



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO SEMIÁRIDO
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS**

GEORGIA LUANA DA SILVA NUNES MACHADO

**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS
POR ESGOTOS DOMÉSTICOS EM RIOS INTERMITENTES DO
SEMIÁRIDO BRASILEIRO.**

**SUMÉ - PB
2019**

GEORGIA LUANA DA SILVA NUNES MACHADO

**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS
POR ESGOTOS DOMÉSTICOS EM RIOS INTERMITENTES DO
SEMIÁRIDO BRASILEIRO.**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

Orientador: Professor Dr. Jean César Farias de Queiroz.

**SUMÉ - PB
2019**

M149a Machado, Georgia Luana da Silva Nunes.
Análise da contaminação em águas superficiais por esgotos domésticos em rios intermitentes no Semiárido Brasileiro. / Georgia Luana da Silva Nunes Machado. - Sumé - PB: [s.n], 2019.

72 f.

Orientador: Prof. Dr. Jean Farias César de Queiroz.

Monografia - Universidade Federal de Campina Grande; Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido; Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

1. Contaminação de águas superficiais. 2. Esgotos domésticos – contaminação e rios.. 3. Rios intermitentes. 4. Águas superficiais – contaminação. I. Título.

CDU: 628.32(043.1)

Elaboração da Ficha Catalográfica:

Johnny Rodrigues Barbosa
Bibliotecário-Documentalista
CRB-15/626

GEORGIA LUANA DA SILVA NUNES MACHADO

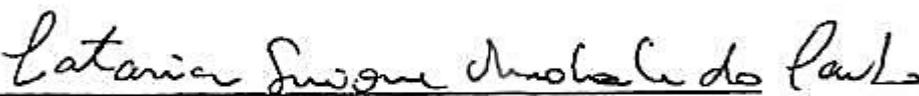
**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO EM ÁGUAS SUPERFICIAIS
POR ESGOTOS DOMÉSTICOS EM RIOS INTERMITENTES DO
SEMIÁRIDO BRASILEIRO.**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharela em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

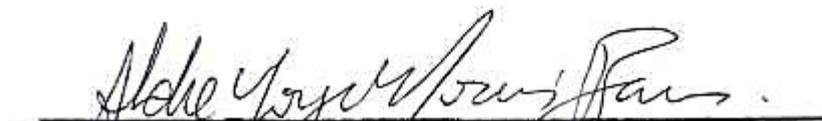
BANCA EXAMINADORA:


Professor Dr. Jean César Farias de Queiroz

Orientador – (UAEBB/CDSA/UFCG)


Professora Dra. Catarina Simone Andrade do Canto

Examinadora – (PPGCTA/UEPB)


Professor Dr. Aldre Jorge Moraes Barros

Examinador – (UAEB/CDSA/UFCG)

Trabalho aprovado em: 19 de outubro de 2016.

SUMÉ - PB

Primeiramente, à **Deus**, guiador de todo caminho. Aos meus pais, **Vauberto** e **Luciana**, por serem minha base, meu alicerce. Ao **Júnior**, por ser meu companheiro, amigo, amor. E me ensinar que a beleza está na simplicidade de cada ser! E não pode ser roubada de ninguém. A todos vocês muito obrigada por todo apoio e incentivo durante o período de graduação, acreditando e investindo no meu potencial.

Amo vocês!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Deus, por ser o criador de tudo, o único capaz de dar força nos momentos mais difíceis, o guiador de todo o caminho durante toda essa trajetória, para ele toda honra e glória;

Aos meus pais, Vauberto Machado e Luciana Ferreira, por todo o amor, dedicação, companheirismo, lealdade, amparo, incentivo e força, em toda essa etapa da minha vida;

Aos meus irmãos Gabriella, Jefferson e Vitoria, pelo amor, carinho, apoio e por fazerem parte da minha vida;

Ao Junior que, esteve ao meu lado, me ajudou, incentivou a concluir essa etapa, por fazer parte da minha vida, da minha história. Aprendi muito, rir muito, fui e sou muito feliz, vivendo ao teu lado.

Quero agradecer à família Montenegro, Dona Iraci, Sr. Antônio, Vera e Carlinhos, Nubinha, mais conhecida como Veia-Biu e Alcides, Vânia e Thiago, Karol e Paulo, David e Lorryne, sou grata por conhecer a todos;

A minha amiga Aline, por tudo que fez e faz por mim. Nunca vou conseguir retribuir o que disseste na minha vida, foram muitos momentos juntas, vou te levar por onde eu for no coração;

Meu amigo Caio, pelas noites de estudos, por me amparar na sua casa, por me ensinar a estudar e ter paciência em explicar. Foram muitas noites viradas de estudo! Tantas histórias marcantes, embalados por risos, tu eis uma pessoa iluminada;

A minha amiga Andalúzia e sua mãe Dona Dora, pelos anos de amizade, está sempre comigo, nos momentos bons e ruins;

Aos meus familiares, Tia Lúcia Helena, Aluska, Alanys, Madrinha Nene e Júnior, Tio Walmir, Tia Maria, Madrinha e Padrinho Nenetinha e Ayrton, Avô Zezinho, Tio Vicente e Rosália;

A Dona Chata, Marilene, por todo o tempo que convivi com vocês em Sumé;

A toda família de Nego de Zé Vieira, por todos os anos que me ajudaram, incentivaram e pelo aprendizado, nunca vou esquecer tudo que fizeram por mim;

Aos meus amigos da Universidade Dayse, Laura, Davi, Kamila, Marco, Rhana, Bernadete, Laedson, Ellen;

A todos os meus professores, que fizeram acontecer essa graduação, com todo conhecimento, aprendizado, provas difíceis e muita paciência;

Ao meu orientador Prof. Dr. Jean César Farias de Queiroz, por toda a paciência, dedicação, orientação e auxílio na realização deste trabalho;

A querida Dra. Catarina Canto, por fazer parte da banca e, me presentear com a sua presença na avaliação do meu trabalho, logo você que é conceito 7 estabelecido pelo MEC, obrigada por todo aprendizado e sua amizade;

Ao meu Prof. Dr. Aldre Jorge, por fazer parte da banca e por todo conhecimento adquirido ao longo desse curso;

A toda equipe UFCG, com ênfase ao Campus CDSA, á todos os profissionais, técnicos e colaboradores;

Enfim, a todos que de alguma forma colaboraram para que este trabalho se realizasse da melhor maneira possível. Meu grande MUITO OBRIGADO a todos!

Nada é tão seu, quanto a sua própria vida.

Georgia Machado

RESUMO

Hormônios sexuais femininos, naturais e sintéticos, são produzidos em grandes concentrações em áreas urbanas, proporcionais à população. Estes hormônios são lançados em esgotos domésticos *in natura* e/ou sem o devido tratamento nas estações de tratamento de esgoto. Pequenas concentrações destes compostos podem causar algum dano à saúde humana e ambiental, mas os mesmos podem ser utilizados para monitorar a contaminação de corpos d'água pelos esgotos domésticos. O presente trabalho objetivou verificar a ocorrência de hormônios sexuais femininos como parâmetro de avaliação da contaminação de águas urbanas em rios intermitentes do semiárido brasileiro. Para isto, amostras de águas foram coletadas entre 2016 e 2017, tratadas e concentradas para análise. Foi avaliada a ocorrência dos hormônios naturais 17 β -estradiol, estrona, estriol e o hormônio sintético 17 α -etinilestradiol em amostras de água, coletadas em poços artesianos e no esgoto bruto urbano, ao longo do perímetro do Rio Sucurú e Riacho Pedra Comprida, no município de Sumé. As análises foram realizadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, em Fase Reversa (CLAE-FR). Nas amostras de água coletadas, foram detectadas e quantificadas a presença dos hormônios estrona e estriol, tendo suas concentrações variando de acordo com alguns fatores climáticos e meteorológicos, tais como, precipitação e temperatura. Em todos os poços ao longo das cinco coletas realizadas, em algum período, foram detectados alguns dos hormônios estriol e/ou estrona, exceto no esgoto bruto. Os resultados demonstraram as maiores concentrações na segunda, terceira e quarta coletas, com 299,47 ng/L, 224,61 ng/L e 216,00 ng/L, respectivamente, em poços distintos e a influência da precipitação pluviométrica sobre essas ocorrências. Estes resultados sugerem a importância do monitoramento da água, bem como, a busca por alternativas viáveis para a prevenção da contaminação dos corpos d'água vitais neste ecossistema.

Palavras Chaves: Hormônios. Monitoramento de Poluentes. Rios Intermitentes. Semiárido Brasileiro.

ABSTRACT

Female hormones, natural and synthetic, are produced in large concentrations in urban areas, proportional to the population. These hormones are released into domestic sewage *in natura* and/or without proper treatment at sewage treatment plants. Small concentrations of these compounds can cause some harm to human and environmental health, but they can be used to monitor the contamination of bodies of water by domestic sewage. The present study aimed to verify the occurrence of female sex hormones as a parameter for the evaluation of urban water contamination in intermittent rivers of the Brazilian semi-arid region. For this, water samples were collected between 2016 and 2017, treated and concentrated for analysis. The occurrence of natural hormones 17 β -estradiol, estrone, estriol and the synthetic hormone 17 α -ethinyl estradiol in water samples collected in artesian wells and in urban raw sewage along the Sucurú river and Pedra Comprida stream, Sumé City. The analyzes were performed in high-performance liquid chromatography, in reverse phase (RF-HPLC). In the collected water samples, the presence of the estrone and estriol hormones were detected and quantified, with their concentrations varying according to some climatic and meteorological factors, such as precipitation and temperature. In all wells along the five collections performed, at some time, some of the estriol and/or estrone hormones were detected, except in the raw sewage. The results showed the highest concentrations in the second third and fourth collections, with 299.47 ng/L, 224.61 ng/L and 216 ng/L, respectively, in distinct wells, and the influence of rainfall on these occurrences. These results suggest the importance of water monitoring, as well as the search for viable alternatives to prevent the contamination of water bodies, vital in this ecosystem.

Keywords: Hormones. Pollutant Monitoring. Intermittent Rivers. Brazilian Semi-Arid.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ETE	Estações de Tratamento de Esgoto
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CG	Cromatografia Gasosa
CI	Cromatografia Iônica
CLC	Cromatografia Líquida Clássica
CSC	Cromatografia Supercrítica
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
MS	Ministério da Saúde
ANA	Agência Nacional das Águas
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
CDSA	Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido
ETA	Estação de Tratamento de Água
AESA	Agência Executiva de Gestão das Águas
PEB	Esgoto Bruto
EFS	Extração em Fase Sólida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 REGIMES DE CHUVAS NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO.....	14
3.2 COMPOSIÇÃO DO SOLO NAS PROXIMIDADES DOS RIOS	15
3.3 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL.....	16
3.3.1 Atividade humana sobre o rio	16
3.3.2 Efluente	17
3.3.3 Atividades agrícolas	20
3.4 HORMÔNIOS COMO POLUENTES AMBIENTAIS	22
3.4.1 Classificação dos hormônios	24
3.4.2 Contaminação de aquíferos	28
3.4.3 Cromatografia	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 BACIA HIDROGRAFICA.....	31
4.1.1 Caracterização da Área dos Rios: Sucurú e Pedra Comprida	32
4.2 IDENTIFICAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA	33
4.3 COLETA DAS AMOSTRAS	39
4.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (EFS).....	41
4.5 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	44
4.5.1 Cálculo para análise de área e tempo de retenção	44
4.6 PREPARAÇÃO DOS PADRÕES UTILIZADOS.....	46
4.7 ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	46
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS ENCONTRADOS.....	48
5.2 PRODUÇÃO HORMONAL ESTIMADA NA CIDADE DE SUMÉ	49
5.3 FREQUÊNCIA DE CHUVAS NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	51
5.4 ANÁLISE QUANTITATIVA DA PRESENÇA DE HORMÔNIOS	53
5.4.1 Influência da pluviometria sobre a distribuição de hormônios ao longo do rio	56
6 CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais causados pelo crescimento populacional vêm se tornando uma grande preocupação, tanto para as autoridades governamentais, como para a própria sociedade. O crescimento contínuo das cidades, sem o devido controle e planejamento, acarreta um maior nível de degradação, poluição, geração de lixo e resíduos dos recursos ambientais, entre eles a água (AMORIM, 2016).

Com o avanço da tecnologia, as pessoas estão cada vez mais fazendo o uso indiscriminado de produtos que são ou geram substâncias tóxicas para o solo e, acabam atingindo os ambientes aquáticos. Com o advento da agricultura produtivista, introduziu-se agressivamente o emprego de defensivos agrícolas, como agrotóxicos e fertilizantes, que resultam no aumento da produtividade. No entanto, em contrapartida, esses recursos quando usados de forma inadequada e/ou exacerbada, resultam na contaminação dos lençóis freáticos, assim como, a contaminação de frutas e verduras. Nos casos mais extremos, a mortalidade de algumas espécies aquáticas e terrestres.

Já voltado ao ramo da saúde, é inegável a importância dos fármacos e o uso dos anticoncepcionais – controle e tratamento de hormônios e da natalidade. Todavia, esses compostos e seus metabólitos podem afetar reservas de água potável, superficiais e subterrâneas e, conseqüentemente, atingem o homem, fauna e a flora por meio dos alimentos e da própria água (TORRES, 2009).

Segundo Amorim (2016), os hormônios presentes nos anticoncepcionais ou produzidos naturalmente pelos seres humanos e animais, não degradados pelo organismo, são eliminados em maiores quantidades pela urina e em menor quantidade pelas fezes, aumentando assim suas concentrações nos esgotos domésticos. O grande problema é os efluentes, que na sua grande parte não são tratados, e/ou as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) não são projetadas visando a remoção destes hormônios.

Os tipos de hormônios estrogênicos encontrados nos esgotos domésticos podem ser classificados como naturais, quando produzidos pelo organismo feminino, a exemplo de estrona, estriol e 17β -estradiol; ou sintéticos, desenvolvidos em laboratórios farmacêuticos e que têm como principal finalidade a composição dos anticoncepcionais, a exemplo o 17α -etinilestradiol.

Há alguns anos, Torres (2009) e Amorim (2016) relataram pesquisas realizadas na Europa, com a presença de fármacos nos corpos d'água. A ingestão de hormônios, por exemplo, mesmo que em pequenas quantidades, pode trazer inúmeros danos à saúde humana, como o desenvolvimento de câncer de mama e útero nas mulheres. Já para os homens, a ocorrência de ginecomastia, câncer de testículo, diminuição da libido e impotência sexual; e aos animais, alteração da sexualidade de peixes, afetando a capacidade reprodutiva de suas espécies.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a contaminação nos corpos d'água por esgotos domésticos, através da identificação e quantificação dos hormônios sexuais femininos: 17β -estradiol, 17α -etinilestradiol, estriol e a estrona, que atuam como um indicador dentro de tantos outros. As análises ocorreram através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), em amostras de águas coletadas em poços artesianos e na rede coletora de esgoto, localizados na região do Alto Rio Paraíba, estado da Paraíba. Esses resultados poderão auxiliar a população, as autoridades sanitárias e as empresas responsáveis pelo gerenciamento dos recursos hídricos na tomada de decisões, assim como os agricultores que fazem o uso tanto para a agricultura de subsistência quanto para o consumo próprio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a ocorrência de hormônios sexuais femininos, como parâmetro de avaliação da contaminação de águas urbanas em rios intermitentes do semiárido brasileiro, usando como modelo o aquífero fluvial no eixo dos rios: Rio Sucurú e Riacho Pedra Comprida, localizados no município de Sumé, na região do Alto Rio Paraíba.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a ocorrência sazonal da presença de hormônios em período de seca e chuvoso;
- Analisar a distribuição espacial dos hormônios ao longo de dez pontos de coleta ao longo do leito dos rios;
- Analisar qualitativa e quantitativamente a presença dos hormônios 17β -estradiol, 17α -etinilestradiol, estriol e estrona;
- Determinar a correlação entre o parâmetro de precipitação pluviométrica e o teor de hormônios.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 REGIMES DE CHUVAS NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

O clima é um dos componentes essenciais da natureza por ser bastante imprevisível quando exposto a diferentes condições em qualquer seção de análise, sejam estes mensais ou anuais (SENA *et al.*, 2017).

Além disso, é uma variável que exerce maior influência na qualidade ambiental, interferindo diretamente em diversos setores, sendo os mais influenciados: setor econômico, recursos hídricos, no turismo, na saúde, na produção de energia e na agricultura, que é um dos ramos mais susceptíveis às mudanças climáticas (MIRANDA *et al.*, 2010). Todas essas variações afetam diretamente a qualidade de vida, resultando em condições mais complexas de adaptação tanto da fauna quanto da flora.

A precipitação pluviométrica é um importante fator de controle do ciclo hidrológico, responsável pelos elementos principais para a classificação climática de uma região, isso porque o somatório de vários fatores resulta em uma alteração no comportamento geral do clima em um determinado local (PEREIRA *et al.*, 2011). Segundo Coan, Back e Bonetti (2015), quando se trata das condições ambientais e das atividades produtivas, ele corresponde a um dos elementos meteorológicos que mais exerce influência, seja de forma direta ou indireta, tanto pela ocorrência de chuvas, como por sua ausência.

O Brasil é caracterizado pela distribuição irregular no regime pluviométrico. Estas irregularidades são provenientes das mudanças de frequência e/ou intensidade dos eventos de precipitação. O fenômeno climático conhecido de El Niño/Oscilação Sul é o resultado da interação entre os oceanos tropicais e a atmosfera, ocasionando alterações nas flutuações e anomalias climáticas nas condições atmosféricas da América do Sul. Esse fenômeno provoca uma modificação no padrão do regime de chuvas em grande parte da região equatorial, assim como no Nordeste brasileiro, com forte redução de chuvas, que provoca prejuízos socioeconômicos à população (LIMA; RAO, 2005, p. 46-48).

A região Nordeste é caracterizada pela ocorrência de chuvas escassas, irregulares, sejam espaciais ou temporais, de secas sucessíveis, sendo habitual o fato de eventos de alta intensidade, mas de curta duração e destituído de volumes de escoamento de águas dos rios. Isso pode ser explicado conforme a variabilidade temporal das precipitações e das

características geológicas predominantes além dos sistemas meteorológicos atuantes (SILVA et al. 2013).

3.2 COMPOSIÇÃO DO SOLO NAS PROXIMIDADES DOS RIOS

O estado da Paraíba encontra-se em primeiro lugar no ranking dos estados que mais desmatam no Nordeste, dando ênfase a região Cariri, onde é mapeada com um grau de desertificação bastante grave. Avaliando-se a fragilidade natural do meio, as ações de uso e ocupação do solo e a decorrente susceptibilidade aos processos de degradação são aspectos predominantes nos processos de desertificação, sendo o mau uso e as características climáticas, os principais fatores deste processo (FRANCISCO *et al.*, 2014).

A composição do solo é o resultado da soma de vários fatores, tais como o tipo de clima que é predominante semiárido quente, a chuva apresentando uma forte variação na distribuição espacial, temporal e interanual, com estação seca que pode atingir 11 meses. A temperatura média anual que corresponde a 26°C, precipitação média anual superior a 600mm, vegetação caatinga hiperxerófila e o tipo de solo luvisolo crômico. Devido às limitações existentes nessa região, predominam os sistemas de exploração agropecuária e agricultura de subsistência (FRANCISCO, 2010).

Devido à gigantesca demanda de alimentos em todo o mundo, a agricultura vem para atender a essa demanda e, junto a ela, vem a produção em larga escala, que necessita de uma extensa área de terra. Então isso vem o desmatamento ou desflorestamento, reduzindo a quantidade de dióxido absorvido; as queimadas que além de destruírem a vegetação, matam dos microrganismos presentes nas camadas superficiais do solo; destruição de mananciais, devido ao acrescentamento da agricultura sobre as matas nativas. Além disso, existem os resíduos industriais, agroquímicos e efluentes urbanos, que devastam as matas ciliares ainda existentes; a erosão pela remoção da camada vegetal para posteriores plantios e a desertificação oriunda pelo uso irregular do solo, todas são ações antrópicas, realizadas pelo homem (FERNANDES, 2019).

Com objetivo de produzir em grande escala, os produtores reivindicam a utilização de defensivos agrícolas, que quando usados de forma irregular e/ou em maiores quantidades, durante as chuvas escoam e migram para os aquíferos e lençol freático, comprometendo a qualidade da água.

Na região do semiárido brasileiro predominam os sistemas de exploração agropecuária e agricultura. A exploração agrícola é bastante visível; as pessoas plantam para o consumo

como os pequenos agricultores. A agropecuária, por sua vez, apresenta destaque para a pecuária, a qual ocupa uma grande extensão de terra para plantio de capineiras (capim búfel, algaroba, palma, etc), para servir de alimento aos rebanhos. Sendo assim, o solo é ocupado por proprietários de médio porte, que possuem de 30 a 300 hectares de terra, destinada para tais atividades. Em sua grande maioria, as técnicas aplicadas ao manejo do solo são inapropriadas, sejam elas por falta de conhecimento ou não. Isso acaba gerando perda gradativa de fertilidade, que a longo prazo resultará em sérios impactos ambientais irreversíveis (SALGADO, 2016).

Segundo Francisco (2014, p. 311), o município de Sumé, mesmo apresentando um baixo nível de degradação da cobertura vegetal do solo, apresenta 53,18% de sua área com perda vegetacional. Seus estudos ainda mostram uma erodibilidade alta, que está associada ao tipo de solo encontrado nessa região.

O uso e o manejo inadequado da terra resultam na degradação do solo, acelerando os impactos das atividades humanas sobre o meio ambiente. Isso acontece bastante nas regiões semiáridas do nordeste brasileiro, onde a vulnerabilidade ambiental é acentuada pelos limites restritivos dos atributos dos solos e pela intensidade das variáveis climáticas (FRANCISCO, 2014).

3.3 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

A contaminação ambiental é um fato bastante complicado e requer um cuidado maior, isso porque não conseguimos identificar diversas substâncias presentes no solo e na água à olho nu, se faz necessária o uso de técnicas precisas para posterior identificação.

As duas principais fontes de contaminação de hormônios no meio são o lançamento de efluentes domésticos sem tratamento ou tratados por estações de tratamento de esgoto não projetadas visando a sua remoção e a produção e manejo animal (AMORIM, 2016).

3.3.1 Atividade humana sobre o rio

O modo de vida das pessoas, assim como suas ações (poluição, desmatamento, compactação, queimadas), reflete diretamente nas condições ambientais.

A degradação ambiental é decorrente as ações antrópicas, tendo como exemplo uso excessivo das terras, das árvores e rios, gerando a redução da biodiversidade, assim como, alteração na qualidade e disponibilidade de água, sendo seus efeitos nítidos na viabilidade econômica local. No nordeste brasileiro, o estado da Paraíba se destaca no quesito ações antrópicas, com as práticas de queimadas, desmatamento e o manejo inadequado de explorar e agricultar as terras surge devastando o solo, a cobertura vegetal e os recursos hídricos, expondo aos riscos a fauna, flora e toda a população da zona rural ou urbana, que depende desses bens naturais (BARBOSA et al., 2017).

O crescimento acelerado das grandes cidades muitas vezes acaba afetando qualitativa e quantitativamente os corpos hídricos, desencadeando uma série de impactos negativos, que na sua grande maioria são irreversíveis. Isso ocorre devido a aspectos como ausência de infraestrutura, falta de conhecimento da população e ausência de ações dos órgãos públicos.

De acordo com Oliveira et al. (2017), a importância de uma interação entre a gestão das águas e a gestão ambiental, tendo como objetivo comum a busca por um desenvolvimento sustentável e a diminuição dos impactos negativos gerados pelo homem, provenientes da poluição dos rios pelos lixões com escoamento de chorume, os plantios com insumos agrícolas e os efluentes, que são os esgotos sem tratamento.

Um estudo realizado por Barbosa et al. (2017) demonstrou ao longo do rio Pedra Comprida no município de Sumé, a disposição inadequada de lixo, com grandes lançamentos *in natura* de esgotos domésticos, com pontos de eutrofização ao longo do canal, a presença de construções indevidas. Isso implica na necessidade urgente de práticas de controle, prevenção e remediação, de forma a conter e evitar impactos nocivos ao longo do curso do rio.

Já para o Rio Sucurú, alguns estudos comprovaram nas margens a presença de resíduos provenientes de domicílios, do comércio local, de pocilgas, entre outros, contribuindo bastante para redução da qualidade da água, bem como a disseminação de possíveis doenças de veiculação hídrica (ALMEIDA; ARAÚJO; SANTOS, 2013).

3.3.2 Efluente

O padrão de qualidade de vida de uma população está diretamente relacionado à disponibilidade e à qualidade de sua água, sendo esta, o recurso natural mais crítico e mais susceptível a impor limites ao desenvolvimento em muitas partes do mundo (VELEZ, 2005). E com o crescimento populacional, aumenta a demanda e a oferta dos recursos hídricos que

são cada vez mais comprometidos na medida em que, em muitos lugares, as águas superficiais e as subterrâneas estão contaminadas com esgotos industriais, agrícolas e domésticos. Diante desses novos desafios, vem sendo desenvolvido vários métodos de identificação e tratamento de águas residuais, para diminuir esse impacto no ambiente e os riscos à saúde humana.

Para diversas substâncias atualmente lançadas nas redes coletoras de esgotos, não há o controle e nem se tem conhecimento sobre os efeitos provocados nos organismos quando entram em contato direto. A poluição geralmente traz mudanças indesejáveis para as características biológicas, físicas e químicas da água, do ar e da terra. Além disso, acarreta efeitos danosos à vida humana, à vegetação e aos outros organismos que vivem sustentados por estes ecossistemas (NETO; KORN, 2006).

O lançamento de esgotos domésticos, com ou sem tratamento prévio, em ambientes aquáticos afeta diretamente a qualidade da água do sistema receptor, provocando redução do oxigênio dissolvido, aumento da turbidez, mudanças do pH, entre outros efeitos. Ademais, tem reflexos sobre a manutenção das condições ideais para a sobrevivência dos organismos e sobre a saúde humana (ALMEIDA; ARAÚJO; SANTOS, 2013).

As águas subterrâneas mais profundas apresentam uma maior pureza e têm poucos nutrientes. Já os lençóis mais rasos, por estarem mais próximos da superfície ou aflorados, são mais suscetíveis às contaminações e às variações climáticas. No entanto, isso não significa muita coisa. Independentemente de serem águas de poços profundos ou rasos, os dois estão susceptíveis a sofrer facilmente contaminações provenientes da superfície ou do solo, caso o poço não esteja bem protegido (SEMA, 2010).

A contaminação das águas subterrâneas se concentra em áreas próximas a núcleos urbanos e em áreas com intensa atividade agrícola e pecuária, devido à existência de um maior número de fontes de poluição (SALGADO, 2016). Na área urbana existem as cidades, com alto índice populacional, uma intensa produção de lixo e esgoto doméstico, onde os lixos descartados de forma inadequada nos lixões geram o chorume, que tanto pode escoar junto a água da chuva e contaminar os reservatórios de água, como podem impermear no solo e atingem os lençóis freáticos, acometendo os ecossistemas ali presentes. Nas atividades agrícolas existem o uso de aditivos agrícolas como agrotóxicos, pesticidas, fungicidas entre outros, que contribuem bastante para a contaminação.

No Brasil, a regulamentação da qualidade de águas subterrâneas ocorre, principalmente, mediante a Resolução CONAMA nº 396/2008 e a Portaria Ministério da Saúde nº 2914/2011.

A Resolução CONAMA nº 396/2008 dispõe sobre a classificação das águas subterrâneas, mediante a quantificação de diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos, de agrotóxicos e de microrganismos e comparação com os valores máximos permitidos para cada um dos usos preponderantes da água – consumo humano, animais, irrigação e recreação.

As classes das águas subterrâneas são dispostas no Art. 3º, Resolução CONAMA nº 396/2008, a saber:

I - Classe Especial: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses destinadas à preservação de ecossistemas em unidades de conservação de proteção integral e as que contribuam diretamente para os trechos de corpos de água superficial enquadrados como classe especial;

II - Classe 1: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que não exigem tratamento para quaisquer usos preponderantes devido às suas características hidrogeológicas naturais;

III - Classe 2: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, sem alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeológicas naturais;

IV - Classe 3: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, para as quais não é necessário o tratamento em função dessas alterações, mas que podem exigir tratamento adequado, dependendo do uso preponderante, devido às suas características hidrogeológicas naturais;

V - Classe 4: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses, com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, e que somente possam ser utilizadas, sem tratamento, para o uso preponderante menos restritivo; e,

VI - Classe 5: águas dos aquíferos, conjunto de aquíferos ou porção desses que possam estar com alteração de sua qualidade por atividades antrópicas, destinadas a atividades que não têm requisitos de qualidade para uso.

A Portaria MS nº 2914/2011 dispõe sobre o padrão de potabilidade da água destinada para consumo humano, que consiste em um conjunto de valores máximos permitidos para diversos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos (orgânicos, inorgânicos, agrotóxicos e desinfetantes e produtos secundários da desinfecção), radioativos, de cianotoxinas e

organolépticos, para tornar a água potável, ou seja, que não ofereça riscos à saúde, que não possua organismos patogênicos e substâncias tóxicas ao homem.

Uma peculiaridade da região Nordeste é os regimes pluviométricos e as condições regionais, os rios que compõem a sub-bacia do rio Sucurú denotam caráter intermitente, com curtos períodos de escoamento e extensos períodos de vazão nula. Então, como uma grande parte do ano o rio encontra-se seco, a maior contribuição para recarga do aquífero vem dos efluentes domésticos oriundos da cidade, lançados diretamente no Rio Sucurú e no Riacho Pedra Comprida. O sistema de coleta de esgoto sanitário atende 66% das cidades. No entanto, desse total, 33% passam pelas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), em uma série de processos agrupados compostos por duas lagoas de estabilização anaeróbias, seguidas por uma lagoa facultativa (SALGUEIRO, 2016).

Outro grave aspecto a ser considerado é as práticas agrícolas tradicionais, geralmente associadas a um sistema concentrado de propriedade da terra e da água, conduzindo a graves problemas socioeconômicos, que se agravam quando sobrevêm os longos períodos de estiagem.

3.3.3 Atividades agrícolas

Hoje, a produção agrícola é um investimento de grande rentabilidade, por isso, as empresas empreendedoras fazem tudo para aumentar ainda mais seu lucro. Para tanto, elas dispõem do auxílio de alguns recursos, como o enriquecimento da terra com fertilizantes químicos para melhorar rendimento ou até mesmo a recuperação dos solos empobrecidos; recorrem aos agrotóxicos, que permitem controlar diversas pragas, facilitando o cultivo de monoculturas. Todavia, essas técnicas aplicadas podem resultar em danos ambientais, principalmente quando se trata de poluição das águas.

Quando chove, todo resíduo e substância presentes na superfície que não foram degradadas escoam para mananciais, sejam eles rios, lagos, represas e lençóis freáticos, esse é o caso dos defensivos agrícolas.

Fatores antrópicos, como a irrigação e os inevitáveis despejos de esgotos domésticos, previamente tratados ou não, sobre os leitos secos de seus rios, intensificam as condições inerentes aos aquíferos que, por serem livres e rasos, são mais vulneráveis à contaminação (FILHO, 2018).

Os aquíferos livres são os tipos de reservatórios mais comuns e explorados pela população e, conseqüentemente, os mais susceptíveis à contaminação pelo fato de que não há camada confinante superior que atue como barreira natural de contenção da percolação de contaminantes através do solo. Neste tipo de aquífero existe uma superfície livre de água que se encontra sob pressão atmosférica, e seu nível varia de acordo com a quantidade de chuva (SALGUEIRO, 2016).

A economia da cidade de Sumé baseia-se na agropecuária, bovinocultura, caprinocultura, suinocultura e a extração vegetal. Enfatiza-se também a produção do algodão arbóreo e de diversas culturas como milho, feijão, mandioca, frutas, legumes e verduras (SALGUEIRO, 2016).

Segundo Salgueiro (2016), a produção agrícola nessa região vem enfrentando periódicas secas, devido aos baixos níveis de precipitação pluviométrica nos últimos anos, afetando diretamente a produção, o rendimento, a renda financeira e a qualidade de vida da população. Na pecuária, os produtores de pequeno e médio porte estão substituindo os bovinos (animais de grande porte) por ovinos e caprinos (animais de pequeno porte), devido a menores gastos para o mantimento do animal.

A população vem fazendo o aproveitamento de pequenos aquíferos aluviais, pois é uma prática comum e uma importante fonte de recursos hídricos quando se trata de um cenário de escassez, como o semiárido brasileiro, aplicando como principais usos o abastecimento de comunidades, alimentação animal e a irrigação para agricultura de subsistência e/ou de pequena escala. O uso destes aquíferos para o desenvolvimento rural é bastante potencializado, pelo fato de apresentar baixa evaporação, dispersão geográfica e a proximidade de terras férteis. Esses recursos denotam algumas facilidades, como a escavação de poços por conta do solo ser predominantemente arenoso e exigir baixo custo operacional de bombeamento da água (FILHO, 2018).

E, conseqüentemente, por não existir o gerenciamento e controle, tanto da água, como do solo, isso resulta em ações antrópicas como escavação inadequada, degradação do solo, salinização, desertificação, erosão, compactação da terra, despejo de efluentes uso e lançamento de substâncias ao meio, sem um pré-tratamento.

O uso indiscriminado de insumos agrícolas, como adubos químicos, corretores do solo, fertilizantes e agrotóxicos na agricultura pode comprometer a qualidade da água, dos alimentos, o solo e a vida das espécies aquáticas, causando desequilíbrios ambientais, poluindo principalmente as águas dos rios, lagos e mares. Isso ocorre porque essas

substâncias atingem os recursos hídricos ao serem aplicadas sobre superfícies inclinadas. Quando chove, as águas arrastam vários tipos de partículas presentes no solo e nas plantas, promovendo o escoamento de agrotóxicos, pesticidas, fertilizantes e herbicidas para o lençol freático, havendo a contaminação (RIBEIRO, 2019).

Os pesticidas clorados, que correspondem ao maior dos desreguladores endócrinos, são conhecidos por alterar a capacidade reprodutiva dos animais. Eles são usados com múltiplos fins, tais como: herbicidas (desfolhante pré-colheita), inseticida, fungicida e moluscicida (PULZ, 2014).

De acordo com Stracci (2012), o Brasil apresenta como a 2ª maior causa de contaminação dos rios os agrotóxicos, só perde para os esgotos domésticos que estão no primeiro lugar no ranking. Avaliando-se que a agricultura é um ramo que consome muita água doce, cerca de 70%, podemos considerar que além de graves problemas a saúde, os agrotóxicos também se transformaram em um problema ambiental no país.

Vale salientar que o uso de pesticidas e agrotóxicos prejudica, principalmente, a saúde dos trabalhadores que têm contato direto com a substância. Em muitos casos, não faz o uso de EPI, por falta de informação e conhecimento. Exposição a pesticidas com alterações endócrinas mostrou a ocorrência de infertilidade, câncer de testículo, mama, próstata e de ovário (PULZ, 2014).

3.4 HORMÔNIOS COMO POLUENTES AMBIENTAIS

A água se caracteriza como um elemento indispensável e insubstituível na manutenção da vida terrestre. No entanto, a grande diversidade de substâncias encontradas solubilizadas na mesma representa um verdadeiro coquetel de compostos químicos, podendo causar danos irreparáveis aos ecossistemas.

Diversas substâncias presentes em produtos existentes no mercado, como medicamentos, detergentes, agrotóxicos, tintas, corantes, conservantes e produtos para cuidados pessoais são classificadas como micropoluentes. Geram resíduos e substâncias não degradadas pelo meio ambiente, resultando assim em impactos negativos à fauna, flora e efeitos nocivos à saúde dos seres humanos, muitos deles apresentam efeitos desconhecidos à longo prazo (AMORIM, 2016).

Dentro dessa classe de compostos, se destacam os fármacos. Segundo Kummerer (2001), na Alemanha foram registrados em torno de 50.000 tipos diferentes de fármacos de uso humano e 90% desses contêm 900 diferentes substâncias ativas que, após serem aplicadas, são excretadas pelos pacientes chegando aos esgotos domésticos. Inseridos no grupo dos fármacos, encontram-se os hormônios estrogênicos que, geralmente, são utilizados na reposição terapêutica da menopausa, como contraceptivos orais ou injetáveis e na prevenção de aborto; também fazem parte da cadeia de hormônios femininos.

A ocorrência de hormônios no meio ambiente vem tendo um aumento exacerbado nos últimos anos, cujo crescimento é proveniente tanto da excreção animal como, principalmente, da grande quantidade de descarga de medicamentos nos esgotos domiciliares.

Dentro do grupo dos fármacos, estão os hormônios estrógenos. Segundo Torres (2009), fazem parte desse grupo o 17β -estradiol, a estrona e estriol, que estão presentes no meio ambiente após serem excretados pelos animais. Os hormônios presentes nos efluentes domésticos são provenientes, principalmente, de excreções femininas, que contêm hormônios devido à produção e eliminação natural, a utilização de contraceptivos que contêm em sua composição de 30 a 50 μg de 17α -etinilestradiol, hormônio sintético.

Estudos realizados na União Europeia tiveram como resultado a feminização de peixes machos em ambientes impactados por efluentes com a presença de compostos químicos; e é por meio desses compostos que são ativados os estrógenos receptores dos vertebrados. Todavia, muitas substâncias químicas poderão interagir com o estrógeno receptor. Há fortes evidências indicando que as substâncias responsáveis por um montante substancial de atividades estrogênica de efluentes são os esteroides naturais e sintéticos, incluindo o 17α -etinilestradiol, um estrogênio sintético usado como fármaco em humanos (ANKLEY et al., 2007).

Os diferentes organismos humanos eliminam diferentes quantidades de hormônios, sendo essa variação determinada pela dieta, estado de saúde, idade, estado de gestação, dentre outros fatores.

A Tabela 1 apresenta uma estimativa das taxas de excreção diária dos principais hormônios encontrados no meio ambiente por seres humanos, demonstrando a variação desses índices de acordo com as condições e estado do corpo excretor.

Tabela 1 - Excreção diária ($\mu\text{g/L}$) de esteroides em humanos

* Indivíduo	17 β -estradiol	Estrona	Estriol	17 α -etinilestradiol
Homens	1,6	3,9	1,5	-
Mulheres em Menstruação	3,5	8,0	4,8	-
Mulheres em Menopausa	2,3	4,0	1,0	-
Mulheres em Gestação	259	600	6.000	-
Mulheres Tomando Anticoncepcional	-	-	-	-

Período no qual não são liberados determinados hormônios está representado no gráfico com hífen (-).

Fonte: Amorim, 2016

3.4.1 Classificação dos hormônios

De acordo com Amorim (2016), hormônios são caracterizados como substâncias químicas produzidas por glândulas do sistema endócrino ou por neurônios específicos, atuam na reprodução sexual dos seres vivos. No corpo, as células identificam os hormônios por meio de receptores aptos no reconhecimento molecular. Após essa fase de interação hormônio-receptor, uma série de reações bioquímicas são desencadeadas. Esse processo é conhecido com mecanismo de chave fechadura; para cada hormônio existe um receptor específico que se encaixa e desempenha sua função.

Estrogênios são hormônios sexuais femininos, produzidos pelos ovários e liberados na primeira fase do ciclo menstrual. Também são responsáveis pelo desenvolvimento das características femininas no início da puberdade, agindo sobre as células, anatomia e comportamento. Ademais agem no controle da ovulação, no desenvolvimento e preparo cíclico do sistema reprodutor para a fertilização e implantação do óvulo, no aumento das glândulas mamárias durante a gravidez, estimulam o crescimento dos tecidos ao promover a proliferação celular nos órgãos sexuais femininos (seios e útero), além de exercerem influência sobre o crescimento e desenvolvimento dos mesmos (NASSIF et al., 2005; CHAMPE et al. 2006).

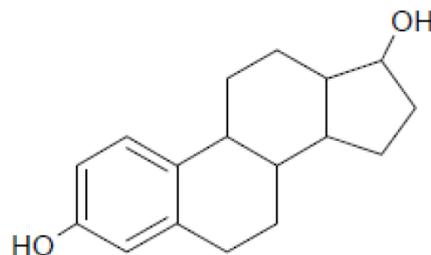
Atuam também nos sistemas imunológico e cardiovascular, além de influir na pele, nos ossos, no fígado e mesmo no cérebro, assegurando a normalidade no conjunto de sistemas.

Os hormônios podem ser classificados com relação à sua natureza, como naturais ou sintéticos. Entre os hormônios naturais estão o 17β -estradiol, estrona e o estriol. E no ramo dos sintéticos (hormônios idênticos aos naturais, fabricados pelo homem e utilizados como contraceptivos orais e/ou aditivos na alimentação animal) encontram-se o 17α -etinilestradiol.

O 17β -estradiol, demonstrado na Figura 3, é classificado como hormônio sexual da classe dos esteroides, produzido pelos folículos do ovário feminino. E, aproximadamente, 10 vezes mais potente que a estrona em fêmeas em idades do ciclo reprodutivo. Este hormônio também está presente nos machos, sendo produzido como um metabólito ativo de testosterona, com níveis variando de 14 a 55 pg/mL. O estradiol influencia na reconstituição óssea e manutenção dos tecidos, garantindo a elasticidade da pele e dos vasos sanguíneos, além de causar impacto sobre as funções sexuais e reprodutivas (AMORIM, 2016).

O hormônio em questão é também bastante utilizado na terapia de reposição hormonal durante a menopausa, por exibir diversas vantagens no controle dos sintomas, aumentando a lubrificação vaginal, a libido feminina e o bem-estar psíquico. Além disso, é designado no tratamento de hipoestrogenismo, no tratamento de câncer de mama e de próstata. Apesar disso, o mesmo é classificado como composto carcinogênico para humanos de acordo com Agência Internacional de Pesquisa de Câncer (*International Agency for Research on Cancer – IARC*) (TOXNET, 2019).

Figura 1 - Estrutura química do 17β -estradiol



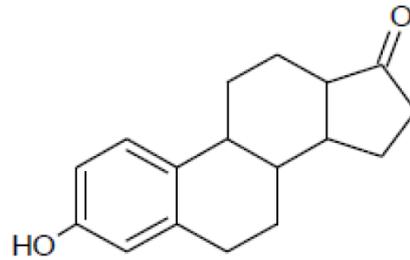
Fonte: Amorim, 2016

A estrona, indicada na Figura 4, é caracterizada como um hormônio estrogênico secretado principalmente pelo ovário e tecido adiposo. É responsável por diversos efeitos observados mais nas mulheres, tais como: cólicas, sensibilidade mamária, náusea, hipertensão, dores de cabeça e nas pernas. É produzido através da conversão do esteroide

adrenal, principalmente nos tecidos que armazenam gordura e células musculares; quanto maior o teor de gordura, mais ele é produzido (AMORIM, 2016).

Alguns tratamentos usando irradiação com luz UV indicam que o tempo de meia vida na fotodegradação é de 2 a 3 horas em água de rio, o que sugere que ele possa ser susceptível à fotólise direta pelo sol (GOODMAN GILMAN, 2005; TOXNET, 2019).

Figura 2 - Estrutura química da Estrona

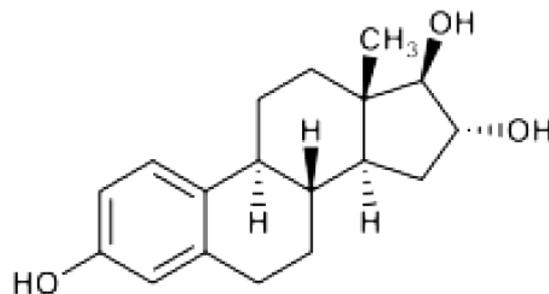


Fonte: Amorim, 2016

Em animais e humanos, fármacos e estrogênios passam por várias transformações, principalmente no fígado. No caso dos estrógenos, o 17β -estradiol é rapidamente oxidado em estrona, a qual pode ainda ser metabolizada em estriol, sendo este o principal produto de excreção.

O estriol, exposto na Figura 5, é designado como principal esteroide estrogênico produzido durante a gravidez, como pode ser observado na Tabela 1. Sua concentração no plasma e urina aumenta constantemente durante a gravidez, podendo chegar a 6.000 $\mu\text{g/L}$ expelidos pelo corpo feminino. A concentração livre na placenta passa para circulação sanguínea, onde é facilmente convertido em derivados secundários, facilitando sua excreção. Por isso, o estriol possui uma vida média relativamente curta, aproximadamente 20 minutos no sangue materno. Ele é usado no tratamento dos sintomas da menopausa como alternativa ao estradiol, estrona ou uma combinação dos dois (TORRES, 2009).

Figura 3 - Estrutura química do Estriol



Fonte: Torres, 2009

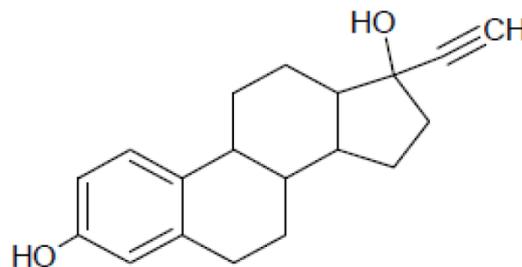
Na categoria dos sintéticos, existe o 17α -etinilestradiol, apresentado na Figura 6. Assim como os hormônios naturais, é excretado pelo organismo. Ele foi desenvolvido em 1920, a partir do 17β -estradiol. Contudo, sua comercialização só teve início década de 1960, na forma de pílulas anticoncepcionais.

No presente momento, a ação de contraceptivos no corpo humano é totalmente conhecida; após a administração, são absorvidos pelas células do sistema reprodutivo (por meio da corrente sanguínea interferindo nos ovários, dificultando a fecundação), osso, fígado e outros tecidos que interagem com os receptores de estrogênio e progesterona. Hoje existem 32 tipos de pílulas contraceptivas, que são continuamente ingeridas por mais de 100 milhões de mulheres no mundo (AMORIM, 2016).

Todavia, o 17α -etinilestradiol é amplamente usado como contraceptivo, onde apresenta riscos a saúde na formação de coágulos, tromboembolia venosa e câncer de endométrio. Após a absorção, assim como todo fármaco, é metabolizado no sistema hepático, excretado no meio ambiente através da urina e fezes de mulheres que fazem uso contínuo de medicamentos que contenham este elemento.

Ainda não foram comprovados os efeitos e quais concentrações os hormônios podem causar dano no ambiente. Porém, esse composto tem sido considerado de risco por alguns órgãos competentes (DIAS, 2014).

Figura 4 - Estrutura química do 17α -etinilestradiol



Fonte: Amorim, 2016

É sabido que os diferentes tipos de hormônios sexuais femininos são lançados diariamente, em distintas concentrações, nas redes domésticas de esgoto, podendo atingir os corpos d'água e assim causar a contaminação. Existem por todo o mundo estudos sobre as concentrações dessas substâncias, seus efeitos no meio ambiente e sob as espécies expostas a eles. A presença desses desreguladores endócrinos nos corpos d'água está servindo para monitorar a contaminação oriunda dos esgotos domésticos.

3.4.2 Contaminação de aquíferos

Contaminação é definida como qualquer alteração na forma natural, seja do ambiente, da água, do solo e, ar.

Quando se trata da poluição das águas, sejam elas de rios, aquíferos ou até mesmo as bacias hidrográficas, avaliamos quais fatores provocam, influenciam ou agravam o grau de contaminação. Então, são um conjunto de elementos que somados têm por consequência efeitos negativos, podendo levar em consideração a cobertura vegetal, topografia, geologia, o uso e manejo do solo. Isso ocorre porque todos esses aspectos são responsáveis por possibilitar e regular a quantidade de sedimento e nutrientes carregados pelo escoamento superficial para os cursos d'água e, portanto, alterar suas características físicas, químicas e biológicas (NETO, 2014).

Os principais efeitos decorrentes da poluição das águas são acidificação, salinização e eutrofização causadas pelo descarte de esgoto não tratado, além da destruição e/ou extinção da fauna e flora aquática. Diversos tipos de elementos como detritos (que inclui lixo, sedimento, embalagens), compostos orgânicos (como os defensivos agrícolas e fertilizantes), elementos químicos tóxicos, que temos como exemplos os metais pesados presentes nas pilhas, baterias, onde não há uma coleta ou descarte correto; efluentes domésticos como o esgoto; são eliminados nos rios, atingindo os aquíferos e a bacias hídricas (NETO, 2014).

De acordo com Neto (2014), como consequência da contaminação, tem-se impactos sobre a qualidade dos recursos hídricos, afetando diretamente a vida aquática, e influenciando na mortalidade dos peixes e de outras espécies que dependem dessa fonte hídrica.

O crescimento demográfico apresenta características no aumento da demanda de alimentos, moradia, consumo, resultando em uma maior extensão de terra para a agricultura, visando sempre ter um rendimento superior ao investimento. Nesse ramo são aplicados agrotóxico, fertilizantes, insumos.

O Brasil se destaca por várias coisas, inclusive, como maior consumidor de agrotóxico na América latina, cerca de 86% dos produtos totais da região (IBGE, 2010). Esses produtos, quando usados de forma incorreta ou em quantidades excedentes do limite permitido, contaminam o solo e os sistemas hídricos, culminando em alterações nos ecossistemas e prejuízos, principalmente, à saúde.

Segundo Andrade (2013), essas aglomerações urbanas provocam uma grande dependência pelos recursos naturais, demanda de comida, água, luz, moradia entre outros; e isso acaba gerando uma grande produção de resíduos, lixo urbano, as redes de saneamento em

sua vasta maioria são precárias, aumentam a concentração de substâncias nos corpos d'água, inclusive os hormônios.

Por fazerem parte do cotidiano na sociedade, esses hormônios parecem inofensivos. No entanto, quando ingeridos em grandes concentrações ou em contato por um longo período de tempo (caso das espécies aquáticas), eles podem ser ofensivos, interferindo no sistema endócrino (ANDRADE, 2013).

Excretados na urina e fezes, diretamente lançados na rede coletora de esgoto, no caso dos humanos. Com a falta de infraestrutura, em sua maioria, o descarte do esgoto é feito *in natura*. Por outro lado, o esgoto que passa pelos processos nas ETE é, posteriormente, lançado nos corpos d'água. Porém, as Estações de Tratamento de Água (ETA), que ainda utilizam os métodos convencionais, não são projetadas para a remoção dessas substâncias e no final, elas acabam sendo ingeridas pela população (ANDRADE, 2013).

Trabalhos sobre a presença de fertilizantes, agrotóxico e hormônios femininos, ainda são bastante escassos. Em razão disso, não se sabe ao certo, a proporção dos problemas na saúde da população que utiliza águas contaminadas, por longos períodos (LINHARES, 2012). Por isso, esse assunto é tão relevante, para os pesquisadores que estudam cada elemento, e para quem estuda como indicadores de contaminação.

Assim, por estarem presentes no meio em concentrações de $\mu\text{g/L}$ e ng/L , os hormônios requerem um método de detecção com alta sensibilidade. Diversos autores utilizam o método cromatográfico, em específico a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), para detectar a presença de hormônios nas amostras (AMORIM, 2016).

3.4.3 Cromatografia

Atualmente, com o avanço da tecnologia, os meios de identificação e quantificação das substâncias tomaram rumos modernos e práticos, que exigem o mínimo possível da mão-de-obra humana. Existem inúmeras técnicas analíticas empregadas para se determinar quantitativamente múltiplos elementos em um grande número de amostras, e uma dessas técnicas é a cromatografia. Dentro desse item, existem diversos tipos, com especificações e instruções diferentes.

A cromatografia baseia-se na migração de componentes de uma mistura entre duas fases: uma é a fase estacionária que retém elementos e a outra é a fase móvel que conduz a mistura por meio de um soluto através da fase estacionária. É uma técnica que pode ser utilizada para purificação, detecção ou ainda auxiliar na separação de substâncias indesejáveis

(GOULART, 2012). O ideal desse processo é que se tenha somente uma etapa para evitar maiores perdas do produto a ser purificado e/ou identificado.

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tem se mostrado uma técnica eficiente na separação e quantificação de substâncias. Em menos de trinta anos, passou a ser um dos métodos analíticos mais utilizados. As razões para este crescimento estão relacionadas à sua adaptabilidade para determinações quantitativas com boa sensibilidade, a possibilidade de separar espécies não voláteis e termicamente instáveis, com destaque para a indústria farmacêutica, bem como as suas aplicações em determinações ambientais e em muitos outros campos da ciência, como a biotecnologia (TONHI *et al.*, 2002).

Existem várias classificações quanto à cromatografia, dentre elas estão a classificação pela forma física do sistema, que pode ser em coluna ou planar; classificação pela fase móvel empregada, onde entram as cromatografia líquida clássica (CLC), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia gasosa (CG), cromatografia iônica (CI) e a cromatografia supercrítica (CSC); classificação pela fase estacionária que enquadra as fases líquida e sólida; e, por último, a classificação por modo de separação, que resulta na cromatografia de adsorção, partição, troca-iônica e por afinidade (GOULART, 2012).

A determinação de hormônios em amostras ambientais é bastante complexa. Isso ocorre devido às concentrações serem bastante baixas (na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L) e pela matriz ser o esgoto, que apresenta uma grande variedade de compostos que podem interferir na análise. Sendo assim, é essencial que as amostras a serem analisadas passem por um estágio de preparo, tais como extração da fase sólida, concentração e, por fim, a quantificação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 BACIA HIDROGRAFICA

Cardoso *et al.* (2006) definem bacia hidrográfica como sendo uma área de captação natural da água, decorrente da precipitação chuvosa. É formada por um conjunto de superfícies vertentes e uma rede de drenagem, onde converte toda a descarga hídrica é convertida para um único ponto, o leito exutório. É constituída por solo, vegetação, fauna e principalmente água.

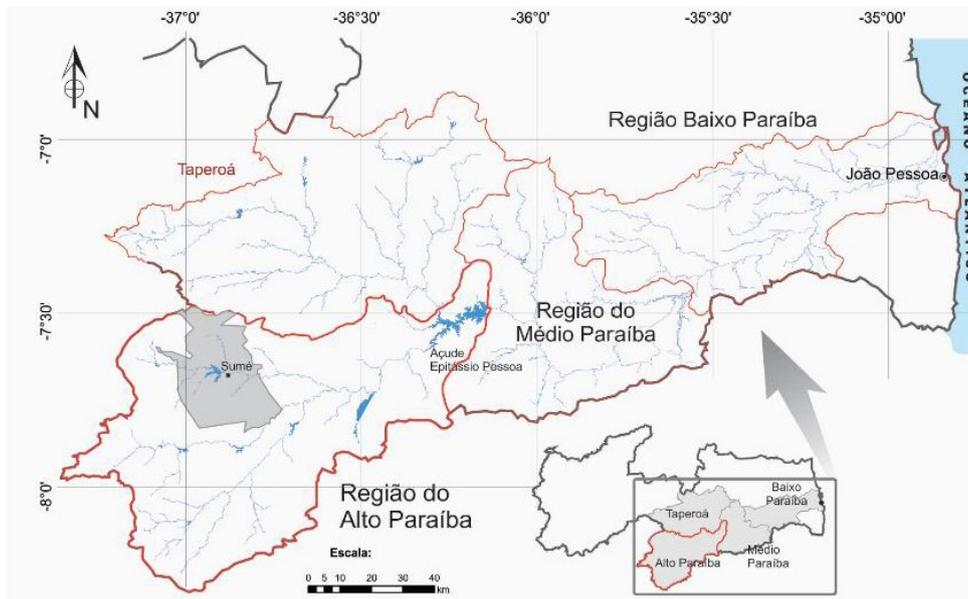
A bacia do Rio Paraíba, fica localizada no estado da Paraíba, com área de 20.071,83 Km², compreendida entre as latitudes 6°51'31" e 8°26'21" Sul e as longitudes 34°48'35" e 37°2'15" Oeste de Greenwich. É considerada a segunda maior do Estado Paraibano, abrange 78 municípios com parte ou todo o território inserido na bacia. A população residente nos municípios da bacia do Rio Paraíba soma um total de 1.181.514 habitantes, sendo Campina Grande o município de maior população, com 385.213 habitantes (33%) e o de menor população é o município de Parari, com 1.256 habitantes (0,1%). Considerada de suma importância, quando se trata de bacias do semiárido nordestino, como mostra a Cartografia 1, é composta pela sub-bacia do rio Taperoá e as regiões do baixo, médio e alto curso do rio Paraíba (AESAs, 2009).

A bacia do Alto Rio Paraíba está localizada na microrregião dos Cariris Ocidental, com área territorial de aproximadamente 1.652,5 km². Os principais reservatórios da região são os Epitácio Pessoa, Sumé, Poções e Camalaú.

O Rio Paraíba é uma reserva hídrica de grande importância para o estado, pois abastece diversas cidades como Campina Grande e a grande João Pessoa, com grandes centros urbanos, indústrias, comércios e uma boa parcela da população com necessidades, que dependem de forma direta ou indiretamente (ARAÚJO, 2006).

O trabalho em questão foi realizado em poços ao longo dos trechos dos rios Sucurú e Pedra Comprida, que se estendem ao longo da região do Alto Rio Paraíba, um rio intermitente do nordeste brasileiro, com a expectativa de que esses dados possam ser extrapolados para outros rios intermitentes dessa região.

Cartografia 1 - Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba: exibindo as divisões da bacia em Alto Paraíba, Médio Paraíba e Baixo Paraíba, além de sua posição geográfica no estado, com destaque para a cidade de Sumé



Fonte: Adaptado da AESA (2009)

O trabalho em questão foi realizado em poços ao longo dos trechos dos rios Sucurú e Pedra Comprida, que se estendem ao longo da região do Alto Rio Paraíba, um rio intermitente do nordeste brasileiro, com a expectativa de que esses dados possam ser extrapolados para outros rios intermitentes dessa região.

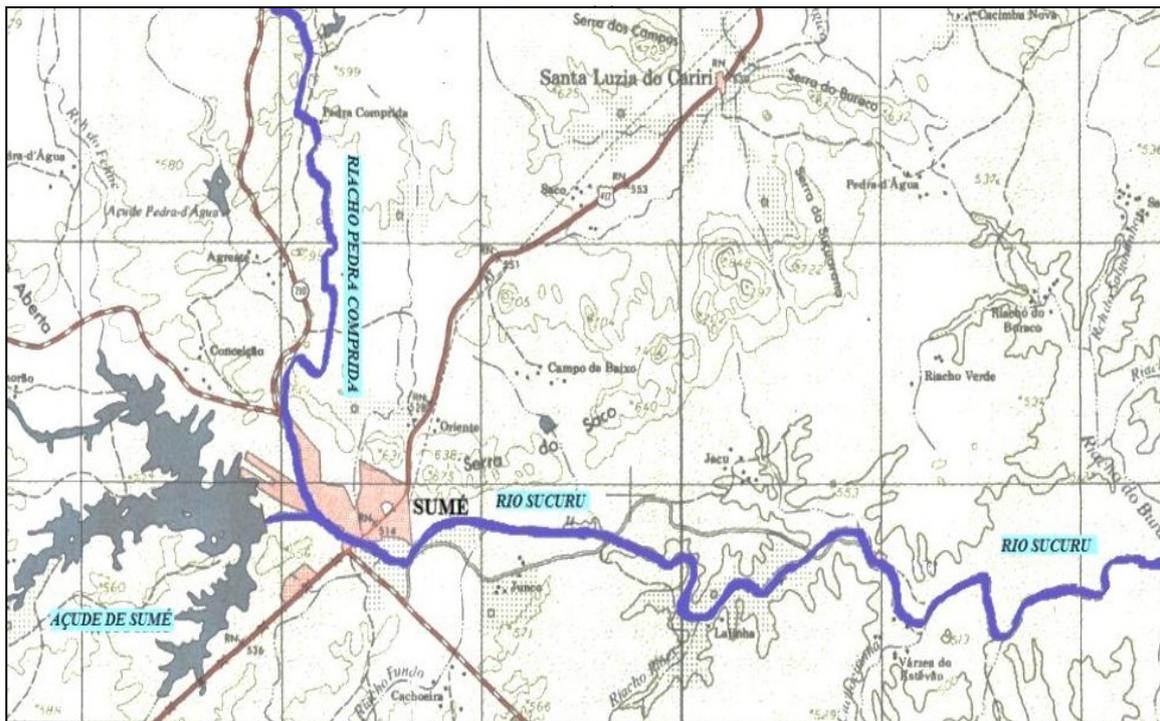
4.2.1 Caracterização da área dos Rios: Sucurú e Pedra Comprida e Rio Sucurú

A bacia do Alto Rio Sucurú representa uma parcela significativa da bacia do Alto Rio Paraíba e está localizada no semiárido paraibano, na Microrregião do Cariris ocidental, com área territorial de aproximadamente 981,2 km². Seu curso corre oeste/leste, sendo interrompido pelo Açude Sumé a 2 km da cidade, aproximadamente. Engloba de forma total ou parcialmente os municípios de Amparo, Monteiro, Ouro Velho, Prata, Sumé, Serra Branca, Congo, Coxixola e Caraúbas. A área encontra-se entre as coordenadas geográficas: 7° 28' 00" e 7° 50' 00" de latitude sul e 37° 13' 00" e 36° 49' 00" de longitude oeste, sendo representado na Cartografia 2 (SILVINO e BARBOSA, 2002, p. 557).

RIACHO PEDRA COMPRIDA

A Cartografia 2 mostra o Riacho Pedra Comprida, localizado em sua totalidade no município de Sumé, Estado da Paraíba, Região Nordeste do Brasil. Compreendido entre as coordenadas geográficas com latitude $7^{\circ}39'56.54''$ e $07^{\circ}40'28.38''$ Sul e longitude $36^{\circ}52'59.40''$ e $36^{\circ}52'56.63''$ Oeste, apresenta um comprimento de 1,04 Km na zona urbana e é representado pelas comunidades rurais dos sítios Santo Agostinho e Sítio das Bananeiras (BARBOSA et al., 2017).

Cartografia 2 - Localização do Rio Sucurú e o Riacho Pedra



Fonte: Adaptado da Carta topográfica Exército Brasileiro, 1970

4.2 IDENTIFICAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA

Os pontos de coleta foram identificados e localizados com o auxílio de um Sistema de Posicionamento Global (GPS) e do software ArcGis 9.2. Com o objetivo de avaliar e analisar a qualidade da água do aquífero aluvial do rio Sucurú e seus afluentes foram escolhidos dez (10) locais de coleta, sendo nove (9) poços e um (1) no lançamento do esgoto bruto.

A Tabela 2 apresenta a identificação, localização, uso/finalidade, situação e a identificação de cada poço por meio das Figuras. De 32 pontos de coleta existentes, 10 foram escolhidos de acordo com alguns critérios, tais como: condição física dos poços, facilidade de acesso para coleta, disposição ao longo do rio, uso do poço pela população, atividades

antropogênicas no entorno (uso de agrotóxicos, fertilizantes e fontes poluidoras diversas), barragens subterrâneas, viabilidade do poço (muitos secaram). Após escolher, os pontos foram identificados como P03 (Poço 03), P06 (Poço 06), P10 (Poço 10), P11 (Poço 11), P14 (Poço 14), P21 (Poço 21), P25 (Poço 25), P28 (Poço 28), P33 (Poço 33) e PEB (Esgoto Bruto).

Os poços são do tipo amazonas, de atendimento privado, a população faz o uso; exceto os poços P03, P33, P06, que estão abandonados. O PEB não se enquadra, pois é o esgoto bruto. Os poços P03, P33 e PEB estão localizados no centro urbano da cidade. Já os poços P10 (localizado a aproximadamente 1 km do centro urbano) e o P11 são usados para irrigação de capim e dessedentação animal. Os poços P14 e P28 foram construídos para irrigação de culturas como milho. A água do poço P21 é utilizada, exclusivamente, para irrigação de plantios de tomate e consumo animal. O último poço ao longo do trajeto é o P25. A água deste poço é utilizada, especialmente, para irrigação de capim e dessedentação de um rebanho de caprinos.

Quadro 1 - Dados dos poços de coleta ao longo dos rios

Código do poço	Longitude (°)	Latitude (°)	Uso/finalidade da água	Situação	Fechado	Figura
P03	36° 53' 40.4"	7° 40' 17.2"	Irrigação e dessedentação de animais	Abandonado	Não	7
P33	36° 53' 03.0"	07° 40' 23.1"	Irrigação	Abandonado	Não	8
P10	36° 52' 25.3"	07° 40' 40.0"	Irrigação	Em uso	Não	9
P11	36° 52' 25.3"	07° 40' 40.0"	Irrigação e dessedentação de animais	Em uso	Sim	10
P14	36° 50' 42.2"	07° 40' 22.5"	Irrigação	Em uso	Sim	11
P06	36° 50' 14.5"	07° 40' 27	Irrigação	Abandonado	Não	12
P28	36° 50' 06.3"	07° 40' 32.1"	Irrigação	Em uso	Não	13
P21	36° 49' 26.9"	07° 40' 34.4"	Irrigação e dessedentação de animais	Em uso	Não	14
P25	36° 48' 57.6"	07° 40' 54.9"	Irrigação e dessedentação de animais	Em uso	Não	15
PEB	36° 88' 18.5"	07° 67' 24.3"	Esgoto bruto	Ativo	Não	16

Fonte: Filho, 2018

Imagem 1 - Poço artesiano P03



Fonte: Autora, 2019

Imagem 2 - Poço artesiano P33



Fonte: Autora, 2019

Imagem 3 - Poço artesiano P10



Fonte: Autora, 2019

Imagem 4 - Poço artesiano P11



Fonte: Autora, 2019

Imagem 5 - Poço artesiano P14



Fonte: Autora, 2019

Imagem 6 - Imagem do poço artesiano P06



Imagem 7 - Poço artesiano P28



Fonte: Autora, 2019

Imagem 8 - Poço artesiano P21



Fonte: Autora, 2019

Imagem 9 - Poço artesiano P25



Imagem 10 - Esgoto doméstico bruto PEB

Fonte: Autora, 2019

4.3 COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras de água foram coletadas mensalmente, no período entre o mês de Outubro de 2016 a Maio de 2017, tendo um intervalo entre dezembro de 2016 até fevereiro de 2017, como demonstrado na Tabela 3, em virtude do período de estiagem. Foram totalizados dez (10) pontos de coleta. No entanto, ao longo do ciclo de estiagem, esse número foi reduzido por ausência de água.

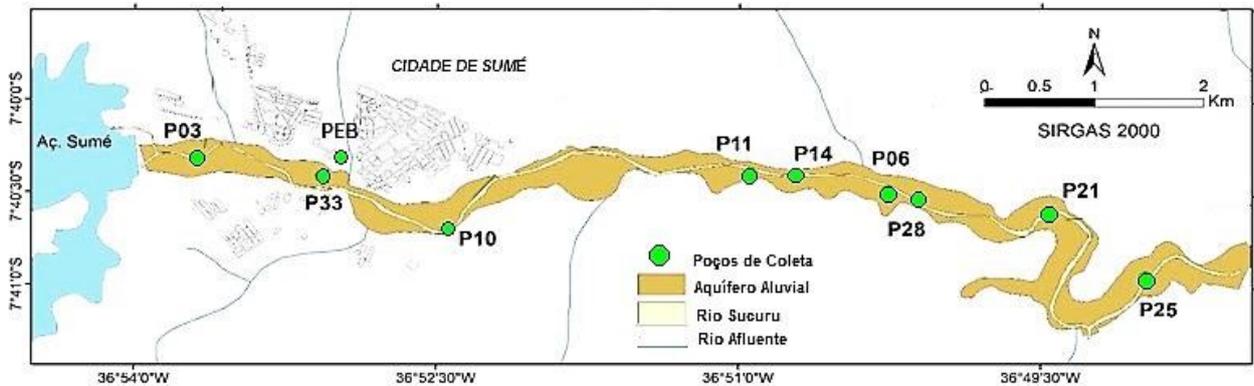
Tabela 2 - Período de coleta

COLETAS	DATA
1 ^a	10 Outubro 2016
2 ^a	28 Novembro 2016
3 ^a	20 Março 2017
4 ^a	10 Abril 2017
5 ^a	16 Maio 2017

Fonte: Autora, 2019

Os pontos foram traçados estrategicamente, ao longo do Rio Sucurú e do Riacho Pedra Comprida e o perímetro do efluente da cidade de Sumé, conforme mostrado na Cartografia 3.

Cartografia 3 - Poços ao longo do aquífero



Fonte: Adaptado de Filho, 2018

A coleta das amostras foi realizada com um dispositivo específico fabricado em aço galvanizado, esterilizável, que permitia a retirada da amostra com 20 cm de profundidade. O dispositivo está demonstrado na Imagem 11. A cada recolhimento, o dispositivo de coleta era lavado com água destilada/ultrapura, para evitar a contaminação de um poço para outro.

Imagem 11 - Dispositivo de coleta



Fonte: Autora, 2016

O líquido recolhido era armazenado em recipientes de polipropileno com volume de 1000 mL e acondicionado em caixas térmicas com gelo, para manutenção da temperatura em torno de 4°C, como mostrado na Imagem 12. As coletas eram iniciadas às 7h e finalizadas às 12h, percorrendo, 10 km no total do trajeto. As amostras coletadas eram transportadas para o Laboratório de Biotecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Centro

de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (CDSA), para dar continuidade às etapas subsequentes.

Imagem 12 - Amostras acondicionadas em gelo



Fonte: Autora, 2016

4.4 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (EFS)

Os principais objetivos da EFS são a remoção de interferentes da matriz, concentração e isolamento dos analitos. Essa fase pode ser descrita como sendo um processo cromatográfico simplificado, com o solvente atuando como fase estacionária.

As etapas devem ser otimizadas de forma a obter-se uma recuperação máxima do produto a ser analisado.

Para esse processo de extração em fase sólida (EFS), fez-se o uso da coluna de extração com cadeia carbônica C18 (Spe-ed SPE Cartridges).

A concentração das amostras foi realizada no Laboratório da Universidade Federal de Campina Grande, Campus de Sumé, assim como a análise de resultados.

O processo de extração e concentração das amostras consistiu nas seguintes etapas:

- 1) Inicialmente, as amostras foram submetidas a uma filtração a vácuo, como Ilustrado na Imagem 13, em papel microfiltro em fibra de vidro GF-3 (macherey – Nagel), com diâmetro de 47mm, espessura 0,28mm, gramatura 50g/m², visando remover os sólidos suspensos;

Imagem 13 - Processo de filtração



Fonte: Autora, 2019

- 2) Logo após, junto com o sistema a vácuo, demonstrado na Imagem 14, o filtrado foi submetido a um cartucho de extração com cadeia carbônica C18 (Spe-ed SPE Cartridges), com o objetivo de reter o analito, que é a substância de interesse.

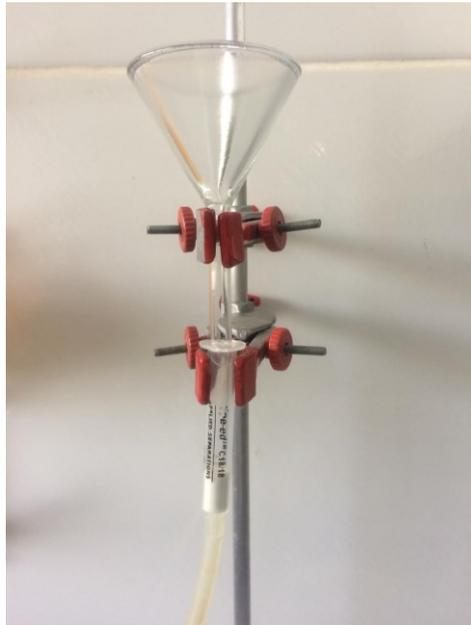
Imagem 14 - Filtração com cartucho C18



Fonte: Autora, 2019

Pode-se observar esse processo mais detalhado na Imagem 15. A água que antes passou pelo processo de filtração para remoção dos sólidos suspensos, agora entra pelo funil e passa pelo cartucho.

Imagem 15 - Filtração no cartucho para retenção do analito



Fonte: Autora, 2019

- 3) Em seguida, foi realizada a lavagem do cartucho com 3 mL do solvente Acetonitrila para uma seringa, promovendo a eluição do analito desejado, de acordo com a Imagem 16..

Imagem 16 - Eluição do analito desejado



Fonte: Autora, 2019

- 4) Por último, como ilustrado na Imagem 17, as amostras foram acondicionadas em tubos cônicos de 0,6 mL, temperatura de -20°C , para posterior análise. As amostras foram concentradas na proporção de 1000 mL para 3 mL.

Imagem 17 - Concentração das amostras para retenção do analito de interesse



Fonte: Autora, 2019

4.5 EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Para o desenvolvimento do método foi utilizado um cromatógrafo líquido de ultra eficiência, com a coluna Perkin-Elmer C18 de 4,6 x 15mm, partícula de 5 micra.

A fase móvel foi constituída por uma mistura isocrática de acetonitrila:água (50:50, v/v), utilizando bomba quaternária. As análises foram realizadas em temperatura controlada (20°C), utilizando-se um fluxo de 1mL/min, volume de injeção: padrão 5µL e a amostra 20 µL, com leitura em detector UV-Vis, em comprimento de onda ajustado para 200 nm.

4.5.1 Cálculo para análise de área e tempo de retenção

Na Tabela 4 estão apresentados os valores das médias do tempo de retenção e os respectivos desvios-padrão para cada substância. Esses cálculos estatísticos medem a dispersão média em torno da média aritmética, ou seja, como os valores mais altos atuam acima dela e o modo como os dados mais baixos se distribuem abaixo dela.

Tabela 3 - Médias e desvio padrão dos estrogênios

Estrogênio	Média do tempo de retenção (min.)	Desvio padrão (DP)	Fonte:
Estriol	1,891	0,026	Autora, 2019
17 β -estradiol	4,045	0,1584	
17 α -etinilestradiol	5,000	0,2356	
Estrona	5,666	0,2556	

P

Para se quantificar as concentrações de cada hormônio, realizaram-se as identificações dos picos por comparação com os tempos dos padrões de cada dia, levando-se em consideração o desvio de $\pm 5\%$ no tempo de retenção para cada tipo de hormônio.

Para o tempo registrado, a cada um minuto, era dividido em 100 segundos. Isso significa que cada 1 segundo do tempo normal correspondia a 0,6 segundos no tempo da corrida no cromatógrafo. Isso é uma questão do software Chromera HPLC utilizado. Para finalizar, calculava-se o desvio de 5% baseado em 100 segundos.

$$t = \frac{5}{100}$$

$$t = \pm 0,05$$

Contudo, t era o tempo de variação, tanto para mais (+) como para menos (-) no tempo dos padrões. O tempo de retenção dos padrões foi baseado nessa estatística, resultando em uma diferença de 0,1 segundo no intervalo de tempo do maior para o menos.

Com isso, foram identificados os tipos de hormônios, com seus tempos inclusos no intervalo de tempo com a variação de 5%. Após a identificação, foram realizados os cálculos para a quantificação a partir da área do pico, tendo como parâmetro de avaliação o tempo.

Para o início da base de cálculo, realizou-se uma regra de três simples para saber a concentração em 5 μ g, quantidade injetada levando-se em consideração que 1mL é igual a 1000 μ L.

$$1000 \mu\text{L} - 0,1 \mu\text{g/mL}$$

$$5 \mu\text{L} - X \mu\text{g/mL}$$

$$X=0,0005 \mu\text{g/mL}$$

X= Concentração dos hormônios/injeção

Então, a concentração para o padrão de hormônios femininos foi de 0,0005 µg/mL.

Para quantificar a concentração de hormônios femininos em cada amostra analisada, primeiro foram analisados todos os tempos de retenção e identificadas às respectivas áreas dos picos, para posteriormente realizarem-se os cálculos.

$$X1 = \frac{\text{AreaA} \times X}{\text{AreaP}}$$

X1= Concentração em µg/mL para cada amostra avaliada

AreaA= área da amostra

AreaP= área do padrão

Logo após os valores encontrados na concentração de µg/mL foram convertidos para unidades de ng/L.

$$X2 = \frac{X1 \mu g}{mL} \times \frac{1000 mL}{1 L} \times \frac{1 ng}{0,001 \mu g}$$

X2= Concentração em ng/L para cada amostra avaliada

4.6 PREPARAÇÃO DOS PADRÕES UTILIZADOS

Os padrões analíticos utilizados foram de 17β-estradiol, estrona, 17-αetinilestradiol, estriol, adquiridos da Sigma-Aldrich®. Como solventes foram empregados acetonitrila (grau HPLC) e água deionizada (50:50, v/v). Para o preparo da solução-estoque do padrão de hormônio na concentração de 0,1 µg/mL foi pesado em balança analítica 1 mg de cada um dos quatro padrões e, posteriormente, diluído em 100x, o que correspondi a 1 µg/mL.

4.7 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Inicialmente, o processo de injeção das amostras durou quatro dias, sendo primeiro injetado o padrão (concentração de 0,1 µg/mL), e, sequencialmente, as amostras a cada dia. Isso foi feito devido às variações diárias que existem nas condições laboratoriais, que afetam e interferem no resultado final do processo.

Com isso, no final das análises, totalizaram-se quatro padrões diferentes, com o tempo de retenção específico para cada dia. Os cálculos de médias e os desvios-padrão, foram realizados o programa ORIGIN[®] 8 (*Data Analysis and Graphing Software*).

As amostras foram injetadas no HPLC, gerando cromatogramas e tendo cada hormônio um tempo de retenção específico. Os resultados foram obtidos a partir da avaliação destes tempos e o cálculo realizado de acordo com a área do pico correspondente.

A identificação dos picos foi realizada por comparação, entre o tempo de retenção do padrão do dia com o tempo de retenção das amostras, estimando-se um desvio de ± 5 no tempo. O que significa uma variação de 0,1s no intervalo de tempo do maior para o menor.

A identificação dos picos nos padrões, diante do tempo de retenção, possibilitou identificar os tipos de hormônios. A partir disso foi possível detectar e quantificar a substância de interesse nas amostras analisadas.

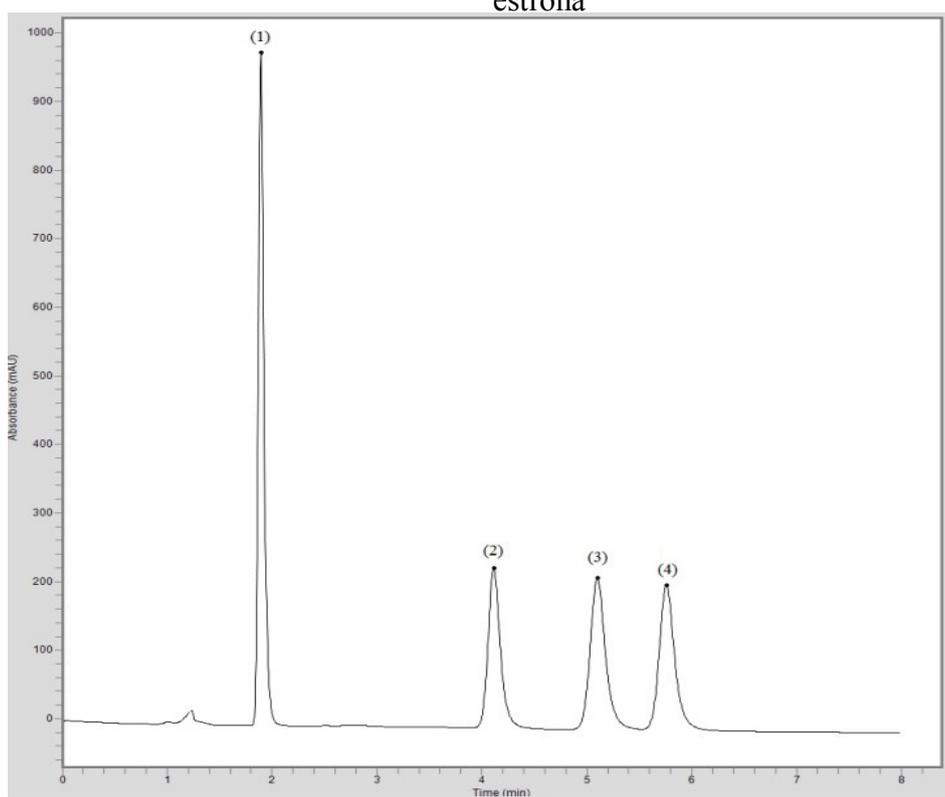
Inicialmente, foi necessário saber a concentração dos hormônios em 5 μ g injetado – volume do padrão. Sabendo-se disso, multiplicou-se a concentração encontrada de injeção do padrão pela área do pico da amostra analisada, isso tudo, dividido pela área do pico do padrão correspondente ao dia. Assim, foram encontrados os valores das amostras em ng/L.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS ENCONTRADOS

A Figura 25 apresenta o cromatograma do padrão, sendo obtidas as médias dos tempos de retenção de 1,891, 4,045, 5,000 e 5,666 minutos para o estriol, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e a estrona, respectivamente. Vale ressaltar que a mesma sequência foi obtida por Daniel e Lima (2014), porém com parâmetros diferentes usando o método de validação analítica, que inclui: seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, exatidão, turbidez e precisão.

Cromatografia 1 - Apresentando (1) estriol, (2) 17 β -estradiol, (3) 17 α -etinilestradiol e (4) estrona



As condições de análise foram: fase móvel 50% ACN:H₂O, coluna C18, fluxo 1 mL/min, injeção 5 μ L, λ = 200 nm.

Fonte: Autora, 2019

No Quadro 1, estão apresentados os dois tipos de hormônios identificados nas amostras, de cada ponto de coletado, durante as cinco coletas realizadas. Em alguns poços como P33 na Coleta 2, P06 na Coleta 3, P06 e P25 na Coleta 4 não foram realizadas a coleta da água, isso devido as condições pluviométricas de seca.

Quadro 2 - Identificação dos hormônios

	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3	Coleta 4	Coleta 5
P03			Estriol/Estrona	Estriol	
P33		*	Estriol	Estriol	
P10		Estriol	Estriol	Estriol	Estriol
P11		Estriol	Estriol	Estriol	
P14	Estriol	Estriol	Estriol	Estriol	Estriol
P06			*	*	Estriol
P28			Estriol	Estriol	
P21	Estriol	Estriol/Estrona	Estriol	Estriol	Estriol
P25			Estriol	*	
PEB					

Poços no qual não teve a coleta da água, devido às condições pluviométricas de seca. Eles secaram, estão representados no quadro por asterisco (*).

Fonte: Autora, 2019

A ausência do hormônio sexual feminino 17β -estradiol, no Quadro 1, pode ser justificada devido às diversas transformações que os hormônios sofrem no organismo, tanto dos seres humanos, como dos animais. O 17β -estradiol é produzido pelo corpo e é rapidamente transformado em estrona, que pode ainda ser convertido em estriol, o principal produto de excreção (CAIS, 2016). Por isso, o aparecimento frequente do estriol nas amostras analisadas e quantificadas.

Já a estrona é considerada um hormônio natural feminino. Desta forma, está presente na circulação sanguínea dos homens, sendo excretado por ambos diariamente (CAIS, 2016). Como observado na Tabela 1 (item 3.4), mulheres no período fértil liberam $8 \mu\text{g/L}$, enquanto que, no período de gestação, eliminam $600 \mu\text{g/L}$ deste hormônio.

5.2 PRODUÇÃO HORMONAL ESTIMADA NA CIDADE DE SUMÉ

Considerando-se os resultados da Tabela 5 e baseando-se na estimativa preliminar elaborada pelo Ministério da Saúde para o ano de 2015, pode-se ter uma noção do total da população residentes no município de Sumé, bem como, da quantidade de mulheres nos seus diferentes ciclos.

No referido município, 50,4% das mulheres encontravam-se entre 10 – 44 anos, idade na qual a mulher é considerada fértil. Então, se pode fazer uma estimativa e considerar que mais da metade das mulheres nesse município se encontravam no ciclo menstrual. Isso significa que, cada mulher liberava diariamente 8 µg/L de estrona e 4,8 µg/L de estriol.

Ademais, dentro dos 50,4%, 5,1% das mulheres estavam gestantes, liberando diariamente uma quantidade de 600 µg/L de estrona e 6.000 µg/L de estriol (para cada mulher), com base na Tabela 1. Esses cálculos foram feitos para o ano de 2015; já para os anos de 2016 e 2017, é feito o cálculo a partir da estimativa população de 2015, como mostra a Tabela 6. Assim, pode-se justificar a presença dos hormônios estriol e estrona nas amostras analisadas no presente trabalho, com base nesses dados.

Tabela 4 - Estimativa da população em Sumé para 2015.

Faixa etária (anos)	População		
	População	Mulher	Mulher %
0 – 9	2.361	1.108	47%
10 – 44	9.197	4.631	50,4%
45 acima	5.227	2.734	52,3%
Total	16.785	8.473	50,5%

Fonte: Autora, 2019

Tabela 5 - Percentual de mulheres grávidas a partir do número de nascimentos.

Ano	número de nascimentos	Percentual de mulheres grávidas
2015	238	5,1%
2016	246	5,3%
2017	226	4,9%

Fonte: Autora, 2019

Contudo podemos justificar a presença dos hormônios estriol e estrona, nas amostras analisadas neste presente trabalho, com base esses dados.

Para o hormônio sintético 17α-etinilestradiol, o Ministério da Saúde não tem o controle de quantas mulheres realizam o seu uso, isso porque a mulher não é obrigada a divulgar está informação. Então, não se sabe a quantidade de mulheres que faziam o uso de anticoncepcional no período da coleta.

5.3 FREQUÊNCIA DE CHUVAS NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

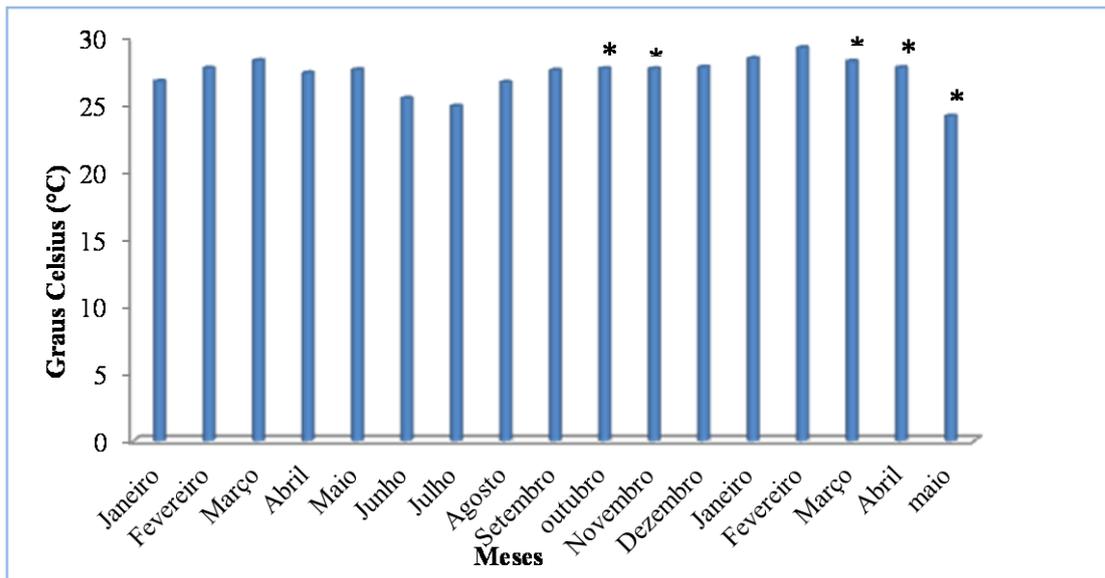
O Nordeste brasileiro tem como característica grande irregularidade na precipitação, cujo comportamento é decorrente de um conjunto de fatores, tais como: características fisiográficas e fenômenos transientes, com influências de vários sistemas atmosféricos. Esses efeitos resultam em uma grande variabilidade espacial e temporal das chuvas na região, tornando-se um fator prejudicial às localidades atingidas, pois tanto podem provocar enchentes como também secas (ARAÚJO, 2006).

Segundo Lima (2014), o semiárido brasileiro apresenta clima quente e seco, tendo duas estações seca e chuvosa que variam a precipitação pluviométrica entre 300-800 mm. A divisão chuvosa concentra-se entre três a quatro meses, resultando em um balanço hídrico negativo na maioria dos meses do ano, com elevado índice de aridez e temperaturas medias em torno de 28 °C.

A temperatura é uma grandeza física e mede o grau de agitação das moléculas, podendo interferir na condutividade elétrica, na quantidade de oxigênio dissolvido e na solubilidade de vários compostos. Além disto, o crescimento microbiano é influenciado por temperaturas ótimas. Neste caso, quanto maior a temperatura, maior será a atividade dos microrganismos e conseqüentemente maior a biodegradação (CAIS, 2016). Como apresentado no Gráfico 1, foi feito o levantamento das médias mensais para os anos 2016 e 2017. Pode-se observar que a maioria dos meses entre esses dois anos apresentam uma temperatura acima de 25 °C, com ênfase para os meses de coleta, com seus valores de Outubro até Abril, com pequenas oscilações de um mês para outro. Todavia, o mês de maio apresentou uma temperatura menor quando comparado com os demais meses.

Os déficits hídricos ocorrem com bastante frequência, colocando em risco a produção das culturas agrícolas em várias regiões. No entanto, como avanço da tecnologia, agora é estimada a melhor época para realização do plantio e a tomada de decisões ao nível de gestão ambiental (SILVINO e BARBOSA, 2002, p. 557).

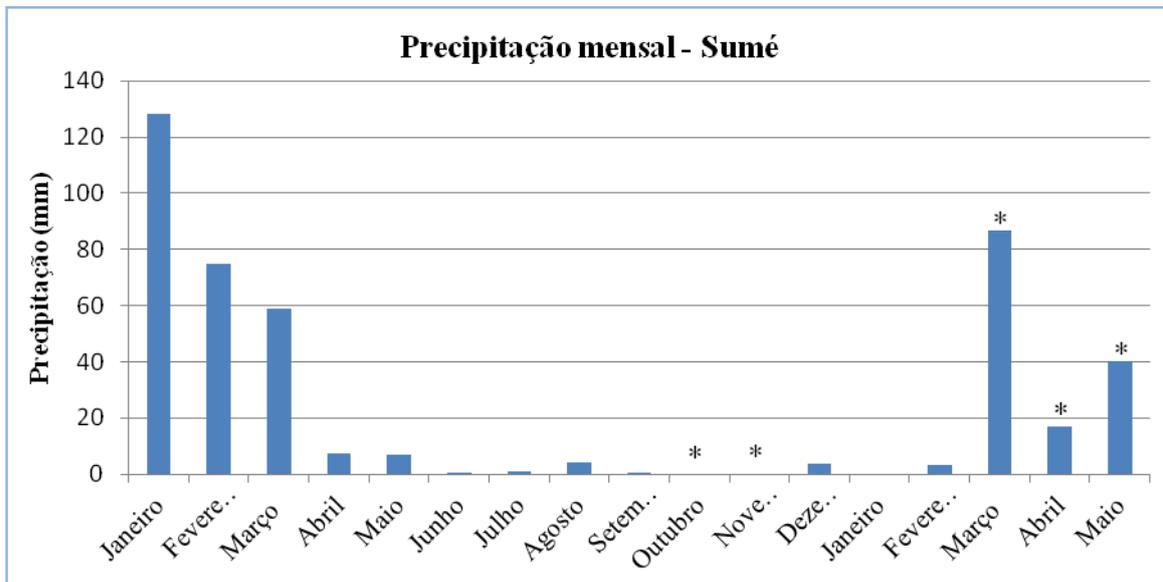
Gráfico 1 - Variação média da temperatura mensal ao longo dos meses



Os meses em que foram realizadas as coletas de amostra de águas estão representados no gráfico com asteriscos (*).

Fonte: Autora, 2019

Fazendo-se um levantamento com dados da AESA, como demonstrado no Gráfico 2, conseguiu-se perceber a desigualdade na distribuição das chuvas ao longo dos anos. Essa variação influência diretamente em diversos setores da sociedade.

Gráfico 2 - Precipitação média mensal entre 2016 e 2017.

Os meses em que foram realizadas as coletas de amostra de águas estão representados no gráfico com asteriscos (*).

Fonte: Agência Executiva de Gestão das Águas – AESA

O Gráfico 2 representa os meses entre os anos de 2016 e 2017. Vale salientar a oscilação que existe entre um mês e outro, tendo em vista que em três meses distintos não ocorreu incidência de precipitação. As coletas foram realizadas entre Outubro de 2016 e Maio de 2017, tendo os meses de dezembro, janeiro e fevereiro sem coleta, como mostra na Figura 27.

Portanto, é de grande relevância o estudo da precipitação na região da bacia do rio Paraíba, pois nesta estão contida todas as informações importantes, isso porque o regime de chuvas influencia na erosão do solo, inundações em áreas rurais e urbanas, agricultura, prejudica projetos de obras hidráulicas, danificar sistemas de drenagem, realizar plantio de culturas fora de época e também para a contaminação ambiental, quando chove, as chuvas carregam os elementos presentes na superfície do solo, junto aos esgotos domésticos, ocasionando o aumento da contaminação ou diluindo a contaminação ali depositada.

5.4 ANÁLISE QUANTITATIVA DA PRESENÇA DE HORMÔNIOS

Por meio dos cálculos realizados a partir da análise de áreas dos picos e dos tempos de retenção, foi possível obter as concentrações em ng/L dos dois tipos de hormônios encontrados nos diferentes poços, em todas as cinco coletas, como demonstrado na Tabela 7.

Os valores de máximo e mínimo para cada hormônio encontrado estão destacados na Tabela em azul e vermelho, respectivamente.

Tabela 6 - Concentração dos hormônios estriol e estrona em ng/L

Amostras	Coleta 1 (ng/L)	Coleta 2 (ng/L)	Coleta 3 (ng/L)	Coleta 4 (ng/L)	Coleta 5 (ng/L)
P03			31,7 ^a / 109,85 ^b	216 ^a	
P33		-	89,3 ^a	9,6 ^a	
P10		21 ^a	155,94 ^a	45,8 ^a	9,04 ^a
P11		6,93 ^a	120,19 ^a	17,2 ^a	
P14	50,1 ^a	15,9 ^a	84,4 ^a	12,1 ^a	6,44 ^a
P06			-	-	1,88 ^a
P28			120,11 ^a	7,74 ^a	
P21	6,79 ^a	18,2 ^a / 299,47 ^b	139,73 ^a	4,05 ^a	2,80 ^a
P25			224,61 ^a	-	
PEB					
Média	28,4	72,3	119,5	44,6	5,0

^a Hormônio estriol. ^b Hormônio estrona. Poços no qual não teve a coleta da água, devido às condições climáticas, eles secaram, estão identificados na tabela pelo hífen (-). Em destaque os valores máximo e mínimo para cada hormônio. Fonte: Autora, 2019

Segundo Raposo (2017), cientistas no mundo inteiro estão se dedicando à estudos dos fármacos e os desreguladores endócrinos, sendo os naturais eliminados diariamente por homens e mulheres, e os sintéticos estando presentes nos anticoncepcionais ou em medicamentos para fins de reposição hormonal, ambos os tipos atingindo rios e lagos de todo o planeta.

Estudos nesta área iniciaram-se nos anos 90, um ramo bastante recente quando comparados a outros estudos, como por exemplo, os pesticidas, que logo após à Segunda Guerra Mundial iniciaram seus estudos. Com isso, ainda não há legislação específica que regule a presença desses compostos nos recursos hídricos.

No Brasil, existem alguns órgãos como Inmetro, Anvisa e Ministério da Saúde que estabelecem parâmetros de potabilidade da água, concentrações mínimas permitidas de várias substâncias químicas que representam risco à saúde, incluindo uma diversidade de agrotóxicos e pesticidas. São analisados pH, turbidez, oxigênio dissolvido, entre outros parâmetros. Já para os fármacos e hormônios não existe uma legislação regulamentar (ANDRADE, 2013).

A Federação Européia das Associações Nacionais de Serviços de Água e Esgoto apresenta normas que estabelecem quantidades permitidas de algumas substâncias farmacêuticas na água, como também apoia novos estudos para posteriormente desenvolver

limites para outros produtos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos deu início a pesquisas, visando estipular os limites legais para esses agentes poluidores (ANDRADE, 2013). Contudo, a quantidade máxima de determinada substância que pode ser ingerida sem oferecer risco à nossa saúde não é fácil de ser estabelecida. Isso requer inúmeros testes e anos de pesquisas (RAPOSO, 2017).

Lopes et al. (2008) relataram estudos realizados em diversos países, inclusive no Brasil, sobre as concentrações de estrogênios como a estrona, 17β -estradiol, estriol e 17α -etinilestradiol. Nestes estudos são enfatizados o tipo de hormônio e a sua concentração. O Brasil apresenta altas concentrações dos hormônios estrona e 17β -estradiol em ng/L.

De acordo com Andrade (2013), mesmo que os hormônios sejam identificados em pequenas concentrações no meio ambiente, vale ressaltar que vários autores enfatizam a preocupação com a presença dessas substâncias, isso porque esses contaminantes emergentes podem atingir os mananciais e fontes de água potável, tendo em vista a concentração mínima acima de 1 ng.L^{-1} já ser considerada suficiente para causar efeitos biológicos. O corpo humano e o animal são programados por natureza para trabalhar em concentrações exatas, seja qual for a substância e quando isso é alterado, pode desencadear um desequilíbrio (ANDRADE, 2013).

Conforme levantamentos bibliográficos, no Brasil, ainda não existem órgãos públicos que desenvolveram uma legislação para os poluentes emergentes na água, levando-se em consideração as concentrações mínimas, e máximas, permitidas.

Para Torres (2009), já que no Brasil não existem legislações que estabeleçam limites para os hormônios Estrona, 17β -estradiol, Estriol e 17α -etinilestradiol na água, a questão dos níveis permitidos não tem relevância, já que os hormônios são vistos como marcadores de poluição. Mesmo não havendo uma indicação máxima/mínima da concentração permitida, toda presença sugere a contaminação por esgoto urbano.

O alto índice populacional, uma intensa produção de lixo e esgoto doméstico, geram impactos ambientais gigantescos. O lançamento inadequado dos efluentes urbanos *in natura* pela falta de infraestrutura e saneamento básico, resulta em um desequilíbrio ambiental, na disseminação de substâncias por meio das chuvas, devido ao escoamento superficial e carreamento de contaminantes de um local para outro, acometendo os ecossistemas e a vida humana.

Os efluentes quando não tratados e/ou tratados de forma inadequada podem atingir os corpos d'água susceptíveis a contaminação, alterando a qualidade da água (NETO; KORN, 2006).

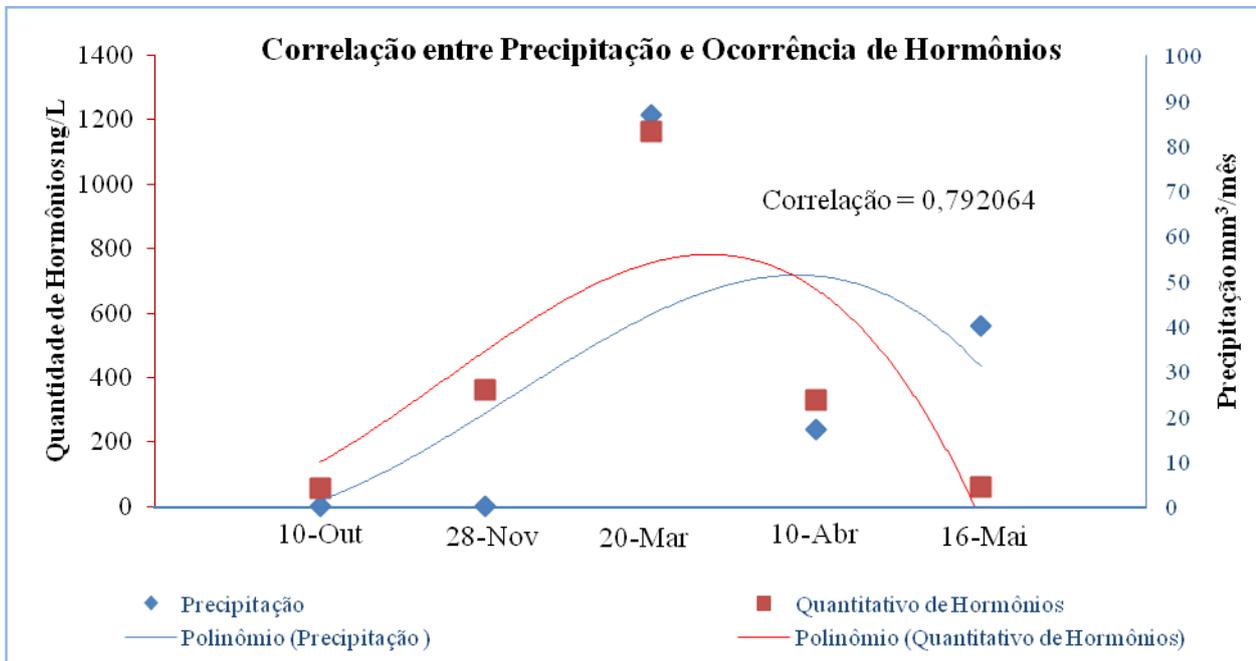
5.4.1 Influência da pluviometria sobre a distribuição de hormônios ao longo do rio

Avaliando-se os resultados das concentrações obtidas nas amostras analisadas através da Tabela 7, pode-se perceber que todos os valores excedem o valor 1ng/L descrito na literatura como sendo uma quantidade suficiente para causar algum dano ao meio ambiente e aos ecossistemas.

O Gráfico 3 foi criada com o intuito de mostrar o quanto o regime pluviométrico influencia na ocorrência dos hormônios. Observa-se o regime pluviométrico, ao longo das cinco coletas, com o mês de Março (o terceiro ponto em azul) tendo um maior índice de chuva, com mais de 80 mm, no ano de 2017. Foi justamente nesse período que ocorreu a maior quantificação dos hormônios sexuais femininos nos poços artesianos. Um maior fluxo pluviométrico de água significa uma maior diluição, bem como, um maior carreamento dessas substâncias para os rios, mananciais e para o lençol freático, atingido assim os corpos d'água e resultando em um maior número de elementos dispersos no meio ambiente.

A correlação estatística representa a medida padronizada entre duas variáveis e indica a força e a direção do relacionamento linear entre duas variáveis aleatórias. Esse parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida e pode variar de -1 a 1. Quanto mais próximo do valor 1, menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais (TOREES, 2009). Uma correlação positiva indica que as duas variáveis movem juntas no mesmo sentido e é forte quanto mais próxima de 1. Isso significa que estão perfeitamente correlacionadas positivamente, movendo-se perfeita proporção na mesma direção. No caso da correlação negativa, indica que as duas variáveis movem-se em direções opostas.

Gráfico 3 - Análise Correlacional entre o quantitativo dos hormônios e a precipitação pluviométrica



Fonte: Autora, 2019

No Gráfico 3 percebe-se o crescimento exponencial acentuado da concentração de hormônios na terceira data, que representa a terceira coleta das amostras. Esse crescimento exponencial também é visível para o parâmetro precipitação, terceira e quarta datas, que corresponde a terceira e quarta coletas, respectivamente. Apresenta correlação positiva, isso porque, as variáveis estão na mesma direção. Existe uma boa correlação entre chuva e distribuição do esgoto ao longo do rio. Notam-se dois pontos bastante próximos entre a precipitação e a quantidade de hormônios por coleta (terceira data de coleta). Isso significa que a dispersão nesse ponto, entre os valores, é praticamente inexistente. Para o primeiro e quarto pontos (primeira e quarta datas de coletas), demonstrados nesta Figura 28, os valores estão levemente próximos, com um pequeno nível de dispersão. No entanto, os pontos 2 e 5, que representam a segunda e quinta coletas, respectivamente, indicam um maior grau de dispersão entre o parâmetro de chuva e o parâmetro de quantificação hormonal.

Resultados obtidos nos experimentos de fotólise em meio aquoso, pelos autores Vieceli, Dallegrave e Pizzolato (2013), demonstraram que a fotodegradação é responsável por uma percentagem considerável da degradação dos hormônios, chegando-se a conclusão de

que a ação da luz solar já seria significativa para a remoção destes compostos no meio ambiente.

O processo de fotólise pode ocorrer quando os fótons emitidos com a radiação são absorvidos pela molécula, promovendo a clivagem das ligações químicas entre os átomos, ou ainda quando algum elemento que está presente no meio é excitado por algum tipo de radiação incidente. Havendo a quebra, um elétron permanece em cada fragmento com a formação de radicais que podem agir na degradação dos microcontaminantes (LOPES, 2014).

Para o PEB pode-se justificar como principal fator pela ausência de hormônios o processo de fotólise. Isso porque o esgoto fica a céu aberto e sofre incidência solar durante todo o dia. Normalmente, ocorre processo de eutrofização nesse tipo de ambiente devido à presença de nutrientes (P e N), impedindo a incidência solar. No entanto, como observado na Figura 16, esse processo não é predominante.

A contaminação de esgotos, monitorada a partir de hormônios, ocorre em várias partes do Brasil, como descritos a seguir. Na cidade de Alfenas (MG), em análises de amostras de águas superficiais do lago de Furnas, foram detectados valores acima de 202 ng/L de estrona e 17 α -etinilestradiol; para o 17 β -estradiol, os valores excedem 1000 ng/L; a estrona não foi detectada nas análises (CAIS, 2016).

O trabalho de Montagner e Jardim (2011), realizado na cidade de Campinas (SP), as amostras foram coletadas no Rio Atibaia e o método aplicado foi o monitoramento espacial e sazonal desses contaminantes emergentes. O hormônio 17 β -estradiol foi o mais detectado, estando em 35% das 26 amostras analisadas, apresentando seu maior índice de concentração de 6806 ng/L. Em contrapartida, a estrona não foi detectada e o 17 α -etinilestradiol mostrou-se em apenas três amostras. Neste trabalho, eles não avaliaram a presença do estriol.

Daniel e Lima (2014), em seu trabalho mostraram a identificação semelhante ao corrente estudo. Determinaram-se a presença dos estrogênios estrona, estriol, em concentrações de 0,4 g/L e 0,32 g/L respectivamente. As amostras foram coletadas no Rio Tubarão, na divisa entre os municípios de Santo André e Mauá (SP), que deságua na represa Billings.

Ghiselli e Jardim (2007), realizaram sua pesquisa em Campinas com águas superficiais e encontraram concentrações máximas de 5 μ g/L 6 μ g/L e 3,5 μ g/L, para a estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol, respectivamente.

Os trabalhos descritos anteriormente ratificam que os resultados encontrados nas amostras coletadas no Rio Sucurú e Riacho Pedra Comprida, no município de Sumé, não são

um caso particular, e mostraram que em diversos lugares no Brasil, existe a contaminação pelos esgotos domésticos, tendo os hormônios como indicadores.

Para os poços P03 e P33, que estão localizados no centro urbano da cidade, observa-se nas Imagens 1 e 2, a ausência de hormônios na primeira e segunda coletas. Isso pode ser justificado pelo longo período de estiagem, demonstrado no Gráfico 2. De Abril de 2016 até Fevereiro de 2017, o índice pluviométrico foi abaixo de 20 mm, uma prova disso é que na segunda coleta o poço P33 estava vazio.

Ainda na análise de resultados, P03 apresentou contaminações detectadas nas amostras pelos esgotos domésticos. Dois tipos de hormônios, o estriol na concentração de 31,7 e 216 ng/L, terceira e quarta coletas, respectivamente. E a estrona em concentração 109,85 na terceira coleta. No entanto, esse poço P03 está à montante do ponto de contaminação PEB, como observado na Cartografia 3 (que mostra a distribuição dos pontos de coleta ao longo do rio).

De acordo com Singui (2017), pode-se considerar um fenômeno de percolação, com destaque para três fenômenos de fluxo, o fluxo advectivo, dispersivo e difusivo, que ocorrem simultaneamente, de forma macro e microscópica, de modos variáveis.

Enfatizando-se a dispersão hidrodinâmica, sabe-se que durante o fluxo, parte da dispersão do contaminante tem como fator responsável a diferença entre a gradiente de contaminação e os meios distintos, a saber, a matriz do aquífero e a pluma de contaminação, isso é chamado difusão molecular. A química a define como o fluxo de matéria ou de energia, que ocorre entre dois meios de contaminação de matéria ou de energia diferentes entre si. Dando ênfase ao fluxo de massa, os íons da solução, migram de uma região de alta concentração para a região de menor concentração por interatividades elétricas entre as partículas. Esses fenômenos são importantes na modelagem de problemas de percolação de poluentes em aquíferos (SINGUI, 2017). Pode-se concluir que essas interações físico-químicas provavelmente levaram a contaminação do poço P03, localizado a montante da fonte de contaminação (PEB).

O Poço P33 mostrou a presença do hormônio estriol na terceira e quarta coletas, com concentrações de 89,3 ng/L e 9,6 ng/L, respectivamente. Para quinta coleta tanto para o P03 como P33, não foram registrados nenhum tipo de hormônios. Contudo, pode-se considerar o índice pluviométrico como fator crucial na disseminação dos desreguladores endócrinos, tendo em vista a terceira coleta, que foi realizada no mês de Março, período de maior

incidência de chuvas, assim também como de hormônios, isso pode ser observado na Gráfico 2.

A Imagem 03 representa o poço P10 localizado a aproximadamente 1 Km do centro urbano. Foi verificado a presença de um único hormônio, o estriol, com a ausência somente na primeira coleta. Vale destacar o aumento significativo da segunda para a terceira coleta, variando de 21 ng/L para 155,94 ng/L, logo após tendo uma queda para 45,8 ng/L e 9,04 ng/L, na quarta e quinta coleta, respectivamente. É nítido que, quanto maior a quantidade de chuvas, maior é o carreamento de várias substâncias presentes no solo e nas plantas, promovendo o escoamento de agrotóxico, pesticidas, fertilizantes, herbicidas, hormônios e fármacos, resultando em um maior número de agentes contaminantes nos rios, mananciais, atingindo o lençol freático e os aquíferos (RIBEIRO, 2019).

Já os poços P11 e P14 estão cobertos, apresentados nas Imagens 04 e 05, e por isso sofrem menor ação do processo de fotodegradação. O poço P14 tem seu uso exclusivo para irrigação de cultura; seu grau de contaminação é expresso em todas as coletas. Com isso pode-se considerar que, mesmo o clima apresentando variações climáticas como temperatura e precipitação, o rastro da contaminação persiste ao longo dos meses de análise. Este poço apresentou em seus resultados diferentes concentrações de estriol, verificado na Tabela 7. O poço P11, usado para irrigação e consumo animal, apresentou ausência na primeira e quinta coletas. Nas demais coletas, apresentou diferentes concentrações de hormônio, sendo o valor mais alto justamente na terceira coleta, correspondente a 120,19 ng/L de estriol.

Na Imagem 6 está Poço P06, a estiagem teve grande efeito sobre ele na primeira e segunda coletas, devido à baixa incidente precipitação como observada no Gráfico 2, totalizando onze meses de estiagem, com precipitação abaixo de 20 mm. Na terceira e quarta coletas, o poço estava vazio e conseqüentemente, não houve coleta. Já na quinta coleta, foram detectados 1,88 ng/L de estriol. Isso significa que o lançamento das substâncias contaminantes pode ser considerado constante. No entanto, o acúmulo nos poços depende do fluxo das chuvas.

A situação do poço P28 representado na Imagem 7 é bastante nítida, havendo a presença do hormônio estriol na terceira e quarta coletas, nas concentrações de 120,11 e 7,74 ng/L, respectivamente. A maior incidência desses hormônios acontece durante o mês de Março, estendendo-se para o outro mês. Para o poço P25, ilustrado pela Imagem 9, a detecção só acontece na terceira coleta, provavelmente porque a disseminação de hormônios neste mês de Março foi geral em todos os pontos de coleta.

A Imagem 8 representa o poço P21, o nível também é nítido, com presença de hormônio em todas as coletas, em diferentes níveis de concentração. Na segunda coleta apresentou dois esteroides, com concentrações de 299,47 ng/L e 18,2 ng/L de estrona e estriol, respectivamente. Não se tem uma justificativa para a detecção de um valor tão alto de estrona, nessa segunda coleta. E para as demais, ocorreu à identificação somente do estriol.

Pode-se observar, portanto, que a contaminação esteve presente em todos os poços, exceto no PEB, local onde a diluição é maior, estabelece os hormônios identificados como indicadores de contaminação dentro de tantos outros indicadores.

6 CONCLUSÕES

De acordo com o resultado da pesquisa foi possível concluir:

- O lançamento de esgotos domésticos da cidade de Sumé, no riacho Pedra Comprida, contamina as águas fluviais periurbanas, nos locais analisados no Rio Sucurú;
- Os hormônios identificados foram o Estriol, com 92,6% das ocorrências, e concentração variando de 1,8 a 224,61 ng/L, com média de 56,7 ng/L; e a Estrona, com apenas 7,4% das ocorrências, e concentração variando entre 109,85 e 299,47 ng/L, com média de 204,66 ng/L;
- Existe correlação positiva de 0,79 entre a precipitação pluviométrica e o aumento do teor de hormônios nos poços analisados, demonstrando a influência das chuvas na contaminação do Rio Sucurú pelos esgotos domésticos.
- O lançamento contínuo de esgotos e a baixa pluviometria leva a contaminação do Rio Sucurú, mesmo em pontos a montante do local de contaminação.

REFERÊNCIAS

AESA. Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba. Disponível em: <http://site2.aesa.pb.gov.br/aesa/monitoramentoPluviometria.do?metodo=listarAnosChuvasAnuais>. Acesso em: 23 abr. 2019.

AESA. Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba. **Geoportal. Bacias Hidrográficas do estado da Paraíba**. 2009. Disponível em: <http://www.aesa.pb.gov.br/geoprocessamento/geoportal/mapas.html>. Acesso em: 21 nov. 2018

ALMEIDA, Suayra Marta Gomes de; ARAÚJO, Albetânea de Melo; SANTOS, Joelma Sales dos. Levantamento das Atividades Antrópicas Observadas em um Trecho da Bacia do Rio Sucurú - Sumé, PB. *In: I WORKSHOP INTERNACIONAL SOBRE ÁGUA NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO*, 2013, Campina Grande. **Anais**. Campina Grande - PB: Editora Realize, 2013. Disponível em: http://www.editorarealize.com.br/revistas/aguanosemiarido/trabalhos/Modalidade_4datahora_11_11_2013_12_16_38_idinscrito_480_1e1e957db349b494e58347f27bd7b937.pdf. Acesso em: 8 abr. 2019.

AMORIM, Marlon Leal Cabral Menezes de. **Ocorrência de hormônios nas águas superficiais da Região Hidrográfica do Médio Curso do Rio Paraíba**. 2016. 70 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental) – Unidade Acadêmica de Engenharia Civil, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

ANDRADE, Leida Ramos de. **Poluição do Ambiente Aquático Por Hormônios Naturais e Sintéticos: Um Estudo Em Poços de Caldas/MG**. 2013. 98 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável e Qualidade de Vida) – Centro das Faculdades Associadas de Ensino, São João da Boa Vista, 2013.

ANKLEY, Gerald T.; BROOKS, Bryan W.; HUGGETT, Duane B.; SUMPTER, John Philip. Repeating History: pharmaceuticals in the environment. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 15, p. 8211-8217, 2007.

ARAÚJO, Lincoln Eloi de. **Análise Estatística de Chuvas Intensas na Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba**. 2006. Dissertação (Pós-graduação em Meteorologia) – Unidade de Ciências Atmosféricas, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

BARBOSA, Rafaela Ribeiro; SOUSA, Welinagila Grangeiro de; ANDRADE, Antônia Silania; MEDEIROS, Paulo Da Costa; FRANCISCO, Paulo Roberto Megna. Rio Pedra Comprida: Degradação Ambiental na Zona Urbana de Sumé-Pb. *In: 74ª SEMANA OFICIAL DA ENGENHARIA E DA AGRONOMIA*, 2017, Belém. **Anais** Belém - PA: [s. n.], 2017. Disponível em: http://www.confex.org.br/media/contecc2017/agronomia/114_rpcda.pdf. Acesso em: 8 abr. 2019.

CAIS, Thayná Aparecida. **Determinação de Hormônios Estrogênicos em Águas Superficiais do Lago de Furnas no Município de Alfenas-MG**. 2016. Dissertação (Mestrado em Multicêntrico em Química) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

CARDOSO, Christiany Araujo; DIAS, Herly Carlos Teixeira; SOARES, Carlos Pedro Boechat; MARTINS, Sebastião Venâncio. Caracterização Morfométrica da Bacia Hidrográfica do Rio Debossan, Nova Friburgo, RJ. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 2, p. 241-248, 2006.

CARTA topográfica Exército Brasileiro. Banco de Dados Geográfico do Exército - BDGEx, 1970. Disponível em: <https://bdgex.eb.mil.br/bdgex/>. Acesso em: 26 jun. 2019.

CHAMPE, Pamela C.; HARVEY, Ricard A.; FERRIER, Denise R. *Bioquímica Ilustrada*, 3ª Edição, Editora Artmed, Porto Alegre, 2006.

COAN, Bruno de Pellegrin; BACK, Álvaro José; BOETTI, Anderson Vendelino. Precipitação mensal e anual provável no estado de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 15, p. 122-142, 2015.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº. 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Brasília – DF: CONAMA, 2008.

DANIEL, Marina da Silva; LIMA, Elizabete Campos de. Determinação simultânea de estriol, b-estradiol, 17 α -etinilestradiol e estrona empregando-se extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). **Ambiente & Água -An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 9, n. 4, p. 688-695, 2014.

DIAS, Raissa Vitareli Assunção. **Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

FERNANDES, Ana. **Agricultura e Impactos Ambientais**. GPA Brasil. Disponível em: <https://www.gpabrasil.com.br/agricultura/agricultura-e-impactos-ambientais/>. Acesso em: 23 abr. 2019.

FRANCISCO, Paulo Roberto Megna. **Classificação e Mapeamento das Terras Para Mecanização do Estado da Paraíba Utilizando Sistemas de Informações Geográficas**. 2010. 122f. Dissertação (Mestrado em Manejo de Solo e Água) – Centro de Ciências Agrárias. Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2010.

FRANCISCO, Paulo Roberto Megna; RIBEIRO, George do Nascimento; NETO, João Miguel de Moraes; ARAGÃO, Keviane Pereira. Avaliação da Degradação da Caatinga do Município de Sumé-PB Estimado pelo Volume de Biomassa da Vegetação Lenhosa. v. 07, n. 01, p. 117-129, 2014.

FRANCISCO, Paulo Roberto Megna; RIBEIRO, George do Nascimento; NETO, João Miguel de Moraes. Mapeamento da Deterioração Ambiental em Área de Vegetação de Caatinga. v. 07, n. 02, p. 304-318, 2014.

GHISELLI, Gislaine; JARDIM, Wilson de Figueiredo. Interferentes endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GOODMAN, Louis Sanford; GILMAN, Alfred Goodman. GOODMAN & GILMAN: As bases farmacológicas da terapêutica. 10a ed. Mc Graw Hill, 2005.

GOULART, Daniel Silva. **Aplicações das Técnicas de Cromatografia no diagnóstico Toxicológico**. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência Animal) – Escola de Veterinária e Zootecnia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

Instituto Brasileiro De Geografia e Estatística (IBGE). **Índice de Desenvolvimento Social. 2010**. Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1703&id_pagina=1>. Acesso em: 23 abr. 2019.

KUMMERER, Klaus. Drugs in the environment: Emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere*, Oxford, v 45, p. 957-969, 2001.

LIMA, Cosmo Rufino de. **Parâmetros ecofisiológicos de Poincianella pyramidalis (Tul.) L. P. Queiroz e sua relação com a variabilidade temporal das chuvas em áreas do Semiárido paraibano**. 2014. Tese (Pós-Graduação em Agronomia) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2014.

LIMA, Marley Cavalcante de; RAO, Vadlamudi Brahmananda. Estudo de Casos Extremos (secas/enchentes) no leste da Região Nordeste do Brasil. **Anais**, VIII Congresso Brasileiro de Meteorologia, Vol.2, p. 46-48, 2005.

LINHARES, Franklin Mendonça. **Vulnerabilidade Intrínseca e Risco de Contaminação do Aquífero Livre da Bacia Hidrográfica do Rio Gramame – Pb**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

LOPES, Bruna Coelho. **Efeitos da Fotólise e Fotocatálise Heterogênea Sobre a Dinâmica de Fármacos Presentes em Esgoto Sanitário Tratado Biologicamente**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

LOPES, Laudicéia Giacometti; MARCHI, Mary Rosa Rodrigues de; SOUZA, João Batista Gomes de; MOURA, José Antônio de. Hormônios estrogênicos no ambiente e eficiência das tecnologias de tratamento para remoção em água e esgoto. Instituto de Química de Araraquara, SP. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos (RBRH)**, v. 13, n. 4, p. 123-13 out./dez. 2008.

MIRANDA, Ricardo Augusto Calheiros de; OLIVEIRA, Marcus Vinicius Siqueira de; SILVA, Danielle Ferreira da. Ciclo hidrológico planetário: abordagens e conceitos. *Geo UERJ*, [s.l.], v. 1, n. 21, 2010.

MONTAGNER, Cassiana Carolina; JARDIM, Wilson de Figueiredo. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

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. Brasília – DF: MS, 2011.

NASSIF, Melissa Calegari; CIMAROSTI, Helena Iturvides; ZAMIN, Lauren Lúcia; SALBEGO, Chistianne Gazzana. Estrógeno versus isquemia cerebral: hormônio feminino como Agente Neuroprodutor. *Infarma*, v. 17, p. 57-65, 2005.

NETO, Astério Ribeiro Pessôa; KORN, Maria, das Graças. Os Nutrientes Nitrato e Nitrito como Contaminantes Ambientais e Alternativas de Determinação. **Revista Virtual**, v. 2, n. 2, p. 90–97, 2006.

NETO, Firmino Manoel. **Potencial Poluidor e Risco Ambiental dos Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Gramame, Paraíba, Brasil.** 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

OLIVEIRA, Ruan Carlos Mesquita; LIMA, Patrícia Verônica Pinheiro Sales; SOUSA, Rennaly Patrício. Gestão ambiental e gestão dos recursos hídricos no contexto do uso e ocupação do solo nos municípios. **Gestão & Regionalidade**, v.3. n.97. p.48-64, 2017.

PEREIRA, Vágna da Costa; SOBRINHO, José Espínola; OLIVEIRA, Alexsandra Duarte de; MELO, Talyana Kadja de; VIEIRA, Ramon Yogo Marinho. Influência dos eventos El Niño e La Niña na precipitação pluviométrica de Mossoró-RN. **Enciclopédia Biosfera - Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v. 7, n. 12, p. 1-13, 2011.

PONTES FILHO, João Dehon de Araújo Pontes. **Da Recarga não Gerenciada à Recarga Gerenciada: Estratégia para Aquífero Aluvial no Semiárido Brasileiro.** 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.

PULZ, Raíssa Boczko. **Desreguladores endócrinos: efeitos à saúde e remoção em estações de tratamento de esgoto.** 2014. 88F. Trabalho de Graduação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2014.

RAPOSO, Camila. **Resíduos de medicamentos e hormônios na água preocupam cientistas.** UFRGS Ciência, 20 abr. 2017. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/secom/ciencia/residuos-de-medicamentos-e-hormonios-na-agua-preocupam-cientistas/>. Acesso em: 3 jun. 2019.

RIBEIRO, Amarolina. **Impactos da produção agrícola.** Mundo Educação. Disponível em: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/impactos-producao-agricola.htm>. Acesso em: 23 abr. 2019.

SALGADO, Jaqueline Pereira. **Influência do Lançamento de Esgotos na Qualidade das Águas do Aquífero Aluvial do Rio Sucurú, no Município de Sumé – Pb.** 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **Nascentes protegidas e recuperadas**. Curitiba – PA: SEMA, 2010.

SENA, Jaricélia Patrícia de Oliveira; NETO, João Miguel de Moraes; LUCENA, Daisy Beserra. Comportamento da distribuição pluviométrica e suas consequências na cobertura vegetação do município de Sumé. **Ciência, Inovação e Tecnologia**: coletânea de publicações, Campina Grande, v.1, p.179, 2017.

SILVA, Virgínia Martins de Alcântara; GOMES, Lidiane Cristina Felix; MACEDO, Maria José Herculano; MEDEIROS, Raimundo Mainar de. Aspectos do Regime Fluvial do Semiárido Paraibano, 7º Encontro Internacional sobre Águas, Universidade Católica do Recife, **Anais**, Recife, PE, 2013.

SILVINO, Guttemberg da Silva; BARBOSA, Marx Prestes. Aplicação de SIG no Uso do MUSAG Visando a Diminuição dos Riscos na Produção Agrícola. Bacia do Alto Rio Sucurú, Paraíba - um Estudo de Caso. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.6, n.3, p.557-559, 2002.

SINGUI, Víctor dos Santos. **Estudo sobre o Fluxo Subterrâneo e Percolação de Poluentes em um Cemitério na Cidade de Campos dos Goytacazes-Rj**. 2017. 205 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2017.

STRACCI, Larissa. **Agrotóxicos e a poluição das águas**. EcoDebate, 24 ago. 2012. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2012/08/24/agrotoxicos-e-a-poluicao-das-aguas/>. Acesso em: 23 abr. 2019.

TONHI, Edivan; COLLINS, Keneth Elmer; JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes; COLLINS, Carol Hollingworth. Fases Estacionárias Para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em Fase Reversa (Clae–Fr) Baseadas em Superfícies de Óxidos Inorgânicos Funcionalizados. **Revista Nova Química**, Campinas, v. 25, n. 4, p. 616-623, 2002.

TORRES, Nádia Hortense. **Monitoração de resíduos dos hormônios de 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol e estriol em águas de abastecimento urbano da cidade de Piracicaba, SP**. 2009. 83f. Dissertação (Mestrado em ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

TOXNET. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov>> Acesso: 11 de Fevereiro de 2019.

VELEZ, Wilton Maia. Diagnóstico da qualidade da água utilizada em campina grande antes e após tratamento pela companhia de água e esgoto da Paraíba – GAGEPA. **XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica**. Campina Grande, 2005 Universidade do Vale do Paraíba.

VIECELI, Lia ; DALLEGRAVE, Alexsandro; PIZZOLATO, Tânia Mara. Estudo da Degradação de Hormônios Por Fotólise. In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2013, Porto Alegre. **Resumo publicado em evento** [...]. XXV Salão de Iniciação Científica - 2013 (2201) Ciências Exatas e da Terra (304): [s. n.], 2013.