

Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica

Presence of drugs and hormones in water: a scientometric analysis

Josiane Santiago Rodrigues

Fundação Comunitária de Ensino Superior de Itabira, Brasil

E-mail: santjosi@yahoo.com.br

Juni Cordeiro

Fundação Comunitária de Ensino Superior de Itabira, Brasil

E-mail: juni.cordeiro@funcesi.br

Giovanna Moura Calazans

Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: giovannacalazans@hotmail.com

José Luiz Cordeiro

Fundação Comunitária de Ensino Superior de Itabira, Brasil

E-mail: jluiz.cordeiro@funcesi.br

Juliana Caroni Silva Guimarães

Fundação Comunitária de Ensino Superior de Itabira, Brasil

E-mail: julianacaroni@yahoo.com.br

Recebido: 20/12/2017 – Aceito: 29/12/2017

Resumo

Dentre as formas de degradação das águas, nota-se um aumento do interesse acerca de certas substâncias, potencialmente tóxicas, como hormônios naturais e sintéticos, produtos de higiene pessoal, fármacos e pesticidas, denominadas micropoluentes. Neste contexto, esta pesquisa objetivou avaliar a evolução espaço-temporal dos trabalhos científicos que abordam a presença de fármacos e hormônios em efluentes de Estação de Tratamento de Esgotos e mananciais de abastecimento de água. Para isso, utilizou-se como amostra 317 artigos, selecionados no banco de dados *Web of Science*, publicados entre os anos de 1998 e 2016, a partir da técnica de amostragem probabilística aleatória simples por sorteio. Notou-se um aumento do número de publicações a partir do ano 2000 que, entretanto, não se manteve crescente até o ano de 2016. Dentre as revistas analisadas, aquelas da área ambiental apresentaram maior número de artigos relacionados aos micropoluentes emergentes, sendo que os Estados Unidos da América (EUA) correspondem ao país com maior número de publicações (28%). As substâncias farmacológicas mais citadas foram a carbamazepina e o

paracetamol ou acetaminofeno, já aquelas com efeitos hormonais foram o bisfenol-A e o nonilfenol. As tecnologias que se destacaram na remoção de micropoluentes correspondem à oxidação, tratamento por membranas e ultravioleta. Ressalta-se que para monitorar a presença de fármacos e hormônios nos recursos hídricos mostram-se necessárias a formulação e a implantação de leis que visem estabelecer parâmetros destes poluentes, além de incentivar pesquisas para identificar os efeitos que estes causam nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana.

Palavras-chave: Micropoluentes emergentes; Qualidade da água; Saneamento ambiental.

Abstract

Among the forms of water degradation, there is an increased interest in certain potentially toxic substances, such as natural and synthetic hormones, personal hygiene products, drugs and pesticides, known as micropollutants. In this context, this research aimed to evaluate the spatiotemporal evolution of the scientific works that address the presence of drugs and hormones in sewage treatment plant effluents and water supply sources. For this, 317 articles, selected in the Web of Science database, published between the years of 1998 and 2016, have been used as a sample, using the random simple probabilistic sampling technique by sortition. There was an increase in the number of publications from the year 2000, which, however, did not continue to increase until the year 2016. Among the reviewed journals, those in the environmental area had a greater number of articles related to the emerging micropollutants, United States of America (USA) corresponds to the country with the largest number of publications (28%). The most frequently mentioned pharmacological substances were carbamazepine and paracetamol or acetaminophen, while those with hormonal effects were bisphenol-A and nonylphenol. The technologies that stood out in the removal of micropollutants correspond to the oxidation, treatment by membranes and ultraviolet. It should be emphasized that in order to monitor the presence of drugs and hormones in water resources, it is necessary to formulate and implement laws to establish parameters for these pollutants, as well as to encourage research to identify their effects on aquatic ecosystems and health human.

Keywords: Emerging micropollutants; Water quality; Environmental sanitation.

1. Introdução

Um mesmo corpo hídrico pode ser utilizado como manancial para captação de água

para abastecimento e lançamento de efluentes. Destaca-se que a ausência ou tratamento inadequado destes efluentes prejudica a qualidade dos corpos hídricos, comprometendo a utilização da água (VON SPERLING, 2005).

Dentre as substâncias lançadas nos cursos d'água estão os micropoluentes emergentes, assim denominados visto que a concentração desses compostos muitas vezes é pequena. Por outro lado, o lançamento destes é constante e a transformação dos mesmos em outros compostos mais tóxicos tem despertado preocupação e interesse de pesquisadores, já que doses muito baixas são capazes de provocar alterações no organismo receptor (FONSECA, 2013).

Ressalta-se que o grupo de micropoluentes emergentes inclui um grande número de compostos orgânicos utilizados globalmente, como produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, esteroides, hormônios, detergentes, defensivos agrícolas, plásticos e drogas ilícitas (VIALI, 2014).

Devido aos seus efeitos sobre o meio ambiente, os desreguladores endócrinos (DE's), tais como esteroides, hormônios, fármacos, e poluentes orgânicos persistentes, constituem as classes de substâncias micropoluentes mais investigadas (BILA; DEZOTTI, 2007). Faz-se importante salientar que os DE's podem interferir no funcionamento do sistema endócrino, pois impedem a ação do hormônio natural produzido, afetando a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção deste (LINTELMANN *et al.*, 2003; MORAES *et al.*, 2008).

A contaminação dos recursos hídricos por substâncias que podem ocasionar ações desreguladoras nos organismos dos seres vivos decorre, principalmente, do lançamento de efluentes domésticos e industriais. Estudos do *US Geological Survey* (Serviço Geológico dos Estados Unidos) realizado entre os anos de 1999 - 2000 relatam que, mesmo após o processamento do efluente de entrada em estações de tratamento de esgotos (ETE's), esses compostos não são totalmente removidos dos efluentes, indicando que as tecnologias mais utilizadas não atendem às necessidades de tratamento destes contaminantes (ERICKSON, 2002).

Entretanto, nas últimas décadas, observou-se um aprimoramento das técnicas que permitiram a detecção e a quantificação destas substâncias em concentrações baixas, dessa forma, houve um aumento de diversas substâncias identificadas em águas, assim como a descoberta de vários tipos de micropoluentes em ambientes aquáticos (TAMBOSI, 2008). No Brasil pesquisas realizadas nos estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Rio de Janeiro, Paraná e Minas Gerais também detectaram esses compostos em matrizes como água superficial e água tratada (FONSECA, 2013).

Neste contexto, este trabalho buscou avaliar a evolução espaço-temporal dos trabalhos científicos que abordam a presença de fármacos e hormônios em efluentes de ETE's e mananciais de abastecimento, assim como os tipos de fármacos e hormônios mais estudados e as tecnologias mais utilizadas para sua remoção, utilizando para isso os artigos presentes no banco de dados *Web of Science* publicados entre os anos de 1998 e 2016.

2. Metodologia

Este trabalho foi realizado através da pesquisa descritiva, que, de acordo com Kauark *et al.* (2010), visa a descrição das características pré-determinadas da população ou fenômeno, ou a criação de relações entre variáveis, utilizando técnicas padronizadas de coleta de dados e assumindo, geralmente, o formato de levantamento.

Além disso, como método de pesquisa foi utilizada a cienciometria, que é conhecida como a pesquisa quantitativa da produção científica que permite compreender a abrangência e as características das atividades de pesquisa desenvolvidas nas diferentes áreas do conhecimento, de diversos países, instituições e pesquisadores (NORONHA *et al.*, 2000), bem como medir a disseminação da produção científica (VANTI, 2002). Assim sendo, as técnicas cienciométricas são importantes para, dentre outras atividades, identificar as tendências e o desenvolvimento do conhecimento (SPINAK, 1998). Ressalta-se, contudo, que a cienciometria não substitui um método analítico sobre determinado tema, mas permite divulgar de modo mais adequado os dados da pesquisa (LAURINDO; MAFRA, 2010).

A abordagem de pesquisa deste trabalho foi quantitativa, a qual, conforme Botelho e Cruz (2013), traduz em números opiniões e informações para posteriormente classificá-las e analisá-las, sendo recomendada quando há necessidade de quantificar e/ou medir opiniões, atitudes e preferências ou comportamentos.

Esta pesquisa consistiu em uma análise documental, pois os resultados obtidos foram extraídos de uma planilha de dados gerada após uma busca de artigos relacionados aos contaminantes emergentes na base de dados da *Web of Science*. As palavras selecionadas para esta busca foram “componentes emergentes”, “contaminantes emergentes” ou “disruptores endócrinos”, considerando a pesquisa no singular ou plural incluindo obrigatoriamente a palavra “água” (“*emerging compounds*” OR “*emerging compound*” OR “*emerging contaminants*” OR “*emerging contaminant*” OR “*endocrine disruptors*” OR “*endocrine disruptor*” AND *water*).

Destaca-se que para o desenvolvimento desta pesquisa, a amostra foi definida a partir

de critérios estatísticos considerando o universo delimitado. Neste contexto, o tamanho amostral foi estabelecido por meio da estimativa da proporção em uma população finita, empregando-se a equação 1 (MAROTTI *et al.*, 2008), em que n corresponde ao tamanho da amostra, N ao tamanho do universo, Z representa o desvio do valor médio, e o erro amostral e p a estimativa da proporção.

$$n = \frac{NZ^2 p(1-p)}{(N-1)e^2 + Z^2 p(1-p)} \text{ (Equação 1)}$$

Portanto, considerando um universo de 1.781 artigos, uma margem de erro de 5% e um nível de confiança de 95%, a amostra dessa pesquisa foi composta por 317 artigos. Para selecionar os artigos da amostra escolheu-se a técnica de amostragem probabilística aleatória simples por sorteio. Neste método todos os elementos da população têm a mesma probabilidade de compor à amostra. Geralmente a seleção é feita sem reposição e cada amostra é escolhida unidade a unidade até que se atinja o número pré-determinado (APPOLINÁRIO, 2009).

Após esta seleção, foram quantificados aqueles artigos relacionados com o tema da pesquisa, separados por países de origem, ano de publicação e as tecnologias de tratamento utilizadas para a remoção dos fármacos e hormônios nas águas residuárias e mananciais de abastecimento.

Quanto ao tratamento dos dados desta pesquisa, foi utilizada a estatística descritiva, que, segundo Marconi e Lakatos (2009), apresenta de forma sintética e acessível as informações presentes em um conjunto de dados, correspondendo à etapa inicial na qual os dados obtidos são resumidos e descritos.

3. Resultados e discussão

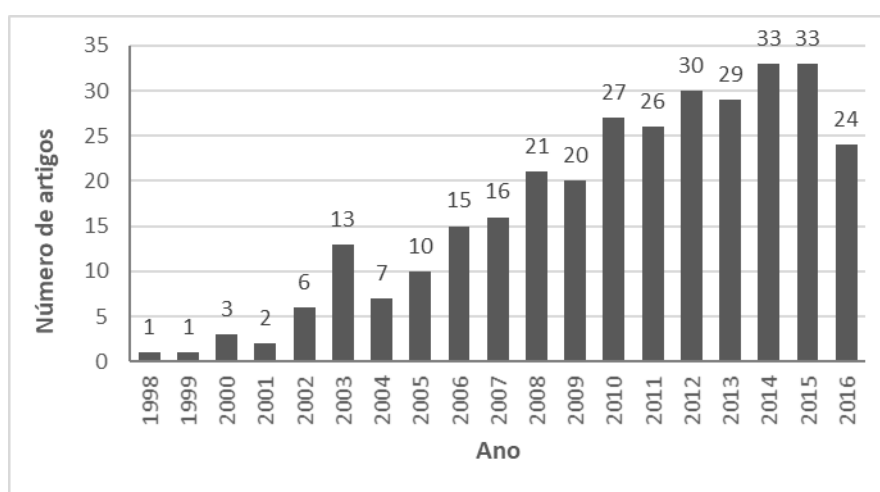
De acordo com Ginebreda *et al.* (2016), a presença de contaminantes orgânicos no ambiente aquático pode ser justificada pelo ciclo da água, uma vez que, em alguma parte deste, relacionada à confluência de diferentes nichos ambientais e atividades antrópicas, há o aporte de matéria e a consequente alteração da qualidade da água.

Neste sentido, as principais entradas de contaminantes orgânicos podem ser associadas às águas residuárias *in natura* ou tratadas, sejam elas industriais, urbanas ou agropecuárias, que são despejadas nas bacias naturais, uma vez que as técnicas e operações comumente utilizadas nas estações de tratamento dessas águas não removem de forma relevante muitos compostos orgânicos (GINEBREDA *et al.*, 2016).

Assim, quando considerada a evolução temporal dos trabalhos publicados acerca dos compostos emergentes, as informações exibidas no Gráfico 1 demonstram um aumento significativo no número de publicações a partir do ano de 2005, entretanto este crescimento não foi constante. Além disso, é possível ressaltar que os anos de 2014 e 2015 apresentaram o maior número de artigos publicados, correspondendo a 33 artigos em cada ano.

Faz-se importante salientar que no período anterior a 1995 não foi possível identificar publicações, pois a amostra selecionada para este trabalho contemplava somente os artigos publicados entre os anos de 1998 a 2016.

Gráfico 1 - Evolução dos trabalhos publicados sobre compostos emergentes



Fonte: Dados da pesquisa (2017).

Destaca-se que após a publicação do livro *Primavera Silenciosa* em 1962, pesquisadores deram maior atenção para a presença de contaminantes medicamentosos em ambientes aquáticos. Dessa forma, pesquisas realizadas em várias localidades do mundo, a partir desta década, comprovaram a presença de micropoluentes em rios, o que demonstrava que efluentes domésticos não estavam sendo tratados corretamente ou que a eficácia do tratamento utilizado era inadequada (GIROTTO *et al.*, 2007).

Um fato que pode justificar o aumento significativo do número de artigos a partir do ano de 2000, foi a publicação do Livro *Nosso Futuro Roubado*, escrito por Theo Colborn, Diane Dumanoski e Pete Myers em 1996. Este livro reuniu evidências baseadas em pesquisas científicas que indicavam que anomalias sexuais, falhas na reprodução e defeitos congênitos estavam relacionados com as substâncias químicas que substituem os hormônios naturais (SANTAMARTA, 2001).

As pesquisas científicas que fundamentam o livro *Nosso Futuro Roubado* relacionavam os problemas de reprodução citados com os disruptores endócrinos, que correspondem aos agentes químicos que dificultam a reprodução. Nesta acepção, Santamarta (2001) ressalta que a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency – EPA*) tinha o objetivo de elaborar uma estratégia para estudar e testar 600 agrotóxicos e 72.000 substâncias químicas de uso comercial nos Estados Unidos, a fim de verificar seus efeitos como possíveis disruptores endócrinos.

Ainda neste sentido, em Portugal, no estuário do Rio Douro, em 2010, foi publicada uma pesquisa abordando o monitoramento de seis compostos farmacêuticos emergentes: o trimetoprim, o propranolol, o sulfametoxazol, o carbamazepina, o diazepam e o ácido fenofibríco. Essas substâncias farmacêuticas foram detectadas em níveis mais elevados no trecho a jusante do estuário, especialmente perto da Estação de Tratamento de Água (ETA) de Sobreiras. Com base em dados experimentais concluiu-se que as concentrações de cada uma dessas substâncias, individualmente, não causariam efeitos agudos, entretanto, ao se misturarem, poderiam oferecer riscos toxicológicos potencialmente relevantes (FERREIRA, 2014).

Ainda em Portugal, em 2013, após uma investigação realizada pela Empresa Portuguesa de Águas Livres (EPAL), foram encontrados antibióticos e anti-inflamatórios na água que abastece Lisboa, em concentrações baixas. Após esta descoberta a EPAL passou a monitorar com regularidade as nove substâncias emergentes (trimetoprim, sulfametoxazol, carbamazepina, diazepam, ácido fenofibríco, estrona, 17-alfa-etinilestradiol, ibuprofeno e paracetamol) detectadas. Todavia, devido às baixas concentrações destas, apenas cinco foram quantificadas pelos métodos de análise disponíveis naquele momento (FERREIRA, 2014).

Portanto, notou-se um aumento significativo das publicações abordando os micropoluentes emergentes nas últimas décadas, demonstrando a importância do tema para a comunidade científica. Além disso, os dados levantados nos artigos contribuem para melhorar os métodos de detecção e remoção destes micropoluentes dos corpos hídricos.

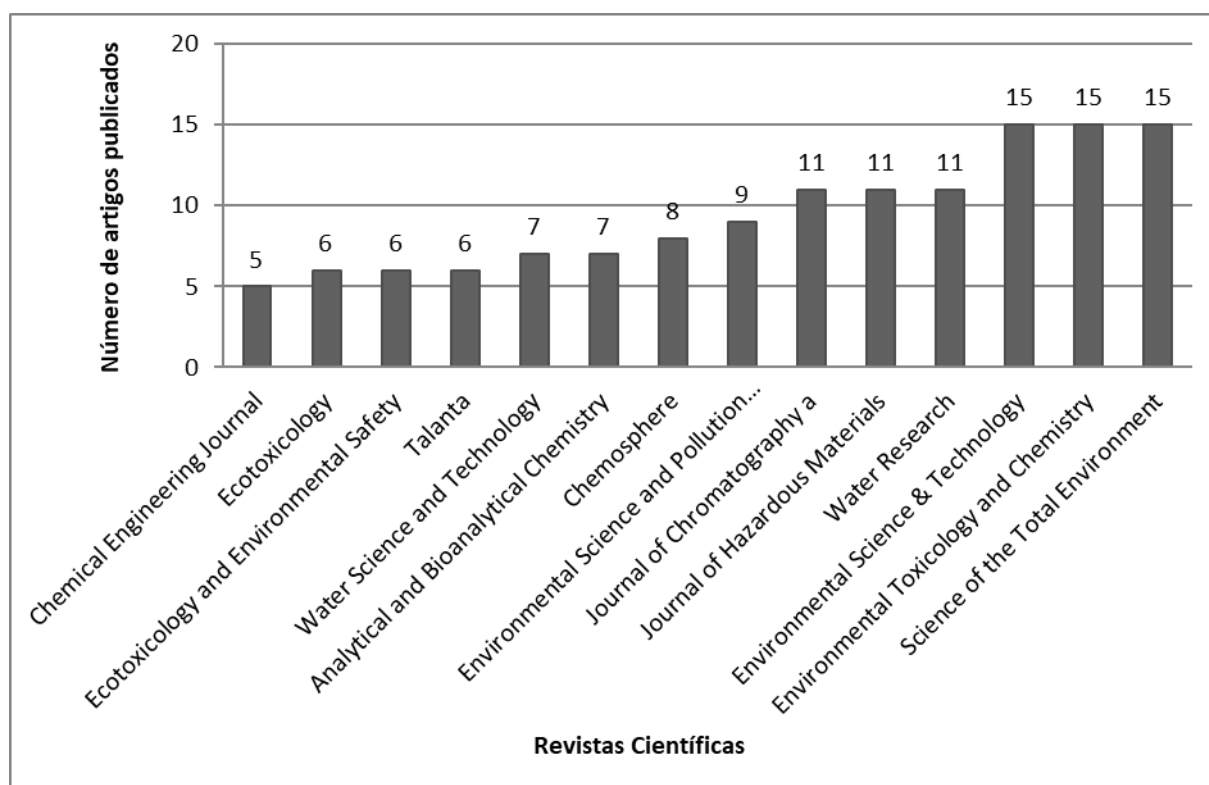
4.2 Países com maior número de publicações abordando a presença de fármacos e hormônios em efluentes de ETE's e mananciais de abastecimento

Os 317 artigos analisados nesta pesquisa foram publicados em revistas científicas variadas, sendo que as revistas que apresentaram maior porcentagem de publicações foram as *Science of the Total Environment*, *Environmental Science & Technology*, *Environmental*

Toxicology and Pharmacology com 4,7% cada uma; seguidas por *Journal of Chromatography*, *Journal of Hazardous Materials*, *Water Research* com 3,5% cada um; *Environmental Science and Pollution Research* com 2,8%; *Chemosphere* com 2,5%; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *Environmental Pollutions*, *Water Science and Technology* com 2,2% cada uma. As demais revistas apresentaram número de publicações menor que 2%, totalizando, juntas, 58,9%.

O Gráfico 2 apresenta o número de artigos publicados considerando as diferentes revistas. Destaca-se que as revistas *Environmental Science & Technology*, *Environmental Toxicology and Chemistry* e *Science of the Total Environment* publicaram 15 artigos cada, correspondendo, portanto, às revistas com maior número de artigos relacionados aos micropoluentes emergentes.

Gráfico 2 - Número de artigos publicados por diversas revistas científicas relacionados aos micropoluentes emergentes.



Fonte: Dados da pesquisa (2017).

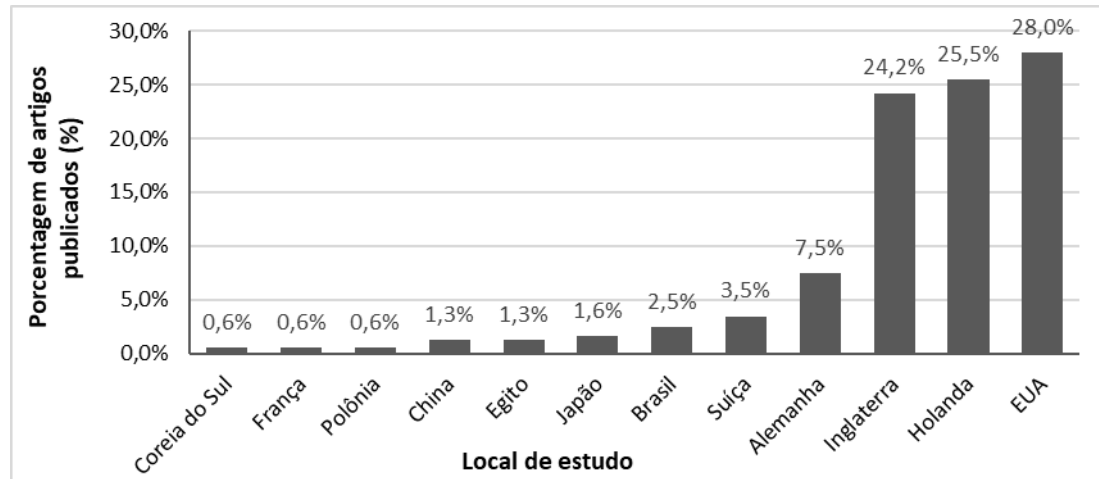
Os dados apresentados no Gráfico 2 indicam que o assunto micropoluentes emergentes foi abordado em diversas revistas, as quais não possuíam somente temática ambiental relacionada à qualidade da água, mas também áreas como a medicina, a química, a

veterinária, dentre outras. Entretanto, é possível notar que as quatro revistas com maior número de artigos publicados foram revistas da área ambiental.

Sabe-se que variadas substâncias químicas com aplicações domésticas, industriais e agrícolas acabam por contaminar o meio ambiente (SANTOS, 2011). Assim, a preocupação quanto a preservação dos biomas e com relação ao risco de contaminação dos mananciais de captação de água utilizados para abastecimento incentiva estudos com o objetivo de quantificar e qualificar esses micropoluentes, buscando tratamentos eficazes para a sua remoção.

Dessa forma, quando considerados os 20 países que publicaram sobre o tema em questão, notou-se que os países desenvolvidos possuíam o maior número de publicações. Dentre os países com maior número de publicações pode-se destacar os Estados Unidos da América (EUA) com 28%, seguido pela Holanda com 25,5%, Inglaterra 24,2% e Alemanha com 7,5%. Destaca-se que os estudos relacionados ao Brasil representam 2,5% do total publicado (Gráf. 3).

Gráfico 3 - Porcentagem de artigos publicados, relacionados aos micropoluentes emergentes, por local pesquisado



Fonte: Dados da pesquisa (2017).

A porcentagem alcançada pelos EUA pode ser explicada devido ao alto investimento realizado em pesquisas neste país, que resulta em um volume significativo de artigos publicados (ERICKSON, 2002).

Além disso, visto que é difícil a detecção dos micropoluentes emergentes utilizados diariamente pela população, assim como relacioná-los aos efeitos que causam nos ecossistemas e na saúde humana, vários órgãos governamentais internacionais começaram a

investir em estudos e monitoramento, além de formas de orientação e estabelecimento de padrões de concentrações de algumas substâncias, tais como produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (ABREU; BRANDÃO, 2013).

Dessa forma, nos Estados Unidos, a *United States Food and Drug Administration* (USFDA - Administração de Alimentos e Drogas dos Estados Unidos) regulamentou a presença de substâncias farmacêuticas no meio ambiente, contudo, a EPA não possui uma regulamentação oficial para monitoramento de PPCPs (*Pharmaceuticals and Personal Care Products* - Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal) em água potável (KOT-WASIK *et al.* 2006).

Além disso, estudos realizados nos lagos a noroeste de Ontário, Canadá, indicaram pela primeira vez que concentrações do estrógeno 17 α -etinilestradiol, iguais às aquelas encontradas nas proximidades de lançamentos de efluentes, levaram ao desequilíbrio de populações de peixes, ocasionada pela extinção de uma espécie-chave deste ecossistema (REIS FILHO *et al.* 2007).

Já na Europa existe um sistema de monitoramento com equipamentos automatizados sob a coordenação do Instituto da Água da Região Norte (IAREN), que coleta todos os dados produzidos nacionalmente a fim de subsidiar a definição de parâmetros destes poluentes para que se atinja um bom estado de qualidade das águas (CORREIA, 2008).

Assim, a União Europeia possui normas destinadas à avaliação da toxicidade de alguns produtos PPCP's e desreguladores endócrinos, as quais contêm, ainda, diretrizes para a definição de níveis seguros de concentrações de substâncias farmacêuticas de uso veterinário no meio ambiente (FONSECA, 2013).

Por sua vez, no Brasil, Ghiselli (2006) estudou a água de abastecimento da cidade de Campinas em São Paulo, sendo detectados compostos como cafeína, estradiol, bisfenol e progesterona, enfatizando a ação dos disruptores endócrinos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal. Constatou-se também que as concentrações de hormônios sexuais em amostras de esgoto bruto e tratado eram similares, sugerindo uma provável ineficiência do sistema de tratamento utilizado.

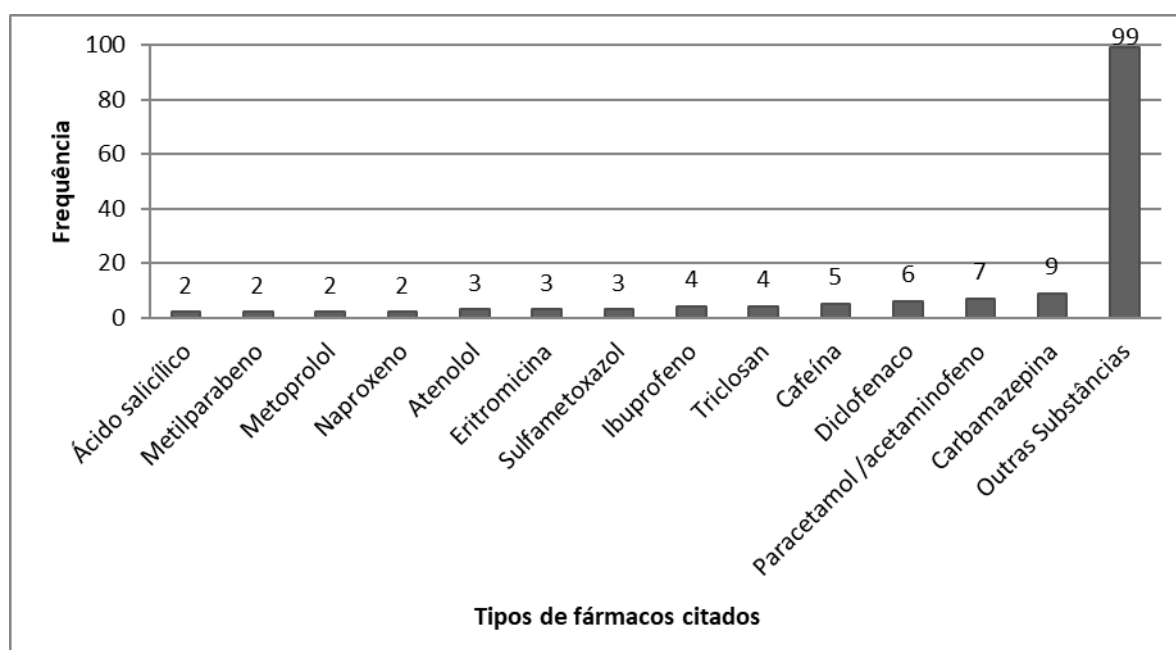
Dessa forma, observa-se que em relação aos contaminantes emergentes, pesquisadores, em diferentes locais no mundo, avaliaram os tipos e efeitos dessas substâncias nos ecossistemas e na saúde humana, visando a proposição de limites permissíveis para as concentrações destes.

4.3 Principais fármacos e hormônios abordados na literatura científica

Diversos fatores influenciam na concentração de substâncias farmacêuticas presentes no meio aquático, dentre eles a parte excretada pelos seres vivos, a descartada e diluída nos meios hídricos e aquelas provenientes dos processos de degradação dos compostos no tratamento das águas residuais (FERREIRA, 2014).

Conforme os dados apresentados no Gráfico 4, constatou-se dentre os artigos pesquisados que as substâncias farmacológicas mais citadas foram a carbamazepina com 9 citações, o acetaminofeno conhecido também por paracetamol com 7, o diclofenaco com 6, seguidas pela cafeína com 5, pelo ibuprofeno e o triclosan ambas com 4 citações.

Gráfico 4 - Substâncias farmacológicas com maior número de citações nos artigos selecionados do banco de dados *Web of Science* entre os anos de 1998 a 2016



Fonte: Dados da pesquisa (2017).

Ressalta-se que o item “outras substâncias” foi acrescentado no Gráfico 4 uma vez que foram identificadas 99 citações indicando variadas substâncias, um número relevante para o total de 317 artigos analisados. Desse modo, esta nomenclatura foi dada a todos os outros compostos químicos que não se enquadravam na classe dos fármacos e hormônios como, por exemplo, os produtos de higiene e limpeza, os agrotóxicos, os metais traços e os produtos químicos industriais.

Na prática da medicina humana e veterinária são utilizadas diversas substâncias como analgésicos, anti-inflamatórios, antiepiléticos, antibióticos, reguladores lipídicos, dentre outras. Neste contexto, ressalta-se que fármacos, anti-inflamatórios e antibióticos são medicamentos utilizados mundialmente (FONSECA, 2013).

Os anti-inflamatórios servem para diminuir dores e febre, sendo exemplos desse grupo de medicamentos o acetaminofeno ou paracetamol, ibuprofeno, diclofenaco e cetoprofeno. Já os antibióticos, como o sulfametoxazol, combatem processos infecciosos e são fabricados utilizando por completo ou partes de certos microrganismos, entretanto, alguns destes são sintéticos (FONSECA, 2013).

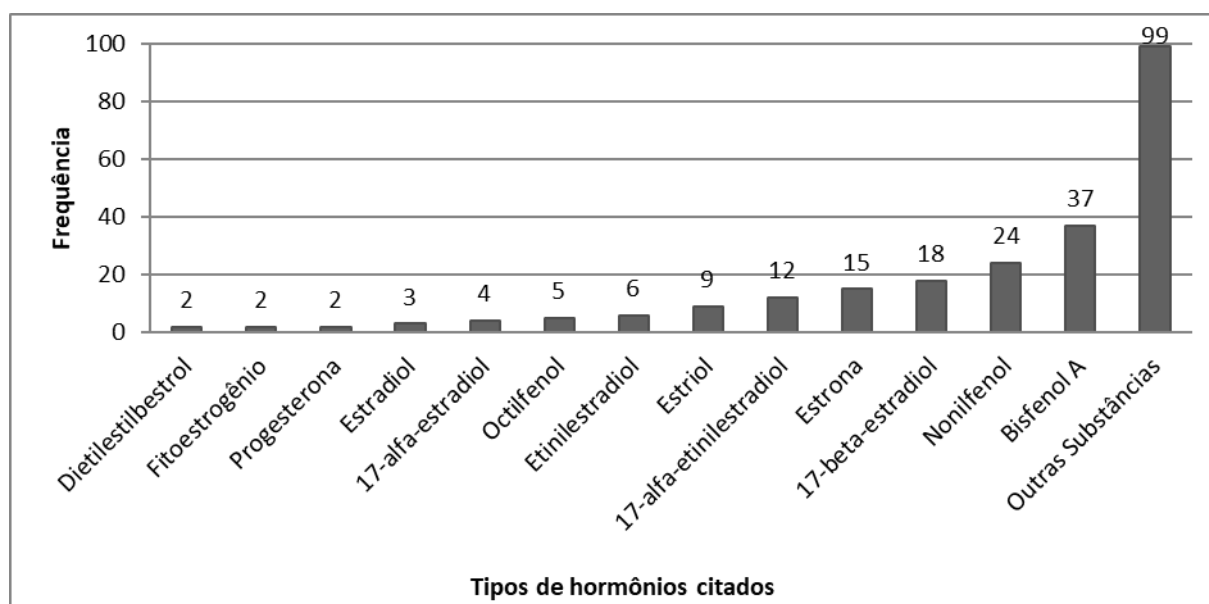
Estudos em *Dreissena polymorpha*, espécie de molusco, demonstraram que a carbamazepina e o ibuprofeno podem causar alterações genéticas em tempo de exposição curtos e concentrações de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Já o triclosan pode gerar subprodutos comprovadamente tóxicos, que precisam ser pesquisados quanto aos efeitos sinérgicos (FONSECA, 2013).

Percebeu-se que os compostos farmacológicos mais citados, estavam presentes nos artigos publicados a partir do ano 2009, e que entre os anos de 1998 a 2008 não houve nenhuma citação. Portanto, nota-se que o tema micropoluentes ganhou maior relevância, na última década, o que demonstra a importância desses estudos para o estabelecimento de parâmetros de lançamento em corpos hídricos, criando legislações mais abrangentes e incentivando o investimento em tecnologias para a remoção destes poluentes.

Considerando os hormônios mais citados dentre os artigos pesquisados destacam-se o nonilfenol (24 artigos), 17-beta-estradiol (18 artigos), estrona (15 artigos), 17-alfa-etinilestradiol (12 artigos), estriol (9 artigos) e o bisfenol A, que apesar de não ser um hormônio possui função estrogênica, com 37 artigos, como pode ser observado no Gráfico 5. Destaca-se que o item “outras substâncias” corresponde a substâncias diversas, tais como, pesticidas, herbicidas, fungicidas, dioxinas, alquilfenóis e seus subprodutos, ftalatos, metais pesados, entre outros.

O bisfenol A, substância química mais citada nos artigos, é amplamente utilizado na fabricação de plásticos, podendo ser encontrada também em adesivos, tubulações, papéis para fax, produtos eletrônicos, em revestimentos de latas de conservas, dos quais pode ser liberado, causando problemas para a saúde humana. Dessa forma, destaca-se que a exposição humana à essa substância é frequente e sua atividade estrogênica tem sido comentada no meio científico (BILA; DEZOTTI, 2007).

Gráfico 5 - Tipos de hormônios com maior número de citações nos artigos selecionados do banco de dados *Web of Science* entre os anos de 1998 a 2016



Fonte: Dados da pesquisa (2017).

Dentre os variados hormônios existentes, encontram-se os estrógenos (hormônios sexuais femininos), os andrógenos (hormônios sexuais masculinos) e os progestógenos (hormônios da gravidez) (VIALI, 2014).

Considerando os hormônios sexuais, os estrógenos vêm despertando um interesse maior entre os pesquisadores por serem extremamente ativos biologicamente e por estarem relacionados à vários tipos de câncer (BILA; DEZOTTI, 2007). Ressalta-se que os estrógenos podem ser naturais, como 17-beta-estradiol, estriol e estrona, e sintéticos, como o 17-alfa-etinilestradiol e o bisfenol A (VIALI, 2014).

O estrona, 17-beta-estradiol, estriol e o 17-alfa-etinilestradiol são desreguladores endócrinos relevantes, pois, mesmo em pequenas concentrações podem causar efeitos negativos aos organismos. Ademais, por estes compostos serem eliminados constantemente, são encontrados nos corpos d'água que podem ser usados para o abastecimento de água da população, havendo dessa forma um risco de exposição e perigo aos seres humanos (BILA; DEZOTTI, 2007).

O 17-beta-estradiol pode estar associado ao desenvolvimento das características sexuais femininas e à reprodução, podendo ser um estrogênio produzido naturalmente ou utilizado em anticoncepcionais. Entretanto, ressalta-se que em gestantes, o volume excretado desse hormônio pode chegar a 259 µg/dia, dependendo do estágio da gravidez (BILA; DEZOTTI, 2007).

De acordo com Ginebreda *et al.* (2016), o estradiol é considerado o estrógeno mais potente conhecido, sendo capaz de provocar efeitos estrogênicos a concentrações em água de 0,1 a 1ng/L. Desse modo, concentrações aquosas desse grupo de substâncias de algumas centenas de ng/L já seriam capazes de promover efeitos prejudiciais à vida aquática.

Um conjunto de compostos que tem sido motivo de preocupação para a comunidade científica são os xenoestrogênios, que têm propriedade estrogênica aliada e estão sempre presentes em amostras de água naturais, assim como em esgoto bruto e tratado. Esses compostos são utilizados ou fabricados na indústria, sendo que aqueles encontrados frequentemente no meio ambiente são o bisfenol A (BPA) e o nonilfenol (BILA; DEZOTTI, 2007).

Logo, a questão preocupante com relação aos fármacos e hormônios, considerados disruptores endócrinos, está associada aos efeitos que estes compostos podem exercer, mesmo em baixas concentrações, aos seres vivos e aos ecossistemas, assim como estabelecer um limite seguro de concentração desses compostos para que causem o mínimo de impacto negativo.

4.4 Tecnologias utilizadas para remover os fármacos e hormônios das águas residuárias e de abastecimento público

Quanto às tecnologias utilizadas para a remoção de fármacos e hormônios dos recursos hídricos citadas nos artigos pesquisados, foi possível identificar 9 métodos, correspondendo ao tratamento por membranas, ultravioleta, carvão ativado, oxidação, ozonização, processos oxidativos avançados, osmose reversa, tratamento convencional e fitorremediação.

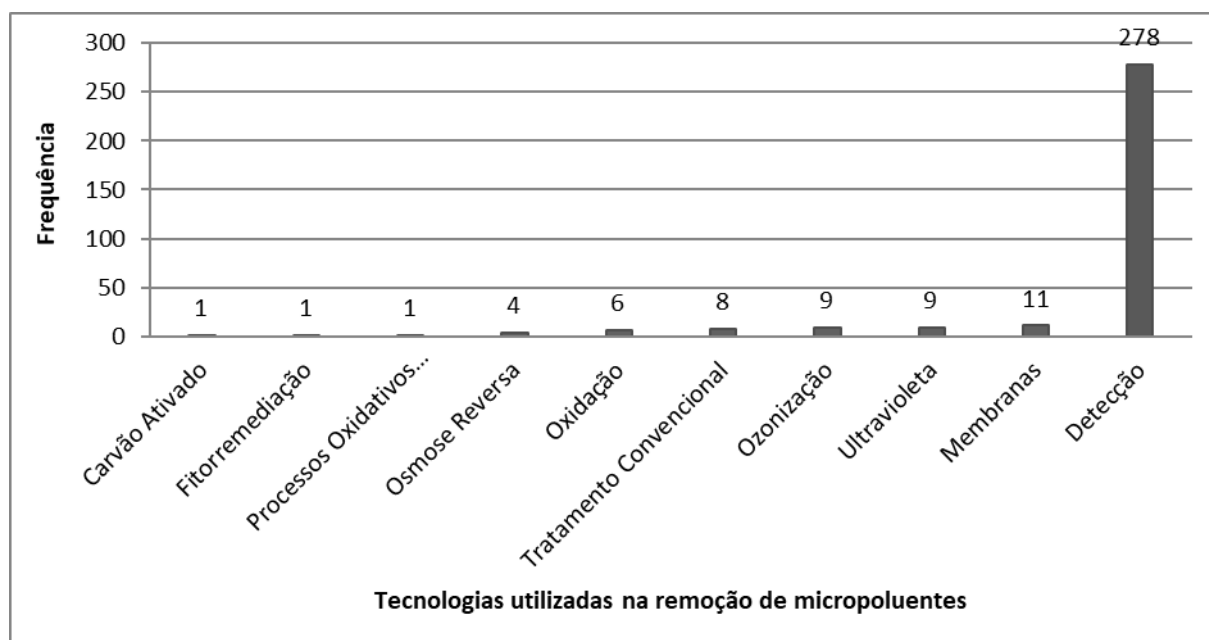
Dentre essas técnicas, a mais mencionada foi o tratamento por membranas com 11 citações, seguida por utilização de ultravioleta e ozonização, ambas com 9 citações, e o tratamento convencional com 8 citações (Gráf. 6).

Faz-se importante destacar que dentre os 317 artigos analisados, 278 apresentavam exclusivamente métodos de detecção de micropoluentes. Assim, considerando os métodos citados, os mais utilizados foram a cromatografia por bioafinidade, a cromatografia gasosa (CG) com 189 citações, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com 53 citações e cromatografia líquida de alta eficiência ultrarrápida (UHPLC) com 36 citações.

Ressalta-se que com relação às tecnologias para a remoção dos micropoluentes mais citadas nos artigos, todas se enquadram na categoria de tratamentos avançados de remoção de

poluentes exceto o tratamento convencional, no qual ocorrem as remoções físicas, químicas e biológicas nas Estações de Tratamento de Efluentes.

Gráfico 6 - Tecnologias para a remoção de micropoluentes mais citadas nos artigos selecionados do banco de dados *Web of Science* entre os anos de 1998 a 2016



Fonte: Dados da pesquisa (2017).

Vários pesquisadores têm demonstrado que antibióticos beta-lactâmicos podem formar compostos mais complexos com diversos metais, incluindo o Fe^{3+} , insolúveis em água, possibilitando dessa forma a sua remoção pelo processo de coagulação/floculação em estações de tratamento convencionais. Entretanto, não há degradação das substâncias farmacêuticas nesse processo, ocorrendo apenas transferência para o lodo, que deve ser adequadamente destinado ou tratado (MARCELINO, 2014).

Ainda nesse sentido, pesquisa realizada por Senta *et al.* (2013 *apud* MARCELINO, 2014) constatou a presença de 2 a 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de diversas espécies de antibióticos (sulfonamidas, trimetoprima, fluoroquinolonas e macrolídeos) em esgoto domiciliar bruto na Croácia e constatou que as ETE's locais não removiam eficazmente todos os fármacos que chegavam nas águas residuais. Dessa forma, a remoção geral de antibióticos variou de 0% (trimetoprima) a 85% (norfloxacino). Salienta-se que a parte atribuída à modificação biológica foi baixa em todos os casos (menor que 30% da destruição total desses fármacos), ultrapassando 30% de remoção apenas para sulfametoxazol (32%) e claritromicina (55%).

Em contrapartida, outras tecnologias de tratamento estão sendo pesquisadas, tais como a filtração em carvão ativado, processos com membranas (nanofiltração e osmose reversa), processos oxidativos (ozonização e os processos oxidativos avançados), entre outras (MARCELINO, 2014).

Assim, a utilização de técnicas com membranas de nanofiltração e osmose reversa em sistemas de tratamento de água aumentou expressivamente, obtendo-se resultados efetivos na remoção de micropoluentes inorgânicos (tais como nitrato, arsênico e cobre) e orgânicos (como pesticidas, estrogênios entre outros). Nesta acepção, trabalhos publicados recentemente têm mencionado que a atividade estrogênica de alguns DE's é reduzida consideravelmente com alguns tratamentos, tais como ozonização, cloração, fotocátalise, fotólise e tratamento com membranas (VIALI, 2014).

Destaca-se que a ozonização tem demonstrado um efetivo desempenho na remoção de estrogênios naturais e sintéticos de água potável e efluentes de ETE. Dessa forma, pesquisas da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) indicam que baixas quantidades de ozônio, utilizadas nas estações de tratamento de água potável, são necessárias para a promoção da oxidação dos estrogênios, alcançando altas remoções (> 97%). Entretanto, em alguns estudos, apesar da diminuição do estrogênio, uma estrogenicidade residual permaneceu, provavelmente, devido aos subprodutos de oxidação (BILA; DEZOTTI, 2007).

Por sua vez, o carvão ativado é amplamente utilizado no tratamento de água potável para a remoção de micropoluentes. Desse modo, pesquisadores analisaram o uso de processos de filtração com carvão ativado para a remoção do 17-beta-estradiol, bisfenol A e 17-alfa-etinilestradiol. Os resultados obtidos indicaram que mesmo em concentrações baixas, usando o carvão, alcançou-se remoção quase total (>99%). Ademais, conforme estudo que avaliou os tipos de processos de tratamento de água que podem ser aplicados para remoção de alguns DE's realizado pela USEPA, constatou-se que o processo de filtração em CAG (Carvão Ativado Granular) é a tecnologia mais indicada para a remoção de pesticidas (por exemplo, metoxicloro, endossulfano e DDT), ftalatos (Dietilhexil Ftalato - DEHP e Dietil Ftalato - DEP), alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados (ex. nonilfenol) e pentaclorofenol (PCB) no tratamento de água (BILA; DEZOTTI, 2007),

Além disso, estudos recentes mostram que a ozonização e os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias propícias para a remoção desses micropoluentes no tratamento de água potável ou de águas residuárias. Dessa forma, os processos oxidativos

estão adquirindo importância no tratamento de efluentes industriais e domésticos, assim como no tratamento de água potável (VIALI, 2014).

Por fim, para remover desreguladores endócrinos de ambientes aquáticos foram examinados os POA O_3/H_2O_2 , fotocatalise e H_2O_2/UV . Dessa forma, em condições de tratamento reais, pesticidas (tais como atrazina e outros herbicidas) foram oxidados com O_3/H_2O_2 e o Reativo de Fenton (Fe_2+/H_2O_2)¹⁵³. Já a fotocatalise com TiO_2 é estudada na degradação de estrogênios (17β -estradiol, estrona) e outros DE's (bisfenol A) atingindo remoções relevantes dos poluentes (VIALI, 2014).

Contudo, os tratamentos avançados ainda não são amplamente utilizados em ETE's e para o tratamento de água potável. Todavia, como as técnicas de tratamento de esgotos estão evoluindo, através de estudos, experimentos em ambientes controlados e testes de campo, espera-se que em um futuro próximo estes processos sejam comumente empregados.

4 Conclusões

Os micropoluentes são motivo de preocupação atualmente visto que podem causar problemas à saúde humana e nos ecossistemas. Estas substâncias podem agir sobre o sistema hormonal dos organismos causando problemas como câncer (próstata, mama e outros), disfunções reprodutivas (redução da qualidade e quantidade de espermatozoides, queda da taxa de fertilidade) e, também a feminização em algumas espécies de peixes, anomalias nas conchas de moluscos e alterações no sistema reprodutivo de animais.

Assim, tendo como objetivo geral avaliar a evolução espaço-temporal dos trabalhos científicos que abordam a presença de fármacos e hormônios em efluentes de ETE e mananciais de abastecimento, verificou-se, por meio da análise cienciométrica realizada em artigos selecionados do banco de dados *Web of Science*, publicados entre os anos de 1998 a 2016, que houve um aumento no número de artigos publicados, especialmente nas últimas duas décadas. Apesar deste aumento, as publicações ficaram concentradas na América do Norte e Europa.

Percebeu-se que os micropoluentes foram mais abordados por revistas da área ambiental, mas os resultados obtidos demonstraram que o assunto é tratado em diversos ramos do conhecimento científico, como a química, a medicina e a engenharia. Constatou-se também, que a maioria dos estudos foi publicada nos EUA, Inglaterra e Holanda, apontando a necessidade de incentivos às pesquisas sobre o tema micropoluentes em outros países.

Verificou-se que a carbamazepina, o acetaminofeno, o diclofenaco, a cafeína, o ibuprofeno e o triclosan foram as substâncias farmacológicas mais citadas. Destaca-se que estas substâncias pertencem à classe dos anti-inflamatórios e antibióticos e foram mais estudadas a partir de 2009. Com relação aos hormônios, os mais citados foram o bisfenol, o nonilfenol, o 17-beta-estradiol, a estrona, o 17-alfa-etinilestradiol e o estriol. Dentre estes, destacou-se o bisfenol A como substância mais estudada, uma vez que se tornou uma substância amplamente utilizada na indústria e por apresentar propriedades estrogênicas.

Dentre as tecnologias mais citadas estão o tratamento por membranas, a utilização de ultravioleta, a ozonização e o tratamento convencional. Notou-se uma predominância dos tratamentos avançados de remoção de poluentes. Observou-se também que muitos estudos publicados estavam direcionados aos métodos de detecção destes micropoluentes.

Assim, a partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, sugere-se a realização de pesquisas sobre os compostos emergentes, em especial aos disruptores endócrinos, principalmente quanto à quantidade emitida para o ambiente, número de substâncias sintéticas que podem atuar como hormônios e a capacidade de acumulação nos organismos e ecossistemas.

Referências

ABREU, F. G.; BRANDÃO, J. L. B. Impactos e desafios futuros no monitoramento dos contaminantes emergentes. **Anais XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos** - Associação Brasileira de recursos Hídricos (ABRH), Bento Gonçalves, Rio Grande do Sul, 2013, p. 1-8.

APPOLINÁRIO, F. **Metodologia da ciência: filosofia e prática da pesquisa**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2009.

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

BOTELHO, J.M.; CRUZ, V.A.G. **Metodologia científica**. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2013.

CORREIA, J. IAREN, **Referência Européia na Análise de Poluentes Emergentes**. U. Porto Alumni. 2008.

ERICKSON, B. E. Analyzing the ignored environmental contaminants. **Environmental Science & Technology**, 36: 140A-145A, 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es022497d>>. Acesso em: 10 dez. 2017.

FERREIRA, S. M. N. **Fotodegradação de micropoluentes orgânicos emergentes**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Civil, Universidade do Minho. 2014.

FONSECA, Y. V. P. **Estudo sobre a ocorrência de poluentes emergentes na água do rio meia ponte na cidade de Goiânia-GO**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia do Meio Ambiente, Universidade Federal de Goiás, Goiânia. 2013.

GINEBRED A, A.; ALDA, M. L. A.; BARCELÓ, D.; AQUINO, S. F. Qualidade química das águas superficiais. *In*: BAPTISTA, M. B; PÁDUA, V. L. (Eds). **Restauração de sistemas fluviais**. Barueri (SP): Manole, 2016.

Ghiselli, G. **Avaliação da Qualidade das Águas Destinada ao Abastecimento Público na Região de Campinas**: Ocorrência e determinação de Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmaceuticos e de Higiene Pessoal (PFHP). Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 2006.

GIROTTO, G.; NOGUEIRA, K.L.; MOURA, J.A.; SOUZA, J. B.; GIACOMETTI, L.L.; MARCHI, M.R.R.; TOGNOLLI, J.O. Estrógenos em água: otimização da extração em fase sólida utilizando ferramentas quimiométricas. **Eclética Química**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 61-67, 2007.

KAUARK, F.; MANHÃES, F.C.; MEDEIROS, C.H. **Metodologia da pesquisa**: um guia prático. Itabuna: Via Litterarum, 2010.

KOT-WASIK, A., DEBSKA, J., NAMIES'NIK, J. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 557-568, 2006.

LAURINDO, R.; MAFRA, T. Cienciometria da revista Comunicação & Sociedade identifica interfaces da área. **Comunicação & Sociedade**, n. 53, p. 233-260, jan./jun. 2010.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A. Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry** v. 75, n. 5, p. 631–681, 2003.

MARCELINO, R. B. P. **Aplicação de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente da produção de antibiótico**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Minas Gerais. 2014.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E.M. **Fundamentos de metodologia científica**. 6ª Ed. São Paulo: Atlas, 2009.

MAROTTI, J; GALHARDO, A. P. M; FURUYAMA, R. J; PIGOZZO, M. N; CAMPOS, T. N; LAGANÁ, D. C. Amostragem em pesquisa clínica: tamanho da amostra. **Rev Odontol.** v. 20, p. 186-94, 2008. Disponível em: <[http://arquivos.cruzeirodosuleducacional.edu.br/principal/old/revista_odontologia/pdf/maio_agosto_2008/Unicid_20\(2_12\)_2008.pdf](http://arquivos.cruzeirodosuleducacional.edu.br/principal/old/revista_odontologia/pdf/maio_agosto_2008/Unicid_20(2_12)_2008.pdf)>. Acesso em: 18 nov. 2017.

MORAES, N. V., GRANDO, M. D.; VALERIO, D. A. R; OLIVEIRA, D. P. Exposição ambiental a desreguladores endócrinos: alterações na homeostase dos hormônios esteroidais e tireoideanos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v.21, nº1, p.1 – 8, 2008.

NORONHA, D.P.; POBLACIÓN, D. A.; Santos, C. B. Produção científica: análise cienciométrica das comunicações apresentadas nos SNBUs 1978-1998. In: XI Seminário Nacional de Bibliotecas Universitárias, 2000, Florianópolis, SC. **Anais...** Florianópolis: UFSC-BU, 2000. p. 112. Disponível em:

<<http://www2.eca.usp.br/nucleos/pc/artigo/Artigo%20SNBU-2000.pdf>>. Acesso em: 18 nov. 2017.

REIS-FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 2, n.3, p. 283-288. 2007.

SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Revista Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, Porto Alegre: v. 2, n. 3, p.18-19, jul./set. 2001.

Disponível em:
<http://www.pvnocampo.com/agroecologia/a_ameaca_dos_disruptores_endogenos.pdf>
Acesso em: 10 dez. 2017.

SANTOS, E. P. C. C. **Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala piloto**. Tese de Pós-Graduação em Saneamento, Meio-Ambiente e Recursos Hídricos - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SPINAK, E. Indicadores cientométricos. **Ciência da Informação**, v.27, n.2, p.141 -148, maio/ago 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/v27n2/2729806.pdf>. Acesso: 31/08/2016.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina. 2008.

VANTI, N.A.P. Da bibliometria à webometria: uma exploração conceitual dos mecanismos utilizados para medir o registro da informação e a difusão do conhecimento. **Ciência da Informação**, v. 31, n. 2, p. 152-162, maio/ago. 2002.

VIALI, A. M. **Avaliação da eficiência de remoção de hormônios em estações de tratamentos de efluentes**. Monografia (Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, Minas Gerais. 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 3^a
Ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade
Federal de Minas Gerais, 2005.