

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINE MIGLIORETTO MONARO

**PRESENÇA DE 17 α -ETINILESTRADIOL NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS QUE
ABASTECEM A POPULAÇÃO DE CURITIBA E REGIÃO METROPOLITANA**

CURITIBA

2019

CAROLINE MIGLIORETTO MONARO

**PRESENÇA DE 17 α -ETINILESTRADIOL NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS QUE
ABASTECEM A POPULAÇÃO DE CURITIBA E REGIÃO METROPOLITANA**

Artigo apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial à conclusão do Curso de Pós-Graduação MBA em Gestão Ambiental, Programa de Educação Continuada em Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Msc. Maurício Ferreira Guimarães.

CURITIBA

2019

Presença de 17 α - etinilestradiol nas águas superficiais que abastecem a população de Curitiba e Região Metropolitana.

Caroline Miglioretto Monaro

RESUMO

As substâncias chamadas desreguladores endócrinos são encontradas no ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e são suspeitas de causarem efeitos adversos à saúde humana e animal, por interferirem nas funções do sistema endócrino. No Brasil, as legislações sobre recursos hídricos não regulamentam o controle e descarte destes compostos emergentes. O presente trabalho investigou 10 estudos referentes a presença de hormônios nas águas superficiais que abastecem a população de Curitiba e região, mais especificamente nos principais rios de Curitiba, comparou ao cenário nacional; e compilou os dados de concentrações de 17 α - etinilestradiol para cada rio em questão. Os valores máximos encontrados de 17 α - etinilestradiol foram detectados no rio Barigui. As concentrações de 17 α - etinilestradiol são ligeiramente maiores nos rios superficiais de Curitiba e Região Metropolitana, quando comparados aos demais rios, caracterizando-se pela maior ocorrência destes hormônios a nível nacional. É necessário o incentivo à pesquisas no desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitem a detecção nos níveis que se encontram presente no ambiente, ressaltando também, o desenvolvimento de pesquisas para avaliar a capacidade das tecnologias de tratamento de água para a remoção desta nova e emergente classe de contaminantes.

Palavras-chave: Hormônios; Desreguladores Endócrinos.

ABSTRACT

Substances called endocrine disrupters are found in the environment in the order of $\mu\text{g.L}^{-1}$ and are suspected of causing adverse effects to human and animal health by interfering with endocrine system functions. In Brazil, water legislation does not regulate the control and disposal of these emerging compounds. The present work investigated 10 studies related to the presence of hormones in surface waters that supply the population of Curitiba and region, more specifically in the main rivers of Curitiba, compared to the national scenario; and compile 17 α -Ethinylestradiol tracing data for each river in question. The maximum values found for 17 α -Ethinylestradiol were detected in the Barigui River. Samples of 17 α -Ethinylestradiol are bigger than the superficial rivers of Curitiba and Metropolitan

Region when compared to other rivers, characterized by the higher occurrence of these hormones at the national level. Research must be encouraged to develop analytical methods that enable detection at levels that are present in the environment, and also to develop research to assess the ability of water treatment technologies to remove this new and emerging class of water contaminants.

Keywords: 17 α -Ethinylestradiol; Hormones; Endocrine Disrupters.

1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água potável depende, em grande parte, da qualidade da água bruta dos rios. Desta maneira, fatores como a expansão urbana em regiões de proteção ambiental, o surgimento de assentamentos irregulares e loteamentos sem infraestrutura de tratamento de esgotos ameaçam os mananciais de abastecimento. O lançamento de lixos domésticos nos rios, atrelado ao uso inadequado do solo e o desmatamento da cobertura florestal, também representam sérias ameaças ao equilíbrio ambiental, bem como a qualidade dos corpos hídricos e conseqüentemente sua utilização.

Os contaminantes emergentes podem comprometer a vida selvagem e a saúde humana (SCHRIKS *et al.*, 2010), sendo estes classificados, dentre outros, como hormônios endógenos e sintéticos, fármacos, agrotóxicos, produtos de higiene pessoal e nanopartículas (USEPA, 2010). Os desreguladores endócrinos requerem especial importância, pois são capazes de interferir no sistema endócrino de humanos e dos animais, afetando a saúde, o crescimento e a reprodução. O hormônio sintético 17 α -etinilestradiol, devido ao seu poder de provocar efeitos adversos mesmo em baixas concentrações, merece destaque pela sua adoção como ativo no tratamento de reposição hormonal e nas pílulas anticoncepcionais (BILA; DEZOTTI, 2007).

Curitiba e Região Metropolitana são predominantemente tomadas por áreas de uso urbano com intensa atividade industrial, com alto potencial contaminante, e áreas rurais com comercialização e uso de agrotóxicos (SEMA, 2010). O eixo urbano atingiu expressivas taxas de crescimento, conferindo deterioração da qualidade da bacia hidrográfica devido aos lançamentos de

efluentes domésticos e industriais, aumentando a poluição dos corpos de água em níveis acima dos aceitáveis pela legislação (ÁGUAS PARANÁ, 2013).

Mesmo apresentando potencial poluidor aos ecossistemas e seres humanos, os desreguladores endócrinos não apresentam legislação vigente relativa aos limites de concentrações permitidos em corpos hídricos. Arelado a este cenário e à latente carência de dados e estudos sobre a qualidade das águas superficiais que abastecem Curitiba e sua região metropolitana, especificamente no âmbito da presença dos hormônios sintéticos, tem-se por objetivo deste trabalho caracterizar as condições sanitárias e do abastecimento de água de Curitiba; identificar e avaliar o cenário atual quanto ao comprometimento da qualidade das águas que abastecem a região devido à presença 17 α -etinilestradiol.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES E OS DESREGULADORES ENDÓCRINOS

O termo “contaminantes emergentes” se refere a qualquer substância química, sintética ou natural, introduzidas recentemente ou presentes a algum tempo no ambiente, cuja sua toxicidade apresente ameaça à saúde humana e dos animais, para as quais não existe monitoramento e regulamentação (GAFFNEY *et al.*, 2014). Trata-se de uma ampla classe representada por compostos químicos presentes em produtos farmacêuticos, de uso e higiene pessoal, uso agrícola, uso industrial, incluindo aditivos de gasolina, retardantes de chamas bromados, compostos polifluoretados, nanomateriais, além de cianotoxinas, micotoxinas, surfactantes, desreguladores endócrinos como hormônios e metais (BILA; DEZOTTI, 2007).

Os desreguladores endócrinos (DE) são encontradas no ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e são suspeitas de danificar diretamente um órgão endócrino, alterando sua função, interagindo com um receptor ou alterando o metabolismo deste órgão (BILA; DEZOTTI, 2007). São substâncias conhecidas mundialmente por “*endocrine disrupting chemicals*” (EDCs) ou

“*endocrine disruptors*” (EDs), que quando traduzidos para a língua portuguesa geraram diversos termos como “disruptores endócrinos - DE”, “desreguladores endócrinos”, “perturbadores endócrinos”, “interferentes endócrinos”, “estrogênios ambientais”, entre outros (GHISELLI; JARDIM, 2007).

TABELA 1 – COMPOSTOS CLASSIFICADOS COMO DESREGULADORES ENDÓCRINOS

| Estrogênios hormônios naturais | Estrogênios hormônios sintéticos | Fitoestrogênios | Xenoestrogênios | |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| Estrona 3 - glucoronídeo | Dietilestilbestrol | Daidzeína | Dieldrin | Bentazona |
| 17 β -estradiol | Progesterona | Biochanina | 4-terc-octilfenol | Mecoprop |
| Estradiol - 17- glucoronídeo | Valerato de estradiol | Coumestrol | 4-nonnilfenol | Permetrina |
| Estriol | 17 α - etinilestradiol | Resveratrol | Alquilfenóis polietoxilados | Carbofurano |
| Estriol-3-sulfato | Noretindrona | Genisteína | Bifenilas policloradas | Atrazina |
| Estriol-16- glucoronídeo | Levonorgestrel | β -sitoesterol | Bisfenol - A | Terbutilazina |
| Estrona | | Enterolactona | Bisfenol - A glucoronídeo | Desetilterbutilazina |
| Progesterona | | Enterodiol | Bisfenol - A sulfato | Kepone |
| | | | | Toxafeno |

FONTE: Adaptado CHAVES (2016).

Os DE podem ser divididos em três grupos: estrogênios, fitoestrogênios e xenoestrogênios, conforme apresentados na Tabela 1. No primeiro grupo estão os estrogênios esteroides naturais e sintéticos; enquanto no segundo, compostos presentes e originados em plantas e, no terceiro, os compostos sintéticos utilizados em métodos contraceptivos, em aditivo para alimentação de animais, além dos pesticidas, agrotóxicos e outras substâncias derivadas de processos produtivos (GHISELLI; JARDIM, 2007).

2.2 HORMÔNIOS COMO DESREGULADORES ENDÓCRINOS

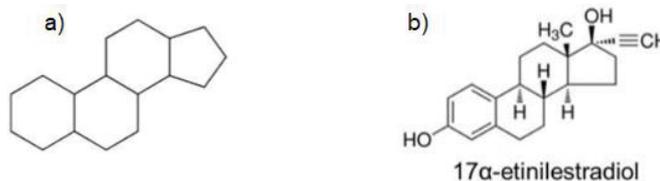
Os hormônios naturais são substâncias químicas produzidas pelo sistema endócrino e coordenam o funcionamento do organismo através da corrente sanguínea. Regulando o crescimento e desenvolvimento de um organismo, os níveis de açúcar, sal e líquido no sangue, bem como o sistema reprodutor, o

metabolismo, as características sexuais, entre outros. Entretanto, materiais biológicos como sangue, fezes e urina também podem conter hormônios sintetizados em laboratórios que se fazem presentes na alimentação através de formulações farmacêuticas prescritas em terapias de reposição hormonal e contraceptivos, os quais seguirão para a rede coletora, adentrando posteriormente no ambiente (REIS *et al.*, 2006).

Os esteróides dividem-se em três principais classes: esteroides hormonais (os androgênios, corticoides, estrogênios e progestagênios), colesterol e derivados; e os fitoesteróides (GISHELLI; JARDIM, 2007).

Os esteroides englobam um vasto grupo de compostos, cuja fórmula estrutural básica é formada pelo clico[α]fenantreno (FIGURA 1a), na qual podem existir ligações duplas, metilas, carbonilas e hidroxilas, dando origem a uma série de hormônios esteroidais (MACHADO, 2015).

FIGURA 1: a) ESTRUTURA BÁSICA DOS ESTEROIDES. B) ESTRUTURA QUÍMICA DO 17 α -ETINILESTRADIOL.



FONTE: Adaptado MACHADO (2015).

A classe dos androgênios é responsável pelas características masculinas, cujo principal hormônio esteroidal é a testosterona. A classe dos estrogênios é responsável pelas características femininas e pela reprodução, sendo o 17 β -estradiol, a estrona e o estriol, os hormônios naturais principais. Os progestagênios são responsáveis pelo desenvolvimento das glândulas mamárias e regulam as mudanças ocorridas durante a menstruação, sendo seu principal hormônio a progesterona. Por sua vez, o 17 α -etinilestradiol, principal estrogênio sintético amplamente utilizado em contraceptivos cuja estrutura química está representada na Figura 1b (MACHADO, 2015).

2.3 DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO AMBIENTE: CAUSAS E EFEITOS

A urbanização de grandes centros e as práticas agrícolas intensivas são fatores significativos no surgimento dos DE em ambientes aquáticos, em função do aporte de efluentes, contaminação do solo, além de lixiviação para águas superficiais e subterrâneas (MACHADO, 2015). A poluição nos corpos d'água podem ocorrer por fontes difusas, cuja origens não são facilmente identificadas, como deposição atmosférica, drenagem de águas pluviais; ou fontes pontuais, de fácil identificação como lançamentos de esgoto tratado e bruto, conforme apresentado na Tabela 2 (MACHADO, 2015).

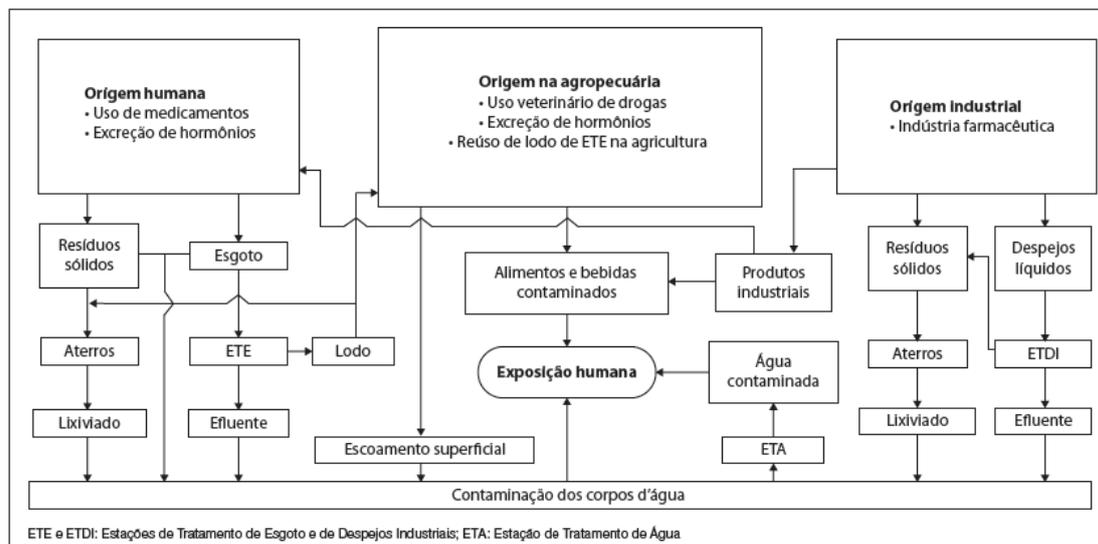
TABELA 2 – PRINCIPAIS FONTES DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS.

| FONTES | TIPOS DE FONTES | DESREGULADORES ENDÓCRINOS PRESENTES |
|---------------------|------------------------|---|
| Efluente industrial | Pontual | Hormônios naturais e sintéticos, alquifenóis, ftalatos, bisfenol A, fármacos, cafeína, pesticidas, bifenilas policloradas (PCB), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), retardantes de chama, pesticidas, dioxinas. |
| Esgoto doméstico | Pontual | Hormônios naturais e sintéticos, alquifenóis, ftalatos, bisfenol A, fármacos, cafeína. |
| Desflúvio pecuário | Difusa | Hormônios naturais e sintéticos, antibióticos, fármacos veterinários. |
| Natural | Difusa | HPA, estrogênios naturais e fitoestrogênios. |

FONTE: PROSAB (2009).

De maneira específica, os hormônios sintéticos ingeridos através do consumo de pílulas contraceptivas e tratamentos de reposições hormonais, após sua excreção pela urina e sem o devido tratamento nas estações de tratamento de esgoto, podem contaminar os corpos hídricos (MACHADO, 2015). Estes, quando captados nas estações de tratamento de água, retornam aos humanos pela ingestão de água contaminada. A Figura 2 demonstra outras vias de exposição que podem ser consideradas como o descarte destes medicamentos em aterros, que quando lixiviados entram em contato com os corpos hídricos, bem como no despejo de efluentes industriais farmacêuticos e na agropecuária através da excreção com uso de drogas animais e reuso de lodo de estação de tratamento de esgoto.

FIGURA 2 - ROTAS DE CONTAMINAÇÃO E EXPOSIÇÃO HUMANA



FONTE: Adaptado AQUINO *et al.*, (2013).

Entre os efeitos nocivos destas substâncias encontrados na literatura, destacam-se: a diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos, além de problemas no sistema reprodutivo de peixes, répteis, pássaros, mamíferos e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Em seres humanos os efeitos abrangem a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículos e de próstata e a endometriose (BILA; DEZOTTI, 2007).

2.4 LEGISLAÇÃO: CENÁRIO MUNDIAL E BRASILEIRO

Várias organizações investigam as questões dos DE, a fim de desenvolver estratégias e metodologias em relação aos contaminantes emergentes (BILA; DEZOTTI, 2007). Na Tabela 3 é possível verificar os dados históricos internacionais sobre o acompanhamento dos estudos sobre os desreguladores endócrinos.

Na União Europeia, após a aprovação da Diretiva 2000/60/CE – *Water Framework Directive* em 2000, uma lista com 33 substâncias ditas prioritárias aos estudos foi determinada pela Decisão 2455/2001/CE, sendo atualizada em 2008, com dados de concentrações limites permitidos em águas superficiais. Em 2012 foi publicado o documento COM (2011) 876, com a inclusão de 15 novas

substâncias, as quais estão sendo monitoradas no período de 2015 a 2021. No entanto, após discussões em 2013, o 17 α -etinilestradiol não foi inserido na lista de monitoramento. Nos Estados Unidos, apesar da Agência de Proteção Ambiental (EPA) ter um programa de monitoramento de poluentes, ainda não regulamentado, e publicar, a cada cinco anos, uma lista de substâncias que requerem estudos, o 17 α -etinilestradiol não foi incluído na última atualização em 2015 (CUNHA, *et al.*, 2016).

Fatores como a falta de dados de monitoramentos para subsidiar a determinação de limites adequados ao risco, alto custo de investimento nos sistemas de tratamento e desenvolvimento de metodologias para sua determinação, são os grandes responsáveis pelas dificuldades atuais em se enfrentar o problema (CUNHA, *et al.*, 2016).

TABELA 3 – EVOLUÇÃO HISTÓRICA DOS ESTUDOS REFERENTES A DESREGULADORES ENDÓCRINOS (DE)

| ANO | ORGANIZAÇÃO | OBJETIVOS DOS ESTUDOS |
|------|--|--|
| 1995 | Agência Ambiental Federal Alemã | discussão sobre ocorrência e impacto dos DE e riscos potenciais que podem causar aos humanos e outros animais |
| 1995 | US EPA | Seminário para avaliar os riscos à saúde e efeitos ambientais dos DE |
| 1995 | Ministério do Meio Ambiente e energia da Dinamarca | Avaliação dos efeitos de substâncias estrogênicas no desenvolvimento e nas funções do sistema reprodutivo masculino |
| 1996 | US EPA | Seminário para desenvolvimento de estratégia para avaliar o risco dos DE ao meio ambiente |
| 1996 | US EPA | Desenvolvimento de programa de testes e análises para avaliar a ação dos DE |
| 1997 | US EPA | Relatório sobre os DE presentes no meio ambiente |
| 1998 | US EPA | Revisão e discussão das informações científicas disponíveis sobre os DE |
| 1998 | OECD | Desenvolvimento de métodos de ensaio para os DE |
| 1999 | CSTEE | Revisão de literatura existente e opinião científica nas evidências dos DE, em particular, avaliação dos riscos ecológicos e diretrizes de ensaios toxicológicos |
| 1999 | Comissão das Comunidades Européias | Identificação do problema dos DE, suas causas, consequências e definição das medidas adequadas para dar uma resposta ao problema |
| 2001 | Comissão das Comunidades Européias | Primeiro relatório sobre o progresso dos trabalhos da comunidade europeia sobre os DE |
| 2002 | Comissão das Comunidades Européias | Programa COMPREHEND: Avaliação das evidências dos DE no ambiente aquático na Europa |
| 2002 | OECD | Avaliação dos métodos de ensaios para as substâncias estrogênicas |

| | | |
|------|------------------------------------|--|
| 2002 | WHO | Avaliação global do estado da arte da ciência dos DE |
| 2003 | IEH | Relatório de avaliação do progresso internacional da pesquisa dos DE |
| 2004 | Comissão das Comunidades Europeias | Segundo relatório sobre o progresso dos trabalhos sobre os DE |

FONTE: Adaptado de BILA e DEZOTTI (2007).

No Brasil, as legislações sobre recursos hídricos não regulamentam o controle e descarte dos compostos hormonais em corpos de água. Isso se dá devido ao pouco conhecimento que se tem referente a toxicidade e efeitos provocados por essas substâncias em seres vivos (BILA; DEZOTTI, 2007).

As resoluções Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357, de 18 de março de 2005 (BRASIL, 2005), e CONAMA 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), que tratam da classificação dos corpos d'água, diretrizes ambientais do seu enquadramento e condições; e padrões de lançamento de efluentes, propõem os níveis de concentrações mínimas permitidas para algumas substâncias químicas. No entanto, não fazem menção aos hormônios e seu descarte em águas subterrâneas e superficiais.

A Portaria de Consolidação do Ministério da Saúde 5, de 28 de setembro de 2017, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, também não faz referência à quantidade mínima de concentração de hormônios na água destinada ao consumo.

3 METODOLOGIAS

Para este estudo foi adotada a metodologia de teor qualitativo do tipo bibliográfico, envolvendo uma pesquisa realizada durante os meses de julho a setembro de 2019, nas Bibliotecas Virtuais da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) e outros possíveis diretórios de pesquisa utilizando palavras-chave e os descritores: hormônios, contaminantes emergentes, interferentes endócrinos e 17 α -etinilestradiol.

Como critérios de inclusão foram estabelecidos artigos científicos, trabalhos de conclusão de curso e monografias que abordam sobre os

hormônios nos rios de Curitiba e região metropolitana; publicados nos últimos 10 anos; disponíveis apenas no idioma português.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1.1 O ABASTECIMENTO DE ÁGUA E ESGOTAMENTO SANITÁRIO EM CURITIBA E REGIÃO METROPOLITANA

Em Curitiba e região metropolitana o sistema de abastecimento de água, denomina-se Sistema de Abastecimento Integrado de Curitiba (SAIC), que abastece, além da capital, os municípios de Araucária, Almirante Tamandaré, Colombo, Campina Grande do Sul, Campo Magro, Fazenda Rio Grande, Quatro Barras, Pinhais, Piraquara e São José dos Pinhais (SANEPAR, 2013).

O SAIC situado na sub bacia do alto Iguaçu é composto por diversos sistemas produtores de água, de grande e pequeno porte (TABELA 4) os quais se utilizam de mananciais superficiais e subterrâneos, para um total de produção de 9.495 L/s.

De maneira geral as estações de tratamento de água contam com as etapas de tratamento dispostas na Tabela 5.

Segundo a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), a água disponibilizada para consumo humano, atende aos parâmetros estabelecidos pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde de 2017, a qual é controlada desde o momento da captação no rio e/ou poço, durante o processo de tratamento até o cavalete da residência/empreendimento (CURITIBA, 2017a).

TABELA 4 – SISTEMAS DE ABASTECIMENTO QUE COMPÕE O SAIC

| Mananciais | | |
|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Altíssimo Iguaçu | Superficial - Pequeno Porte | Subterrâneos |
| Sistema Iguaçu | Sistema Rio Pequeno | Sistema Karst Colombo |
| Sistema Iraí | Sistema Rio Pequeno | Sistema Almirante Tamandaré |
| Sistema Passaúna | Sistema Palmital | Sistema Capivari |
| Sistema Miringuava | Sistema Borda do Campo | Sistema Campina Grande do Sul |
| | | Poço Araçatuba |
| | | Sistema Poço São Marcos |

FONTE: A Autora (2019).

A companhia de saneamento realiza, elabora e aprova junto à autoridade de saúde pública um plano de amostragem de coletas semestrais da água bruta, para análise dos parâmetros exigidos na Resolução CONAMA 357/05. Além deste controle, conforme determinação do Decreto Federal 5440, de 04 de maio de 2005, a concessionária garante ao consumidor o direito à informação periódica sobre a qualidade da água potável distribuída nas redes de distribuição dos sistemas de abastecimento (CURITIBA, 2017a).

TABELA 5 - PROCESSOS DO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA O ABASTECIMENTO

| Fase | Processo |
|-------------------|---|
| Captação | Coletar água bruta do manancial |
| Pré -sedimentação | Reduzir partículas sólidas em suspensão e melhorar a qualidade da água bruta |
| Adução | Transporte de água do manancial para as estações de tratamento |
| Coagulação | Adição de produtos químicos para separar impurezas |
| Floculação | Aglutinação das partículas de impurezas |
| Decantação | Partículas de densidade maior depositam no fundo dos tanques |
| Flotação | Adição de ar dissolvido para que as partículas fiquem mais leves e alcancem a superfície dentro dos tanques |
| Filtração | Eliminação das partículas de impurezas |
| Desinfecção | Adição de desinfectante para eliminação de bactérias |
| Fluoretação | Adição de flúor para a prevenção de cárie dentária |
| Reservação | Armazenamento em reservatórios |
| Distribuição | Distribuição de água para os municípios |

FONTE: CURITIBA (2017a).

O sistema de esgotamento sanitário é composto por infraestruturas, instalações operacionais de coleta, transporte, tratamento e disposição final de esgoto, englobando desde as ligações prediais, inícios de rede até o lançamento final no ambiente, sendo a rede coletora de esgoto separada da rede coletora de águas pluviais. Devido ao esgotamento sanitário ocorrer de acordo com as bacias hidrográficas da região metropolitana, Curitiba e região caracterizam um sistema integrado (CURITIBA, 2017b).

O sistema de esgoto conta com 418.123 ligações e 695.082 unidades consumidoras atendidas, 12 estações elevatórias de esgoto (EEE) e 5 estações de tratamento de esgoto, atendendo um percentil de 94% de abrangência na

cidade de Curitiba. Sendo assim, todos os imóveis com edificação devem estar ligados à rede de esgoto existente, onde o serviço é disponibilizado. Em regiões onde a concessionária não apresenta previsão de atendimento, devem existir sistemas alternativos de tratamento de esgoto (CURITIBA, 2017b).

Nas estações de tratamento ocorre, primeiramente, a retirada de impurezas mais grosseiras como sólidos, gorduras e areia. Posteriormente é realizada a remoção da matéria orgânica em conjunto com a adição de cloro para desinfecção da água, promovendo o tratamento do esgoto doméstico e lançamento dos efluentes por um emissário dentro dos parâmetros mínimos exigidos pela resolução CONAMA nº 430 de 2011 (CURITIBA, 2017b). No estado do Paraná, Resolução SEMA 21/2009, em seu artigo 11, estabelece que os efluentes das ETEs podem ser lançados direta ou indiretamente desde que obedeçam às condições e padrões, por ela, especificada. As unidades de tratamento de esgoto ficam sujeitas à padrões ainda mais restritivos de lançamento conforme sua licença de operação ou outorga de direito.

TABELA 6 – EFICIÊNCIA DAS DIFERENTES TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE 17- α ETINILESTRADIOL.

| TECNOLOGIA | REMOÇÃO (%) | REFERÊNCIA |
|---|-------------|--|
| Carvão Ativado | > 99 | Yoon <i>et al.</i> , (2003) ¹ Fuerhacker <i>et al.</i> , (2001) ² |
| Carvão Ativado (5 mg/L e T 4h) | 77 | Westerhoff <i>et al.</i> , (2005) ³ |
| Ultrafiltração | > 90 | Mierzwa <i>et al.</i> , (2005) ⁴ |
| Filtro Biológico com MnO ₂ | 81,7 | Rudder <i>et al.</i> , (2004) ⁵ |
| Tratamento Convencional | 25 | Westerhoff <i>et al.</i> , (2005) ³ |
| Ozonização (5 a 6 mg O ₃ /L) | 71 | Wang <i>et al.</i> , (2005) ⁶ |
| Ozonização (1,5 mg O ₃ /L e T10 min) | >97 | Alum <i>et al.</i> , (2004) ⁷ |

Fonte: Adaptado de PROSAB (2009).

Os processos comuns de tratamento de esgoto são ineficientes na remoção dos desreguladores endócrinos, uma vez que a remoção destes contaminantes exigem tratamentos complementares. A Tabela 6 apresenta dados, disponíveis na literatura, em relação as diferentes técnicas de tratamento de água, bem como sua eficiência na remoção do 17 α - etinilestradiol no entanto

1 YOON, Y.M. *et al.*, HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 beta-estradiol, and 17 alpha-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3530-3537, 2003.

2 FUERHACKER, M.; DURAUER, A.; JUNGBAUER, A. Adsorption isotherms of 17[beta]-estradiol on granular activated carbon (GAC). **Chemosphere**, v. 44, n. 7, p. 1573-1579, 2001.

3 WESTERHOFF, P. *et al.*, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 17, p. 6649-6663, 2005.

4 MIERZWA, J.C. *et al.*, Utilizacao de processos de separacao por membranas para tratamento de mananciais degradados. In: 23o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITARIA E AMBIENTAL. Campo Grande: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitaria e Ambiental

5 RUDDER, J. *et al.*, Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17[alpha]- ethynylestradiol (EE2). **Water Research**, v. 38 n. 1, p. 184-192, 2004.

6 WANG, Y. *et al.*, Occurrence of endocrine-disrupting compounds in reclaimed water from Tianjin, China. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 383, n. 5, p. 857-863, 2005.

7 ALUM, A. *et al.*, Oxidation of bisphenol A, 17 beta-estradiol, and 17 alpha-ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. **Environmental toxicology**, v. 19, n. 3, p. 257-264, 2004.

envolvem análise criteriosa de custo e risco causados por esses contaminantes no ambiente e na saúde humana (CURITIBA, 2017b.; AQUINO *et al.*, 2013).

4.2 17 α – ETINILESTRADIOL NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DE CURITIBA E REGIÃO METROPOLITANA

A maior ocorrência de dados de água bruta refere-se aos rios Barigui e Belém com cinco referências, seguido dos Rios Atuba, Iguaçu e Palmital com quatro referências, o Rio Iraí com duas referências e Rio Itaquí com uma referência. Não foram encontradas pesquisas referente ao Rio Passaúna. Na Tabela 7 é possível verificar as faixas de concentração de 17 α etinilestradiol em $\mu\text{g/L}$ encontradas de acordo com cada autor.

TABELA 7 – FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO DE 17- α ETINILESTRADIOL EM $\mu\text{g/L}$ NOS RIOS DE CURITIBA E REGIÃO METROPOLITANA ENTRE OS ANOS DE 2008 A 2018.

| Autor | 17-α Etinilestradiol | Autor | 17-α Etinilestradiol |
|------------------------------|---|------------------------|---|
| RIO BARIGUI | | RIO BELÉM | |
| PADILHA; LEITZKE, 2013 | 1,18 | PADILHA; LEITZKE, 2013 | 0,30 - 5,83 |
| IDE, 2014 | 0,71 | IDE, 2014 | 0,72 |
| FILLIPE <i>et al.</i> , 2016 | X | CASTRO, 2016 | X |
| GOULART, 2017 | 0,31 | MIZUKAWA, 2016 | 0,28 - 2,81 |
| KRAVETZ <i>et al.</i> , 2017 | 0,17 - 168,8 | CASTILHOS, 2018 | 1,57 - 3,92 |
| RIO ATUBA | | RIO IGUAÇU | |
| MACHADO, 2010 | 0,16 - 5,90 | MACHADO, 2010 | 0,63 - 4,53 |
| PADILHA; LEITZKE, 2013 | 0,05 - 1,23 | PADILHA; LEITZKE, 2013 | 1,16 - 2,92 |
| IDE, 2014 | 0,67 - 0,80 | IDE, 2014 | 1,11 |
| MIZUKAWA, 2016 | 0,21 - 0,81 | CASTRO, 2016 | X |
| RIO PALMITAL | | RIO IRAÍ | |
| PADILHA; LEITZKE, 2013 | 0,34 - 9,52 | CASTRO, 2016 | X |
| IDE, 2014 | 0,72 - 1,59 | IDE, 2014 | 1,11 |
| MIZUKAWA, 2016 | 0,7 | RIO ITAQUI | |
| FILLIPE, 2018 | 0,09 - 0,66 | MACHADO, 2010 | 0,16 - 3,98 |

Fonte: A Autora (2019).

Convertendo os valores de concentração da Tabela 7 para ng/L , é possível obter os dados expressos na Tabela 8, que pode ser inserida ao comparativo nacional feito por Mello *et al.*, (2013), os quais avaliaram 22 estudos publicados até outubro de 2012 no Brasil, em diversas regiões, compilando os resultados de concentração de estrogênios em água bruta conforme tabela 9.

TABELA 8 - FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO DE 17- α ETINILESTRADIOL EM ng/L EM CURITIBA E REGIÃO METROPOLITANA NOS ANOS DE 2008 A 2018.

| Curso d'água | EE ₂ (ng.L ⁻¹) |
|--------------|---------------------------------------|
| Rio Atuba | 50 – 5900 |
| Rio Barigui | 170 – 168800 |
| Rio Belém | 280 – 5830 |
| Rio Iguaçu | 630 – 4530 |
| Rio Iraí | 1110 |
| Rio Itaqui | 160 – 3980 |
| Rio Palmital | 90 – 9520 |

Fonte: O AUTOR (2019).

TABELA 9 - FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 17- α ETINILESTRADIOL (EE2) EM ÁGUA BRUTA NO BRASIL.

| Região (cidade/estado/curso d'água) | EE2 (ng.L-1) |
|--|-----------------|
| Americana, SP - Rio Atibaia | < 16 |
| Atibaia, SP | < 3,1 - < 16 |
| Barueri, SP - Rio Cotia | |
| Campinas, SP - ETA Campinas | < 0,16 - 444 |
| Campinas, SP - Ribeirão Anhumas | < 3,1 - 4390 |
| Campinas, SP - Ribeirão Pinheiro | < 16 |
| Campinas, SP -Rio Atibaia | < 3,1 - 1700 |
| Campinas, SP -Rio Capivari | < 5 - 501 |
| Cerquillo, SP - Rio Sorocaba | |
| Guararema, SP - Rio Paraíba do Sul | < 567 |
| Guarulhos, SP - Res. Tanque Grande | |
| Indaiatuba, SP - Rio Jundiá | < 5 - 725 |
| Jaboticabal, SP - Córrego Rico | |
| Monte alto, SP - Córrego Rico | |
| Paulínia, SP - Rio Atibaia | < 5 - 1600 |
| Paulínia, SP - Ribeirão Anhumas | 1400 - 3500 |
| Pind., SP - Rio Paraíba do Sul | < 567 |
| Piracicaba, SP - Rio Corimbataí | |
| Piracicaba, SP - Rio Piracicaba | 191 |
| São Carlos, SP - ETA São Carlos | |
| São Carlos, SP - Rio Monjolinho | 11,4 - 30,1 |
| SJRP, SP - Rio Preto | |
| SJC, SP - Rio Paraíba do Sul | < 567 |
| Sumaré, SP - ETA Sumaré | < 0,16 - 798 |
| Taubaté, SP - Rio Paraíba do Sul | < 567 |
| Campo Grande, MS - Rio Guariroba | < 6,25 |
| Campo Grande, MS - Rio Lageado | < 6,25 |

| | |
|----------------------------------|--------------|
| RMBH, MG - ETA Morro Redondo | < 0,9 - 35 |
| RMBH, MG - ETA Vargem das Flores | < 0,9 - 54 |
| RMBH, MG - Rio das Velhas | < 0,9 - 15,5 |

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

É possível notar, a partir da Tabela 9, que os valores de 17- α etinilestradiol são ligeiramente maiores nos rios superficiais de Curitiba e região metropolitana quando comparados aos demais rios em âmbito nacional com um máximo de concentração 168.800 ng.L⁻¹ no rio Barigui.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No que se refere aos apontamentos, no âmbito dos estudos conduzidos sobre a qualidade das águas superficiais de Curitiba e região metropolitana, constata-se uma aparente carência e insuficiência de dados sobre a presença dos hormônios, sobretudo para o rio Passaúna, para o qual não foram encontradas pesquisas nos últimos dez anos. Deve-se ressaltar que as elevadas concentrações reportadas nas matrizes aquosas do Paraná foram superiores às concentrações em estudos dos demais estados do país. A observação e os questionamentos acerca das discrepantes concentrações brasileiras devem ser alvo de discussão, uma vez que sua presença oferece graves riscos ambientais à saúde humana.

Embora boa parte das publicações nacionais reúnam dados sobre a ocorrência de hormônios em águas superficiais, é possível verificar a amplitude das faixas de concentração, bem como uma quantidade considerável de resultados abaixo dos limites de quantificação e detecção. Assim, é necessário que se desenvolvam pesquisas no aprimoramento de métodos analíticos que possibilitem sua detecção nos níveis que se encontram presentes no ambiente, ressaltando também o desenvolvimento de pesquisas para avaliar a capacidade das tecnologias de tratamento de água e esgoto para a remoção desta nova e emergente classe de contaminantes.

O presente trabalho contribui também no apontamento da ausência de discussão acerca do tema, em relação ao desenvolvimento de eficientes políticas públicas e incentivo a pesquisa em relação aos hormônios e toda a

classe emergente de contaminantes que, conforme exemplificado, já se fazem presentes nas águas superficiais de abastecimento.

É de importância o engajamento da comunidade acadêmica de todo o país na avaliação e monitoramentos destes contaminantes, no desenvolvimento de estudos epidemiológicos e toxicológicos, a fim de evidenciar a relevância destes contaminantes, para o estabelecimento de padrões de qualidade específicos para a água de abastecimento, englobando além dos mananciais superficiais, os subterrâneos que não foram alvo desta pesquisa mas tornam-se igualmente importantes.

Ao fazer uma análise do que foi exposto, a região de Curitiba e seu entorno apresentam contaminação das águas superficiais que abastecem a região em relação ao hormônio sintético estudado. Levando em consideração as áreas de vulnerabilidade, de lançamentos de efluentes domésticos e industriais irregulares, a ineficiência do tratamento destes contaminantes tanto nas estações de tratamento de água e esgotamento sanitário, juntamente com a falta de ações institucionais, educativas e legislativas para minimizar a exposição a este risco, pode-se verificar que esta temática requer estudos mais aprofundados a níveis nacionais e internacionais, exemplificando assim um problema real mundial que demanda pesquisas e avanços tecnológicos, sobre tudo científicos e legislativos.

REFERÊNCIAS

ÁGUAS PARANÁ; Finalização do Plano das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira, **Instituto de Águas do Paraná**, (Relatório Técnico; Produto 10 – Versão 01); Curitiba – PR; 2013, disponível em <http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/COALIAR/Publicacoes/plano_d_e_bacias/finalizacao_plano.pdf> acesso em 31/07/2019;

AQUINO, S.F.; BRANDT, E, M, F.; CHERNICHARO, C. A. L.; Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão de literatura, **Eng Sanit Ambient**, v.18, n.3. 187-204, 2013.

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

BRASIL. **Decreto nº 5.440, de 04 de Maio de 2005**, disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Decreto/D5440.htm> Acesso em 18/10/2019.

CASTILHOS, N. D. B. Avaliação de uma nova fase extratora baseada em hidrogel de alginato de zeína para determinação cromatográfica de contaminantes emergentes em matrizes aquosas. **Tese de Doutorado em Química**– Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2018.

CASTRO, F. S. D. Estratégias analíticas baseadas no emprego da extração em fase sólida para a determinação cromatográfica de contaminantes emergentes em águas naturais. **Dissertação de Mestrado em Química Analítica** – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2016.

CHAVES, K.S. Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol-A. β -estradiol, 17α -etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul. **Dissertação de Mestrado em Ciências – Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2016.

COBRAPE, **Companhia Brasileira de Projetos e Empreendimentos**. Plano de Saneamento Básico do Município de Piraquara. Produto 2.2 – Situação geral dos serviços de abastecimento de água potável e de esgotamento sanitário, Dezembro, 2015.

CONAMA, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**; Resolução nº 430, de 13/05/2011, disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> acesso em 04/09/2019.

CONAMA, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**; Resolução nº 357, de 18/03/2005, disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> acesso em 04/09/2019.

CUNHA, D.L.; SILVA, S. M.C.;BILA,D.M.;OLIVEIRA, J.L.M.; SARCINELLI, P.N.; LARENTIS, A.L. Regulamentação do estrogênio sintético 17α -etilnilestradiol em

matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. **Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro**, 2016.

CURITIBA, **Prefeitura Municipal de Curitiba**. Plano Municipal de Abastecimento de Água. Volume II. Novembro, 2017a.

CURITIBA, **Prefeitura Municipal de Curitiba**. Plano Municipal de Saneamento Básico. Volume III – Plano Municipal de Esgotamento Sanitário, Novembro, 2017b.

FILIPPE, T. C.; BREHM, F. A.; MIZUKAWA, A.; AZEVEDO, J. C. R. Contaminantes emergentes no rio Barigui – Curitiba (PR). In: **10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**, Porto Alegre: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2016.

FILIPPE, T. C. Cafeína, fármacos, hormônios e produtos de cuidados pessoais no rio Palmital – PR. **Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2018.

REIS, R.W.R.F.; ARAÚJO, J.C.; VIEIRA, E.M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

GAFFNEY, V.J.; CARDOSO, V. V.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M. J.; ALMEIDA, C. Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 1, p. 138-149, 2014.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente, **Química Nova**, v.30, p.695-706, 2007.

GOULART, F. A. B. Contaminantes emergentes em um país emergente: Estudo de caso no rio Barigui. **Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2017.

IDE, A. H. Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal no rio Iguaçu e seus afluentes. **Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental** – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2014.

KRAVETZ, M. C.; FERREIRA, R. L.; MORAES, D.; LEONARDI, I. R.; Determinação de contaminantes emergentes no rio Barigui em Curitiba – Paraná, 2017.

MACHADO, K. S. Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto Iguaçu, região metropolitana de Curitiba – PR. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2010.

MACHADO, G. C. Contaminantes químicos emergentes em águas naturais e de abastecimento público: Desenvolvimento analítico e estudo de caso envolvendo capitais estaduais do Brasil. **Tese de Doutorado em Química Analítica** - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2015.

MELLO, G. S. L.; IKEBARA, C.; PEREIRA, F. L.; FELICI, M. F.; BIGELI, V. S.; Panorama da contaminação das águas superficiais por estrogênio no Brasil **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 1-1, 2013.

MIZUKAWA, A. Avaliação de contaminantes emergentes na água e sedimento na bacia do alto Iguaçu/PR. **Tese de Doutorado em Engenharia**– Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2016.

MS, Ministério da Saúde; **Portaria de Consolidação nº5, de 28/09/17, Anexo XX** disponível em <https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf> Acesso em 18/10/2019.

PADILHA, C. F.; LEITZKE, F. L. D. S. Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto Iguaçu na região de Curitiba – PR. **Trabalho de Conclusão de Curso Química Tecnológica** – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, 2013.

PROSAB, Programa de pesquisa em saneamento básico: Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de águas para consumo humano. n.5, **ABES**, Belo Horizonte, 2009, disponível em https://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/prosab5_tema_1.pdf acesso em 04/09/2019.

SANEPAR, **Companhia de Saneamento do Paraná**. Plano Diretor SAIC: Sistema de Abastecimento de Água Integrado de Curitiba e Região Metropolitana. PROENSI, Curitiba, 2013.

SCHRIKS, M.; HERINGA, M. B.; VAN DER KOOI, M. M. E.; DE VOOGT, P.; VAN WEZEL, A. P. **Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality**. Water Res. 2010, 44, 461–476.

SEMA, Revista Bacias Hidrográfica do Paraná – Série Histórica, **Secretaria do Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos**; Governo do Paraná, 2010, disponível em http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Revista_Bacias_Hidrograficas_do_Parana.pdf acesso em 31/07/2019.

SEMA, Secretaria do Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos; **Resolução nº 21, de 22/04/2009**, disponível em http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUCOES/RESOLUCAO_SEMA_21_2009_LICENCIAMENTO_PADROES_AMBIENTAIS_SANEAMENTO.pdf Acesso em 18/10/2019.

USEPA, Treating Contaminants of Emerging Concern; **U.S.Environmental Protection Agency: Washington-DC**, 2010; p. 100.