

Lidiane Oliveira Silva

Graduanda em Biomedicina. UNI-BH, Centro
Universitário de Belo Horizonte - UniBH.
Belo Horizonte, MG.
lidiane.oliveira.18@hotmail.com

Pâmela Madeira Marques

Graduanda em Biomedicina. UNI-BH, Centro
Universitário de Belo Horizonte - UniBH.
Belo Horizonte, MG.
pamelamadeira@hotmail.com

Graziella Patricio Pereira Garcia

Doutora em saneamento, meio ambiente e
recursos hídricos. UFMG. Professora adjunta
do Centro Universitário de Belo Horizonte -
UniBH. Belo Horizonte, MG.
graziella.garcia@prof.unibh.br

ESTROGÊNIOS NO MEIO AMBIENTE: SEUS EFEITOS NA SAÚDE HUMANA E NA BIOTA AQUÁTICA

Resumo: A exposição aos estrogênios libertos no meio ambiente pode acarretar efeitos adversos à saúde humana como a diminuição na quantidade de esperma, o aumento de câncer de mama em mulheres e o aumento de certas anormalidades no sistema reprodutivo, além de mudanças no metabolismo de peixes, como feminização e reversão sexual, diminuição da espermatogênese e alteração no comportamento reprodutivo. O presente trabalho propõe-se uma revisão integrativa sobre os micropoluentes presentes na água, com ênfase nos estrogênios, e as medidas que possam auxiliar no tratamento da água para sua remoção. Foram selecionados periódicos por meio de busca no banco de dados Scielo, Lilacs, Pubmed, Bireme e Medline. Selecionado os periódicos publicados entre os anos de 1998 a 2017, e com idiomas em Português e Inglês. De acordo com embasamento teórico do presente estudo, as tecnologias utilizadas na remoção dos estrogênios têm sido bastante investigadas, mas algumas são de alto custo, outras podem gerar novos compostos residuais, que às vezes podem ser mais tóxicos que os de origem ou ainda não removem completamente essas substâncias. Para a remoção dos micropoluentes são necessários mais investimentos na identificação e monitoramento dessas substâncias e implementações de sistemas de tratamento eficientes. Além da necessidade de métodos confiáveis para comprovar o potencial de desregulação endócrina de vários compostos, é de extrema importância medidas legislativas impositivas que impeçam a sua liberação no meio ambiente.

Palavras-chave: Tratamento de água. Hormônios. Tratamento hormonal. Estrógeno. Feminização dos peixes.

ESTROGENS IN THE ENVIRONMENT: THEIR EFFECTS ON HUMAN HEALTH AND AQUATIC BIOTA

Abstract: Exposure to estrogens released into the environment can lead to adverse effects on human health such as decreased sperm count, increased breast cancer in women, and increased abnormalities in the reproductive system, as well as changes in fish metabolism such as feminization and sexual reversion, decreased spermatogenesis and altered reproductive behavior. The present work proposes an integrative review on micropollutants present in water, with emphasis on estrogens, and measures that may aid in the treatment of water for its removal. Periodicals were selected by searching the Scielo, Lilacs, Pubmed, Bireme and Medline databases. Selected journals published between the years 1998 to 2017, and with languages in Portuguese and English. According to the theoretical basis of the present study, the technologies

used in the removal of estrogens have been well investigated, but some are expensive, others may generate new residual compounds, which can sometimes be more toxic than the original ones or do not remove substances. For the removal of the micropollutants, more investments are needed in the identification and monitoring of these substances and in the implementation of efficient treatment systems. In addition to the need for reliable methods to prove the potential for endocrine disruption of various compounds, it is extremely important that legislative measures impose an impediment to their release into the environment.

Keywords: Water treatment. Hormones. Hormonal treatment. Estrogen. Feminization of fish

Recebido em: 15/12/2018 - Aprovado em: 22 /04/2019 - Disponibilizado em: 30/07/2019

INTRODUÇÃO

Os ambientes aquáticos são utilizados em todo o mundo com distintas finalidades, entre as quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aquicultura e a harmonia paisagística. A água representa, sobretudo, o principal constituinte de todos os organismos vivos. No entanto, nas últimas décadas, esse precioso recurso vem sendo ameaçado pelas ações indevidas do homem, o que acaba resultando em prejuízo para a própria humanidade (MORAES, 2002). A poluição evoluiu e evolui através dos anos, como agravante pode-se citar o desenvolvimento da indústria, o uso dos agrotóxicos, polímeros e o crescimento do contingente que contribuem para a poluição do solo, do subsolo, das águas correntes, do ar e das chuvas, e por

consequência problemas de saúde pública.

Nesse contexto, é fato constatado que a maior parte das mortes e doenças na população estão relacionadas à ingestão de água contaminada (AMBIENTE BRASIL – Terra, o planeta azul).

Além dos problemas clássicos associados à contaminação por poluentes prioritários nas águas, tais como esgoto doméstico e industrial, agrotóxicos, petróleo, metais pesados e o lixo novas preocupações têm surgido recentemente, principalmente em função de processos de contaminação envolvendo micropoluentes considerados emergentes (DURIGAN, 2012).

Os micropoluentes são divididos em seis grandes categorias, sendo elas: os fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios esteroides, surfactantes, produtos químicos industriais e pesticidas (LUO et al. 2014).

Dentro deste contexto, deve ser dado destaque à categoria de hormônios esteróides, os estrogênios, espécies químicas com atividade farmacológica e toxinas produzidas por cianobactérias, ambos intimamente relacionadas com o lançamento de esgoto em águas naturais (DURIGAN, 2012).

Estrogênios sintéticos (por exemplo, 17α -etinilestradiol) e naturais (por exemplo, 17β -estradiol) e antibióticos (como Sulfametoxazol) são encontrados com frequência em águas naturais. Em geral, a degradação destes micropoluentes por processos convencionais é bastante dificultada, em razão das baixas concentrações e da usual resistência que deriva da sua estrutura química. Assim, tanto os tratamentos convencionais de água quanto de esgoto sanitário não são capazes de remover completamente tais substâncias, que permanecem no meio aquático (DURIGAN, 2012).

Diante da problemática de poluição dos compartimentos aquáticos que servem de fonte de captação de água para o abastecimento público, há consideráveis possibilidades de contaminação também da água potável, por esses estrógenos (DURIGAN, 2012).

A literatura reporta vários efeitos na saúde humana, atribuídos a exposição a esses micropoluentes, tais como a

diminuição na quantidade de esperma, o aumento de câncer de mama em mulheres e o aumento de certas anormalidades no sistema reprodutivo humano. Além do risco a saúde pública, os estudos também observaram mudanças no metabolismo de peixes, como feminização e reversão sexual, inibição do crescimento testicular, inibição da espermatogênese, decréscimo da capacidade de fertilização dos ovos pela redução da produção dos hormônios sexuais masculino e alteração no comportamento reprodutivo (PEREIRA et al., 2013).

Considerando a importância do tema e as lacunas ainda existentes a serem explorados, o presente trabalho propõe-se estudar sobre os micropoluentes presentes na água, com ênfase nos estrogênios, e as medidas que possam auxiliar no tratamento da água para a remoção dos estrogênios naturais e sintéticos.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho consiste em uma revisão integrativa, para qual foram selecionados periódicos por meio de busca no banco de dados: *Scientific Electronic Library Online (SciELO)*, Literatura latino-Americana e do Caribe em Ciências da Saúde (LILACS), *National Library of Medicine (MEDLINE)*, Biblioteca Virtual

em Saúde (BIREME), Publicações Médicas (PubMed). Na pesquisa, os seguintes descritores foram utilizados: Tratamento de água, contaminação aquática, hormônios, tratamento hormonal, estrógeno, e feminização dos peixes. Os períodos observados para este estudo foram de artigos publicados entre os anos de 1998 a 2017 e foi utilizado como critério de exclusão foram utilizados os seguintes critérios de exclusão: artigo de revisão, estudo ou relato de caso e artigos fora da abrangência temporal. Além disso, os artigos de interesse selecionados eram nos idiomas Português e Inglês.

As leituras dos títulos dos artigos encontrados e seus respectivos resumos foram os critérios utilizados como forma de pré-seleção dos mesmos. Posteriormente, os artigos pré-selecionados foram lidos na íntegra e utilizados para embasamento teórico do presente estudo.

Os periódicos identificados pela estratégia de busca foram avaliados em termos dos critérios de inclusão: artigo sobre crescimento populacional e esgotamento dos recursos hídricos, artigos sobre efeitos do hormônio 17β -estradiol a organismos expostos, e sua degradação no tratamento aquático, artigos sobre contaminantes poluentes e emergentes aquáticos e artigos sobre micropoluentes orgânicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o acelerado crescimento populacional e tecnológico do planeta, novos produtos foram disponibilizados no mercado, como medicamentos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, plastificantes, solventes químicos, entre outros. Apesar dos benefícios desses produtos, o aumento da produção e conseqüentemente o seu destino final, têm gerado os micropoluentes orgânicos agravando os problemas ambientais no planeta (CHAVES, 2016).

Os micropoluentes orgânicos são substâncias que mesmo estando presentes em pequenas concentrações, são capazes de desencadear efeitos sobre os sistemas em que são introduzidos. O termo vem sendo empregado há muito tempo tanto que Mackay, em 1982, já classificava como micropoluentes os compostos químicos usualmente detectados em concentrações abaixo de 1 parte por milhão (1mgL^{-1}). Porém, dentro deste grande grupo que virtualmente compreende um universo de milhares de compostos, os chamados desreguladores endócrinos vêm se destacando com importância (REIS FILHO et al., 2006).

As substâncias denominadas desreguladores endócrinos são uma categoria recente de poluentes ambientais que inter-

ferem nas funções do sistema endócrino. Essas substâncias são encontradas no meio ambiente em concentrações da ordem de $\mu\text{g/L}^{-1}$ e ng/L^{-1} e são suspeitas de causarem efeitos adversos à saúde humana e animal. Segundo a União Européia (UE), os desreguladores endócrinos podem: danificar diretamente um órgão endócrino; alterar diretamente a função de um órgão endócrino; interagir com um receptor de hormônios ou, alterar o metabolismo de um hormônio em um órgão endócrino (BILA E DEZOTTI, 2007).

A agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA (“United States Environmental Protection Agency”) define desreguladores endócrinos (DEs) como agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, recepção, ação, ou eliminação dos hormônios naturais do corpo, que são responsáveis pela manutenção da homeostase (preservação da constância interna), reprodução, desenvolvimento e comportamento (REIS FILHO et al., 2006).

Os DEs abrangem uma grande faixa de classe de substâncias com estruturas distintas, incluindo hormônios sintéticos e naturais, substâncias naturais e uma grande quantidade de substâncias sintéticas. Eles são divididos em três classes: estrogênios (estrogênios esteroides naturais e sintéticos), xenoestrogênios (substâncias

sintéticas em produtos industrializados), fitoestrogênios (substâncias originadas de plantas) (CHAVES, 2016).

Os estrogênios possuem a característica de serem lipofílicos e podem ser resistentes à biodegradação (a depender do composto), sendo assim possuem o potencial de permanecer na cadeia alimentar sendo transportados a grandes distâncias a partir do seu local de origem. Isso é fazendo com que as populações sejam expostas aos resíduos podendo mesmo nunca ter consumido tal produto (ALVES, 2007).

Os xenoestrogênios são substâncias químicas sintéticas que mimetizam a ação dos estrogênios no organismo, e os três principais grupos mais estudados são os bisfenóis, alquifenóis e ftalatos (FERREIRA, 2013).

Com relação aos xenostrogênios, a literatura reportou contaminação por xenoestrogênios, na Flórida nos EUA, na década de 80. Neste caso, pesquisadores perceberam a diminuição de crocodilos no lago Apopka. Os resultados dos estudos mostraram que a exposição contínua a alguns praguicidas, mesmo em concentrações baixas, sobre os ovos da espécie interferiu no desenvolvimento do sistema reprodutor dos animais, tornando-os inférteis (SUMPTER; JOHNSON, 2005).

Além disso, pesquisas apontam para a possibilidade de que haja hereditariedade de doenças ovarianas causadas pela exposição a esses estrógenos ambientais. Em um estudo realizado por instituições norte-americanas, camundongos foram expostos a soluções que continham esses contaminantes e em uma análise das gerações seguintes, as doenças desenvolvidas pela geração anterior também acometiam os novos ratos (KUNISUE et al., 2013).

Uma possibilidade a ser considerada, é o risco desses xenoestrogênios afetar a saúde humana, como desencadeador da síndrome do ovário policístico, puberdade precoce, aumento do risco de desenvolvimento de cânceres de mama na população feminina (KUNISUE et al., 2013).

Com relação aos fitoestrogênios, esses são compostos vegetais presentes em altas concentrações em soja, trevo, alfafa e outros legumes. Podem induzir efeitos estrogênicos, por possuírem semelhanças estruturais com os estrogênios, ou em alguns casos, antiestrogênicos e tem sido aplicado na medicina como agente de reposição hormonal (KUSTER et al., 2009).

Os estrogênios estão relacionados com a reprodução e ao desenvolvimento das características sexuais femininas. Entre os estrogênios naturais destacam-se a estrona (E1), o β -estradiol (E2) e o estriol (E3) são hormônios derivados do coleste-

rol que ocorrem em humanos. A E1 é o hormônio predominante em mulheres na menopausa, o E2 é o principal hormônio feminino e é importante para a regulação do ciclo menstrual, já o E3 é um estrogênio sintetizado em grandes quantidades na gravidez. E o estrogênio sintético é o 17 α -etinilestradiol (EE2) foi desenvolvido para uso médico em terapias de reposição hormonal e métodos contraceptivos (HAMID; ESKICIOGLU, 2012).

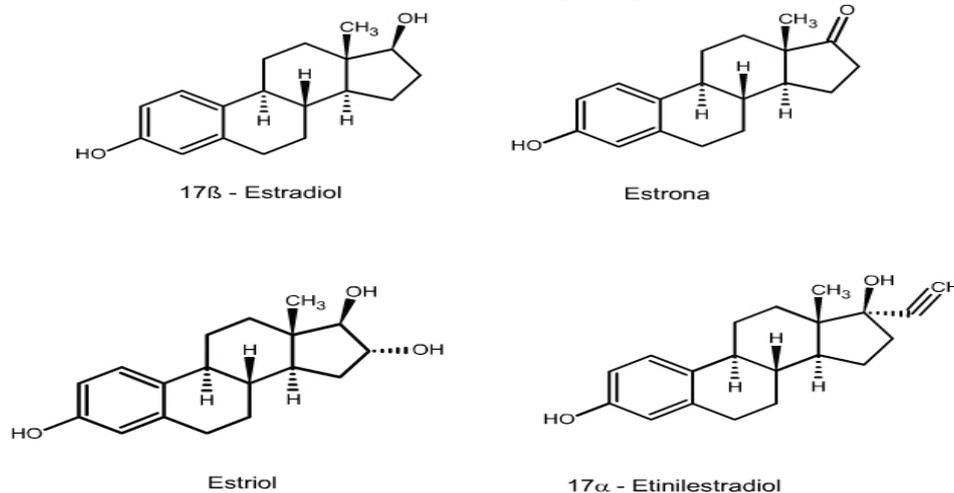
Estes hormônios possuem a melhor conformação reconhecida pelos receptores e, portanto resultam em respostas máximas, sendo considerados como responsáveis pela maioria dos efeitos desreguladores nos organismos (REIS FILHO et al., 2006). A figura 1 mostra a estrutura química destes compostos.

Os estrogênios compartilham a mesma rede tetracíclica que consiste em um anel fenólico, dois ciclos hexanos e um anel de ciclopentano. Configurações diferentes do anel ciclopentano nas posições C16 e C17 formam diferentes compostos. As propriedades físico-químicas dos estrógenos desempenham um papel importante para prever seu destino no ambiente ou em estações de tratamento de esgoto e água. Sendo assim os estrogênios são considerados moderadamente hidrofóbicos, possuindo uma tendência de se sorver com

a fase sólida (CHANG et al., 2009; HAMID; ESKICIOGLU, 2012). Na tabela

1 estão algumas das características importantes destes hormônios.

Figura 1 - Estruturas dos principais hormônios estrógenos



Fonte: REIS FILHO et al., 2006.

Tabela 1 - Características dos principais estrógenos

Nome comum	Fórmula	Solubilidade em água (mgL ⁻¹)	Log K _{ow}	Pressão de Vapor (mm Hg)	K _{oc}
17β-Estradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	13	4,01	2,3 x 10 ⁻¹⁰	3300
Estrona	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	13	3,13	2,3 x 10 ⁻¹⁰	4882
Estriol	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	13	2,45	6.7 x 10 ⁻¹⁵	1944
17α-Etinilestradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	4,8	3,67	4,5 x 10 ⁻¹¹	4770

Kow: coeficiente de partição octanol/água; Koc: constante de sorção. Fonte: REIS FILHO et al. 2006.

Os estrogênios naturais são biotransformados, primeiramente no sistema hepático e parcialmente nos músculos, rins e gônadas, sendo degradados a compostos estrogênicos menos ativos conjugados a ácidos sulfúrico e o glicurônico. Entretanto, a ocorrência de estrogênios “livres” em

Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) indica que os metabólitos de estrogênios são convertidos de volta a sua forma ativa durante o tratamento do esgoto. Alguns pesquisadores sugerem que a desconjugação ocorre durante o processo do tratamento do esgoto (PEREIRA et al., 2013).

Os hormônios excretados através da urina e fezes seguem para a rede coletora, adentrando depois ao meio ambiente. O lançamento de efluentes in natura ou mesmo processados são as principais vias de contaminação do ambiente aquático, seja pelo déficit de infra-estrutura em saneamento, seja pela ineficiência (tecnológica e/ou operacional)

das estações de tratamento. Apesar de possuírem meia-vida relativamente curta quando comparados a outros compostos orgânicos (como alguns pesticidas), os estrógenos naturais são continuamente introduzidos no ambiente (Tabela 2), o que lhes concede um caráter de persistência (REIS FILHO et al., 2006).

Tabela 2 - Quantidade média de estrógenos diariamente excretada na urina de humanos

Estrógeno	Excreção ♂ (µg/24 h)	Excreção ♀ menstruação (µg/24 h)	Excreção ♀ Gravidez (µg/24 h)	Excreção ♀ Menopausa (µg/24 h)
17β-estradiol	1,6	3,5	259	2,3
Estrona	3,9	8,0	600	4,0
Estriol	1,5	4,8	6000	1,0

Fonte: REIS FILHO et al., 2006.

Essas substâncias são encontradas nas águas superficiais e de subsolo, sedimentos marinhos, solo, efluentes e lodo biológico das ETEs e água potável. Estudos relatam que até 40% das doses ministradas de estrógenos sintéticos podem ser disponibilizadas para o ambiente (REIS FILHO et al., 2006).

O destino dos estrógenos no ambiente depende de suas características físicas e químicas e das propriedades do meio receptor. As inúmeras variáveis que atuam em conjunto no ambiente aquático,

como temperatura, turbidez, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, radiação, matéria orgânica e concentração de diversas outras substâncias, tornam a tarefa de modelar o comportamento destes compostos bastante complexa. Devido a sua lipofilicidade e baixa volatilidade, o processo de sorção em sedimentos suspensos pode ser um fator significativo na redução dos estrógenos na fase aquosa (REIS FILHO et al., 2006).

As técnicas analíticas utilizadas no monitoramento e identificação de

micropoluentes no meio ambiente é importante tópico da química analítica. Métodos que determinam com acurácia essas substâncias em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} em matrizes ambientais complexas, tais como, águas naturais, solo, sedimentos, lodo biológico e efluente de ETE, são um desafio para muitos pesquisadores (BILA; DEZOTTI, 2007).

Na determinação de estrogênios e outros DE em amostras aquosas, os métodos analíticos publicados são frequentemente baseados na extração por fase sólida (EFS), e na detecção por Cromatografia Gasosa – espectrometria de massa (CG/EM, CG/EM/EM) ou Cromatografia líquida de alta eficiência – espectrometria de massa (CLAE/EM). A EFS é uma técnica de extração simples, rápida e que requer pequenas quantidades de solventes (BILA; DEZOTTI, 2007).

A extração de estrógenos e progestógenos em água é feita usualmente pela extração em fase sólida (SPE) em discos, ou mais frequentemente por cartuchos, sendo o adsorvente mais empregado o octadecilsilano (C18) quimicamente ligado à sílica e, em menor escala, com sorventes poliméricos de carbono preto grafitizado (GCB) (REIS FILHO et al., 2006).

Além da análise química por cromatografia, podem ser realizados bioensaios, como complemento, para a determinação de DEs no ambiente. Para a avaliação da atividade estrogênica pode-se utilizar diferentes organismos como peixes para a verificação da produção de vitelogenina (VTG) presente no plasma, que é uma proteína produzida sob a ação de estrógenos no organismo, demonstrando que além de águas superficiais, os sedimentos, também são responsáveis pela biodisponibilidade de DEs no ambiente (CHAVES, 2016).

A literatura também relata o uso de técnicas biológicas na identificação e quantificação de estrogênios naturais e sintéticos, tais como, ensaios de imunoabsorção enzimática (ELISA) e radioensaio (RIE). O ensaio ELISA, que é baseado no uso de antígenos, tem sido descrito como um método altamente sensível e seletivo para análise de estrogênio e outros desreguladores endócrinos em ambientes aquáticos. O ensaio ELISA é usado em conjunto com técnicas de extração, como EFS, para aumentar seu limite de detecção. Recentemente, estão sendo desenvolvidos outros métodos analíticos baseados em imunensaos para monitorar estrogênios e pesticidas em amostras de água, tal como

um biossensor óptico (BILA; DEZOTTI, 2007).

A principal preocupação ecotoxicológica com estas substâncias implica em sua evidente capacidade de afetar a reprodução das espécies e interferir no desenvolvimento saudável da prole (REIS FILHO et al., 2006).

A origem da ação dessas substâncias no sistema endócrino de organismos expostos se deu pela observação de características femininas em machos de aves coloniais expostos a agrotóxicos na região dos Grandes Lagos (EUA- Canadá). O mesmo fenômeno foi relatado em populações de jacaré de lagos da Flórida na década de 80. Em seres humanos essa observação se deu pelo aumento nos casos de câncer no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram Dietilestilbestrol (DES), um estrógeno sintético usado para prevenir o aborto, entre os anos de 1940 e 1970. Essa substância causou alterações no desenvolvimento das filhas incluindo adenocarcinoma de células da vagina e anormalidades estruturais do colo do útero, no útero, e da trompa (ALVES et al., 2007; BERGMAN et al., 2013; BILA; DEZOTTI, 2007; REIS FILHO et al., 2006).

Muitos efeitos causados pelos DEs têm sido relatados, incluindo anomalias no

sistema reprodutivo de animais (peixes, répteis e pássaros); indução da síntese de vitelogenina (VTG) no plasma de peixes e efeitos na saúde de humanos, tais como, redução na produção de esperma e aumento da incidência de alguns tipos de câncer (BILA; DEZOTTI, 2007).

Inúmeros são os efeitos desencadeados pelos hormônios sexuais sobre a biota: alterações nas taxas de fecundidade, fertilização, eclosão; modificações comportamentais (agressividade, movimentação); histopatológicas (fígado, gônadas, rins); imunodepressão; imposex (desenvolvimento de características sexuais femininas em machos ou oposto) e, inibição do desenvolvimento dos órgãos sexuais e reversão sexual (REIS FILHO et al., 2006).

No estudo de Routledge et al., (1998) duas espécies de peixes *Oncorhynchus mykiss* e *Rutilus rutilus*, foram expostas por 21 dias a concentrações de 17β -estradiol e estrona ambientalmente relevantes (1,10,100 ng L⁻¹). De acordo com esses e outros pesquisadores, os resultados confirmaram que os estrogênios identificados em efluentes domésticos estão presentes em quantidades suficientes para induzir a síntese de VTG em espécies de peixes. Efluentes de ETE vêm sendo apontados

como a maior causa de efeitos estrogênicos em peixes.

No estudo de Rodger-Gray et al., (2000) observaram um aumento nos níveis de VTG no plasma de peixes da espécie *Rutilus rutilus* quando expostos ao efluente de ETE do Reino Unido. Neste efluente foi detectada a presença dos estrogênios 17 β -estradiol, estrona e 17 α -etinilestradiol nas concentrações de 4, 50 e 1,7 - 3,4 ng L⁻¹, respectivamente.

No que diz respeito aos efeitos na saúde humana, o Comitê Científico da Toxicidade, Ecotoxicidade e Ambiente concluiu que há relação entre alguns desreguladores endócrinos e alterações na saúde humana, como o câncer de testículo, de mama e de próstata, o declínio das taxas de espermatozóides, deformidades dos órgãos reprodutivos e disfunção da tireóide.

O desenvolvimento e as funções do sistema reprodutivo feminino dependem do balanço e das concentrações dos hormônios (estrogênios, andrógenos e tireoidianos), assim, uma disfunção no sistema endócrino pode resultar em algumas anomalias, tais como,

Novos processos de tratamento de efluentes devem ser desenvolvidos, visando um baixo nível de descarte de

irregularidades no ciclo menstrual, prejuízos na fertilidade, endometriose e ovários policísticos (BILA; DEZOTTI, 2007).

A dificuldade de remoção de substâncias químicas, como os micropoluentes emergentes, entre eles os DEs como os estrógenos em ETEs e ETAs, representa uma barreira importante no controle e disseminação desses compostos no ambiente aquático (CHAVES, 2016).

As técnicas de tratamento convencionais, tais como processos de coagulação, floculação e precipitação, não estão em conformidade com o nível de remoção desejado, especialmente para as substâncias de baixa massa molar (100 a 500 g.mol⁻¹). A eficiência da remoção de cada DE varia dependendo dos tipos de operações unitárias e processos Habitualmente utilizados nas ETEs. Segundo Chang et al. (2009), o processo de remoção adequado para um composto alvo tem de ser cuidadosamente selecionados, levando-se em conta suas características, sua concentração e suas diferentes propriedades físicas e químicas. poluentes. Neste sentido, os processos oxidativos vêm ganhando atenção no tratamento de efluentes industriais e domésticos, bem como no tratamento de água potável. Recentes estudos mostram

que os processos oxidativos, tais como, ozonização e os POA são tecnologias promissoras na remoção desses micropoluentes no tratamento de água potável ou de outros sistemas aquosos. Outros tratamentos também foram investigados na remoção de desreguladores endócrinos em sistemas aquosos, como, filtração em carvão ativado, processos com membranas de nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), cloração, entre outros (BILA; DEZOTTI, 2007).

Lodo Ativado

O tratamento por lodo ativado é um dos mais utilizados e difundidos sistemas de tratamento de esgoto, por se tratar de um sistema com baixo custo de implantação, grande eficiência na remoção de matéria orgânica e também por produzirem efluentes que atendem padrões de qualidade atualmente exigidos, exceto no que diz respeito aos micropoluentes (CLOUZOT et al., 2008; FERREIRA; CORAIOLA, 2008).

Uma característica importante desse processo é o tempo de retenção do lodo. Quanto maior o tempo de retenção maior é a eficiência da biodegradação dos poluentes. Por exemplo, quando o tempo de retenção ficar acima de 20 dias, a

biodiversidade microbiológica se torna maior com capacidades fisiológicas mais ampla do que os lodos com tempo de retenção abaixo de 20 dias (CLOUZOT et al., 2008).

Um ponto crítico do sistema é a sedimentabilidade do lodo. Se a mesma não for adequada, a concentração de microrganismos no tanque de aeração será menor que o necessário diminuindo, assim, sua eficácia (SANT'ANNA, 2010).

O 17α -etinilestradiol (EE2) pode ser adsorvido em partículas no tratamento do lodo ativado. Nesse processo, a quantidade de EE2 adsorvida pode chegar a faixa de 60% a 80%, sendo que o restante permanece na fase aquosa. Entretanto, para estrogênios naturais, a taxa de remoção pelo processo de lodos ativados é geralmente maior que 75%, entretanto para 17α -etinilestradiol (EE2) é frequentemente inferior a 80% (CLOUZOT et al., 2008).

Outro fator importante é quanto ao descarte do lodo, pois este também se transforma em uma fonte de disseminação de resíduos de DEs no ambiente (CHAVES, 2016).

Osmose reversa e nanofiltração

A separação por membrana, empregando osmose reversa (OR) e

membranas de nanofiltração (NF), é relatada como sendo eficaz na remoção de micropoluentes, como os DEs. As propriedades da membrana, tais como a hidrofobicidade de superfície e de cargas, desempenha, um papel significativo na retenção de tais compostos, porque estão presentes em níveis extremamente baixos, com grupos funcionais (CHANG et al., 2009).

O processo de membrana permite o uso de maiores concentrações de biomassa no biorreator e maior tempo de retenção, resultando em lodos com maior capacidade de adsorção e melhor degradabilidade dos compostos. Tratamento de águas residuais com esse tipo de tecnologia levou a redução para cerca de 99% dos hormônios. A alta taxa de remoção dos hormônios pode ser explicada pelo menor tamanho dos flocos, resultando em uma maior superfície de contato (CLOUZOT et al., 2008).

Processos Oxidativos Avançados

Os POAs tem sido cada vez mais empregados na remoção e mineralização desses micropoluentes no tratamento de água potável ou de outros sistemas aquosos (CHAVES, 2016).

São processos que envolvem a produção “in situ” de espécies altamente reativas, como o radical hidroxila (OH^\cdot), o

qual é a espécie de oxidante mais poderoso, com potencial de oxidação de 2.80V. Ao contrário de outros radicais, o OH^\cdot não é seletivo e, portanto, reage facilmente com um grande grupo de produtos químicos orgânicos, convertendo-os em produtos menos complexos e intermediários menos tóxicos (GULTEKIN; INCE, 2007).

A eficiência na remoção é geralmente proporcional à potência de oxidação, e esta é em função da estrutura do contaminante, do oxidante e da dose. A estrutura química dos compostos alvos afeta a taxa de oxidação de DEs. Os compostos, que forem desprovidos de porções aromáticas, apresentaram menor eficiência de remoção oxidativa por ozonização (CHANG et al., 2009).

A eficiência na formação de radicais de hidroxilas pode ser aumentada pela radiação UV ou visível ou pela adição de um catalisador (CHAVES, 2016).

Houve uma redução de quase 100% na atividade estrogênica, por aplicação UV/ H_2O_2 (GULTEKIN; INCE, 2007).

Ozonização

A ozonização tem sido considerada como uma tecnologia promissora na remoção de estrogênios naturais e

sintéticos de água potável e efluentes de ETE (CHAVES, 2016).

Devido ao seu elevado potencial de oxidação, o tratamento com ozônio é amplamente utilizado no tratamento da água potável para a desinfecção, remoção de cor, sabor, odor e controle, redução de subprodutos da desinfecção, aumento da biodegradação e também para a degradação de muitos contaminantes orgânicos (BROSÉUS et al., 2009).

Foi demonstrado que ozonização pode efetivamente remover compostos com anéis fenólicos, tais como a estrona, o estradiol e o etinilestradiol (WU et al., 2012).

Esses estudos indicam que os estrogênios são rapidamente oxidados com as baixas doses de ozônio que são usadas em estações de tratamento de água potável, alcançando altas remoções (> 97%). Contudo, em alguns estudos, apesar da atividade estrogênica ter diminuído consideravelmente, uma estrogenicidade residual permaneceu, provavelmente, devido aos subprodutos de oxidação (BILA E DEZOTTI, 2007).

Processo Fenton e Foto-Fenton

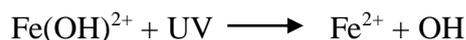
No processo fenton os radicais hidroxila são produzidos a partir do H₂O₂ na presença de íons de Fe (II) em meio

ácido, conforme a equação (CHAVES, 2016).



O processo fenton é indicado por muitos pesquisadores por sua eficácia na remoção de vários poluentes orgânicos perigosos em efluentes (CHAVES, 2016).

O processo que combina irradiação ultravioleta com fenton é chamado foto-fenton e pode ser mais eficiente na degradação dos compostos, pois, a irradiação de UV pode promover a redução do Fe (III) A Fe (II) promovendo assim a regeneração do Fe (II) para a reação com H₂O₂ além de produzir radicais hidroxilas adicionais, veja a equação a seguir (MELO et al., 2009).



Um dos grandes problemas encontrados nos tratamentos por POAs é a geração de novos compostos, por vezes, mais tóxicos de que os de origem. Devido a este fato, as pesquisas relacionadas à degradação por POAs, devem ser acopladas com a análise dos subprodutos formados. Em geral as análises de atividade estrogênica de efluentes tratados por técnicas de POAs, exibiram reduzida ou nenhuma atividade hormonal em

relação a amostra original (GULTEKIN; INCE, 2007).

Adsorção em carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um adsorvente microporoso que pode ser obtido a partir de uma variedade de materiais carbonáceos. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (SILVA GUILARDUCI et al., 2006).

Adsorção em carvão ativado granular (CAG) é usado muitas vezes por causa da alta capacidade de sorção de compostos como os DEs e adsorveu completamente EE2 em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto o CAG tem uma meia vida muito curta, o que o torna dispendioso (CLOUZOT et al., 2008).

O carvão ativado é comumente usado no tratamento de água potável para remoção de micropoluentes. Alguns autores investigaram o uso de processos de filtração com carvão ativado na remoção dos DE, tais como, 17 β -estradiol, bisfenol A e 17 α -etinilestradiol. Os resultados mostraram que são alcançadas remoções (> 99%) em baixíssimas concentrações iniciais do poluente (BILA E DEZOTTI, 2007).

A literatura relata que a atividade estrogênica de alguns DE é reduzida consideravelmente com alguns tratamentos, tais como, ozonização, cloração, lodo ativado e carvão ativado, contudo, é relatada a permanência de um residual de atividade estrogênica no final de alguns tratamentos (CHAVES, 2016).

Em estudos feitos por Pereira et al., 2013, concluiu que a cloração não é suficiente para a completa remoção de E2 em ETA, contudo, constatou-se que a cloração contribuiu para a remoção de E2 nas doses de cloro e tempos de contato comumente aplicados nas ETA. Portanto quando o E2 estiver presente, outros tratamentos devem ser utilizados para a sua completa eliminação (PEREIRA et al., 2013).

No que se refere à legislação mundial pode-se afirmar que não existem diretrizes ou normas que regulamentem o descarte para a maioria dos microcontaminantes (LUO et al., 2014).

No Brasil, a legislação vigente aplicável às águas de consumo humano não engloba os fármacos e desreguladores endócrinos, uma vez que estes compostos não estão incluídos nos parâmetros a serem monitorados (LUO et al., 2014).

No estudo de Raimundo (2007) relatou que no Brasil, há presença de vários desreguladores endócrinos nos rios

da Bacia do Atibaia em São Paulo. Os resultados mostraram a presença de etinilestradiol, um estrógeno, encontrado elevadas em concentrações (4.300 ng/L). Na pesquisa do autor, o mesmo comparou a concentração desse composto com outras publicações internacionais, os resultados apontaram que neste estudo o valor encontrado estava cem vezes superior ao que é comumente observado nas pesquisas publicadas internacionalmente.

CONCLUSÕES

Os desreguladores endócrinos (DE) no meio ambiente podem causar efeitos nocivos na saúde humana e na biota aquática, mesmo em baixas concentrações, podendo levar à extinção ou ao desequilíbrio das populações aquáticas e ainda o aumento de doenças crônicas nos humanos como o câncer no sistema reprodutivo.

Muitos estudos vêm sendo realizados para detectar os DE no meio ambiente, identificar quais substâncias podem ser classificadas como DE, métodos para determinar e quantificar essas substâncias e, principalmente encontrar tratamentos que removem efetivamente esses micropoluentes da água potável e das ETEs de efluentes. As

tecnologias utilizadas na remoção dos estrogênios têm sido bastante investigadas, mas algumas são de alto custo, outras podem gerar novos compostos residuais, que às vezes podem ser mais tóxicos que os de origem ou ainda não removem completamente essas substâncias.

Para a remoção dos DEs é necessário mais investimento na identificação e monitoramento dessas substâncias e implementação de sistemas de tratamento eficientes.

Além da necessidade de métodos confiáveis para comprovar o potencial de desregulação endócrina de vários compostos, é de extrema importância medidas legislativas impositivas que impeçam a sua libertação no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- AMBIENTE BRASIL. **Ambiente Água. Terra, o planeta azul.** Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/agua/artigos_agua_doce/terra_o_planeta_azul.html>. Acesso em: 27 set. 2017.
- ALVES, C. et al. Exposição ambiental a interferentes endócrinos com atividade estrogênica e sua associação com distúrbios puberais em crianças. **Cadernos de Saúde Pública**, v.23, n.5, p. 1005 – 1014, 2007.
- BERGMAN, A. et al. State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012: an assessment of the state of the science of endocrine disruptors prepared by a group

of experts for the United Nations Environment Programme and World Health Organization. World Health Organization, Junho, 2013.

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

BROSÉUS, R. et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. **Water Research**, v.43, n.18, p. 4707 – 4717, 2009.

CHANG, H. S. et al. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. **Journal of Hazardous Materials**, v.172, n.1, p.1 – 12, 2009.

CHAVES, K. S. **Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol-A, β -estradiol, 17α -etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul**. 134 f. Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, 2016.

CLOUZOT, L. et al. 17α -ethinylestradiol: an endocrine disrupter of great concern, analytical methods and removal processes applied to water purification. **Environmental Progress**, v.27, n.3, p. 383 – 396, 2008.

DURIGAN, M. A. B; VAZ, S. R; ZAMORA, P. P. Degradação de Poluentes Emergentes por processos Fenton e Foto-Fenton. **Revista Química Nova**, Curitiba, v.35, n°7, p. 1381-1387, 2012.

FERREIRA, A. P. Desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgotos: Complicações ao meio ambiente. **Acta Scientiarum - Technology**, v.35. n.2, p. 307 – 316, 2013.

FERREIRA, F. D.; CORAIOLA, M. Eficiência do lodo ativado em fluxo contínuo para tratamento de esgoto. **Revista Acadêmica: Ciência Agrária Ambiental**, v.6, n.2, p. 259 – 279, 2008.

GULTEKIN, I.; INCE, N. H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v.85, n.4, p. 816 – 832, 2007.

HAMID, H.; ESKICIOGLU, C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and alude treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. **Water Research**, v.46, n.18, p. 5813 – 5833, 2012.

KUNISUE, T. et al. Women and Their Association with Endometriosis. **Environmental science & technology**, v. 46, n. 8, p. 4624–4632, 2013.

KUSTER, M. et al. Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental Waters from Rio de Janeiro (Brazil). **Environment International**, v.35, n.7, p. 997 – 1003, 2009.

LUO, Y. et al. Science of the Total Environment A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619–641, 2014.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.32, n.1, p. 188 – 197, 2009.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de Recursos Hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista**

Saúde Pública, São Paulo, v.36, 3ª edição, p. 370-374, 2002.

PEREIRA, R. O. et al. Degradação parcial de 17β-estradiol por cloração aplicada ao tratamento da água. **Revista Engenharia Saintária e Ambiental**, Minas Gerais, v.18, n.3, p. 215-222, 2013.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. 2007. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

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

RODGER-GRAY, T. P. et al. **Environment Scientific Technology**, v.34, p.1521, 2000.

ROUTLEDGE, E. J. et al. **Environment Scientific Technology**, v.32, p.1559, 1998.

SANT`ANNA, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 400 pgs., 2010.

SILVA GUILARDUCI, V. V. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v.29, n.6, p. 1226 – 1232, 2006.

SUMPTER J. P., JOHNSON A. C.; Lessons learned from endocrine disruption and their application to other issues concerning trace organics in the aquatic environment. **Environmental science & technology**, v.39; p. 4321-4332; 2005.

WU, Q. et al. Oxidative removal of selected endocrine-disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan. **Science of the Total Environment**, v. 439, p. 18 – 25, 2012.