

Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto

Laudicéia Giacometti Lopes

SAAEJ – Jaboticabal - SP

laudiceia_lopes@globocom

Mary Rosa Rodrigues de Marchi, João Batista Gomes de Souza, José Antônio de Moura

Instituto de Química – Araraquara – SP

Recebido: 12/03/07 – revisado: 17/04/08 – aceito: 17/12/08

RESUMO

Os hormônios estrogênicos são esteróides produzidos naturalmente por humanos e animais, ou sintetizados para utilização como fármacos. Quando excretados e lançados no ambiente, apresentam atividade biológica em concentrações acima de 1 ng L^{-1} . Em contra-partida, processos como biodegradação, fotólise e adsorção, contribuem para a remoção parcial dos hormônios liberados nas fontes de água. Há indícios que a exposição humana aos hormônios estrogênicos contribui com a redução da fertilidade masculina e com o aumento da incidência de câncer de mama. Para a biota, a principal consequência consiste na feminização de peixes machos e na redução do crescimento de plantas. Embora a eficiência dos tratamentos de água convencionais não tenha sido esclarecida totalmente, os tratamentos avançados demonstram remoção acima de 90%. Os processos de tratamento de esgoto apresentam diferentes eficiências para remoção destas substâncias.

Palavras-chave: Alteradores endócrinos, água potável, esgoto.

INTRODUÇÃO

Estudos realizados na Inglaterra revelaram que peixes encontrados à jusante de pontos de lançamento de Estações de Tratamento de Esgoto apresentam alterações no aparelho reprodutor. Neste caso, os peixes machos produzem uma proteína denominada vitelogenina, normalmente produzida por fêmeas sob a influência do hormônio estrogênico 17β estradiol (Fent, 1996). Paralelo a isto, sabe-se atualmente que muitas substâncias atuam diretamente no sistema endócrino tais como os pesticidas metoxicloro e DDT, e como os produtos de decomposição de surfactantes não iônicos alquilfenóis polietoxilados (4 nonilfenol) (Fent, 1996; Vadja, 2006).

Os pesticidas são legalmente reconhecidos como contaminantes no Brasil desde a década de 1980. Com advento destas novas observações relacionadas à exposição de organismos aquáticos ao esgoto, surge interesse a respeito de outras classes de substâncias as quais começam a apresentar características de contaminantes dos recursos hídricos. Diante disto, surgiu a necessidade de relativizar os efeitos tóxicos dos contaminantes clássicos frente

aos contaminantes reconhecidos mais recentemente.

Estudos baseados na síntese de vitelogenina revelam que a atividade estrogênica do 4-nonilfenol é máxima quando atinge cerca de $16 \mu\text{M}$, a qual encontra-se 10^4 a 10^6 ordens de magnitude abaixo da atividade apresentada pelo 17β estradiol. Para o caso do etinilestradiol, hormônio utilizado como contraceptivo, a indução da vitelogenina ocorre em exposições de 10 ng L^{-1} , a 10°C (Fent, 1996). Tais relatos demonstram a relevância dos hormônios como contaminantes ambientais, pois os mesmos estão dispersos no ambiente em concentrações cujo potencial estrogênico pode ser significativo.

Sendo assim, pretende-se neste artigo, prover uma revisão das fontes, da dispersão ambiental, dos efeitos causados pela exposição no ambiente e sumarizar o conhecimento atual a respeito da eficiência das tecnologias de tratamento de água e esgoto para remoção de hormônios estrogênicos.

Fontes de hormônios estrogênicos no ambiente

Os estrogênios naturais compõem um dos três grupos de hormônios esteróides sexuais, classi-

Tabela 1 - Concentrações dos estrogênios E1 (estrone), E2 (17 β estradiol), E3 (estriol), e EE2 (etinilestradiol) no afluente e no efluente de ETEs, em água superficial e potável de vários países.

Origem	Estrogênios (ng L ⁻¹)				Fonte
	E1	E2	E3	EE2	
<i>Afluente ETE</i>					
Canadá	41	15	250		Lee & Peart (1998)
Brasil (Rio de Janeiro, ETE Penha)	40	21			Ternes et al. (1999)
Alemanha	27	15			Ternes et al. (1999)
Itália	52	12	80	3,0	Baronti et al. (2000)
Brasil (Campinas)	4.800	6.700			Ghiselli (2006)
Brasil (Araraquara)		31			Araújo (2006)
<i>Efluente ETE</i>					
Canadá	14	< 5	30		Lee & Peart (1998)
Inglaterra	76	10		4,3	Desbrow et al. (1998)
Canadá	3	6		9	Ternes et al. (1999)
Brasil (Rio de Janeiro, ETE Penha)	7	< 1			Ternes et al. (1999)
Holanda	4,5	0,9		< LD ^a	Belfroid et al. (1999)
Alemanha	9	< 1		1	Ternes et al. (1999)
Itália	9,3	1,0		0,45	Baronti et al. (2000)
Brasil (Campinas)	4.100	5.600			Ghiselli (2006)
<i>Água superficial</i>					
Inglaterra				2 a 15	Aherne & Briggs (1989)
Holanda	0,3				Belfroid et al. (1999)
Alemanha	4,1	3,6		5,1	Kuch & Ballschmiter (2001)
EUA	< 0,3	< 0,1			Boyd et al. (2003)
Espanha	22	< 2,5	< 2,5	< 2,5	Rodriguez-Mozaz et al. (2004)
Israel			8,8	6,1	Barel-Cohen et al. (2006)
Brasil (Campinas) ^b	5.000	6.000			Ghiselli (2006)
Brasil (Jaboticabal)	600	30,6			Lopes (2007)
Brasil (São Carlos)		1,5			Guimarães (2008)
<i>Água potável</i>					
Inglaterra				< 1 a 4	Aherne & Briggs (1989)
Alemanha	0,6	2,1		0,50	Kuch & Ballschmiter (2001)
EUA	< 0,3	< 0,1			Boyd et al. (2003)
Espanha	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	Rodriguez-Mozaz et al. (2004)
Brasil (Campinas)	< 1,059	2.600			Ghiselli (2006)
Brasil (Jaboticabal)		6,9			Lopes (2007)
Brasil (São Carlos)		1,5			Guimarães (2008)

^a LD: 0,3 a 1,8 ng L⁻¹.

^b Captação do rio Atibaia.

ficados como estrogênios, androgênios e progesterona. Os mesmos são produzidos principalmente pelos ovários sob o comando de hormônios proteínicos liberados pela pituitária na corrente sanguínea (Fieser & Fieser, 1959). Eles são responsáveis pelo desenvolvimento de características femininas no início da puberdade e possuem um papel importante na diferenciação sexual, no desenvolvimento pré e pós-nascimento. Pode-se citar como exemplo

de hormônios estrogênicos naturais, o 17 β estradiol, a estrone e o estriol.

Os estrogênios sintéticos também exercem uma influência ambiental importante e são exemplos destes, o dietilestilbestrol, o valerato de estradiol, o sulfato de estrone, o mestranol, o dienestrol e, destacadamente, o etinilestradiol (Rang et al., 2001). As aplicações clínicas dos estrogênios variam de acordo com a dose utilizada e entre as principais

estão a terapia de reposição hormonal e a contracepção.

Uma vez que estes hormônios são produzidos naturalmente ou consumidos como medicamentos, estes são eliminados e encaminhados por diversas rotas ao ambiente (Halling-Sorensen et al., 1998). Primeiramente há produção nos organismos (homens e animais) ou ingestão na forma de medicamentos. Posteriormente há excreção, para a rede coletora de esgotos no caso dos humanos. Em muitos casos, o esgoto é lançado *in natura* nos corpos d'água diretamente. Em outros casos, o esgoto passa por tratamento em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e o efluente é lançado no corpo d'água. Para a excreção animal, o destino é o solo, de onde se atinge o manancial superficial, por escoamento, ou subterrâneo, por infiltração. Estas fontes fornecem água para abastecimento público após passagem por tratamento em Estações de Tratamento de Água (ETAs). Desta forma, as substâncias não removidas nos processos de tratamento de esgoto e de água passariam a ser ingeridas pela população.

A Tabela 1 ilustra os níveis de hormônios encontrados nos esgotos *in natura* (afluente de ETEs), nos esgotos tratados (efluente de ETEs), em águas superficiais e potáveis.

De acordo com a Tabela 1, observa-se que, embora tais substâncias presentes no esgoto estejam em baixos níveis, as mesmas atingem mananciais e água potável em concentrações acima de 1 ng L^{-1} , dose mínima a apresentar efeito biológico (Okho et al., 2002).

Paralelamente, o aumento da população mundial acompanhado pelo aumento da necessidade de produção de alimentos promove um crescimento na produção animal, que torna a contribuição desta para a contaminação ambiental por estrogênios bastante significativa. Como exemplo, pode-se citar a contaminação de nascentes de água com 17β estradiol no nordeste do Arkansas em concentrações de 6 a 66 ng L^{-1} , região com intensiva criação de aves e gado (Peterson et al., 2000).

Alguns mecanismos atuam na depuração destas substâncias, quando dispersas no ambiente. A adsorção ao sedimento do leite do corpo d'água consiste em desses mecanismos e ocorre preferencialmente nas primeiras 24 horas de contato, sendo maior para os hormônios com maior coeficiente octanol água (K_{oc}), assim como para as partículas de menor tamanho (Holthaus et al., 2002). Sendo assim, uma vez que a saturação do sedimento é atingida, o potencial deste mecanismo para inertizar novos lançamentos torna-se praticamente nulo. Além disto, o potencial de adsorção em argilas é bastante

insignificante (entre 0 e 5%, para hematita), sendo melhorado quando a argila encontra-se associada à matéria orgânica (atinge valores máximos próximos à 20%) (Schäfer et al., 2003). O aumento da salinidade também promove o aumento da adsorção entre os hormônios e as partículas de sedimento (Lai et al., 2000), provavelmente devido à redução da solubilidade dos hormônios.

A baixa taxa de adsorção pode contribuir para o acesso dos estrogênios às reservas subterrâneas de água quando possibilita a mobilidade nas camadas dos sedimentos dos mananciais que recebem lançamento de esgoto. A estrona foi encontrada como o principal hormônio em sedimentos superficiais e profundos do rio Ouse, em Sussex, Inglaterra. A concentração máxima encontrada foi de $28,8 \text{ ng g}^{-1}$ de sedimento seco entre 9 e 12 cm de profundidade, estando presente também em sedimentos com profundidade maior que 20 cm e com mais de 120 anos. Considerando que estrona tem meia-vida de 15 dias em sedimentos anóxicos, este fato mostra que hormônios depositados constantemente na superfície do sedimento migram para camadas mais profundas (Labadie et al., 2007).

A biodegradação consiste num mecanismo mais eficiente que a adsorção para remoção dos hormônios estrogênicos do ambiente. Na avaliação da biodegradabilidade dos estrogênios foi observado que em um dia, cerca de 88% de 17β estradiol pode ser biodegradado aerobicamente e em cinco dias, 50% dele é biodegradado anaerobicamente. No entanto, esta biodegradação do 17β estradiol é acompanhada pelo aumento da concentração de estrona, e posteriormente de outros produtos que apresentam potencial estrogênico (Lee & Liu, 2002).

Sobre a contribuição da fotólise, em experimentos de laboratório, concluiu-se que a mesma contribui para a degradação dos estrogênios em água e apresenta a meia vida para 17β estradiol e etinilestradiol de 10 dias (Jürgens et al., 2002).

Efeitos da exposição a hormônios estrogênicos

Dados sobre toxicidade aguda são claros para o dietilestilbestrol que foi utilizado para manutenção da gravidez em pacientes com histórico de abortos espontâneos entre as décadas de 1940 e 1960. Duas décadas depois se descobriu que a exposição neonatal produzia adenocarcinoma vaginal nas filhas adultas. Na ocasião da descoberta, tanto dietilestilbestrol quanto 17β estradiol e etinilestradiol

estimularam alterações semelhantes no aparelho reprodutivo de cobaias animais (Daston et al., 1997).

Considerando-se a exposição crônica, existem evidências de que o aumento da incidência de câncer de testículos e outros males relacionados com a infertilidade masculina podem estar relacionados com a ingestão de estrogênios através da alimentação ou da água (Bjerselius et al., 2001).

A exposição prolongada aos estrogênios também tem sido associada com o aumento da incidência de câncer de mama em mulheres (Daston et al., 1997).

Quanto aos demais organismos, a primeira observação relevante foi feita em 1994, na Inglaterra. Na ocasião, foi observado que efluentes de ETEs são estrogênicos para peixes. Posteriormente, estes foram fracionados e testados em bioensaios com leveduras. As frações que apresentaram potencial estrogênico foram identificadas como sendo 17 β estradiol e estrona (Desbrow et al., 1998). Este fato foi confirmado com a constatação de alta incidência de intersexualidade em populações de peixes selvagens (carpa; *Rutilus rutilus*) do Reino Unido em áreas à jusante do lançamento de efluentes de ETEs (Jobling et al, 1998).

Diante da sensibilidade dos organismos aquáticos a estas substâncias, restam ainda muitas questões a respeito do comportamento das mesmas na cadeia alimentar. Para ostras *Crassostrea gigas*, observou-se que, após 48 horas em contato com hormônio (17 β Estradiol) dissolvido em água do mar, houve a concentração em 31 vezes no tecido mole do mecanismo de alimentação (Le Curieux-Belfond et al., 2005).

Encontraram-se poucos dados sobre a manifestação de tais efeitos nos mananciais brasileiros. Sabe-se que peixes curimatás (*Prochilodus lineatus*) do Rio Mogi-Guaçu estão atingindo maturidade sexual em tamanho e idade inferior ao normal. Este fato também tem sido atribuído à exposição aos estrogênios (Ramos, 2002).

Os impactos da contaminação de água com estrogênio para a flora ainda não foram completamente esclarecidos. Foi encontrado apenas que, nas concentrações presentes no esgoto (0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ de estrogênios), o crescimento vegetativo de alface pode ser afetado (Shore et al., 1992).

Hormônios estrogênicos e o saneamento básico

O conhecimento das características físico-químicas apresenta fundamental importância para que se possa prever o destino ambiental e as melho-

res tecnologias de tratamento tanto de água como de esgoto a serem utilizadas para remoção deste grupo de substâncias.

Os estrogênios possuem um esqueleto comum denominado ciclopentanoperidro-fenantreno e são biossintetizados a partir do colesterol. Os quatro anéis apresentados pela estrutura comum são denominados por letras A, B, C e D, a partir do anel aromático (Figura 1). O anel aromático denominado A é responsável pela transmissão da informação biológica por meio da realização de pontes de hidrogênio com o receptor estrogênico (Okho et al., 2002), conforme pode ser observado na Figura 1.

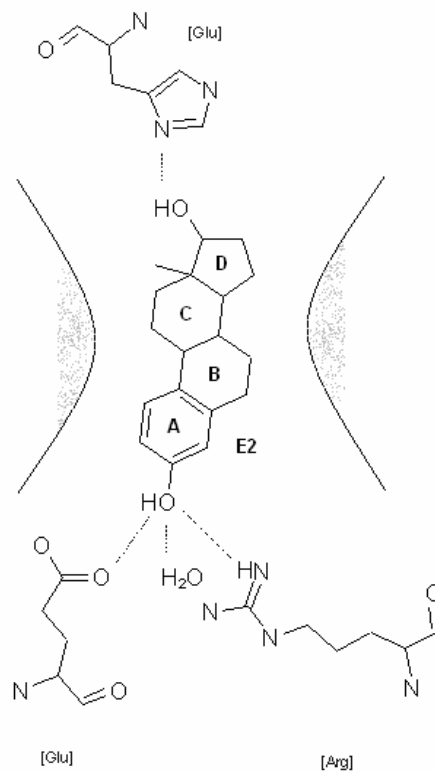


Figura 1 - Ilustração esquemática do modelo de ligação do 17 β estradiol (E2) com o receptor estrogênico humano.

Fonte: Okho et al. (2002). His = histidina; Glu = glicina; Arg = arginina.

Diante da relevância do anel A para propagação do efeito biológico, as tecnologias de tratamento de água e de esgoto devem remover completamente as substâncias ou promover a destruição deste anel por meio de reações químicas.

A solubilidade em água se encontra entre 0,3 mg L⁻¹ para mestranol e 13 mg L⁻¹ para estrona, 17 β estradiol e etinilestradiol (Ying et al., 2002) e é relativamente alta quando comparada à concentração mínima a manifestar efeito biológico em organismos aquáticos (1 ng L⁻¹). Esta característica também sugere dificuldade de remoção completa das substâncias quando presentes em água ou esgoto.

Tratamento de esgoto doméstico

Antes da abordagem sobre a eficiência dos diversos tipos de tratamentos existentes, deve-se destacar as diferenças existentes entre a forma com que os hormônios são excretados e a forma em que exercem atividade biológica.

A excreção diária de hormônios pelas mulheres é de 106 μg de estriol, 14 μg de 17 β estradiol e 32 μg de estrona. Na excreção, os mesmos encontram-se conjugados, ou seja, ligados ao ácido glucurônico (17 β estradiol) ou ao sulfato (estrona) (D'Ascenzo et al., 2003). Os hormônios, quando conjugados, encontram-se na forma inativa, pois perdem completamente a capacidade de ligação ao receptor estrogênico. O processo de quebra da conjugação ocorre no percurso do esgoto entre as residências até as ETEs ou dentro das ETEs. Isso ocorre pelo contato com a elevada população de *Escherichia coli* produtora das enzimas glucuronidase e arilsulfatase (D'Ascenzo et al., 2003). Dessa forma, a rede coletora e as ETEs podem ser consideradas reatores que convertem estrogênios da forma inativa (conjugada) em ativa (livre).

Outra questão relevante consiste no fato de que alguns hormônios estão em equilíbrio entre si, tais como o 17 β estradiol (forma reduzida) e a estrona (forma oxidada). Durante os processos de tratamento, pode haver a conversão de um estrogênio em outro, em função das condições oxidantes/redutoras do meio.

Apesar das ressalvas apresentadas, até o momento não se sabe qual das tecnologias de tratamento de esgoto tem maior capacidade para a remoção de estrogênios nas condições climáticas brasileiras. O primeiro estudo foi conduzido na ETE da Penha, no Rio Janeiro, em 1997. Nessa estação de tratamento, logo após a entrada, cerca de 70% do esgoto era encaminhado para o tratamento pelo processo de lodos ativados e 30% para o processo de filtro biológico (ambos aeróbios). Observou-se que a

remoção pelo processo de lodos ativados apresentou maior remoção para estrona, 17 β estradiol e etinilestradiol (Ternes et al., 1999).

A ETE Samambaia (Campinas-SP), que utiliza somente o processo de lodo ativado, apresentou a eficiência de remoção entre 13,3% para etinilestradiol e 16,9% para 17 β estradiol (Ghiselli, 2006).

Em estudo realizado no Estado do Arkansas (EUA), observou-se que, para o tratamento de esgotos com lodo ativado, a remoção de hormônios foi mais eficiente nos processos em que ocorreu a remoção de nutrientes, ou seja, o tratamento terciário responsável pela remoção de nitrogênio e fósforo. Nesse caso, o lodo apresentava tempo de detenção de 11 a 13 dias e ocorreu a multiplicação de microrganismos capazes de degradar os estrogênios, fato que não ocorre em processos convencionais com tempo de detenção do lodo menor que quatro dias (Andersen et al., 2003).

Os dados preliminares sobre a eficiência da remoção de estrogênios em ETEs que utilizam processos convencionais indicam a necessidade de tratamentos adicionais a serem aplicados no efluente tratado. Bila et al. (2007) aplicaram ozônio em concentração de 1,0 mg L⁻¹ no efluente tratado da ETE da Ilha do Governador, Rio de Janeiro, fortificado com 50 μg L⁻¹ de 17 β estradiol e observaram a remoção de 80% deste estrogênio. O estudo indicou também que em concentrações de 10 mg L⁻¹ de ozônio ainda permanece a concentração residual de 17 β estradiol de 0,2 μg L⁻¹, o que demonstra a dificuldade de tratamento mesmo quando se utiliza alta concentração de ozônio.

Tratamento de água

A remoção de estrogênios em águas de mananciais superficiais tem sido pesquisada quanto aos processos de tratamento para potabilização com tecnologias convencionais e avançadas.

Na pesquisa sobre processos convencionais, têm sido feitas avaliações dos tratamentos completos ou de etapas individuais. Sobre a etapa de desinfecção, sabe-se que o ozônio reage com grande número de compostos e que a constante de velocidade de reação do dióxido de cloro é duas ordens de magnitude menor que a do ozônio, no entanto, é maior que a do cloro gasoso. Ambos os oxidantes, dióxido de cloro e cloro gasoso, reagem primariamente com grupos funcionais ricos em elétrons, como fenóis e aminas, portanto contribuiriam na oxidação de

estrogênios quando aplicados no tratamento de água (Huber et al., 2005).

Além da desinfecção, vários materiais apresentam capacidade de adsorver estrogênios quando presentes em água e poderiam ser utilizados no tratamento convencional. Dentre os materiais, está o carvão ativado granular, a quitosana, a quitina e adsorvente orgânico preparado a partir de lodo de ETE calcinado (Zhang & Zhou, 2005). Em comparação feita por tais autores, o adsorvente orgânico apresentou melhor desempenho (87.500 mL g⁻¹ para estrona e 116.000 mL g⁻¹ para 17 β estradiol), seguido pelo carvão ativado granulado (9.290 mL g⁻¹ para estrona e 12.200 mL g⁻¹ para 17 β estradiol). A desvantagem da utilização do método de adsorção para a remoção dos hormônios consiste no tempo para atingir o equilíbrio, que pode ser de até 125 horas para o carvão ativo granular, conforme observado pelos mesmos autores.

O tratamento de água por adsorção de contaminantes orgânicos em carvão ativado em pó (CAP) também foi estudado por Veras (2006) que avaliou 4 tipos de CAPs comercializados no Brasil, um de origem animal (osso) e três de origem vegetal, sendo dois de madeira e um de coco. Para remoção de 17 β estradiol (1 µg L⁻¹), observou-se que o carvão de origem animal apresentou 100% de remoção e os de origem vegetal ficaram abaixo de 87% de redução para as condições estudadas que contemplaram uma concentração de CAP de 20 mg L⁻¹.

Considerando-se o processo de tratamento convencional completo, Ghiselli (2006) observou a eficiência de remoção de 13 a 30% para 17 β estradiol para o sistema de abastecimento de Campinas-SP.

Além das técnicas convencionais de tratamento de água, existem tecnologias avançadas a serem utilizadas quando as técnicas convencionais não são aplicáveis. A utilização de membranas para a remoção de compostos orgânicos de baixa massa molecular tem sido proposta como alternativa. Nessa classe de tecnologias, estão inseridas a osmose reversa, a nanofiltração e a ultrafiltração. Em todos os casos, a remoção se dá devido à carga e ao volume molecular (Schäfer et al., 2003). A nanofiltração difere da osmose reversa porque a primeira retém somente íons multivalentes (Schäfer et al., 2003). As membranas de nanofiltração possuem características intermediárias entre a ultrafiltração e a osmose reversa (Schäfer et al., 2003).

Para processos de nanofiltração com membranas de poliamida-uréia, com o diâmetro de poro

inferior ao da molécula, o mecanismo predominante é de "peneiramento molecular" (Schäfer et al., 2003). A nanofiltração apresenta capacidade de remoção entre 95 e 99% na faixa de concentração entre 1 e 1.000 ng L⁻¹. Amorim (2007) também avaliou o processo de nanofiltração para remoção de 17 β estradiol em concentração de 10 µg L⁻¹ em água deionizada e pode constatar que a membrana composta (poliamida em suporte de polissulfona) apresenta maior desempenho (redução de 79%) do que a de acetato de celulose (redução de 55%) considerando-se um período de filtração de 10 horas.

Quanto à osmose reversa (Nghiem et al., 2002), para membranas de poliamida com diâmetro do poro maior que da molécula de estrona, prevalece o mecanismo de retenção por adsorção por meio da formação de ligações de hidrogênio. Essa retenção se mantém acima de 95% e reduz até 10% para soluções com pH maior que o pKa da estrona (10,5), pelo comprometimento da formação de ligações de hidrogênio.

Outra técnica avançada de tratamento que pode ser utilizada é a degradação por fotocatalise com TiO₂ (Okho et al., 2002), a qual apresenta degradação de mais de 99% de 17 β estradiol em 30 minutos, em solução com concentração 10⁻⁶ mol L⁻¹. Nesse caso, os produtos gerados foram identificados como sendo 10ε-17β-diidroxi-1,4-estradienona3 (DEO), androsta-4,16-dienona (ADO) e testosterona (TS).

A fotodegradação da estrona também é possível com o sistema foto-Fenton [UV-VIS/Fe(III)/H₂O₂]. No arranjo testado por Feng et al. (2005), utilizando concentrações de 185 µmol L⁻¹, a eficiência de remoção foi de 98,4% após 160 minutos de irradiação.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A literatura apresenta até o momento, alguns esclarecimentos sobre a dispersão dos hormônios no ambiente. Dados sobre a concentração mínima a apresentar efeito biológico, os impactos na biota e os mecanismos que atuam como sorvedouros são conhecidos. A pesquisa sobre desempenho das tecnologias convencionais de tratamento de água e esgoto é incipiente embora alguns aspectos sobre as tecnologias avançadas já estejam disponíveis. São necessários estudos complementares que avaliem a importância da inclusão do controle de estrogênios como critério para classificação de água potável.

Além disto, o crescimento populacional faz com que o reuso se torne uma alternativa para o aumento no consumo de água, sendo este mais um motivo para aperfeiçoar os processos de tratamento de esgotos. Adicionalmente, há o desafio de desenvolver técnicas analíticas que sejam práticas e de baixo custo para que este controle possa ser conduzido por agências reguladoras e prestadores de serviços na área de saneamento.

REFERÊNCIAS

- AHERNE, G. W.; BRIGGS, R. The relevance of the presence of certain synthetic steroids in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v. 41, n. 10, p. 735-736, 1989.
- AMORIM, F. F. *Remoção dos contaminantes orgânicos 17 β estradiol e saxitoxinas (STX, Neo-STX e dc-STX) por meio de nanofiltração: avaliação em escala de bancada*. 2007. 133 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- ANDERSEN, H.; STEGRIST, H.; HALLING-SORENSEN, B.; TERNES, T. A. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 18, p. 4021-4026, 2003.
- ARAÚJO, J. C. *Estudo da eficiência do tratamento de efluentes domésticos da cidade de Araraquara – SP na remoção de hormônios sexuais*. 2006. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- BAREL-COHEN, K.; SHORE, L. S.; SHEMESH, M.; WENZEL, A.; MUELLER, J.; KRONFELD-SCHOR, N. Monitoring of natural and synthetic hormones in a polluted river. *Journal of Environmental Management*, v. 78, n. 1, p. 16-23, 2006.
- BARONTI, C.; CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; SAMPERI, R. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 24, p. 5049-5066, 2000.
- BILA, D.; MONTALVÃO, A. F.; AZEVEDO, D. A.; DEZOTTI, M. Estrogenic activity removal of 17 β -estradiol by ozonation and identification of by-products. *Chemosphere*, v. 69, n. 5, p. 736-746, 2007.
- BJERSELIUS, R.; LUNDSTEDT-ENKEL, K.; ÓLSEN, H.; MAYER, I.; DIMBERG, K. Male gold fish reproductive behaviour and physiology are severely affected by exogenous exposure to 17 β Estradiol. *Aquatic Toxicology*, v. 53, n. 2, p. 139-152, 2001.
- BELFROID, A. C.; VAN DER HORST, A.; VETHAAK, A. D.; SCHÄFER, A. J.; RIJIS, G. B. J.; WEGENER, J.; CONFINO, W. P. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. *Science of Total Environment*, v. 225, n. 1/2, p. 101-108, 1999.
- BOYD, G. R.; REEMTSMA, H.; GRIMM, D. A.; MITRA, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA, and Ontario, Canada. *Science of the Total Environment*, v. 311, n. 1/3, p. 135-149, 2003.
- D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; MANCINI, R.; MASTROPASQUA, R.; NAZZARI, M.; SAMPERI, R. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *The Science of the Total Environment*, v. 302, n. 1/3, p. 199-209, 2003.
- DASTON, G. P.; GOOCH, J. W.; BRESLIN, W. J.; SHEREY, D. L.; NIKIFOROV, A. I.; FICO, T. A.; GORSUCH, J. W. Environmental estrogens and reproductive health: a discussion of the human and environmental data. *Reproductive Toxicology*, v. 11, n. 4, p. 465-481, 1997.
- DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 11, p. 1549-1565, 1998.
- FENG, X.; DING, S.; TU, J.; WU, F.; DENG, N. Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system. *Science of the Total Environmental*, v. 345, n. 1-3, p. 229-237, 2005.
- FENT, K. Endocrinically active substances in the environment: findings and problems. In: GIES, A. (Org.). *Endocrinically active chemicals in the environment*. Berlin: Federal Environmental Agency, 1996. p. 69-81
- FIESER, L. F.; FIESER, M. *Steroids*. New York: VNR, 1959. 628 p.
- GHISELLI, G. *Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)*. 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- GUIMARÃES, T. S. *Detecção e quantificação dos hormônios sexuais 17 β estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e 17 α etinilestradiol (EE2) em água de abastecimento: estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento). 2008. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

- HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LUTZHOFT, H. C. H.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review. *Chemosphere*, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.
- HOLTHAUS, K. I. E.; JOHNSON, S. C.; JURGENS, M. D.; WILLIAMS, R. J.; SMITH, J. J. L.; CARTER, J. E. The potencial for estradiol and ethinylestradiol to sorb to suspended and bed sediments in some English rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 21, n. 12, p. 2526-2535, 2002.
- HUBER, M. M.; KORHONEM, S.; TERNES, T. A.; VON GUTEN, U. Oxidation of pharmaceutical during water treatment with chlorine dioxide. *Water Research*, v. 39, n. 15, p. 3607-3617, 2005.
- JOBLING, S.; NOLAN, M.; TYLER, C. R.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J. P. Widespread sexual disruption in wild fish. *Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 17, p. 2498-2506, 1998.
- JÜRGENS, M. D.; HOLTHAUS, K. I. E.; JOHNSON, A. C.; SMITH, J. J. L.; HETHERIDGE, M.; WILLIAMS, R. J. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 21, n. 3, p. 480-488, 2002.
- KUCH, H. M.; BALLSCHMITER, K. Determination of endocrine disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 15, p. 3201-3206, 2001.
- LABADIE, P.; CUNDY, A. B.; STONE, K.; ANDREWS, M.; VALBONESI, S.; HILL, E. M. Evidence for the migration of steroidal estrogens through river bed sediments. *Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 12, p. 4299-4304, 2007.
- LAI, K. M.; JOHNSON, K. L.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 18, p. 3890-3894, 2000.
- LE CURIEUX-BELFOND, O.; FIEVET, B.; SÉRALINI, G. E.; MATHIEU, M. Short-term bioaccumulation, circulation and metabolism of estradiol-17 β in the oyster *Crassostrea gigas*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 325, n. 2, p. 125-133, 2005.
- LEE, H.-B.; PEART, T. E. Determination of 17 β Estradiol and its metabolites in Sewage effluent by solid phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of AOAC International*, v. 81, n. 6, p. 1209-1216, 1998.
- LEE, H. B.; LIU, D. Degradation of 17 β Estradiol and its metabolites by sewage bacteria. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 134, n. 1/4, p. 351-366, 2002.
- LOPES, L. G. *Estudo sobre a ocorrência de estrógenos em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal* – SP. 2007. 121 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- NGHIEM, L. D.; SCHÄFER, A. I.; WAITE, T. D. Adsorptive interactions between membranes and trace contaminants. *Desalination*, v. 147, n. 1/3, p. 269-274, 2002.
- OKHO, Y.; JUCHI, K.-I.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; NAKASHIMA, T.; IGUCHI, T.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. 17 β Estradiol Degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 19, p. 4175-4181, 2002.
- PETERSON, E. W.; DAVIS, R. K.; ORNDORFF, H. A. 17 β -Estradiol as an indicator of animal waste contamination in mantled karst aquifers. *Journal of Environmental Quality*, v. 29, n. 3, p. 826-834, 2000.
- RAMOS, R. O. *Alterações ambientais do Rio Mogi Guaçu e reflexo nas variáveis reprodutivas e indução hormonal no curimatá Prochilodus lineatus (Valenciennes, 1836)*. 2002. 75 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2002.
- RANG, H. P.; DALE, M. M.; RITTER, J. M. *Farmacologia*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 2001. 703 p.
- RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. T.; BARCELÓ, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A*, v. 1045, n. 1/2, p. 85-92, 2004.
- SCHÄFER, A. I.; NGHIEM, L. D.; WAITE, T. D. Removal of natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 1, p. 182-188, 2003.
- SHORE, L. S.; KAPULNIK, Y.; BEN-DOR, B.; FRIDMAN, Y.; WININGER, S.; SHEMESH, M. Effects of estrone and 17 β Estradiol on vegetative growth of Medicago Sativa. *Physiologia Plantarum*, v. 84, n. 2, p. 217-222, 1992.
- TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of Total Environment*, v. 225, n. 1/2, p. 81-90, 1999.
- VADJA, A. M. *Reproductive disruption of fishes by endocrine active wastewater effluent*. 2006. 176 f. Tese (Doutorado em Filosofia) – University of Colorado, Boulder, 2006.
- VERAS, D. F. *Remoção de perturbadores endócrinos 17 β estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada*. 2006. 139 f. Dissertação

(Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

YING, G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y.-J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*, v. 28, n. 6, p. 545-551, 2002.

ZHANG, Y.; ZHOU, J. L. Removal of estrone and 17 β Estradiol from water by adsorption. *Water Research*, v. 39, n. 16, p. 3991-4003, 2005.

Estrogenic Hormone Occurrence in the Environment and Efficiency of the Treatment Technologies for Removal in Water and Sewage

ABSTRACT

Estrogenic hormones are steroids produced naturally by humans and animals or synthesized for application as drugs. When excreted and discharged into the environment, they show biological activity in concentrations above 1 ng L⁻¹. Nevertheless, processes such as biodegradation, photolysis and absorption contribute to partial removal of the hormones leaching into the water sources. There is evidence that human exposure to estrogenic hormones contributes to reduction in male fertility and an increased incidence of breast cancer. For the ecological biota, the consequences are the feminization of male fish and a reduction in plant growth. While the efficiency of conventional water treatments has not been clarified, advanced treatments demonstrate removal efficiencies of over 90%. Sewage treatment shows different efficiencies for the removal of these substances.

Keywords: Endocrine disruptors, drinking water, sewage.