

Remoção de desreguladores endócrinos no tratamento de água

Endocrine disrupters removal in water treatment

• **Data de entrada:**
11/10/2018


• **Data de aprovação:**
12/04/2019


Taiza dos Santos Azevedo^{1*} | João Monteiro Neto² | Thamara Costa Resende² |
Sue Ellen Costa Bottrel² | Ann Honor Munteer³ | Renata de Oliveira Pereira²

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2020.069>


ORCID ID


Azevedo TS  <https://orcid.org/0000-0001-6624-0304>

Monteiro Neto J  <https://orcid.org/0000-0001-8361-2923>

Resende TC  <https://orcid.org/0000-0002-4957-3251>

Bottrel SEC  <https://orcid.org/0000-0001-9755-4074>

Munteer AH  <https://orcid.org/0000-0003-1339-0573>

Pereira RO  <https://orcid.org/0000-0002-3414-7292>

Resumo

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

Palavras-chave: Hormônios. Microcontaminantes. Estrona. 17β-Estradiol. Estriol. 17α-Etinilestradiol. Tratamento.

Abstract

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

Keywords: Hormones. Microcontaminants. Estrone. 17β-Estradiol. Estriol. 17α-Ethinylestradiol. Treatment.

¹ Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - Teófilo Otoni - Minas Gerais - Brasil.

² Universidade Federal de Juiz de Fora - Juiz de Fora - Minas Gerais - Brasil.

³ Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - Minas Gerais - Brasil.

* **Autora correspondente:** taiza_azevedo@hotmail.com.

1 INTRODUÇÃO

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

Outros problemas inerentes aos DE é que sua identificação e quantificação são difíceis, laboriosas e de elevado custo, o que dificulta seu monitoramento e não há diretrizes ou regulamentações que estabeleçam limites de lançamento para essas substâncias. Apesar disso, o seu monitoramento tem sido realizado em diversos países em águas superficiais, subterrâneas e estuarinas, afluentes e efluentes de ETE e em água potável (CUNHA et al., 2017).

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

Nas estações de tratamento de água (ETA), as etapas de clarificação não são eficientes na remoção de desreguladores endócrinos e, por esse motivo, é na etapa da desinfecção que poderá ocorrer a degradação destes compostos (CHEN et al., 2007). Desta forma, é importante investir em pesquisas que avaliem a remoção destes compostos em ETA, minimizando os riscos da exposição ao homem e ao meio ambiente.

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

2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS AVALIADOS

As características físico-químicas dos hormônios estudados (Tabela 1) são fundamentais para o entendimento da eficiência de remoção nos diversos processos de tratamento.

Os compostos estudados apresentam elevada massa molar e moderada solubilidade em água. Todavia, deve-se considerar que a excreção ocorre majoritariamente na forma conjugada com glicuronídeos, sulfatos e aminoácidos, o que ocasiona o aumento da sua solubilidade (D'ASCENZO et al., 2003). Entretanto, estudos apontam a presença

da forma livre desses compostos em diversas matrizes ambientais, inclusive em águas superficiais e subterrâneas (RESENDE et al., 2017). Isso ocorre devido ao processo natural de desconjugação que acontece, possivelmente, devido à atuação da enzima β -glicuronidase produzida pela bactéria *Echerichia coli* (D'ASCENZO et al., 2003).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos estrogênios estudados (LIU et al., 2009).

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)	Log K _{ow} ^a	pKa ^b
Estrona	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,4	30	3,13	10,5
17 β -Estradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,4	3,6	4,01	10,71
Estriol	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	288,4	441	2,45	10,4
17 α -Ethinilestradiol	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296,4	11	3,67	10,4

^aCoefficiente de partição octanol/água; ^bConstante de dissociação ácida.

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

ses microcontaminantes durante o tratamento de água. Esta revisão se baseia na análise de artigos científicos publicados em bases científicas, além de dissertações de mestrado e teses de doutorado devido ao pequeno número de estudos identificados, entre os anos de 2002 e 2017, totalizando 69 pesquisas. As medianas de remoção obtida para cada hormônio em cada processo de tratamento foram comparadas por meio do teste estatístico de Kruskal-Wallis. Além disso, foram comparadas as remoções obtidas na fotólise com e sem adição dos catalisadores dióxido de titânio ou peróxido de hidrogênio pelo teste de Mann-Whitney. Todas as comparações foram realizadas a um nível de significância de 5%.

3 REMOÇÃO DOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Verifica-se que os DE vêm sendo identificados em águas superficiais, que constituem a principal fonte de captação de água para abastecimento humano (CUNHA et al., 2017). Por esse motivo, fazem-se necessários estudos sobre a remoção des-

3.1 Clarificação (coagulação/floculação/sedimentação)

Nos estudos analisados, a mediana de remoção na clarificação foi de 10%, 14,5%, 20,0% e 20,5% para EE2, E1, E2 e E3, respectivamente (Tabela 2), sem diferença significativa entre compostos ($\alpha = 0,05$; $p = 0,776$). Ao considerar os estudos que não possuem carvão ativado associado ao uso de coagulantes, as medianas de remoção di-

minuem para 1,8% (EE2), 4,3% (E2), 10,9% (E3) e 14,5% (E1), confirmando a ineficiência da etapa de clarificação na remoção dos hormônios supracitados. Adicionalmente, constata-se que a inclusão de carvão ativado em pó (CAP) à etapa de coagulação, apesar de aumentar a remoção dos DE estudados, não é capaz de alcançar elevadas remoções. A remoção máxima na etapa de clarificação, 77% para o 17- β -estradiol, foi obtida pela combinação de sulfato de alumínio e CAP em elevadas concentrações (Schenck et al., 2012).

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

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

Os coagulantes utilizados foram sulfato de alumínio e cloreto férrico. As doses recomendadas desses coagulantes em ETA é de 2 a 5 mgL⁻¹ para o sulfato de alumínio e de 4 a 10 mgL⁻¹ para o

cloreto férrico (WHO, 2011). Assim, mesmo a utilização de doses elevadas e variação do coagulante não resultou em aumento proporcional da remoção.

A remoção dos hormônios ocorreu pela adsorção ao floco formado, juntamente com partículas primárias, ou pelo arraste físico que ocorre com a sedimentação dos mesmos. Entretanto, as maiores doses de coagulante não levaram, necessariamente, às maiores remoções.

Outro fator que pode influenciar a remoção desses compostos na etapa de clarificação é o pH utilizado durante a coagulação. Em pH mais básico, próximo ao pK^a desses compostos (Tabela 1), ocorre o aumento da dissociação, facilitando a adsorção ao floco com carga positiva. Entretanto, os estudos identificados avaliaram a remoção em faixas de pH próximas à neutralidade (valores compreendidos entre 6 e 8), não sendo possível identificar clara relação entre a modificação do pH e sua influência na remoção.

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

Tabela 2: Remoção dos compostos E1, E2, E3 e EE2 na etapa de clarificação na presença e ausência de CAP.

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

*C₀ = Concentração inicial do hormônio; **CAP = Carvão ativado em pó.

3.2 Cloração

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

Foi possível atingir elevadas remoções de todos os hormônios avaliados, chegando a valores próximos a 100%, com destaque para o E2, que apre-

sentou mediana muito elevada (mediana de 96% e média de 71%). Alguns fatores que influenciam a cloração são a dose de cloro, o tempo de contato (TC), a concentração inicial do composto e a qualidade da água avaliada. Por apresentar uma faixa muito ampla de eficiências, a remoção dos hormônios na cloração deve ser melhor estudada. Observou-se um menor número de estudos para o E3 e o EE2, indicando que a remoção deles na cloração ainda não é um processo bem relatado na literatura.

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

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

* C₀ = Concentração inicial de hormônio; ** TC = Tempo de contato.

Todos os autores utilizaram TC de até 90 minutos, com exceção de Westerhoff et al. (2005), que atingiram remoção de 100% para todos os compostos, porém, com TC de 24h, tempo inviável em ETA. A alta remoção encontrada por Pereira et al. (2011), em baixo TC (10 min), pode estar relacionada às concentrações iniciais do hormônio (100 µg/L), níveis que não ocorrem naturalmente no meio ambiente (RESENDE et al., 2017).

A cloração se mostrou ineficiente na maioria dos estudos realizados para os hormônios E1, E3 e EE2, com as maiores remoções para E1 (mediana de remoção de 70% e média de 64%). Para o E3, as remoções média e mediana foram de apenas 51% e 30%, respectivamente, devido às baixas doses de cloro e baixos tempos de contato avaliados. Westerhoff et al. (2005) e Schenck et al. (2012), que avaliaram maiores doses e

tempo, obtiveram valores de remoção elevados, sendo necessária a realização de mais estudos que avaliem essas variáveis para que seja possível identificar um padrão convergente. O EE2 apresentou mediana de remoção igual a 44% e média igual a 58%, sendo os menores valores atribuídos às doses e tempos de contato baixos ($1 \text{ mg Cl}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e 10 min). Esse fato é preocupante, pois o hormônio sintético EE2 apresenta o maior potencial ativo, com concentração que não causa efeito adverso igual a $0,1 \text{ ng L}^{-1}$ em animais aquáticos (CALDWELL et al., 2012). Contudo, ao aumentar a concentração de cloro para a faixa de $3,0$ a $3,8 \text{ mg L}^{-1}$, houve aumento da remoção para 98 a 100%.

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

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

Para o EE2, a situação é ainda mais crítica, visto que o menor VMD é igual a $0,60 \text{ ng L}^{-1}$, valor residual que nenhum dos estudos conseguiu alcan-

çar. Assim, recomendam-se mais estudos para comprovar ou não a capacidade de atingir o VMD.

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

Verificou-se uma tendência de aumento na remoção ao elevar o tempo de contato e a dose (Tabela 3). Quando os resultados são separados em 2 grupos, o primeiro com dose até $1 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ e TC até 10 min (mediana de remoção de 28%) e o segundo com dose acima de $1 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ ou TC acima de 10 min (mediana de remoção de 97%), foi confirmada uma eficiência significativamente menor na cloração sob as condições do primeiro grupo ($\alpha = 0,05$; $p < 0,001$). Portanto, constata-se que a cloração com doses igual ou menores que $1 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$ e TC até 10 min não é eficiente para a remoção dos hormônios E1, E2, E3 e EE2 durante a cloração. Adicionalmente, apesar das remoções observadas, no processo de cloração há formação de subprodutos, conforme relatado na literatura (PEREIRA et al., 2011), o que deve ser verificado para a definição de condições apropriadas.

3.3 Ozonização

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

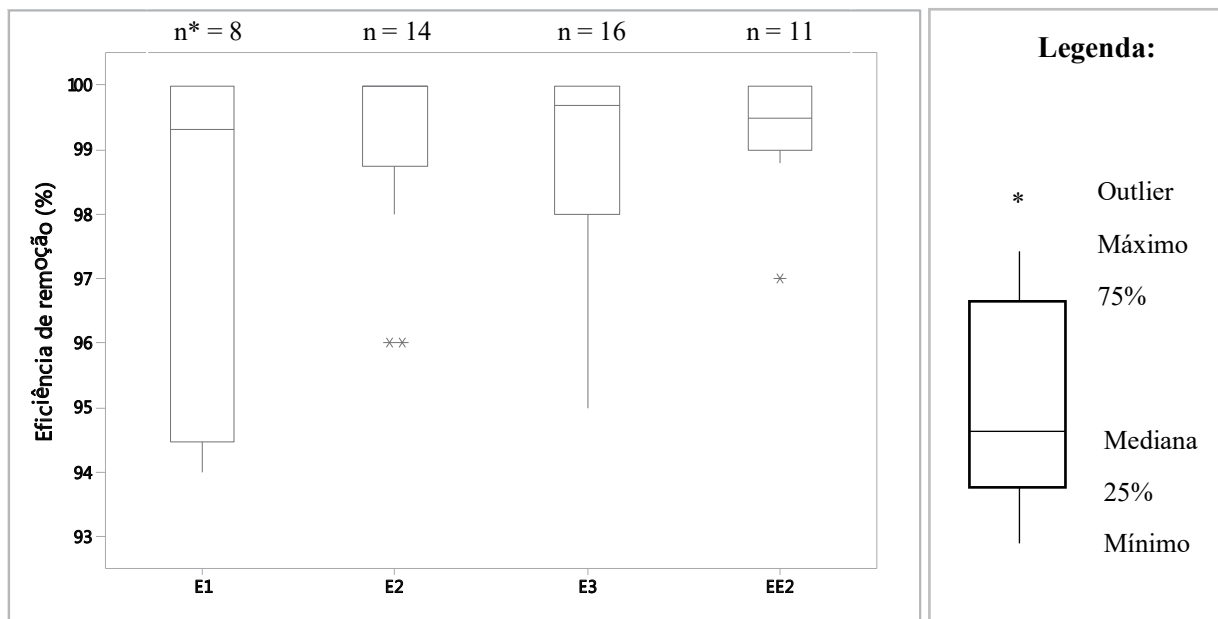


Figura 1: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 na ozonização. * n = número de dados avaliados.

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

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

Entretanto, mesmo nas menores doses de ozônio e tempos de contato, a eficiência da remoção dos compostos foi muito elevada, sendo 94% a menor remoção reportada (Lin et al., 2009), indicando a ozonização como um processo viável para a remoção de hormônios nas ETA. Porém destaca-se que há formação de subprodutos que podem possuir atividade estrogênica, conforme reportado por alguns estudos (ALUM et al., 2004; BILA et al., 2007; PEREIRA et al., 2011).

3.4 Fotólise

A fotólise é um processo fotoquímico utilizado para degradar moléculas por meio da absorção de energia luminosa. Os estudos de remoção de hormônios por fotólise apresentaram grandes variações, com remoções nulas até 100% (Fig. 2). A eficiência desse processo está relacionada ao tempo de contato, à intensidade média gerada pelas lâmpadas, ao comprimento de onda e às características da água.

As medianas de remoção foram iguais a 98% para o E1, 80% para o E2, 33% para o E3 e 70% para o EE2, que, apesar de parecerem discrepantes, não foram significativamente diferentes ($\alpha = 0,05$; $p = 0,282$), devido, provavelmente, ao baixo número de dados disponíveis, sendo recomendado que essa comparação seja realizada novamente com um maior número de estudos.

Fonseca et al. (2011) utilizaram luz solar e TC de 120 dias, atingindo remoções de 100% para o E1 e o E3, 89% para o E2 e 80% para o EE2. Com

exceção desse trabalho, a fotólise foi realizada com lâmpadas UV, com espectros de emissão no comprimento do UV-A (400 a 320 nm) ou UV-C (280 a 100 nm) e TC variando de 40 a 480 min. A remoção de hormônios foi inferior a 60% em aproximadamente 40% dos trabalhos analisa-

dos, sendo que remoção superior a 60% foi obtida para o hormônio E3 somente no experimento de Fonseca et al. (2011). Contudo, a remoção de E1 foi superior a 70% em todos os trabalhos analisados, com exceção de Puma et al. (2010), no qual obteve-se remoção de 49%.

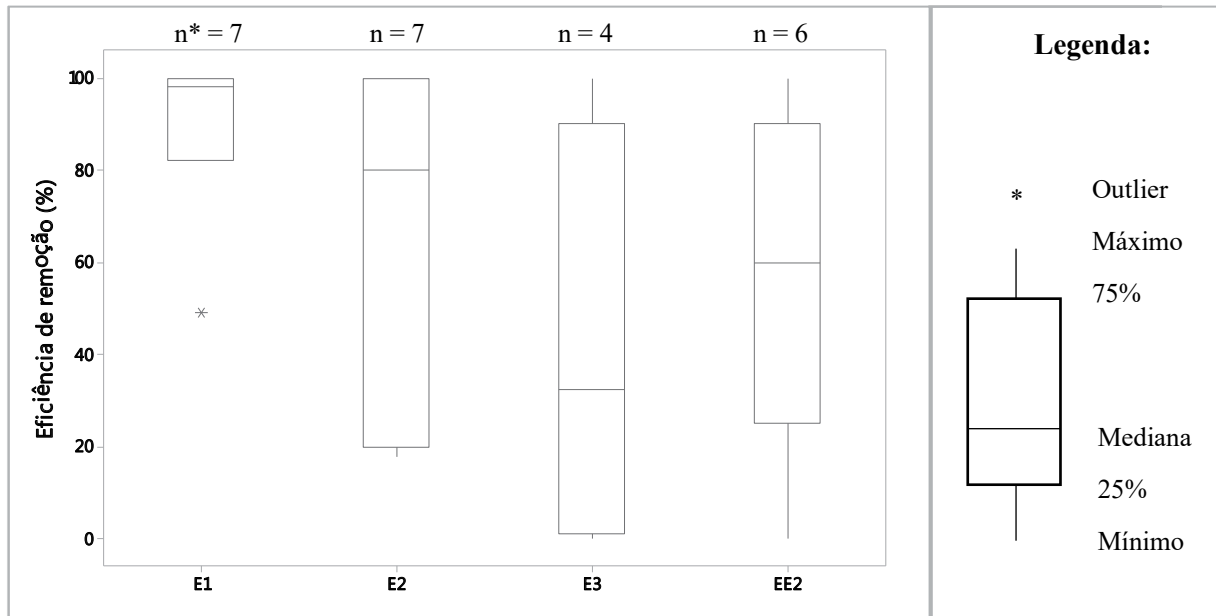


Figura 2: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 na fotólise. * n = número de dados avaliados.

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

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

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

contato, sendo necessária a realização de mais estudos que avaliem condições que poderiam ser implementadas em ETA, efetivamente.

Nesse contexto, a fotólise pode ser viável para remoção de hormônios, dependendo do comprimento de onda utilizado e a dose aplicada, sendo possível atingir remoção de até 100% para todos os hormônios avaliados. Entretanto, Cédât et al. (2016) afirmaram que a fotólise não é suficiente para obter remoção satisfatória desses com-

postos, sendo necessário estudos com utilização de catalisadores como TiO_2 e H_2O_2 . Além disso, a formação de subprodutos também é uma desvantagem da fotólise (PEREIRA et al., 2011; FONSECA et al., 2011).

Como é possível observar na Fig. 3, os compostos E1, E2 e EE2 apresentam remoções próximas a 100% em vários estudos nos quais TiO_2 foi utilizado como catalisador (UV/ TiO_2).

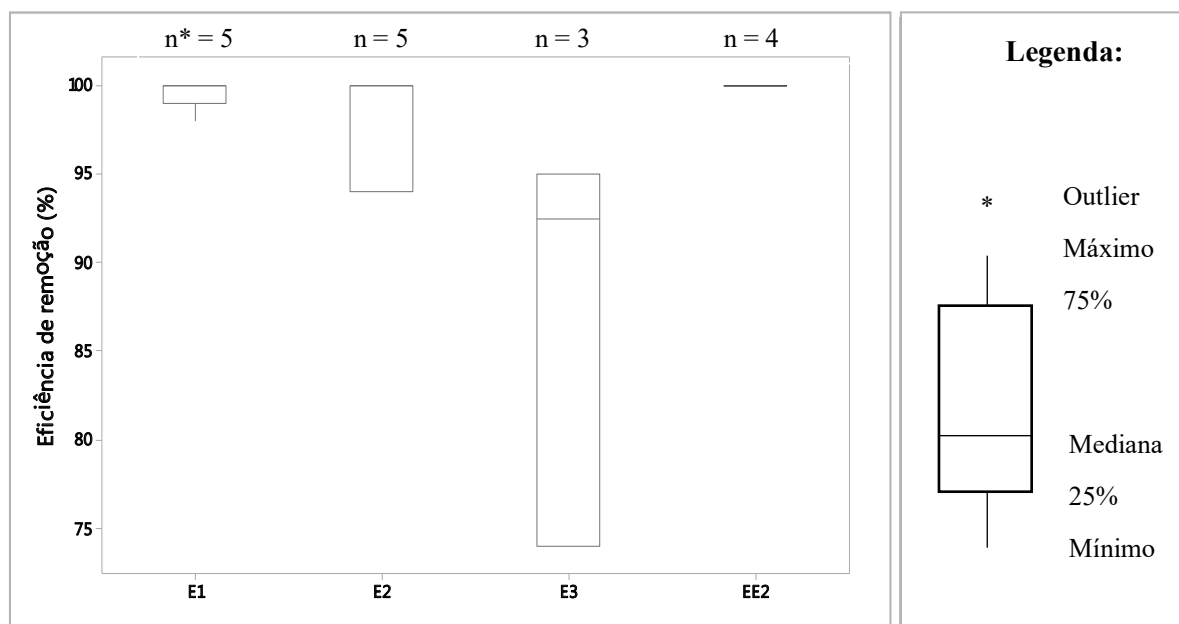


Figura 3: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 através de UV/ TiO_2 .

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

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

Durante o processo UV/ TiO_2 também ocorre a formação de subprodutos (OHKO et al., 2002; PEREIRA et al., 2011). Além disso, a utilização de TiO_2 no tratamento de água de abastecimento deve ser analisada, visto que alguns estudos indicam seu potencial efeito tóxico (YAO et al., 2016).

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

sados apresentaram eficiência de remoção acima de 90%, com exceção de Pereira et al. (2012) e Ijpelaar et al. (2010), que utilizaram lâmpadas UV de baixa pressão. Ijpelaar et al. (2012) apresentaram melhores resultados utilizando lâmpadas de média pressão para a mesma intensidade utilizada nos experimentos com lâmpadas de baixa pressão ($300 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$), indicando que a influência do tipo de lâmpada foi maior do que a intensidade utilizada.

A mediana de remoção dos compostos foi igual a 99%, 98%, 89% e 95% para E1, E2, E3 e EE2, respectivamente, com doses de H_2O_2 variando de 10 a 100 mg L^{-1} , sem diferença significativa en-

tre hormônios ($\alpha = 0,05$; $p = 0,231$). Observa-se, novamente, que o estriol é o composto com menor número de estudos. Estes avaliaram tempos de contato relativamente elevados, de até 120 minutos, com dose aplicada variando de 300 a $1500 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Não houve diferença estatística entre os resultados obtidos na fotólise (UV) e na fotocatalise (UV/ H_2O_2) ($\alpha = 0,05$; $p = 0,134$), demonstrando que o efeito da adição do dióxido de titânio foi superior ao peróxido de hidrogênio. Além disso, o processo UV/ H_2O_2 também apresenta a desvantagem associada a indícios de formação de subprodutos (CHEN et al., 2006).

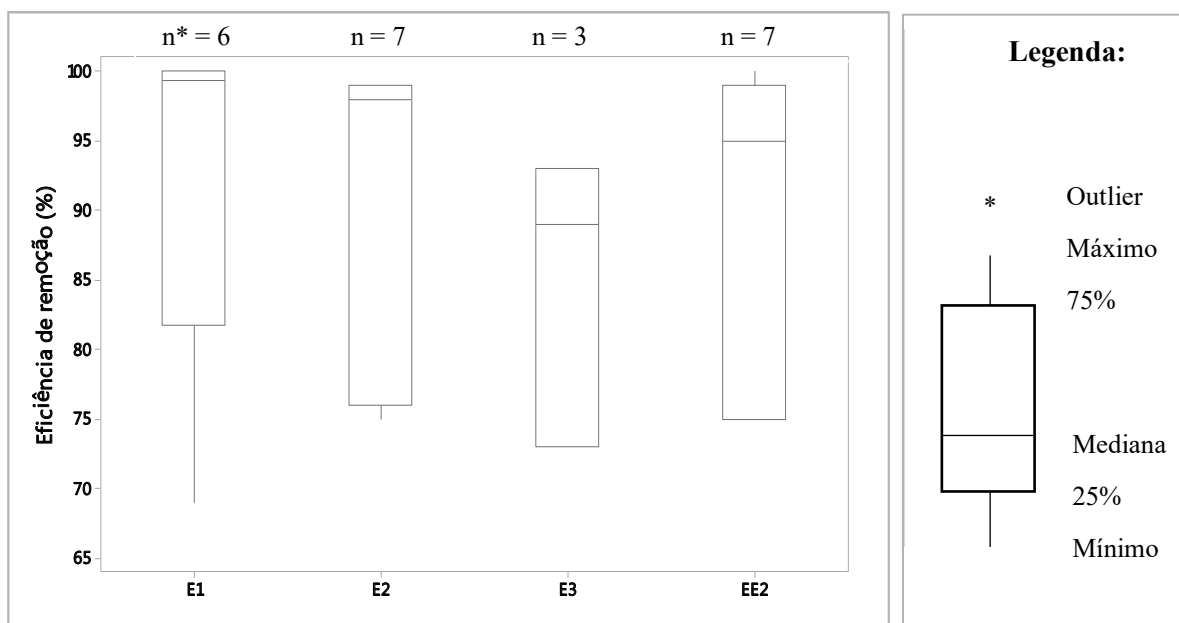


Figura 4: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 através de UV/ H_2O_2 .

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

Observando todos os dados obtidos nos tratamentos UV, UV/ TiO_2 e UV/ H_2O_2 , as remoções medianas foram 99,6% (E1), 94% (E2), 81,5% (E3) e 95% (EE2), sem diferença significativa de remoção entre hormônios ($\alpha = 0,05$; $p = 0,051$). Entretanto, atenta-se ao fato de que o p-valor foi muito próximo do nível de significância.

3.5 Foto-Fenton

Dentre os processos oxidativo avançados, é possível destacar o foto-Fenton, em que o peróxido de hidrogênio é ativado por íons de ferro (GAMA, 2010). Poucos estudos avaliaram a remoção dos hormônios nesse tratamento, sendo que sua utilização em grandes escalas ainda é limitada, e ne-

nhum artigo que avaliasse o estriol foi identificado. Vale destacar que todos os estudos avaliaram remoção de hormônios em concentrações muito elevadas, entre 100 e 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Assim, mais estudos que avaliem a remoção desses compostos no processo foto-Fenton devem ser realizados, utilizando concentrações mais baixas.

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

Yaping e Jiangyong (2008) e Zhao et al. (2008) utilizaram a mesma concentração do reagente do Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), mas diferentes tempos

de contato, 8 h e 22 h, respectivamente. O incremento de 14 horas levou ao aumento da remoção do E2 de 89% para 99%. Essa diferença demonstra o elevado potencial de remoção de hormônios desse processo, porém os elevados TC utilizados podem tornar o processo inviável em ETA.

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

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

Composto	Remoção (%)	C_0^* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração catalisador (mg L^{-1})	Tempo de contato (min)	Referência
E1	100	5000	60	55	Sarckar et al. (2014)
	100	200	5	7	Frontistis et al. (2012)
E2	75	5000	0,558	160	Feng et al. (2005)
	85	272	5000	480	Yaping & Jiangyong (2008)
	99	272	5000	1320	Zhao et al. (2008)
	99	200	5	7	Frontistis et al. (2012)
	100	100	100	60	de Liz (2013)
EE2	100	200	5	7	Frontistis et al. (2012)
	100	100	100	60	de Liz (2013)
	100	2800	8	15	Gama (2010)

* C_0 = Concentração inicial de hormônio.

3.6 Adsorção em carvão ativado

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

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

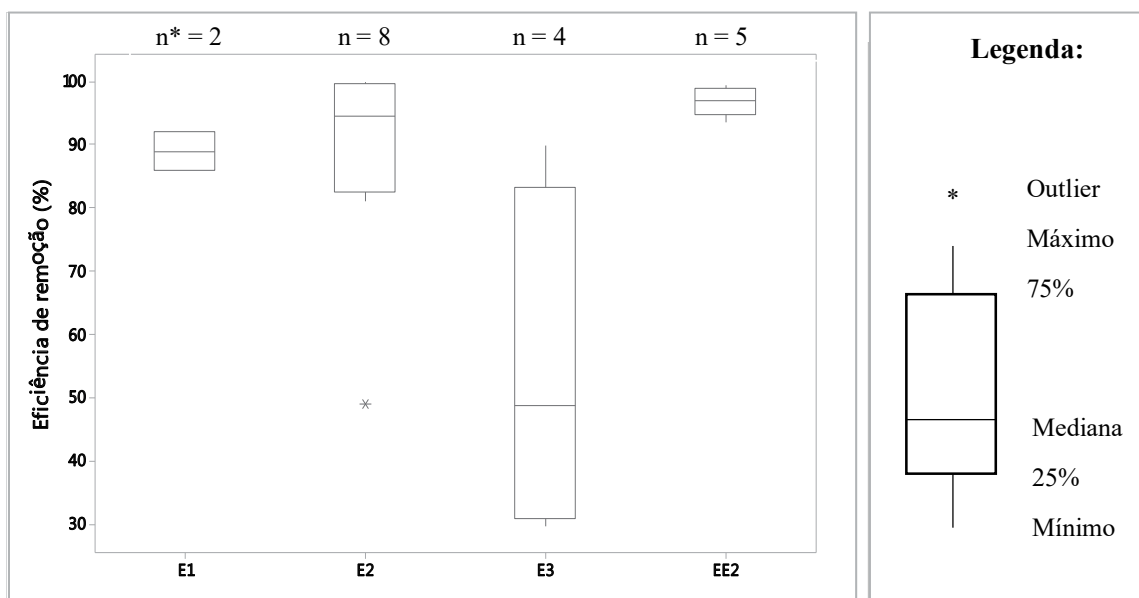


Figura 5: Remoção do E1, E2, E3 e EE2 por adsorção em carvão ativado. * n = número de dados avaliados.

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

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

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

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

A porosidade do carvão ativado também é um fator importante na determinação da eficiência do tratamento. Alguns trabalhos reportaram essa porosidade em termos da área superficial específica, enquanto outros reportaram em termos do número de iodo ou não reportaram nenhum dos dois. A área superficial variou de 452,6 a 1000 m²g⁻¹, com exceção de Kumar et al. (2009), que utilizaram carvão ativado com área específica igual a 99,5 m²g⁻¹. Apesar da baixa área superficial do carvão utilizada nesse estudo, foi alcançada remoção de 90% para o E3, maior

remoção identificada para esse hormônio. Esse fato pode estar relacionado à concentração inicial do composto ($5 \mu\text{g L}^{-1}$), que foi a menor entre os trabalhos avaliados para o E3, fazendo com que não houvesse a saturação do adsorvente. O número de iodo apresentado nos trabalhos variou de 597,71 a 1061 mg g^{-1} , demonstrando a alta capacidade adsorptiva do carvão ativado utilizado na maioria dos estudos.

Percebe-se que a remoção de hormônios pela utilização de carvão ativado pode apresentar elevada eficiência ao avaliar águas clarificadas, em contraste com a sua utilização juntamente com a coagulação. Como vantagem deste tratamento, destacam-se a não formação de subprodutos. Entretanto, cita-se como desvantagem e necessidade de eventual reposição do adsorvente, a geração de um resíduo sólido que deverá ser gerenciado de maneira ambientalmente adequada e os elevados tempos de contato necessários (BAËTA et al., 2012).

3.7 Filtração por membranas

A remoção de hormônios pelo processo de separação por membranas varia de acordo com o tipo de filtração e a matriz estudada, sem tendência clara, com eficiências de remoção que variaram de 6 a 100% nos estudos avaliados. As media-

nas de remoção foram iguais a 95%, 51%, 41% e 61% para E1, E2, E3 e EE2, respectivamente, sem diferença significativa entre esses valores ($\alpha = 0,05$; $p = 0,111$), o que pode ser atribuído ao baixo número de dados ($n = 32$).

No único estudo de avaliação da remoção de hormônios por microfiltração identificado, HAN et al. (2010) obtiveram valores próximos a 100%. O processo foi realizado em água ultrapura com $400 \mu\text{g L}^{-1}$ do composto, fatores que podem ter levado à elevada remoção.

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

No processo de nanofiltração, os maiores valores de remoção ocorreram para o EE2, chegando próximo a 100% (Tabela 6). A menor remoção ocorreu para o E2, sendo igual a 32% (COMERTON et al., 2007). As diferenças observadas nas remoções podem estar relacionadas com a matriz utilizada, uma vez que a qualidade da água influencia nesse processo, e pelas concentrações iniciais de hormônio avaliadas.

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

Composto	Matriz	Remoção	C^* (ng L^{-1})	Referência
E1	Água desionizada	100	545	Comerton et al. (2007)
	Água desionizada	15	24000	Yoon et al. (2004)
E2	Água desionizada com matéria orgânica	70	24000	Yoon et al. (2004)
	Água desionizada	100	505	Comerton et al. (2007)
E3	Água desionizada	58	470	Comerton et al. (2007)
EE2	Água superficial	30	150	Yoon et al. (2007)
	Água desionizada	100	550	Comerton et al. (2007)

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

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

Para o processo de osmose inversa foram encontrados apenas dois estudos. Comerton et al. (2007) identificaram baixas remoções para os hormônios (25%, 6%, 32% e 9% para E1, E2, E3 e EE2, respectivamente) em água ultrapura. Outros parâmetros, além das características físicas e químicas das membranas, podem influenciar a eficiência de remoção, como fluxo, temperatura, pH e carga elétrica da membrana e da partícula, assim como o material da membrana. Nghiem et al. (2004) avaliaram a remoção do E1 em águas superficiais e reportaram elevada remoção, de 95%. Mais uma vez, não é possível identificar uma tendência na remoção de hormônios utilizando essa tecnologia, uma vez que diferentes autores obtiveram remoções muito diferentes para um mesmo composto.

Observa-se, portanto, que a filtração por membranas nem sempre é eficiente na remoção desses hormônios. Nesse tratamento existe a vantagem de não serem formados subprodutos, porém como desvantagens têm-se a necessidade de um pré-tratamento, para reduzir os riscos de incrus-

tação, maior consumo de energia elétrica e geração de um concentrado que deverá ser destinado corretamente (MALLEVIALLE et al., 1996).

3.8 Comparação entre diferentes tecnologias de tratamento

Os processos de clarificação e cloração não foram capazes de remover os hormônios analisados. Isso demonstra a necessidade de tratamentos adicionais após a cloração em ETA ou o uso de outros desinfetantes/tratamentos para a remoção de hormônios.

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

dos, indicando o potencial de remoção de hormônios dependendo das condições experimentais.

Ao avaliar a remoção média considerando todos os hormônios estudados, é possível classificar os tratamentos que apresentam remoções acima de 90%, sendo eles a ozonização, UV/TiO₂, fo-

to-Fenton e UV/H₂O₂; os que atingiram remoção média de 85 a 60%, sendo eles a adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, fotólise e cloração; e os tratamentos que foram menos eficientes na remoção desses compostos, com remoção média entre 60 e 15%, sendo eles a nanofiltração, osmose inversa e as etapas de clarificação.

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

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

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

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

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

sibilidade de toxicidade das nanopartículas de TiO₂ na água (YAO et al., 2016).

Desta forma, considerando que o tratamento por foto-Fenton requer elevado tempo de contato e valores muito baixos de pH, e que o UV/TiO₂ requer também elevado TC e ainda possui a possibilidade de toxicidade do TiO₂, o tratamento indicado para a remoção de hormônios em ETA seria a ozonização, com a vantagem de ser um tratamento utilizado no processo de desinfecção. A desvantagem desse tratamento é a possibilidade de formação de subprodutos com potencial estrogênico, que deve ser avaliada.

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

4 CONCLUSÃO

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

5 AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelas seguintes instituições brasileiras: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil (CNPq) [concessão número 427028/2016-7] e Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

7 REFERÊNCIAS

ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on human animal and plant life: A critical review. *Environment International*, v. 99, p. 107-119, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>

ALUM, A.; YOON, Y.; WESTERHOPFF, P.; ABBASZADEGAN, M. Oxidation of Bisphenol A, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinyl Estradiol and Byproduct Estrogenicity. *Environmental Toxicology*, v.19, n.3, p. 257-264, 2004. <https://doi.org/10.1002/tox.20018>

BAÊTA, B. E. L.; RAMOS, R. L.; LIMA, D. R. S. E.; AQUINO, S. F. Use of submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) containing powdered activated carbon (PAC) for the treatment of textile ef-

fluents. *Water Science and Technology*, v. 65, n 9, p. 1540 - 1547, 2012. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.043>

BASTOS, R.K.X.; BEVILACQUA, P.D.; MIERZWA, J.C. Análise de Risco Aplicada ao Abastecimento de Água para Consumo Humano. In: PÁDUA, V.L.P. (Coord.) **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: Ed. ABES, p. 327-360, 2009.

BENOTTI, M.J.; STANFORD, B. D.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. *Water Research*, v. 43, n.6, p. 1513-1522, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.049>

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Química Nova*, v. 30, n.3, p. 651-666, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027>

BODZEK, M.; DUDZIAK, M. Removal of natural estrogens and synthetic compounds considered to be endocrine disrupting substances (EDs) by coagulation and nanofiltration. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 35-40, 2006.

BRANDT, E.M.F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento)**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria MS no 2.914, de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Diário Oficial da União 2011; 14 dez.

BROSÉUS, R.; DANESHVAR, A.; BARBEAU, B.; PREVOST, M. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, v. 43, n. 18, p. 4707-4717, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.031>

CALDWELL, D.J.; MASTROCCO, F.; ANDERSON, P.D.; LÄNGE, R.; SUMPTER, J.O. Predicted-no-effect concentrations for the steroid estrogens estrone, 17 β -estradiol, estriol, and 17 α -ethinylestradiol. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 31, p. 1396-1406, 2012.

CHEN, C.Y.; WEN, T.Y.; WANG, G.S.; CHENG, H.W.; LIN, Y.H.; LIEN, G.W. Determining estrogenic steroids in Taipei waters and removal in drinking water treatment using high-flow solid-phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Science of the Total Environment*, v. 378, n.3, p. 352-365, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.02.038>

COLEMAN, H.M.; ROUTLEDGE, E.J.; SUMPTER, J.P.; EGGINS, B.R.; BYRMW, J.A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. *Water Research*, v. 38, n. 14, p. 3233-3240, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.021>

- COMERTON, A.M.; ANDREWS, R.C.; BAGLEY, D.M.; YANG, P. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. **Journal of Membrane Science**, v.303, n.1-2, p.267-277, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.025>
- CUNHA, D.L.; PAULA, L.M.; SILVA, S.M.C.; BILA, D.M.; FONSECA, E.M.; OLIVEIRA, J.L.M. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. **Revista Ambiente & Água**, v.12, n.2, p. 249-262, 2017. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1992>
- D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; MANCINI, R.; MASTROPASQUA, R.; NAZZARI, M.; SAMPERI, R. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **Science of the Total Environment**, v.302, n. 1-3, p.199-209. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00342-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00342-X)
- DEBORDE, M.; RABOUAN, S.; DUGUET, J.P.; LEGUBE, B. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 16, p. 6086-6092, 2005.
- FENG, X.; TU, J.; DING, S.; WU, F.; DENG, N. Photodegradation of 17 β -estradiol in water by UV-vis/Fe (III)/H₂O₂ system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, n. 1, p. 129-133, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.039>
- FERREIRA, M.G.M. **Remoção da atividade estrogênica de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂**. 2008. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- FONSECA, A.P.; LIMA, D.L.D.; ESTEVES, V.I. Degradation by solar radiation of estrogenic hormones monitored by UV-Visible spectroscopy and Capillary electrophoresis. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 215, n. 1-4, p. 441-447, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0489-7>
- FRONTISTIS, Z.; DASKALAKI, V.M.; HAPESHI, E.; DROSOU, C.; KASSINOS, D.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Photocatalytic (UV-A/TiO₂) degradation of 17-ethynylestradiol in environmental matrices: experimental studies and artificial neural network modeling. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 240, p. 33-41, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.05.007>
- FUERHACKER, M.; DÛRAUER, A.; JUNGBAUER, A. Adsorption isotherms of 17 β -estradiol on granular activated carbon (GAC). **Chemosphere**, v.44, n.7, p.1573-1579, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00543-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00543-9)
- GAMA, M.R. **Degradação de hormônios por processos Fenton mediados por ciclodextrina**. 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista.
- GROVER, D.P.; BALAAM, J.; PACITTO, S.; READMAN, J.W.; WHITE, S.; ZHOU, J.L. Endocrine disrupting activities in sewage effluent and river water determined by chemical analysis and in vitro assay in the context of granular activated carbon upgrade. **Chemosphere**, v.84, n.10, p.1512-1520, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.032>
- HAN, J.; LIU, Y.; SINGHAL, N.; WANG, L.; GAO, W. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 150-162, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.066>
- HAN, J.; QIU, W.; GAO, W. Adsorption of estrone in microfiltration membrane filters. **Chemical Engineering Journal**, v.165, n. 3, p.819-826, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.024>
- HANSEN, K.; ANDERSEN, H.R. Energy effectiveness of direct UV and UV/H₂O₂ treatment of estrogenic chemicals in biologically treated sewage. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/270320>
- HUBER, M.M.; CANONICA, S.; PARK, G.Y.; GUNTEN, U.V. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n.5, p. 1016-1024, 2003. <https://doi.org/10.1021/es025896h>
- IFELEBUEGU, A.O.; UKPEBOR, J.E.; OBIDIEGWU, C.C.; KWOFI, B.C. Comparative potencial of black tea leaves waste to granular activated carbon in adsorption of endocrine disrupting compounds from aqueous solution. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v.1, n.3, p.205-214, 2015. <https://doi.org/10.7508/GJESM.2015.03.003>
- IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN, A. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 126, n. 1, p. 54-62, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.045>
- JPELAAR, G.F.; HARMSSEN, D.J.H.; BEERENDONK, E.F.; van LEERDMAN, R.C.V.; METZ, D.H.; KNOL, A.H.; FULMER, A.; KRIJNEN, S. Comparison of low pressure and medium pressure UV lamps for UV/H₂O₂ treatment of natural waters containing micro pollutants. **Ozone: Science & Engineering**, v. 32, n. 5, p. 329-337, 2010. <https://doi.org/10.1080/01919512.2010.508017>
- KUMAR, A.K.; MOHAN, S.V.; SARMA, P.N. Sorptive removal of endocrine-disruptive compound (estriol, E3) from aqueous phase by batch and column studies: kinetic and mechanistic evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n.2, p. 820-828, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.075>
- KUSHWAHA, H.S.; PARMESH, G.; VAISH, R.; VARMA, K.R.B. TiO₂ microcrystallized glass plate mediated photocatalytic degradation of estrogenic pollutant in water. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 408, p. 13-17, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.007>
- LAI, K. M.; JOHNSON, K. L.; SCRIMSHAW; LESTER, J.N. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 3890-3894, 2000. <https://doi.org/10.1021/es9912729>

- LI, Z.; DVORAK, B.; LI, X. Removing 17 β -estradiol from drinking water in a biologically active carbon (BAC) reactor modified from a granular activated carbon (GAC) reactor. **Water Research**, v. 46, n. 9, p. 2828-2836, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.033>
- LIMA, D. R. S.; LIBANIO, M.; AFONSO, R. C. F.; Aquino, S. F. Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, v. 37, p. 783-788, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140126>
- LIN, Y.; PENG, Z.; ZHANG, X. Ozonation of estrone, estradiol, diethylstilbestrol in waters. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 235-240, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.06.034>
- LIU, B.; WU, F.; DENG, N. UV-light induced photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1, p. 311-316, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00321-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00321-7)
- LIU, Z.-H.; KANJO, Y.; MIZUTANI, S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 731-748, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.039>
- LIZ, M.V. **Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO₂ e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol**. 2013. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Paraná.
- MA, X.; ZHANG, C.; DENG, J.; SONG, Y.; LI, Q.; GUO, Y.; LI, C. Simultaneous Degradation of Estrone, 17 β -Estradiol and 17 α -Ethinyl Estradiol in an Aqueous UV/H₂O₂ System. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. 10, p. 12016-12029, 2015. <https://doi.org/10.3390/ijerph121012016>
- MALLEVIALLE, J.; ODENDAAL, P.E.; WIESNER, M.R. Water treatment membrane processes. American **Water Works Association**, 1996. ISBN 0-07-00155-9-7
- MANIERO, M.G.; BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 1, p. 105-115, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.011>
- MAZELLIER, P.; MÉITÉ, L.; DE LAAT, J. Photodegradation of the steroid hormones 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. **Chemosphere**, v. 73, n.8, p. 1216-1223, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.046>
- NAKAMURA, H.; KURUTO-NIWA, R.; UCHIDA, M.; TERAQ, Y. Formation of chlorinated estrones via hypochlorous disinfection of wastewater effluent containing estrone. **Chemosphere**, v.66, p. 1441-1448, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.011>
- NAKASHIMA, T.; OHKO, Y.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO₂-modified polytetrafluoroethylene mesh sheets. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, n. 1, p. 115-120, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00229-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00229-6)
- NGHIEM, L.D.; MANIS, A.; SOLDENHOFSHAFFER, K.; SHAFER, A.I. Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 242, n. 1, p. 37-45, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.034>
- NHMRC, NRMCC (2011) **Australian Drinking Water Guidelines Paper 6 National Water Quality Management Strategy**. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra.
- OGATA, F.; TOMINAGA, H.; YABUTANI, H.; KAWASAKI, N. Removal of estrogens from water using activated carbon and ozone. **Journal of Oleo Science**, v.60, n.12, p.609-611, 2011. <https://doi.org/10.5650/jos.60.609>
- OHKO, Y.; IUUCHI, K.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; NAKASHIMA, T.; IGUCHI, T.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. 17 β -Estradiol Degradation by TiO₂ Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity. **Environmental Science Technology**, v. 36, n.19, p. 4175-4181, 2002. <https://doi.org/10.1021/es011500a>
- PEREIRA, R.O. **Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e o ozônio em água**. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo, USP. São Carlos, 2011.
- PEREIRA, R.O.; POSTIGO, C.; de ALDA, M.L.; DANIEL, L.A.; BARCELÓ, D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. **Chemosphere**, v. 82, n. 6, p. 789-799, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.082>
- PEREIRA, V. J.; GALINHA, J.; CRESPO, M.T.B.; MATOS, C.T.; CRESPO, J.G. Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes for the removal of hormones from surface water sources. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 89-96, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.013>
- PERES, M.R. **Remoção dos interferentes endócrinos 17'alfa'-etinilestradiol, 17'beta'-estradiol e 4-noniifenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público**. 2011. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas.
- PEŠOUTOVÁ, R.; STRŽÍTESKÝ, L.; HLAVÍNEK, P. A pilot scale comparison of advanced oxidation processes for estrogenic hormone removal from municipal wastewater effluent. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 1, p. 70-75, 2014. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.196>
- PUMA, G.L.; PUDDU, V.; TSANG, H.K.; GORA, A.; TOEPFER, B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethinylestradiol (EE2) and estriol (E3) under UVA and UVC radiation: photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n.3, p. 388-397, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.015>
- QIANG, Z.; NIE, Y.; BEN, W.; QU, J.; ZHANG, H. Degradation of endocrine-disrupting chemicals during activated sludge reduction

- by ozone. **Chemosphere**, v. 91, n.3, p. 366-373, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.069>
- RESENDE, T. C.; NETO, J. M.; AZEVEDO, T. S.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. O. Estudo Comparativo Entre as Concentrações de Hormônios Reportados em Matrizes Ambientais Aquosas no Brasil e no Exterior. In: Congresso ABES – FENASAN 2017. São Paulo. 2017. **Anais...**
- ROKHINA, E.V.; VATTICONDA, N.S.; JOHNSON, C.; SURI, R.P.S. Ozonation of a mixture of estrogens and progestins in aqueous solution: Interpretation of experimental results by computational methods. **Chemosphere**, v. 89, n. 11, p. 1323-1329, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.084>
- ROLOFF, G.A. **Degradação do hormônio estradiol por eletrólise, fotólise e fotoeletrocatalise**. 2007. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo.
- ROSENFELDT, E.J.; LINDEN, K.G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 20, p. 5476-5483, 2004. <https://doi.org/10.1021/es035413p>
- SARKAR, S.; ALI, S.; REHMANN, L.; NAKHLA, G.; RAY, M.B. Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 16-24, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.078>
- SCHÄFER, A.I.; NGHIE, L.D.; MEIER, A.; NEALE, P.A. Impact of organic matrix compounds on the retention of steroid hormone estrone by a 'loose'nanofiltration membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 2, p. 179-187, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.023>
- SCHENCK, H.; ROSENBLUM, L.; WIESE, T.E.; WYMER, L.; DUGAN, N.; WILLIAMS, D.; MASH, H.; MERRIMAN, B.; SPETH, T. Removal of estrogens and estrogenicity through drinking water treatment. **Journal of Water and Health**, v. 10, n. 1, p. 43-55, 2012. <https://doi.org/10.2166/wh.2011.135>
- SNYDER, S.A.; ADHAM, S.; REDDING, A.M.; CANNON, F.S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E.C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, n. 1, p. 156-181, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.052>
- SOUZA, B.P. **Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17β-estradiol em água por meio de processo oxidativo com cloro**. 2014. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista.
- VERAS, D.F. **Remoção dos perturbadores endócrinos 17β-estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (cap) produzidos no Brasil-avaliação em escala de bancada**. 2006. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas.
- WEBER, S.; GALLENKEMPER, M.; MELLIN, T.; DOTT, W.; HOLLENDER, J. Efficiency of nanofiltration for the elimination of steroids from water. **Eco hazard** 2003. In: 4th IWA specialized conference on assessment and control of hazardous substances in water. 2003. **Anais...**
- WESTERHOFF, P.; YOO N, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 6649-6663, 2005. <https://doi.org/10.1021/es0484799>
- WHO (World Health Organization). **Guidelines for drinking-water quality** - 4th ed. 2011.
- WU, Q.; SHI, H.; ADAMS, C.D.; TIMMONS, T.; MA, Y. Oxidative removal of selected endocrine-disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan. **Science of the Total Environment**, v. 439, p. 18-25, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.090>
- YAO, C.; LI, C.; DING, L.; FANG, J.; YUAN, L.; HU, X.; WANG, Y.; WU, M. Effects of Exposure Routes on the Bio-Distribution and Toxicity of Titanium Dioxide Nanoparticles in Mice. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 7, p. 7110-7117, 2016. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11349>
- YAPING, Z.; JIANGYONG, H. Photo-Fenton degradation of 17β-estradiol in presence of α-FeOOH and H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n.3, p. 250-258, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.026>
- YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S.A.; ESPARZA, M. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α-ethinyl estradiol on powdered activated carbon. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3530-3537, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00239-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00239-2)
- YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S.A.; WERT, E.C. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceutical and personal care products. **Journal of Membrane Science**, v.270, p.88-100, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.045>
- ZHANG, H.; YAMADA, H.; TSUNO, H. Removal of endocrine-disrupting chemicals during ozonation of municipal sewage with brominated byproducts control. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n.9, p. 3375-3380, 2008. <https://doi.org/10.1021/es702714e>
- ZHANG, Y.; ZHOU, J. L.; NING, B. Photodegradation of estrone and 17β-estradiol in water. **Water Research**, v.41, n.1, p.19-26, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.020>
- ZHAO, Y.; HU, J.; JIN, W. Transformation of oxidation products and reduction of estrogenic activity of 17β-estradiol by a heterogeneous photo-Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 14, p. 5277-5284, 2008. <https://doi.org/10.1021/es703253q>