, sendo a sua principal fonte o lançamento de esgotos domésticos. Os tratamentos de esgoto e de água mostram-se ineficientes na completa remoção destes compostos. Assim, eles entram em contato com a fauna aquática e com o Homem, podendo interferir no sistema endócrino, causando efeitos adversos. O presente trabalho avaliou 22 estudos publicados no Brasil, em diversas regiões, e compilou os resultados de concentração de estrogênios em água bruta e tratada e no esgoto bruto e tratado. Os estrogênios mais excretados pela urina são os naturais estrona, 17  $\beta$ -estradiol, estriol e o sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol, utilizado em pílulas contraceptivas. Nos trabalhos avaliados, esses quatro estrogênios foram encontrados nas águas brutas e tratadas. Nos esgotos, não foi investigada a presença do estriol. Na água tratada, foram verificadas concentrações máximas dos estrogênios estrona em  $1,5 \text{ ng.L}^{-1}$ , 17  $\beta$ -estradiol em  $2600 \text{ ng.L}^{-1}$ , estriol em  $314 \text{ ng.L}^{-1}$  e 17 $\alpha$ -etinilestradiol em  $1900 \text{ ng.L}^{-1}$ . Na União Europeia, existe proposta de valores médios anuais para o 17  $\beta$ -estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol em águas brutas, e as concentrações médias encontradas neste trabalho superaram quase mil vezes os valores propostos pela União Europeia.

**PALAVRAS-CHAVE:** Interferentes endócrinos, estrogênios.

### **INTRODUÇÃO**

A classe de substâncias conhecidas como interferentes endócrinos, que são denominadas, também, como micropoluentes emergentes, são substâncias químicas sintéticas ou naturais que se acumulam no solo e nos rios e que, mesmo em concentrações traço ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $\text{ng.L}^{-1}$ ), podem interferir no sistema endócrino dos seres vivos (GHISELLI; JARDIM, 2006; SILVA, 2009; FONTENELE et al., 2010).

A comunidade científica demonstra a crescente preocupação com esses contaminantes e os principais órgãos mundiais vêm pesquisando esta questão, tais como Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), Organização Mundial de Saúde (OMS), Programa Internacional de Segurança Química (IPCS) e a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), além de ser pesquisada também pela União Europeia (UE). (BILA, 2005).

Os estrogênios fazem parte deste grupo de substâncias e podem ser naturais, produzidos pelos organismos dos seres vivos, como o 17  $\beta$ -estradiol, estrona e estriol, ou sintéticos, como o 17 $\alpha$ -etinilestradiol, que é largamente

encontrado nos esgotos devido à utilização das pílulas anticoncepcionais (RAIMUNDO, 2007). Na literatura, diversos efeitos adversos associados à exposição aos interferentes endócrinos vêm sendo relatados em animais e seres humanos como cânceres, problemas nos sistemas reprodutor e endócrino, e prejuízos às funções imunológicas (BILA, 2007).

A principal fonte de contaminação das águas por estrogênios dá-se pelo lançamento de esgotos domésticos, através, principalmente, da urina das mulheres, que os eliminam naturalmente e devido à utilização de contraceptivos (BILA, 2007; RAIMUNDO, 2011).

Os processos atuais de tratamento de água que, em geral, englobam os processos de coagulação, floculação, sedimentação/flotação, filtração e desinfecção, não têm se mostrado efetivos para a remoção de interferentes endócrinos (GEROLIN, 2008, GUIMARÃES, 2008; CASTRO, 2010). Os processos de tratamento de esgotos também não são eficientes na remoção destas substâncias (FERREIRA, 2008; KRAUSE, 2009).

Poucos compostos considerados interferentes endócrinos são regulamentados (RAIMUNDO, 2011). As legislações brasileiras sobre qualidade de água bruta e tratada não contemplam os estrogênios. Em julho de 2012, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), órgão do Ministério do Meio ambiente, publicou a Moção nº 61, recomendando ações para melhoria das técnicas de monitoramento e tratamento de água, de abastecimento e de efluentes, visando a remoção de micropoluentes, entre eles, os interferentes endócrinos (MEDEIROS, 2012). A União Europeia propõe para o 17  $\beta$ -estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol o valor médio anual de  $4 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g/L}$  e  $3,5 \times 10^{-5}$   $\mu\text{g/L}$ , respectivamente, em águas brutas (COMISSÃO EUROPEIA, 2012).

Neste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre os interferentes endócrinos e, a partir de 22 trabalhos publicados no Brasil, foi efetuada uma análise estatística das concentrações de estrogênios estrona, 17  $\beta$ -estradiol, estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

A metodologia utilizada para este trabalho foi a revisão bibliográfica e análise contextual e estatística das informações em relação aos estrogênios.

### **Revisão bibliográfica**

Para este trabalho, a consulta aos artigos científicos foi realizada em periódicos disponíveis na Scielo, ScienceDirect, SBU (Sistema de Bibliotecas da Unicamp), SIBI (Sistema Integrado de Bibliotecas Universidade de São Paulo), PubMed, bibliotecas virtuais de universidades federais e estaduais brasileiras e internacionais e o buscador de pesquisas GoogleScholar. A pesquisa teve início em março de 2012 e compreende artigos publicados até outubro de 2012. As palavras chaves utilizadas na pesquisa foram, interferentes endócrinos, disruptores endócrinos, perturbadores endócrinos, micropoluentes, estrogênios, água, esgoto, estrona, 17 $\beta$ -estradiol, estriol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol.

Foram levantados 135 artigos sobre interferentes endócrinos. Entretanto, para criação da base de dados, foram considerados os 22 trabalhos que realizaram a análise para determinação da concentração dos estrogênios estrona ( $E_1$ ), 17  $\beta$ -estradiol ( $E_2$ ), estriol ( $E_3$ ) e 17 $\alpha$ -etinilestradiol ( $EE_2$ ), presentes tanto em água bruta e tratada, quanto no esgoto bruto e tratado, no Brasil. Para facilitar a análise dos dados, todas as concentrações foram convertidas para a unidade  $\text{ng.L}^{-1}$ .

### **Análise estatística**

Parte dos resultados apresentados nos artigos é composta por valores abaixo de um limite mínimo de concentração preestabelecido (CARVALHO, 2003), caracterizados como não detectados (ND), ou seja, abaixo dos limites de Detecção ou Quantificação.

O Limite de Detecção (LD) é o menor valor de concentração do composto que o método consegue detectar, mas não necessariamente quantificar como um valor exato, variando em função do tipo de amostra (GHISELLI; JARDIM, 2006; INMETRO, 2010; CARDOSO, 2011; PERES, 2011). O Limite de Quantificação (LQ) é a menor concentração do composto que pode ser quantificada com exatidão e precisão pelo método utilizado (BRITO et. al., 2003; GHISELLI, JARDIM, 2006; PERES, 2011; CARDOSO, 2011).

Os métodos de análise estatística descritiva aplicam-se para valores numéricos positivos (CARVALHO, 2003). Portanto, valores Não Detectados devem ser tratados ou descartados na análise. Foram aplicados métodos incluindo e excluindo esses dados para comparação.

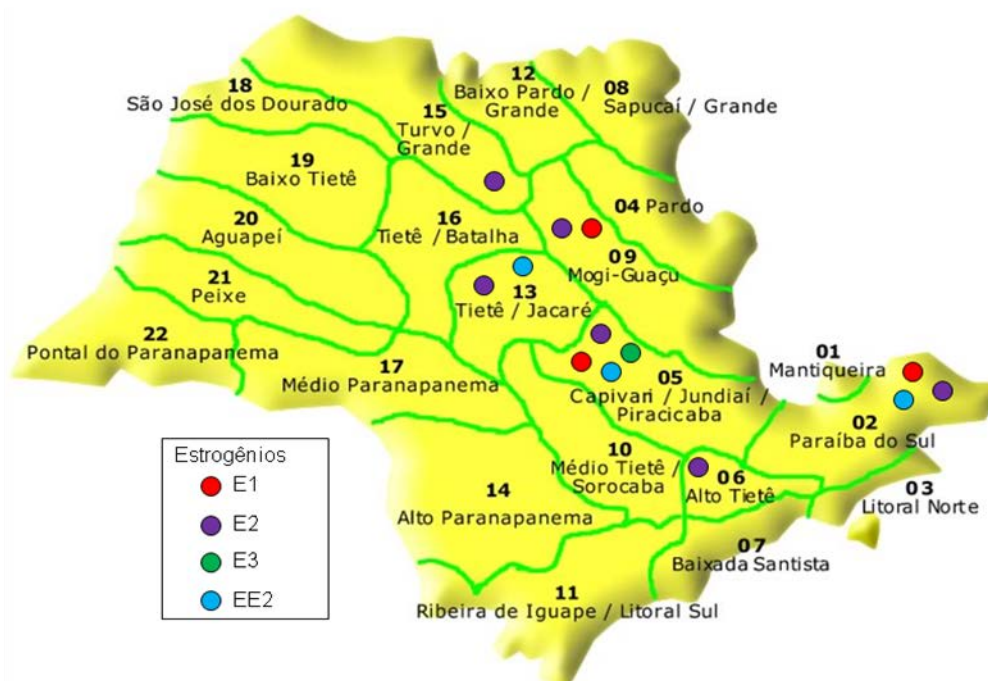
Dois recursos são adotados para o tratamento estatístico desses resultados: a substituição simples por algum valor específico ou uso de técnicas estatísticas para o tratamento. Os valores mais usados na substituição são o zero, a metade do valor de LQ ou o próprio valor de LQ (CARVALHO, 2003).

Neste trabalho adotou-se o método de substituição por metade do valor de LQ. Os manuais de análise estatística de dados de agências ambientais dos Estados Unidos e européias recomendam este método (EPA, 2006; EUROPEAN COMMISSION, 2001). Helsel (2005) apud Alves (2007) demonstrou resultados de uma pesquisa que utilizou diversos métodos estatísticos, onde ficou evidenciado que os valores substituídos pela metade não diferem de maneira significativa de métodos mais complexos.

O software Microsoft Office Excel 2010 foi empregado para confecção dos gráficos, o Microsoft Office PowerPoint 2010 para construir o mapa e o Microsoft Word 2010 para elaboração das tabelas. Para facilitar a visualização dos resultados alguns gráficos foram elaborados em escala logarítmica, este método permite enxergar todos os dados quando a escala apresenta uma grande amplitude.

## RESULTADOS

A figura 1 apresenta as 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) do Estado de São Paulo e os estrogênios que foram encontrados em suas águas superficiais. Com relação às investigações na água tratada, dos 645 municípios do estado, apenas 14 tiveram suas águas avaliadas com relação à presença de estrogênios. Já para o esgoto bruto e o tratado, o estado que apresentou maior quantidade de análises foi o Rio Grande do Sul.



**Figura 1: Mapa da distribuição dos estrogênios por UGRHI na água bruta no estado de São Paulo**

As tabelas 1, 2, 3 e 4 apresentam a localização e a faixa de concentração encontrada de todos os estrogênios na água bruta e tratada e no esgoto bruto e tratado, respectivamente. As tabelas revelam a grande amplitude das faixas de concentrações encontradas e o grande número de resultados abaixo dos limites de quantificação.

**Tabela 1 – Faixa de concentração dos estrogênios no Brasil em água bruta**

Região (cidade/ estado/ curso d'água)	E <sub>1</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	EE <sub>2</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )
Americana, SP - Rio Atibaia		<45		<16
Atibaia, SP - Rio Atibaia	<50 - 2,4	0,005 - 0,9	<0,6	<3,1 - <16
Barueri, SP - Rio Cotia		0,009 - 19,2		
Campinas, SP - ETA Campinas	0,15 - 11,6	3 - 9,07	3 - 3,93	<0,16 - 444
Campinas, SP - Ribeirão Anhumas	<50 - 12	< 0,6 - 6806	<0,6	<3,1 - 4390
Campinas, SP - Ribeirão Pinheiro		<45 - 354		<16
Campinas, SP - Rio Atibaia	<0,3 - 39	<0,6 - 3000	<0,6 - 40	<3,1 - 1700
Campinas, SP - Rio Capivari	<0,8 - <50	<5 - 252	<0,3 - 1398	<5 - 501
Cerquillo, SP - Rio Sorocaba		0,031 - 2,246		
Guararema, SP - Rio Paraíba do Sul	<70 - <561	<550 - <552		<567
Guarulhos, SP - Res. Tanque Grande		0,016 - 1,865		
Indaiatuba, SP - Rio Jundiá	<50	<5 - 4325		<5 - 725
Jaboticabal, SP - Córrego Rico	<600	<7,5 - 25,8		
Monte Alto, SP - Córrego Rico	<600	<7,5 - 30,6		
Paulínia, SP - Rio Atibaia	<50 - <24700	<5 - 28600		<5 - 1600
Paulínia, SP - Ribeirão Anhumas	<2400 - 3500	<1800 - 6000		1400 - 3500
Pind., SP - Rio Paraíba do Sul	<70 - <561	<550 - <552		<567
Piracicaba, SP - Rio Corumbataí			116 - 146	
Piracicaba, SP - Rio Piracicaba			137	191
São Carlos, SP - ETA São Carlos	1,5	<0,7	0,1	
São Carlos, SP - Rio Monjolinho		27,5		11,4 - 30,1
SJRP, SP - Rio Preto		0,029 - 1,081		
SJC, SP - Rio Paraíba do Sul	<70 - <561	<550 - <552		<567
Sumaré, SP - ETA Sumaré	0,33 - 0,54	5,25 - 7,27	1,09 - 6,1	<0,16 - 798
Taubaté, SP - Rio Paraíba do Sul	<70 - <561	<550 - <552		<567
Campo Grande, MS - Rio Guariroba	<0,5	<6,25		<6,25
Campo Grande, MS - Rio Lageado	<0,5	<6,25		<6,25
RMBH, MG - ETA Morro redondo		<1,4 - 6,2		<0,9 - 35
RMBH, MG - ETA Vargem das Flores		<1,4 - 21,3		<0,9 - 54
RMBH, MG - Rio das Velhas		<1,4 - 36,8		<0,9 - 15,5
RMC, PR - Canal Extravisor	<100 - 1040	<100 - 3210		<120 - 3980
RMC, PR - Rio Atuba	<100 - 1800	<100 - 13450		<120 - 5900
RMC, PR - Rio Iguaçu	<100 - 760	< 100 - 6280		<120 - 4530
RMC, PR - Rio Itaquí	<100 - 140	<100 - 1970		<120 - 170

Fonte: OTOMO19--; GHISELLI, JARDIM, 2006; LOPES, 2007; RAIMUNDO, 2007; SODRÉ, 2007; FILHO, 2008; GEROLIN, 2008; GUIMARÃES, 2008; MOREIRA, 2008; SOUZA, 2008; TORRES, 2009; MACHADO, 2010; OTOMO, 2010; SODRÉ, 2010; RAIMUNDO, 2011; UMBUZEIRO, 2011.

Notas: Res.: Reservatório

Pind.: Pindamonhangaba

SJRP: São José do Rio Preto

SJC: São José dos Campos

RMBH: Região Metropolitana de Belo Horizonte

RMC: Região Metropolitana de Curitiba

**Tabela 2 – Faixa de concentração dos estrogênios no Brasil em água tratada**

Região (cidade/ estado)	E <sub>1</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	E <sub>3</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	EE <sub>2</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )
Atibaia, SP		<LQ		
Barueri, SP		<LQ		
Campinas,SP	< 0,03 - 1,5	0,78 - 2600	< 0,3 - 125	< 0,05 - 1900
Cerquillo, SP		<LQ		
Guararema,SP	< 860 - < 864	< 876 - <880		< 865
Guarulhos, SP		<LQ		
Jaboticabal, SP	< 600	< 7,5 - 6,8		
Pindamonhangaba, SP	< 860 - < 864	< 876- 892		< 865
Piracicaba, SP			114 -314	197 - 305
RMBH, MG		< 1,4 -10		< 0,9 - 22,1
São Carlos, SP	1,5	<0,7	0,1	
São José do Rio Preto, SP		<LQ		
São José dos Campos, SP	<860 - <864	< 876 - <880		< 865
Sumaré, SP	0,07-0,1	1,02 - 1,48	1,48 - 2,05	< 0,05 - 472
Taubaté,SP	<860 - <864	< 876 - < 880		< 865

Fonte: OTOMO, 19--; GHISELLI, JARDIM, 2006; LOPES, 2007; GEROLIN, 2008; GUIMARÃES, 2008; MOREIRA, 2008; TORRES, 2009; OTOMO, 2010; RAIMUNDO, 2011; UMBUZEIRO, 2011.

Notas: RMBH: Região Metropolitana de Belo Horizonte

< LQ: Menor que o limite de quantificação

**Tabela 3 – Faixa de concentração dos estrogênios no Brasil em esgoto bruto**

Região (cidade/estado)	E <sub>1</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	EE <sub>2</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )
Campinas, SP	4830	6690	5810
Curitiba, PR	450 – 1000	1570 – 6080	690 - 5140
Porto Alegre, RS	<3,916- 8,85	< 5,656 - 6,57	< 3,568
RMF, CE	560 – 4750	< 64 – 7400	< 100 - 5230
Rio de Janeiro, RJ	40	21	5
São Paulo, SP	16 – 36	44 - 64	

Fonte: FERNANDES, 19--; TERNES, 1999; GHISELLI, JARDIM, 2006; CASTRO, 2010; CARDOSO, 2011; SOUZA, 2011; ALVES, 2012.

Nota: RMF: Região Metropolitana de Fortaleza

**Tabela 4 –Faixa de concentração dos estrogênios no Brasil em esgoto tratado**

Região	E <sub>1</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	E <sub>2</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )	EE <sub>2</sub> (ng.L <sup>-1</sup> )
Campinas, SP	4130	5560	5040
Campo Grande, MS	< 0,5	< 6,25	< 6,25
Curitiba, PR	260 - 1000	60 - 4120	110 - 2240
Porto Alegre, RS	< 3,916	< 5,656	< 3,568
Região metropolitana de Fortaleza, CE	< 48 - 2080	< 64 - 3420	< 100 - 1200

Fonte: GHISELLI; JARDIM, 2006; SOUZA, 2008; CASTRO, 2010; CARDOSO, 2011; SOUZA, 2011; ALVES, 2012.

A tabela 5 é uma compilação das tabelas 1, 2, 3 e 4 e apresenta as faixas de concentração de cada um dos estrogênios estudados. Observa-se que as concentrações máximas em água bruta são maiores do que as da água tratada e do esgoto bruto maiores do que o esgoto tratado, como esperado.

**Tabela 5 – Faixa de concentração em ng.L<sup>-1</sup> para todas as matrizes dos estrogênios estudados**

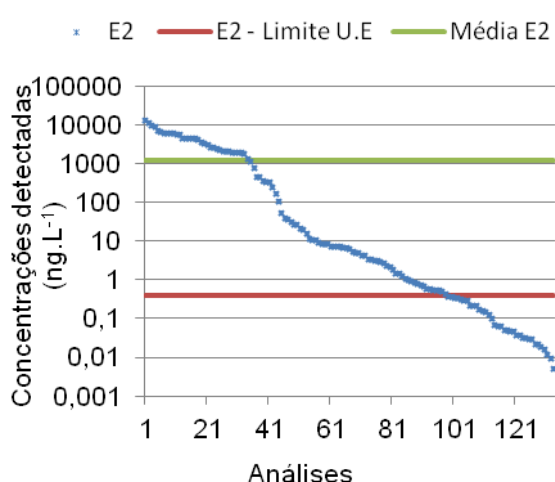
	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	EE <sub>2</sub>
Água Bruta	0,33 - 3500	0,005 – 28600	0,1 – 1398	11,4 – 590
Água Tratada	0,07 – 1,5	0,78 – 2600	0,1 - 314	22,1 – 1900
Esgoto Bruto	16 – 4830	6,57 – 7400		5 – 5810
Esgoto Tratado	260 – 4130	60 – 5560		110 – 5040



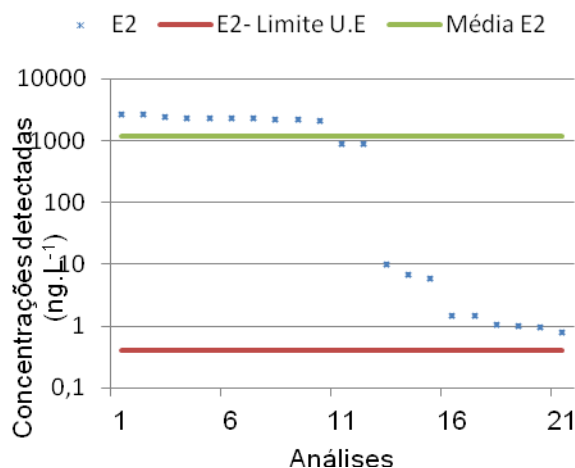
A União Européia (UE) propôs limites anuais médios nas águas brutas para os estrogênios  $E_2$  e  $EE_2$  de, respectivamente,  $0,4 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $0,035 \text{ ng.L}^{-1}$ . Apesar de a proposta ser apenas para água bruta, os limites estabelecidos são comparados com as concentrações de estrogênios encontradas no Brasil nas figuras 2, 3, 4 e 5, para água bruta e tratada. Observa-se que as concentrações encontradas no Brasil superam, na sua maioria, os limites estabelecidos pela União Européia.

O estrogênio  $E_2$ , na água bruta, apresentou mais da metade das concentrações acima dos limites propostos pela UE. Para água tratada, todas as concentrações ficaram acima dos limites. A média deste estrogênio, na água bruta e tratada, foi maior que os limites propostos pela UE.

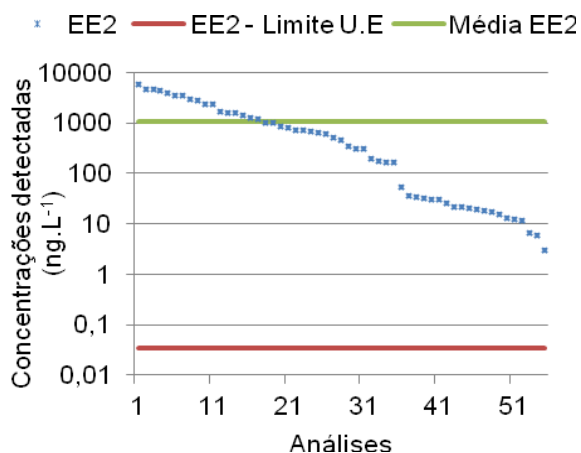
O estrogênio  $EE_2$ , para água bruta e tratada, apresentou todas as concentrações acima dos limites propostos pela UE, consequentemente a média também ficou acima deste limite.



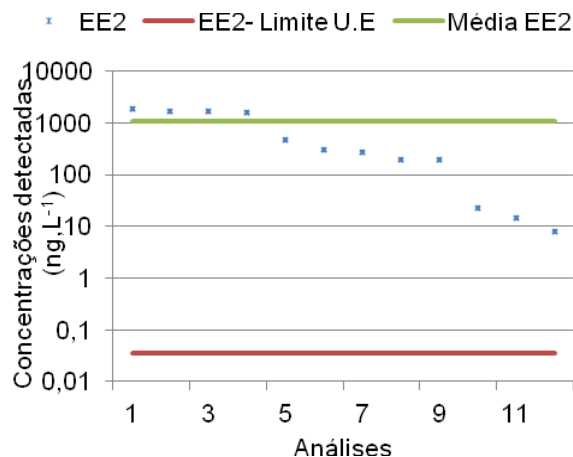
**Figura 2 – Comparação entre os limites propostos pela UE e as concentrações detectadas e média do  $E_2$  na água bruta.**



**Figura 3 – Comparação entre os limites propostos pela UE e as concentrações detectadas e média do  $E_2$  na água tratada.**



**Figura 4 – Comparação entre os limites propostos pela UE e as concentrações detectadas e média do  $EE_2$  na água bruta.**



**Figura 5 – Comparação entre os limites propostos pela UE e as concentrações detectadas e média do  $EE_2$  na água tratada.**

Para analisar a distribuição das concentrações investigadas e detectadas no Brasil, nas quatro matrizes, foram elaborados gráficos blox plot. As figuras 6, 8, 10 e 12 representam os gráficos que foram elaborados considerando-se os resultados abaixo dos limites de quantificação, no qual o valor do limite de quantificação foi dividido por dois. As figuras 7, 9, 11 e 13 são os gráficos que consideram apenas os valores acima dos

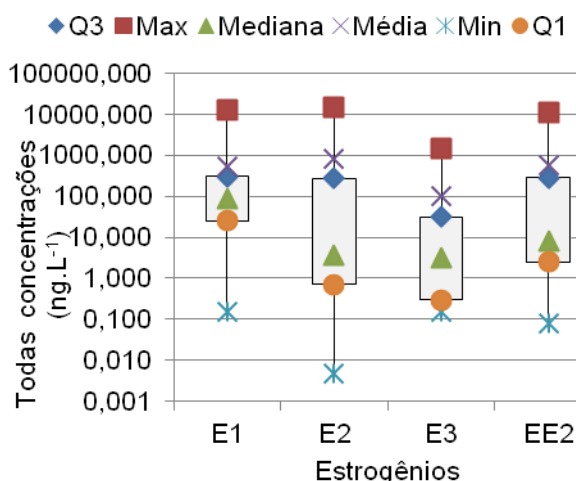
limites de quantificação. A diferença encontrada nas duas formas de análise dos dados dá-se pela grande quantidade de valores abaixo dos limites de quantificação e valores para estes limites muito elevados.

Quimicamente, os valores de LQ não apresentam significância, devido à incerteza dos valores gerados pela imprecisão dos métodos de análise empregados. Entretanto, foi utilizado o tratamento estatístico dos dados, considerando a metade dos valores de LQ para representação gráfica das análises.

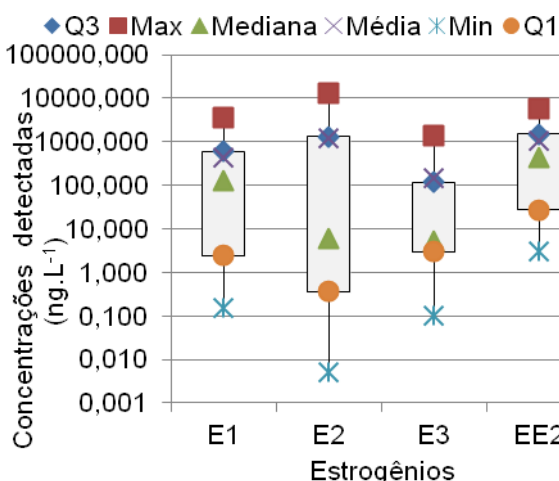
Nos gráficos considerando os resultados das concentrações <LQ, devido à incorporação de mais valores, ocorreu maior amplitude do gráfico com diminuição dos valores de concentração mínima.

Os gráficos considerando apenas as concentrações detectadas produziram blocos com dimensões maiores. Este fenômeno ocorre porque os gráficos que incluem os valores <LQ apresentam uma grande quantidade de valores <LQ iguais, desta maneira a distribuição dos dados fica mais concentrada.

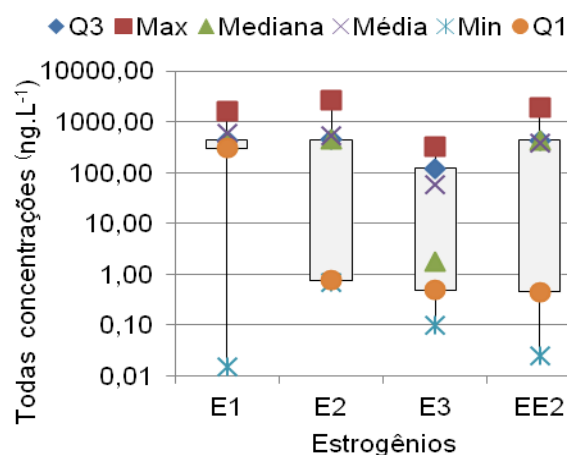
No geral, em todas as matrizes, as medianas e médias foram maiores no gráfico apenas com as concentrações acima dos limites de quantificação, conforme esperado. A inclusão de valores <LQ desloca a média e mediana para baixo.



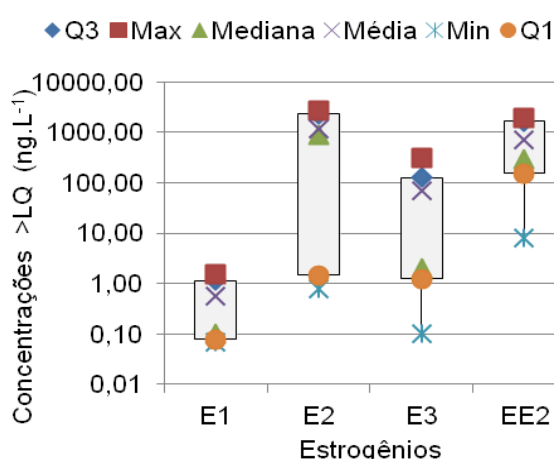
**Figura 6 – Análise estatística das concentrações detectadas e concentrações <LQ na água bruta.**



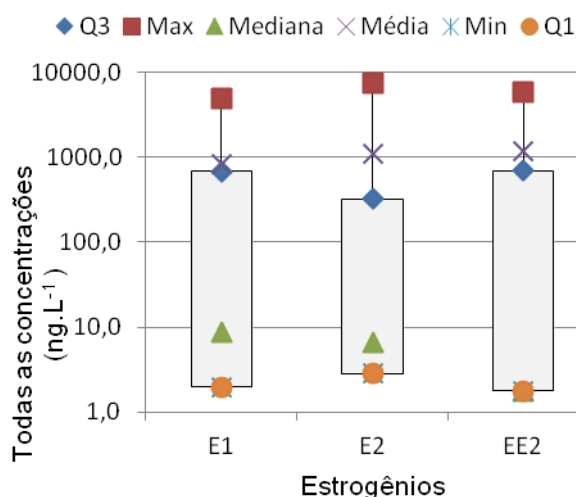
**Figura 7 – Análise estatística das concentrações detectadas na água bruta.**



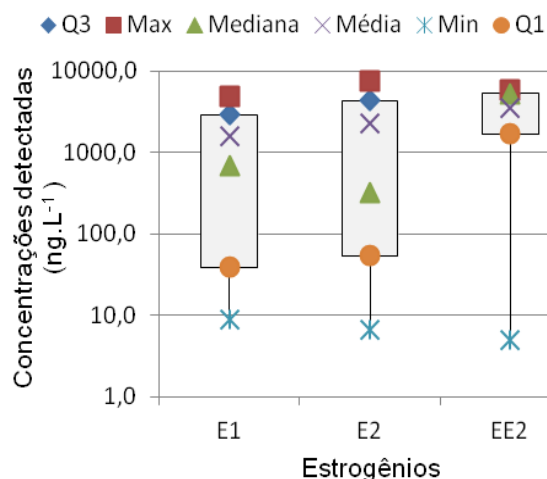
**Figura 8 – Análise estatística das concentrações detectadas e concentrações <LQ na água tratada.**



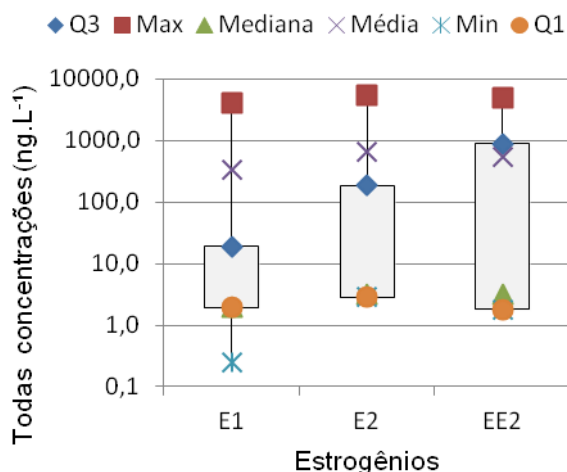
**Figura 9 – Análise estatística das concentrações detectadas na água tratada.**



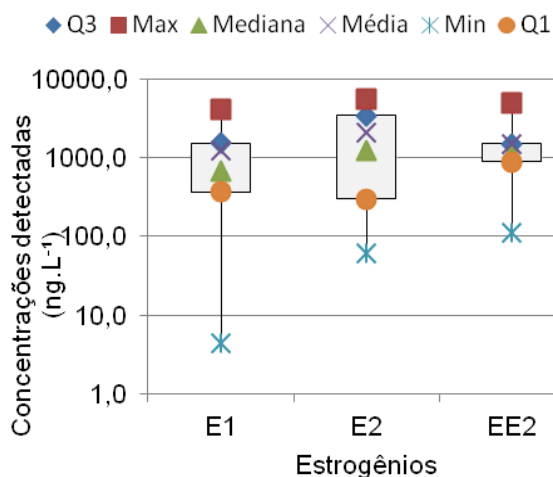
**Figura 10 – Análise estatística das concentrações detectadas e concentrações <LQ no esgoto bruto.**



**Figura 11 – Análise estatística das concentrações detectadas no esgoto bruto.**



**Figura 12 – Análise estatística das concentrações detectadas e concentrações <LQ no esgoto tratado.**



**Figura 13 – Análise estatística das concentrações detectadas no esgoto tratado.**

Considerando os limites propostos pela UE para os estrogênios  $E_2$  e  $EE_2$ , de, respectivamente  $0,4 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $0,035 \text{ ng.L}^{-1}$ , e analisando os limites de quantificação dos métodos utilizados nos estudos feitos no Brasil, observa-se que a maioria dos métodos apresentam LQ acima dos limites propostos pela UE. Assim, se estes limites fossem estabelecidos para o Brasil, estes métodos não poderiam ser utilizados.

Ressalta-se, ainda, que mesmo com a utilização de um mesmo método de análise, os limites de quantificação podem variar expressivamente.

## CONCLUSÕES

A partir da análise dos 22 artigos publicados no Brasil entre os anos de 1999 a 2012 sobre a presença dos estrogênios  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  e  $EE_2$  em águas e esgotos, brutos e tratados, verificou-se que os estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Mato Grosso do Sul, Paraná, Ceará, Rio Grande do Sul e Minas Gerais realizaram pesquisas na área, sendo o Estado de São Paulo o mais representativo, com 64%, das investigações realizadas.

Comparando-se as faixas de concentração dos quatro estrogênios estudados no Brasil com as faixas de concentração encontradas em outros países, observa-se que, no geral, as concentrações do Brasil são muito



maiores. Foram encontradas em alguns países, por exemplo, concentrações para  $E_1$  em água bruta de  $0,2 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $E_2$  em água tratada de  $0,2 \text{ ng.L}^{-1}$ ,  $E_3$  em esgoto bruto de  $10 \text{ ng.L}^{-1}$  e  $EE_2$  em esgoto tratado de  $0,45 \text{ ng.L}^{-1}$ . No Brasil, as concentrações máximas encontradas, em  $\text{ng.L}^{-1}$ , na água bruta, foram: para  $E_1$  3500,  $E_2$  28600,  $E_3$  1398 e  $EE_2$  5900. Na água tratada, para o  $E_1$  foi 1,5,  $E_2$  260,  $E_3$  314 e  $EE_2$  1900. No esgoto esgoto bruto, para o  $E_1$  foi 4830,  $E_2$  7400 e  $EE_2$  5810 e no esgoto tratado, para o  $E_1$  foi 4130,  $E_2$  5560 e  $EE_2$  5040.

Verificou-se que, em comparação com os limites propostos pela UE para os estrogênios  $E_2$  e  $EE_2$  em águas superficiais, 74% e 100%, respectivamente, das concentrações encontradas no Brasil, ultrapassam esses limites em aproximadamente 1000 vezes.

Das 1060 análises realizadas nos 22 trabalhos, apenas 337 obtiveram concentrações acima dos limites de quantificação. O baixo percentual de análises com concentrações detectadas dificulta a análise dos dados e reflete a baixa precisão de alguns métodos empregados nas análises. Existem métodos com precisão na ordem de  $10^{-3} \text{ ng.L}^{-1}$ , contudo alguns casos apresentaram precisão na ordem de  $10^5 \text{ ng.L}^{-1}$ . Ressalta-se, ainda, que alguns métodos empregados no Brasil apresentam limite de quantificação acima dos limites propostos pela UE.

Considerando as elevadas concentrações de estrogênios em água tratada, verifica-se que o tratamento de água para abastecimento público convencional não é eficaz para sua remoção. Dessa forma, o tratamento deve ser pensado para remover estes contaminantes, com uma etapa adicional, como processos de nanofiltração, processos oxidativos avançados, membranas de osmose reversa e bioreatores, que vêm sendo estudados e mostram-se mais eficientes na remoção de micropoluentes.

Considerando que o estrogênio  $E_3$  não foi investigado nos esgotos e foi o menos investigado na água bruta e tratada, que este composto apresentou a maior porcentagem de resultados acima de LQ e que é o estrogênio mais excretado pela urina, recomenda-se mais investigações sobre a presença deste estrogênio em águas.

Devido à grande quantidade de resultados com valores de concentrações abaixo dos limites de quantificação dos métodos, é necessário que haja, no Brasil, maiores investimentos em tecnologia para que se atinjam valores de LQ menores. Desta maneira os laboratórios teriam a capacidade de realizar análises para atender limites, que assim como os propostos pela União Européia, devem ser discutidos no Brasil no curto prazo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, Crésio. et al. Exposição ambiental a interferentes endócrinos com atividade estrogênica e sua associação com distúrbios puberais em crianças. In: Caderno Saúde Pública, Rio de Janeiro, 23(5): 1005-1014, mai, 2007.
2. ALVES, et al. Desenvolvimento de Metodologia para Avaliar Remoção de Estrogênios em Estações de Tratamento de Esgotos. **Química Nova**, Ceará, Vol. 35, No. 5, 968-973, 2012.
3. BILA, Daniele M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17  $\beta$ -estadiol pelo processo de ozonização**. 2005. 281 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Pós-Graduação de Engenharia, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
4. BILA, Daniele M.; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
5. BRITO, Natilene M. et al. – Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 129-146, jan/dez 2003.
6. CARDOSO, Fernanda Dittmar. **Eficiência de Remoção de Estrogênios por uma Estação de Tratamento de Esgotos**. 2011. 48 f. Trabalho de conclusão de curso - Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
7. CARVALHO, Maria A. G. **Métodos Estatísticos para Análise de Dados de Monitoração Ambiental**. 2003. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – IPEN Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
8. CASTRO, Carmen M. B. **Ocorrência de desreguladores endócrinos em cultura de milho irrigada com efluentes urbanos tratados**. 2010. 97 p. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

9. COMISSÃO EUROPEIA. **Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho que altera as Diretivas 200/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água.** Bruxelas, 2012. 35 p.
10. EPA, United States Environmental Protection Agency. **Data Quality Assessment: Statistical Methods for Practitioners.** EPA QA/G-9S, Office of Environmental Information Washington, DC 20460, EPA/240/B-06/003 February 2006.
11. EUROPEAN COMMISSION, Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical report nº 1. **The EU Water Framework Directive: statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results,** December 2001.
12. FERNANDES, Danubia. **Avaliação de Compostos Orgânicos em Amostra de Efluente Bruto do IPEN.** Ciências Exatas e da Terra – Química, Faculdade de Tecnologia de São Paulo - FATEC-SP, 19-  
-.
13. FERREIRA, Milena G. M. **Remoção da atividade estrogênica de 17  $\beta$ -estradiol e de 17  $\alpha$ -etinilestradiol pelos processos de ozonização de  $O_3/H_2O_2$ .** 2008. 173 p. Tese (Doutorado em ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
14. FILHO, Ricardo Wagner Reis, **Hormônios estrógenos no rio do Monjolinho São Carlos – Uma Avaliação da problemática dos Desreguladores Ambientais.** 2008. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
15. FONTENELE, Eveline G. P. et al. Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia**, São Paulo, v. 54, n. 1, p. 6-16, 2010.
16. GEROLIN, Eleonilce R. R. **Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré – São Paulo.** 2008. 185 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
17. GHISELLI, Gislaine; JARDIM, Wilson F. **Avaliação 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).** 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
18. GUIMARÃES, Tatiane S. **Deteção e quantificação dos hormônios sexuais 17 B-estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e 17 A-etinilestradiol (EE2) em água de abastecimento: Estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental.** 2008. 83 f. Tese (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
19. HELSEL, D. R. *Non detects and data analysis: statistics for censored environmental data.* Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 250 p.
20. INMETRO – Coordenação Geral de Acreditação. **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos.** DOQ CGCRE-008 – Revisão 03 – Fev/2010.
21. KRAUSE, Luiz G. T. **Degradação do Antibiótico Sulfametoxazol por Ozonização e Avaliação da Atividade Antimicrobiana.** 2009. 81 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
22. LOPES, Laudicéia G.. **Estudo sobre a ocorrência de estrogênios em águas naturais e tratadas da região de Jaboatão - SP.** 2007. 121. f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
23. MACHADO, Karina Scruipa. **Determinação de Hormônios Sexuais Femininos na Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba-PR.** 2010. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
24. MEDEIROS, Alexandre. Micropoluentes, Organismos que passam incólumes pelo tratamento ameaçam a segurança da água. *Revista Brasileira de Saneamento e Meio Ambiente*, Rio de Janeiro, a. XIX, n. 64, p. 24-29, jul./set. 2012.
25. MOREIRA, Davi S. **Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia/espectrometria de massas para avaliação da ocorrência de perturbadores endócrinos em mananciais de abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte.** 2008. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

26. OTOMO, Juliana Ikebe; et al. **MONITORAMENTO DE HORMÔNIOS EM ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUAS NO VALE DO PARAÍBA, SP. DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA.** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. 19- -.
27. OTOMO, Juliana I. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hormônios, considerados disruptores endócrinos, nas águas destinadas ao abastecimento público na Região do Rio Paraíba do Sul, SP.** 2010. 178 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
28. PERES, Mariana R. **Remoção dos Interferentes Endócrinos 17  $\alpha$ -etinilestradiol, 17  $\beta$ -estradiol e 4-nonilfenol por Adsorção em Carvão Ativado em Pó em Água de Abastecimento Público.** 2011. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
29. RAIMUNDO, Cassiana C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia.** 2007. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
30. RAIMUNDO, Cassiana C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica.** 2011. 203 f. Tese (Doutorado em Química Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
31. SILVA, Ana L. **Interferentes endócrinos no ambiente: um estudo de caso em amostras de água in natura e efluente de estação de tratamento de esgotos da Região Metropolitana de São Paulo.** 2009. 199 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
32. SODRÉ, F. F., et al; **Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil), J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 2, n. 2, 187-196, 2007.**
33. SODRÉ, F. F.; et al. **Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Microchemical Journal** 96, 92–98, 2010.
34. SOUZA, João B. G. **Estudo da ocorrência de tetraciclina e estrogênios em água superficial, subterrânea e esgoto tratado na cidade de Campo Grande (MS).** 2008. 140 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
35. SOUZA, Neyliane Costa de. **Avaliação de Micropoluentes Emergentes em Esgotos e Águas Superficiais.** 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Pós-Graduação em Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
36. SOUZA, R. R. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de disruptores endócrinos resultantes de atividades antrópicas nas da Região do Rio Paraíba do Sul, SP.** 2011. 186 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
37. TERNES, T. A. et al. **Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil.** The Science of the Total Environment, v. 225, p. 81-90, 1999.
38. TORRES, Nádia Hortense. **Monitoração de resíduos dos hormônios 17 $\alpha$ -etinilestradiol, 17 $\beta$ -estradiol e estriol em águas de abastecimento urbano da cidade de Piracicaba, SP.** 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.
39. UMBUZEIRO, Gisela A. **Ocorrência e Atividade Estrogênica de Interferentes Endócrinos em Água para Consumo Humano e em Mananciais do Estado de São Paulo.** 2011. 67 p. Relatório de Pesquisa Científica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.