

DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO RIO BARIGUI - CURITIBA/PARANÁ¹

MEASUREMENT OF EMERGING CONTAMINANTS IN BARIGUI RIVER - CURITIBA/PARANÁ

DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES EN EL RÍO BARIGUI - CURITIBA/PARANÁ

Márcia Cristiane Kravetz Andrade²
Rafael Lopes Ferreira³
Sandra Maria Lopes de Souza⁴

Resumo

Contaminantes emergentes se tornaram um problema significativo, principalmente pelo aumento do consumo e, conseqüentemente, pela produção elevada desses poluentes na sociedade moderna. Pesticidas, plastificantes, surfactantes, produtos de higiene pessoal, fármacos, cafeína e hormônios são alguns dos vários contaminantes emergentes que, mesmo em baixas concentrações, podem alterar características ambientais e afetar a saúde humana. Desse modo, este estudo teve por finalidade determinar alguns dos principais contaminantes emergentes no rio Barigui — importante corpo hídrico localizado no município de Curitiba, Paraná. Para esta pesquisa, realizou-se coletas em quatro pontos do rio selecionado e determinou-se as concentrações de cafeína, progesterona, estradiol, etinilestradiol e estrona. As análises realizadas apontaram a presença de cafeína e hormônios sexuais femininos em todos os pontos de coleta. Conclui-se, com os dados obtidos no artigo, que o rio recebe uma considerável carga de contaminantes emergentes, o que prejudica o equilíbrio natural do ambiente aquático.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes. Cafeína. Progesterona. Estradiol. Etinilestradiol. Estrona.

Abstract

Emerging pollutants have become a significant problem, mainly due to increased consumption and, consequently, the high production of these pollutants in modern society. Pesticides, plasticizers, surfactants, personal care products, pharmaceuticals, caffeine and hormones are some of the many emerging pollutants that, even at low concentrations, can alter environmental characteristics and affect human health. Thus, this study aimed to determine some of the main emerging contaminants in the Barigui River — an important water body located in the city of Curitiba, Paraná. For this research, collections were made in four points of the selected river and the concentrations of caffeine progesterone, estradiol, ethinylestradiol and estrone were determined. The analyzes performed indicated a presence of caffeine and female sex hormones at all points of collection. The data obtained by the present study led to conclude that the river receives a considerable load of emerging contaminants, damaging the natural balance of the aquatic environment.

Keywords: Emerging pollutants. Caffeine. Progesterone. Estradiol. Ethinylestradiol. Estrone.

Resumen

¹ Este trabalho foi publicado, originalmente, em forma de resumo ampliado, pela revista Saúde e Desenvolvimento v.11, n. 18, em 2017.

² Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental pela UTFPR. Professora e pesquisadora no Centro Universitário UNINTER. E-mail: marcia.k@uninter.com.

³ Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela UTFPR. Professor Corretor no Centro Universitário UNINTER. E-mail: raffer@alunos.utfpr.edu.br.

⁴ Mestre em Gestão Ambiental pela Universidade Positivo. Professora e pesquisadora no Centro Universitário UNINTER. E-mail: sandra.so@uninter.com.

Los contaminantes emergentes se volvieron un problema significativo, principalmente por el aumento del consumo y, en consecuencia, de su elevada producción en la sociedad moderna. Pesticidas, plastificantes, surfactantes, productos de higiene personal, fármacos, cafeína y hormonas son algunos de los varios contaminantes emergentes que, aun en bajas concentraciones, pueden alterar características ambientales y afectar la salud del hombre. Así, este estudio tuvo el propósito de determinar algunos de los principales contaminantes emergentes en el río Barigui — importante cuerpo hídrico ubicado en el municipio de Curitiba, Paraná. Para esta investigación, se realizaron recolecciones en cuatro puntos del río seleccionado y se determinaron las concentraciones de cafeína, progesterona, estradiol, etinilestradiol y estrona. Los análisis demostraron la presencia de cafeína y hormonas sexuales femeninas en todos los puntos de recolección. Se concluye, con los datos obtenidos, que el río recibe una carga considerable de contaminantes emergentes, lo que perjudica el equilibrio natural del ambiente acuático.

Palabras-clave: Contaminantes emergentes. Cafeína. Progesterona. Estradiol. Etinilestradiol. Estrona.

1 Introdução

A água é um dos recursos naturais mais abundantes na natureza, sendo essencial para a manutenção e garantia da vida. Apesar de indispensável para os seres vivos, este recurso tem sido degradado de diversas formas, comprometendo-se sua disponibilidade, distribuição e, conseqüentemente, seus usos múltiplos (BARROS *et al.*, 1995).

Há muitas formas de degradação dos recursos hídricos, como os micropoluentes ou microcontaminantes, que vem recebendo destaque no cenário global, com uma maior ênfase nos contaminantes emergentes (AQUINO *et al.*, 2013; SPERLING, 2005). Pesticidas, plastificantes, surfactantes, produtos de higiene pessoal, fármacos, cafeína e hormônios são alguns dos vários contaminantes emergentes que, mesmo em baixas concentrações, podem alterar características ambientais e afetar a saúde humana (PADOVAN, 2015).

Neste contexto, os desreguladores endócrinos (DE) merecem especial atenção, pois sua presença está associada a distúrbios, como o aumento de casos de câncer de mama em mulheres, a diminuição da produção de esperma, dentre outras anomalias no sistema reprodutivo humano e animal (BILA, 2005; PADOVAN, 2015; PEREIRA *et al.*, 2013).

Os DE podem ser classificados quanto à sua origem, em substâncias sintéticas ou xenoestrogênicos, como os pesticidas e agentes farmacêuticos, como o 17 α -etinilestradiol, e em substâncias naturais, como os androgênicos, fitoestrogênicos e estrogênicos, incluindo a estrona e 17 β -estradiol (AQUINO *et al.*, 2013).

Seguindo esta linha, este estudo teve o objetivo de coletar, analisar e determinar a concentração de contaminantes emergentes no rio Barigui, localizado no município de Curitiba, Paraná. Foram coletados quatro pontos em trecho selecionado do rio e foram determinadas as concentrações de cafeína, progesterona, estradiol, etinilestradiol e estrona.

2 Metodologia

2.1 Área de estudo e localização dos pontos amostrais

Esta pesquisa foi realizada no rio Barigui. O principal curso d'água de sua bacia, embora pouco expressivo em vazão, atravessa áreas intensamente urbanizadas e abastece uma lagoa localizada no segundo maior parque urbano da capital paranaense (AUER, 2010).

Com uma área de aproximadamente 264,84 km², a bacia do Barigui está localizada no primeiro planalto paranaense e intersecta os municípios de Curitiba, Almirante Tamandaré e Araucária. Em sua extensão, a bacia apresenta cobertura vegetal pouco significativa, com um uso do solo predominante de ocupação urbana (FROEHNER & MARTINS, 2008).

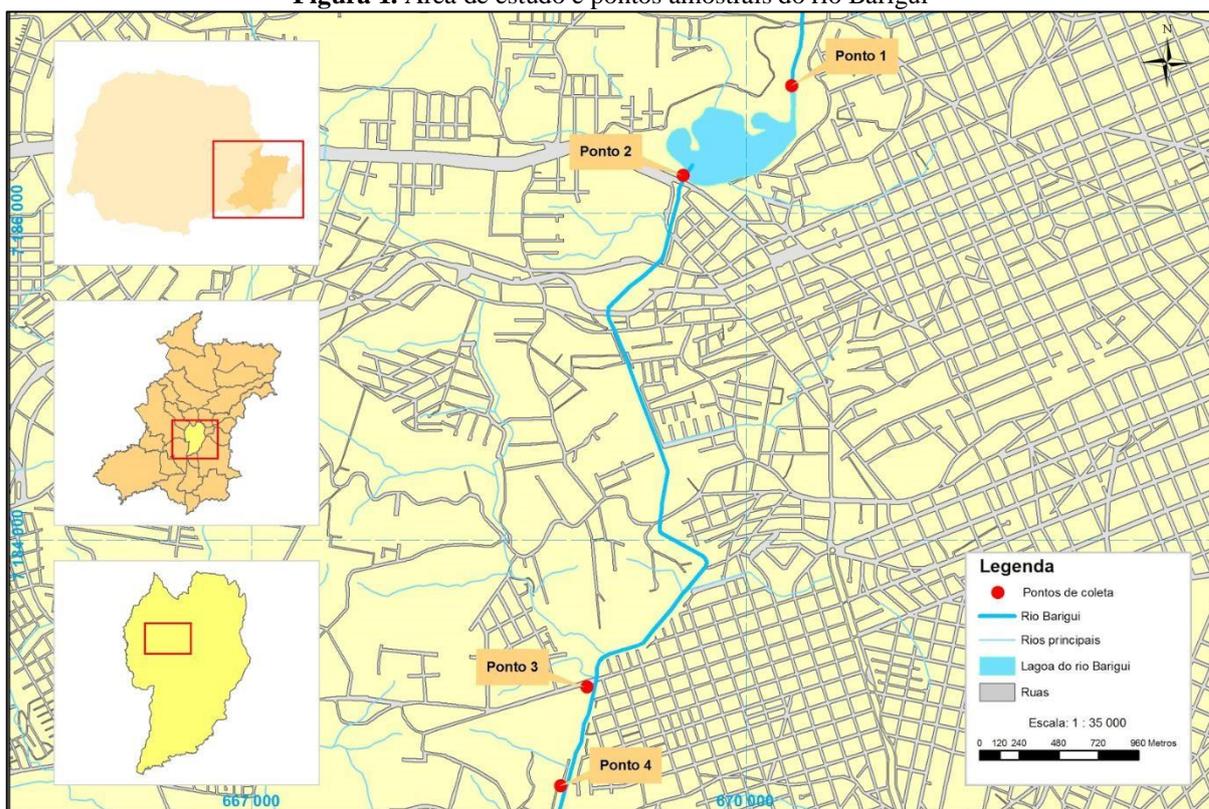
O parque Barigui foi criado em 1972 através de uma política municipal de fundos de vale (VILLA, 2005). Seu lago, com aproximadamente 230.000 m², ajuda a conter as enchentes do rio Barigui, que antigamente eram comuns em trechos mais baixos da cidade de Curitiba.

A bacia do rio Barigui é uma área intensamente estudada em diversos programas de controle e monitoramento ambiental (FROEHNER; MARINS, 2008). Dentre os estudos ambientais realizados na bacia, pode-se citar a avaliação da matéria orgânica do rio Barigui (IANOSKI *et al.*, 2013), a avaliação do estado trófico da lagoa do parque e a disponibilidade de metais pesados e nutrientes nas suas águas (AZEVEDO *et al.*, 2008), entre outros.

As amostras de água superficial foram coletadas no mês de maio de 2017. Todas as amostras foram coletadas em quatro pontos da bacia do rio Barigui. A coleta foi realizada em frascos âmbar descontaminados e armazenadas a 4°C.

Apesar do rio Barigui não fornecer água diretamente para a população de Curitiba, sua importância consiste em atender as demandas por água para outros fins menos nobres, porém de total importância para o conjunto hidrográfico. Dentre eles, destacam-se: o equilíbrio ambiental, capacidade de escoamento superficial, atividades industriais, receptor e depurador de dejetos, entre outros (BRISKI, 2009). A Figura 1 ilustra a localização dos pontos coletados para este estudo.

Figura 1. Área de estudo e pontos amostrais do rio Barigui



Fonte: Autores, 2017

2.2 Análises dos contaminantes emergentes

2.2.1 Análises laboratoriais

As extrações dos hormônios e da cafeína das amostras coletadas no rio Barigui foram realizadas no mesmo dia no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) e as leituras pelo HPLC foram realizadas no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

2.2.2 Extração dos interferentes endócrinos da água

A metodologia da pesquisa consiste na utilização do volume de 1 litro de amostra para a extração dos fármacos. Primeiramente, a amostra foi filtrada em membranas de acetato de celulose 0,45 μm para retirada de material particulado. Em seguida, o pH da amostra foi ajustado para 3 — por meio da adição de HCl 6 mol L⁻¹.

Na sequência, foi realizada a extração em fase sólida utilizando cartucho Supel-select HLB pré-condicionado com 6 mL de hexano, 6 mL de acetona, 6 mL de metanol e 6 mL de água Mili-Q[®]. As amostras passaram pelos cartuchos com um fluxo de 12 a 15 mL min⁻¹ e na

sequência foram secos com nitrogênio gasoso por 30 min. A eluição dos analitos foi feita utilizando 6 mL de acetonitrila e 6 mL de acetona, recolhidos em balões de fundo redondo.

As amostras foram então levadas para secar em rotaevaporador e em seguida reconstituídas com 1 mL de acetonitrila; a seguir, elas foram submetidas ao equipamento de ultrassom para a completa remoção dos contaminantes de interesse.

2.2.3 Análise cromatográfica

As amostras foram analisadas por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC-DAD), em um aparelho Agilent modelo 1260, bomba quaternária de 600 bar e equipado com uma coluna de octadecilsilano (Eclipse Plus C18) — com 5µm de diâmetro de poro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno. Utilizou-se detector com arranjo de fotodiodos, modelo 1260.

As condições ótimas aplicadas no método foram eluição em modo isocrático, com fase móvel composta por 50 % acetonitrila e 50 % água ultrapura. Utilizou-se, também, pH ajustado para 3,0, uma vazão de 1,0 mL min⁻¹ e volume de injeção de 5 µL. O comprimento de onda monitorado para os três analitos foi 280 nm.

3 Resultados e discussões

3.1 Limites de detecção e quantificação

De acordo com a validação de IDE (2014), os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) foram obtidos pelo método sinal-ruído, onde o limite de detecção é 3 vezes a altura do ruído e o limite de quantificação 10 vezes. Os limites de detecção e quantificação estão representados pela Tabela 1.

Tabela 1. Limites de detecção e quantificação para os compostos analisados.

Composto	LD (µg/L ⁻¹)	LQ (µg/L ⁻¹)
Cafeína	12,2	40,6
Estradiol	25,4	85,5
Etinilestradiol	50,6	168,8
Estrona	21,8	72,6
Progesterona	12,6	41,9

Fonte: Adaptado de IDE (2014).

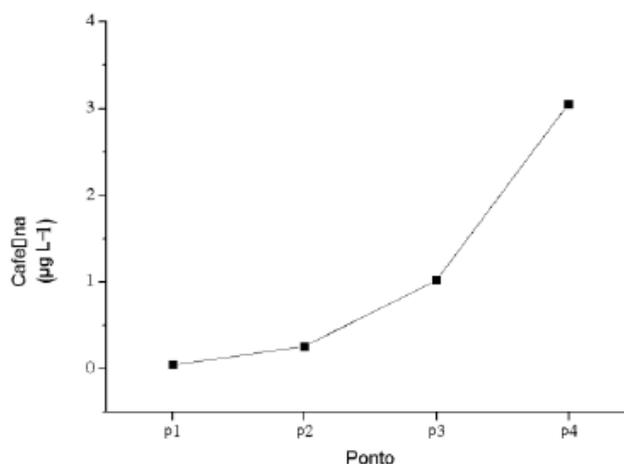
3.2 Cafeína

A cafeína é um composto básico que apresenta alta solubilidade em água. Sua solubilidade é influenciada, significativamente, através das condições do meio, como temperatura, pH, salinidade, existências de substâncias húmicas ou material particulado, o que faz com que sua degradação no meio natural seja facilitada ou dificultada (RAIMUNDO, 2011).

Nas amostragens coletadas no rio Barigui, a cafeína foi detectada em todos os pontos amostrados, tendo a máxima concentração no ponto P4 onde o valor obtido foi de $3,05 \mu\text{g/L}^{-1}$, a menor concentração foi obtida no ponto P1 e o valor obtido foi de $0,04601 \mu\text{g/L}^{-1}$ (Figura 2).

A utilização da cafeína como marcador para controle das águas é uma forte indicação da contribuição antrópica. Por ser uma fonte exclusivamente antropogênica, a cafeína tem sido utilizada como marcador químico adequado, pois está presente em fármacos, alimentos e bebidas de elevado consumo pela população (OTOMO *et al*, 2012).

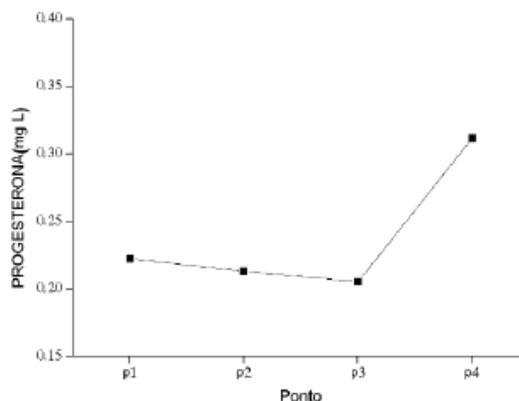
Figura 2. Concentração de cafeína nos quatro pontos amostrados do rio Barigui



3.3 Progesterona

A progesterona é um esteroide feminino produzido pelo corpo lúteo a partir da puberdade e pela placenta durante a gravidez sendo fundamental nos processos de menstruação, fecundação, transporte e implantação do óvulo fertilizado, além da manutenção da gravidez e lactação. A concentração em que é produzida pelo organismo pode variar com a idade e o período menstrual da mulher (RAIMUNDO, 2011), além de atuar também na rota sintética de vários esteroides biologicamente ativos (LIMA,2012).

Figura 3. Concentração de progesterona nos quatro pontos amostrados do rio Barigui.



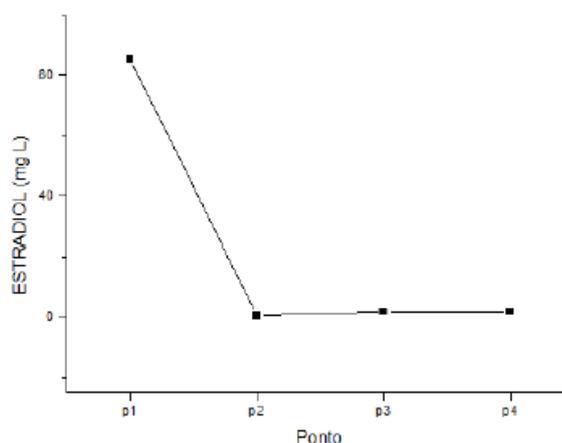
Conforme a Figura 3, a progesterona foi detectada em todos os pontos amostrados, com a máxima concentração no ponto P4 onde o valor obtido foi de $0,311605 \mu\text{g/L}^{-1}$, a menor concentração foi obtida no ponto P3, com uma concentração de $0,205286 \mu\text{g/L}^{-1}$.

3.4 Estradiol

O estradiol é um hormônio sexual feminino, responsável pela reprodução e pelas características femininas, mas, apesar de ser de origem natural, sendo produzido em grande quantidade pelo organismo de gestantes, pode ser encontrado de forma manipulada (artificial), uma vez que é usado como meio contraceptivo oral ou repositor hormonal (PEREIRA *et al.*, 2013).

De acordo com a Figura 4, o estradiol foi encontrado nos quatro pontos amostrados. No ponto P1, encontrou-se a maior concentração de estradiol ($85,5 \mu\text{g/L}^{-1}$); no ponto P2, encontrou-se valores mais baixos de estradiol ($0,62 \mu\text{g/L}^{-1}$); nos pontos P3 e P4 as concentrações obtidas foram de $1,78$ e $1,92 \mu\text{g/L}^{-1}$.

Figura 4. Concentração de estradiol nos quatro pontos amostrados do rio Barigui.

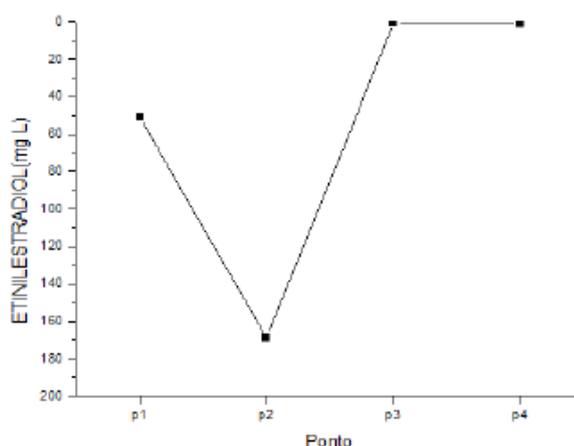


3.5 Etinilestradiol

O Etinilestradiol é um composto sintético presente em contraceptivos orais, largamente utilizado em terapias de reposição e como método contraceptivo. O etinilestradiol que não é absorvido pelo organismo é eliminado pela urina, chegando à rede de esgoto, onde não é removido totalmente, podendo alcançar mananciais utilizados para abastecimento público (CAMPANI *et al.*, 2010; FERNANDES *et al.*, 2011).

De acordo com a Figura 5, foi encontrado Etinilestradiol nos pontos P1 e P2, sendo que o ponto P2 teve a maior concentração deste hormônio ($168,8 \mu\text{g/L}^{-1}$), o ponto P1 teve $50,6 \mu\text{g/L}^{-1}$ e os pontos P3 e P4, $0,18$ e $0,95 \mu\text{g/L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 5. Concentração de etinilestradiol nos quatro pontos amostrados do rio Barigui.



Hormônios, em especial o estradiol e o etinilestradiol, quando encontrado em águas, mesmo que em baixas concentrações, podem alterar características ambientais e afetar a saúde humana (PADOVAN, 2015). A presença deste hormônio está associada a distúrbios, como o aumento de casos de câncer de mama em mulheres, a diminuição da produção de esperma, dentre outras anomalias no sistema reprodutivo humano e animal (BILA, 2005; PADOVAN, 2015; PEREIRA *et al.*, 2013).

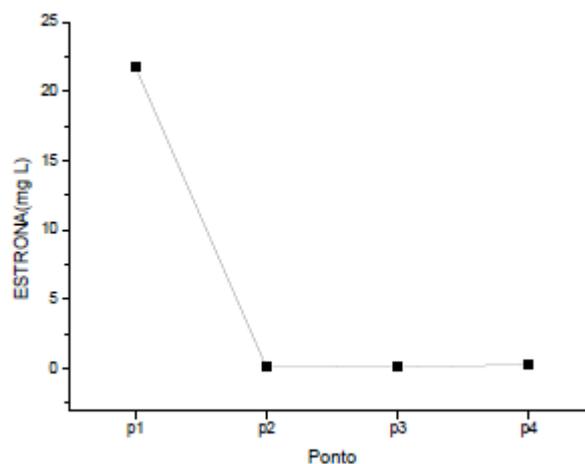
3.6 Estrona

O estrona é considerado, fisiologicamente, um dos estrógenos mais importantes, apesar de possuir meia-vida relativamente curta, quando comparado a outros compostos orgânicos, como praguicidas, os estrógenos naturais são continuamente introduzidos no

ambiente, o que lhe confere caráter cumulativo (GUIMARÃES, 2008). Conforme a Figura 6, a estrona foi detectada em todos os pontos amostrados, com a máxima concentração no ponto P1, onde o valor obtido foi de 21,8 µg/L¹. A menor concentração foi obtida no ponto P2 e o valor obtido foi de 0,098821 µg/L¹.

No estudo de IDE (2014), determinou-se este hormônio em apenas um ponto dos 14 analisados, encontrando a concentração de 9,5x10⁻⁴ mg·L⁻¹. No rio Barigui, IDE (2014) não detectou em nenhum ponto analisado. Raimundo (2011), em seu estudo, encontrou a estrona em concentração de até 1,6x10⁻⁵ mg·L⁻¹. Já OTOMO (2010) não detectou em nenhuma das 4 cidades analisadas.

Figura 6. Concentração de estrona nos quatro pontos amostrados do Rio Barigui.



Na Tabela 2 constam os valores das concentrações dos hormônios sexuais femininos e da cafeína determinados nos pontos amostrados no rio Barigui.

Tabela 2. Valores médios da concentração nas amostras do rio Barigui.

Pontos	Cafeína (µg L ⁻¹)	Progesterona (µg L ⁻¹)	Estradiol (µg L ⁻¹)	Etinilestradiol (µg L ⁻¹)	Estrona (µg L ⁻¹)
P1	0,04601	0,222435	85,5	50,6	21,38
P2	0,25322	0,213227	0,620299422	168,8	0,098821
P3	1,02	0,205286	1,781607017	0,175839	0,139465
P4	3,05	0,311605	1,917565873	0,952185	0,265692

4 Conclusão

Percebeu-se variações nas concentrações dos contaminantes estudados nos quatro pontos de coleta durante o percurso do rio Barigui, localizado no município de Curitiba, Paraná. As análises realizadas apontaram a presença de cafeína e hormônios sexuais feminino investigados nos quatro pontos de coleta. Nas amostras, a presença de cafeína foi empregada como indicador de atividade antrópica, sendo determinada em todas as amostras analisadas em concentrações da ordem de microgramas por litro. A média da concentração de cafeína foi de 1,092308 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os dados obtidos no presente estudo permitem concluir que o rio recebe uma considerável carga de contaminantes emergentes, o que prejudica o equilíbrio do ambiente aquático. O ponto P4 apresentou maior concentração dos elementos estudados, sendo o ponto que provavelmente recebe maior despejo de contaminantes devido à proximidade da estação de tratamento de esgoto, localizado entre os pontos P3 e P4.

Referências

AQUINO, Sérgio Francisco de; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>.

AUER, A. M. **Avaliação dos processos de ocupação antrópica da bacia do rio Barigui e suas implicações ecológicas**. 2010. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

AZEVEDO, J. C. R.; DUARTE, M. A. S.; Dombroski, L. F.; PAGIORO, Thomaz Aurélio. Avaliação de parâmetros limnológicos e metais no Rio Barigui. *In*: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICO DA UTFPR, 13, 2008, Curitiba. **Anais [...]**. Curitiba: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2008.

BARROS, R. T. de V. *et al.* **Manual de saneamento e proteção ambiental para os municípios**. Belo Horizonte: UFMG, 1995.

BILA, Daniele Maia. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -estradiol pelo processo de ozonização**. 2005. 303 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp013052.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2017.

BRISKI, S. J.; GÓES, C. T.; KURTA, J.; JUNIOR, F. S. de J. Análise Qualitativa da Bacia do Rio Barigui para verificação de seu estado Hidrológico e Ambiental. *In*: SIMPÓSIO

BRASILEIRO DE GEOGRAFIA FÍSICA, 13, 2009, Viçosa. **Anais [...]**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2009.

CAMPANI, Darci Barnech. *et al.* Esteróides em águas residuárias – Estado da Arte e Perspectivas de Tratamento. *In*: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 9., 2010, Viçosa. **Anais [...]**. Porto Alegre: PUCRS, 2010. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/sga/biblioteca-sga/textossga/links/id013.pdf>. Acesso em: 3 jun. 2017.

FERNANDES, Roberto; BRESAOLA, Rubens. Remoção de 17 α -Ethinilestradiol de Águas de Abastecimento, utilizando diferentes Tecnologias de Tratamento Físico-químico. **Revista Dae**, São Paulo, v. 59, n. 187, p. 20-27, 2011. <http://dx.doi.org/10.4322/dae.2014.082>.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigui na região metropolitana de Curitiba. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2020-2026, 2008.

GUIMARÃES. T. S. A. **Detecção e quantificação dos hormônios sexuais 17 'beta'-estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e 17 'alfa'-etinilestradiol (EE2) em água de abastecimento**: estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental. 2008. 81 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Pós-graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. Disponível em: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/td_e-26022009-100015/pt-br.php. Acesso em: 03 jul. 2017.

IANOSKI, A. B.; RIBEIRO, G. A.; AZEVEDO, J. C. R. Matéria orgânica no rio Barigui: uma questão de saneamento. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 20., 2013, Porto Alegre. **Anais [...]**. Porto Alegre: ABRH, 2013

IDE, Alessandra Honjo. **Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal no Rio Iguaçu e seus Afluentes**. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

LIMA, Camila Alves de. **Determinação eletroanalítica do hormônio progesterona em fármacos utilizado eletrodo de filme de bismuto**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado Centro de Ciências Físicas e Matemáticas) – Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/96363/301739.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 jun. 2017.

OTOMO, Juliana Ikebe. **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. 198 f. Dissertação (Mestre em Ciências na área de tecnologia nuclear) – Pós-graduação em Ciências, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2010.

OTOMO. Juliana Ikebe. *et al.* Indicador antropogênica nas águas do Rio Paraíba Do Sul. desenvolvimento e validação de metodologia. **Periódico Tchê Química**, São Paulo, v. 10, n. 18, p. 1-11, 2012. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2012/18187.pdf>. Acesso em: 29 jun. 2017.

PADOVAN, Rodrigo Nogueira. **Degradação de hormônios em águas de abastecimento público por fotocatalise heterogênea solar.** 2015. 103 f. Tese (Doutorado em Química) – Pós-graduação em Química, Universidade de São Carlos, São Paulo, 2015. Disponível em: www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/.../Rod_rigoNogueiraPadovanoriginal.pdf. Acesso em: 03 jun. 2017.

PEREIRA, Renata de Oliveira *et al.* Degradação parcial de 17 β -estradiol por cloração aplicada ao tratamento da água. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p. 215-222, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522013000300004>.

RAIMUNDO. C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica.** 2011. 203 f. Tese (Doutorado em Química) – Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249643/1/Raimundo%2c%20Cassiana%20Carolina%20Montagner_D.pdf. Acesso em: 28 jun. 2017.

SPERLING, Marcos Von. **Introdução à qualidade das águas a ao tratamento de esgotos.** 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

VILLA, A. T. **Avaliação Ambiental da Qualidade da Água do Lago do Parque Barigui: potencial de Poluição Orgânica.** 2005. 204 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Pós-graduação em Recursos Hídricos e Ambientais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.