

Capítulo II

Perspectiva Ambiental

1. Nota Introdutória ^[54]

A água, recurso limitado e precioso, base de toda a vida na Terra, é tanto mais importante quanto maior for o risco de desertificação e de poluição. Em comparação com outros, o nosso país não pode ser considerado desfavorecido em recursos hídricos.

A variabilidade do escoamento dos rios portugueses é muito grande, ao longo do ano (caudais muito baixos ou nulos durante o Verão e elevados nas épocas de maior precipitação), e de ano para ano, tendo como consequência a possibilidade de ocorrerem situações de grande escassez de água.

Nesta situação, todas as actividades que desregulem o ciclo hidrológico, que afectem a quantidade e a qualidade de água de forma irreversível são graves e não devem, ou melhor, não podem ocorrer.

A utilização da água varia de uma região para outra e altera-se durante as diferentes fases do processo de desenvolvimento dessas regiões. Nas primeiras fases predomina o consumo de água por parte da população, gado e rega; também se utiliza a água para a pesca, a navegação e a produção de energia mediante sistemas simples.

Nas fases mais avançadas desenvolvem-se sucessivamente estruturas complexas de utilização da água, as quais incluem o consumo industrial, a produção de energia térmica e os sistemas de agricultura intensiva, os complexos sistemas de energia hidráulica, a construção de grandes barragens, os complicados projectos de regulação fluvial e as complexas redes de distribuição, entre outros.

Os principais usos funcionais da água podem-se dividir em dois grandes grupos ^[55]:

- Usos substractivos: doméstico, rega e indústria
- Usos intrafluviais: produção de energia hidráulica, pesca comercial, transporte e actividades de recreio.

Há ainda a considerar o caso em que a água é utilizada como receptora de águas residuais, quer urbanas, quer industriais.

A acção da poluição sobre o recurso hídrico não se manifesta na quantidade, mas sim na qualidade desta, condicionando a sua utilização nos sectores doméstico, agrícola e industrial. Este tipo de degradação pode ser causado por fontes localizadas ou pontuais, ou por fontes não localizadas ou "difusas".

A poluição por fontes pontuais tem uma solução relativamente fácil, quer pela aplicação do princípio poluidor-pagador, obrigando directa ou indirectamente à recuperação na fonte, ou pela eliminação total da fonte poluidora, caso tal seja recomendável. É também possível ajustar o nível de assimilação do meio receptor, dependendo apenas das condições económicas (tipo e grau de tratamento dos efluentes).

Os casos de poluição "difusa", resultantes da actividade humana dispersa, embora mais discretos, revelam ter uma importância extrema, tão grande ou até maior que os da poluição pontual anteriormente apontados. De facto, a poluição "difusa" levanta problemas de difícil solução. Isto porque muitas vezes não é possível a detecção da causa e/ou origem, o que inviabiliza a sua eliminação na fonte, ou a redução a níveis da capacidade de assimilação do meio. Temos como exemplo, a poluição provocada pela actividade agrícola (adubos, pesticidas) e pela actividade urbana (esgoto urbano).

2. Fontes de Poluição

Durante esta última década, o aumento do conhecimento relativo à contaminação da água por substâncias orgânicas levou ao alargamento do número de compostos em estudo, os quais, podem afectar a saúde ou o bem-estar de uma comunidade de várias formas. A importância da contaminação química envolve normalmente quantidades vestigiárias de substâncias (especialmente substâncias orgânicas). Outros potenciais riscos para a saúde são também associados à água de consumo, como por exemplo, a transmissão de doenças de etiologia bacteriana, vírica ou parasitária). A importância relativa de cada um destes riscos deve ser levada em conta, tendo em consideração a situação local ou regional ^[56, 57].

A diversidade de compostos orgânicos que podem ocorrer nas águas de abastecimento é muito vasta, não só porque podem existir nas águas captadas mas também porque se podem formar durante o processo de tratamento da água, nomeadamente, durante o processo de desinfecção.

Uma vez que os meios hídricos naturais são utilizados frequentemente como meios receptores, agentes de transporte de esgotos domésticos e industriais e ainda receptores de escorrências agrícolas, as águas superficiais são as mais vulneráveis à poluição.

Estudos recentes indicaram que das cerca de 2000 substâncias já encontradas nas águas, 600 são do tipo orgânico, havendo todo o interesse na análise deste tipo de compostos, já que grande parte deles é biologicamente activo. Estas substâncias orgânicas aparecem na água por várias vias ^[58, 56]:

- Contaminação ambiental, a qual depende do desenvolvimento urbano, agropecuário e industrial da região
- Processo de tratamento da água, o qual pode influenciar o teor de compostos orgânicos presentes na água, não só devido à eficácia do processo de coagulação/floculação, como também devido ao próprio processo de desinfecção utilizado
- Materiais que estão em contacto com as águas, os quais dependem da entidade distribuidora e da legislação vigente

Deste modo, os laboratórios têm como desafio a implementação de técnicas analíticas capazes de rastrear e quantificar estes compostos.

A indústria é um importante sector utilizador de água, sendo responsável pela descarga de grandes quantidades de carga poluente. Uma vez que os estabelecimentos industriais se localizam preferencialmente na faixa litoral, as regiões hidrográficas do litoral são as mais afectadas pela poluição industrial, enquanto as do interior apresentam especialmente a influência do sector agrícola.

Sendo a actividade industrial, e em especial a indústria transformadora, a principal responsável pelas cargas poluentes, em quantidade e qualidade, lançadas nos cursos de água, referem-se de seguida as principais indústrias nacionais ^[59, 60]:

- Indústrias extractivas: indústrias mineiras
- Indústrias agro-alimentares: azeite e oleaginosas, lacticínios e outras
- Indústrias de bebidas: refrigerantes e bebidas alcoólicas

- Indústrias agropecuárias: matadouros e criação de animais
- Indústria têxtil: têxteis, curtumes e tinturaria
- Indústria de celulose e pasta de papel
- Indústrias químicas e derivados do petróleo
- Indústrias de cimentos e de materiais de construção
- Indústria de madeira e aglomerados
- Indústria metalúrgica e metalomecânica
- Indústria de cerâmica
- Indústria de borracha
- Indústria de sabões
- Indústria de resinas e colas

No que diz respeito aos produtos de utilização agrícola e pecuária são de referir como principais poluentes os:

- Fertilizantes
- Pesticidas
- Produtos farmacêuticos, como os medicamentos e os promotores de crescimento

2.1. Resíduos

Entende-se por resíduo, qualquer substância ou objecto de que o detentor se desfaz ou tem intenção ou a obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos (LER) ou ainda da alínea u) do artigo 3º do Decreto-Lei 178/2006, de 5 de Setembro ^[61, 62].

Consoante as suas características e origens, existem vários tipos de resíduos.

Quanto à sua origem (tipo de actividades que os produz), os resíduos poderão ser agrupados em três categorias principais, resíduos urbanos, resíduos hospitalares e resíduos industriais.

Quanto às suas características físicas e químicas, os resíduos podem ser agrupados em perigosos, não perigosos, inertes, biodegradáveis e resíduos líquidos.

Os resíduos urbanos, industriais e hospitalares representam uma fonte importante de poluição que se traduz na contaminação não só dos solos como também dos cursos de água, superficial e subterrânea.

Diversos poluentes e contaminantes são muitas vezes eliminados de forma inadequada não respeitando o meio ambiente.

Nos dias de hoje, é cada vez mais importante perceber o impacto ambiental ao qual estamos sujeitos, e pelo qual somos responsáveis, para reduzir ao máximo as fontes de contaminação com vista a um desenvolvimento sustentável e à protecção das espécies. As acções de sensibilização e medidas de controlo e restrição, no âmbito da gestão de resíduos, são duas peças fundamentais com vista à redução da poluição. As atitudes quer do sector industrial, quer da população em geral, na implementação da política dos três R (reduzir, reutilizar e reciclar) são imperativas à sustentabilidade.

A panóplia de resíduos sólidos, a sua persistência no meio ambiente e a forma como são eliminados e tratados, traduzem-se na forma de interacção com as diversas matrizes ambientais e num vasto conjunto de potenciais efeitos negativos nos seres vivos.

Neste grupo destacam-se os produtos farmacêuticos indevidamente eliminados, a matéria orgânica e outros resíduos sólidos urbanos, e os resíduos provenientes da actividade industrial, como plásticos, metal e vidro, entre outros. A variedade de compostos químicos e respectivos produtos de degradação que podem ser encontrados na natureza depende da sua origem.

Não só os resíduos constituem uma fonte importante de poluição, como também os processos inerentes ao seu tratamento. Por exemplo, a destruição pela via térmica, designada por incineração, de resíduos perigosos e não perigosos, pode ocasionar emissões de substâncias que poluem a atmosfera, a água e o solo, com efeitos nocivos na saúde humana. O controlo das emissões para a atmosfera dos seus principais produtos (metais pesados, dioxinas, furanos, monóxido de carbono, cloreto de hidrogénio, entre outros) e a monitorização das águas residuais resultantes desta actividade fazem parte das medidas de redução da poluição resultante do processo de incineração. Com o mesmo objectivo, os resíduos gerados no desenvolvimento desta actividade devem ser reduzidos ao máximo e, na medida do possível, ser reciclados, e o seu transporte, principalmente quando se trata de resíduos secos, deve ser feito de forma adequada para evitar a sua dispersão no meio ambiente ^[63].

2.1.1. Resíduos Hospitalares

Por definição legal ^[64], os resíduos hospitalares são resultantes das actividades médicas desenvolvidas em unidades de prestação de cuidados de saúde, em actividades de prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação e investigação, relacionada com seres humanos ou animais, em farmácias, em actividades médico-legais, de ensino e em quaisquer outras que envolvam procedimentos invasivos.

Contemplam uma série de resíduos orgânicos, entre outros, que para além das suas propriedades inerentes à substância química em questão, podem ser passíveis de conter microrganismos patogénicos e de serem veículos de doenças infecto-contagiosas.

No grupo dos produtos farmacêuticos destacam-se os antibióticos de uso humano e veterinário (eritromicina, lincomicina, sulfametoxazole), os analgésicos e anti-inflamatórios (codeína, ibuprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenac, fenopropeno), os fármacos de utilização psiquiátrica (diazepam), os reguladores lípidicos (ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico), β -bloqueadores (metoprolol, propranolol, timolol), meios de contraste para raio-X (iopromida, iopamidol, diatrizoato) e hormonas de síntese (estradiol, estrona, estriol, dietilestilbestrol, etinilestradiol), entre outros.

2.1.2. Resíduos Industriais

No que se refere aos resíduos industriais, trata-se de produtos resultantes dos vários processos de preparação e fabrico. De acordo com a actividade industrial em questão, assim poderão existir vários tipos de resíduos. Poderão ser resíduos relativamente inócuos se comparados com os resíduos urbanos, mas em quantidades muito superiores. Mas também poderão ser produtos perigosos e é necessário que sejam processados da forma adequada, de modo a não haver perigo para a saúde pública.

A diversidade de resíduos industriais, nomeadamente das indústrias extractivas e indústrias transformadoras pode ser consultada na Lista Europeia de Resíduos. Neste grupo de resíduos incluem-se os plásticos, o papel, a madeira, as fibras, a borracha, o metal, os óleos, os resíduos alcalinos ou ácidos, entre outros, de diferentes composições ^[65].

2.1.3. Resíduos Sólidos Urbanos

O contínuo desenvolvimento de novas tecnologias e novos materiais traduz-se em toda uma panóplia de materiais que são utilizados individualmente. Os resíduos sólidos urbanos são todo e qualquer resíduo produzido a nível doméstico, comercial ou até como resultado da actividade industrial e serviços de saúde, desde que a sua composição e volume se enquadre no padrão definido para resíduo doméstico.

São normalmente compostos por matéria orgânica, uma grande variedade de embalagens (de alimentos, de produtos de limpeza, plásticas, metálicas, de cartão, etc.).

Outro dos aspectos a considerar é a eliminação indevida de produtos farmacêuticos que viabiliza a sua presença nos resíduos sólidos urbanos e que se pode traduzir numa série de efeitos nocivos. O destino dos resíduos sólidos urbanos é normalmente o aterro sanitário que, caso não seja devidamente impermeabilizado, pode resultar em contaminação dos lençóis freáticos ^[64].

2.1.4. Esgoto Urbano ^[54]

A contaminação ambiental pelo esgoto urbano ocorre principalmente ao nível da água e dos solos. O esgoto urbano pode ser um veículo importante de inúmeras substâncias, nomeadamente a matéria orgânica e inorgânica em solução ou em suspensão. A sua carga microbiana é elevada, podendo ser encontrados microrganismos não patogénicos e patogénicos. De salientar o volume de produtos químicos (detergentes) usados diariamente nas actividades domésticas, donde resulta uma grande quantidade de agentes tensoactivos.

A libertação do esgoto no meio ambiente deverá prever, sempre que necessário, o tratamento das águas residuais, seguido do seu adequado lançamento no corpo receptor, que pode ser um lago, rio ou mar.

2.2. Sistema de Abastecimento de Água: Produtos Químicos e Materiais em Contacto

Nas últimas décadas tem havido uma crescente preocupação respeitante aos efeitos que os produtos químicos e os materiais usados no sistema de abastecimento de água podem ter na qualidade de água. Na gestão da qualidade da água em sistemas de

abastecimento, pode-se afirmar que estamos perante um reactor complexo, onde se estabelecem trocas entre o meio e os materiais presentes, originando alterações derivadas de mecanismos electroquímicos, fenómenos biológicos, oxidação e corrosão, entre outros ^[66].

Salvo situações excepcionais pouco frequentes, as águas naturais captadas com destino à produção de água para consumo humano, devem ser submetidas a tratamento adequado, antes de entrar nos sistemas de distribuição, de forma a garantir-se o seu consumo com segurança. A alteração da qualidade das águas naturais obtém-se através de várias etapas de tratamento que se interligam de forma coerente num determinado espaço físico, constituindo o que se denomina estação de tratamento de água (ETA) ^[58].

Entre os produtos químicos usados no processo de tratamento, são exemplos o hidróxido de cálcio, o sulfato de alumínio líquido, o cloro líquido, o hipoclorito de sódio, o dióxido de carbono, a poliacrilamida (polielectrólito), o ácido sulfúrico e o carvão activado.

A qualidade dos produtos a usar no tratamento de água tem de estar de acordo com as exigências regulamentares portuguesas e/ou europeias em vigor, de modo a garantir a ausência de substâncias tóxicas na água ou que estas estejam presentes em concentrações inferiores aos valores máximos exigidos por lei.

As figuras II.1 e II.2 ilustram de forma resumida os vários tipos de subprodutos da desinfecção, de acordo com os dois principais processos de desinfecção/oxidação utilizados: ozonização e cloração.

A crescente industrialização, urbanização e utilização intensiva de produtos químicos na agricultura associada a um aumento da diversidade e quantidade de poluentes nos corpos de água origina uma maior dificuldade no tratamento. Se a estas dificuldades se acrescentar a formação de subprodutos da desinfecção, potencialmente tóxicos ou capazes de exercer outro tipo de efeitos nos organismos, facilmente se entende os enormes esforços verificados na década de setenta, na investigação e o desenvolvimento de esquemas de tratamento de desinfecção alternativos com o objectivo de eliminar aqueles subprodutos.

Nestes últimos anos, tem havido uma preocupação crescente sobre a possível toxicidade dos agentes desinfectantes e respectivos subprodutos da desinfecção. A natureza dos efeitos adversos do cloro, do ozono ou de outro agente desinfectante necessita de ser bem caracterizada e documentada.

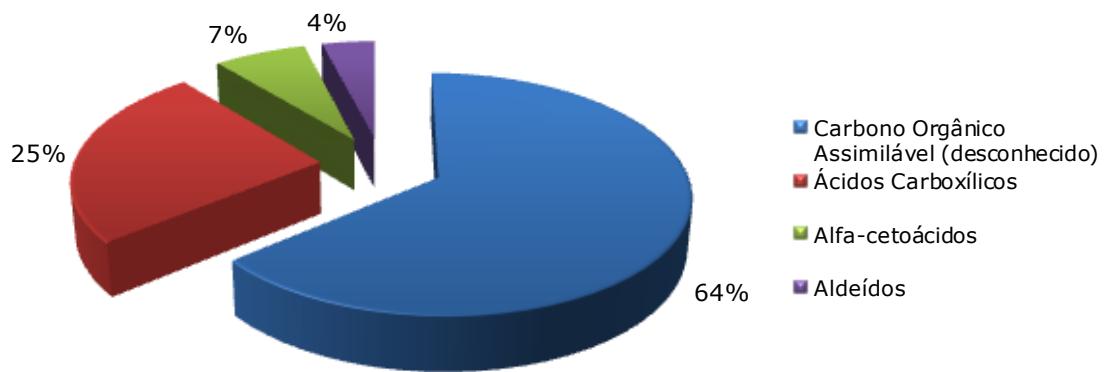


Figura II.1: Teores relativos de subprodutos da desinfecção por ozono, na água para consumo humano, como proporção da quantidade total de carbono assimilável [67].

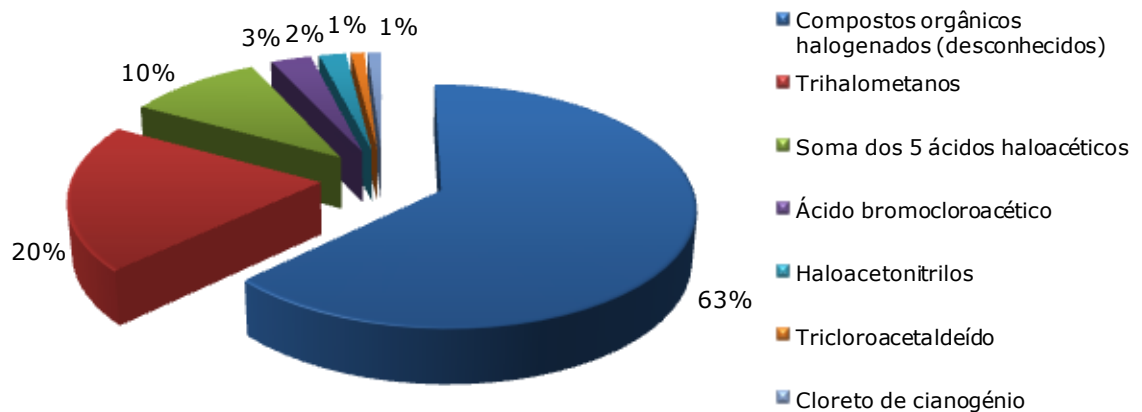


Figura II.2: Teores relativos de subprodutos da cloração, na água para consumo humano, em proporção ao conteúdo orgânico halogenado total [67].

Uma água de boa qualidade na origem é um bom princípio para reduzir a quantidade de desinfectante e conseqüentemente permitir um maior controlo na formação de subprodutos. Como isto nem sempre é possível, existem várias opções a ter em conta e cada abastecimento deverá estudar o seu caso particular, tendo em atenção os devidos custos, em alguns casos importantes, que estas práticas de controlo podem requerer. Globalmente, estas práticas podem resumir-se em três campos:

- Utilização de um desinfectante alternativo ou modificação da desinfecção
- Eliminação dos precursores antes da desinfecção
- Eliminação dos subprodutos uma vez formados

No que se refere aos materiais presentes em sistemas de abastecimento de água, os mais comumente utilizados são:

- Betão e argamassas de ligantes hidráulicos e seus componentes (cimentos, inertes, água, aditivos, adjuvantes e fibras)
- Plásticos, compósitos de matriz polimérica e elastómeros
- Metais, especialmente aços para armaduras passivas e de pré-esforço, ferro fundido e aço não-ligado

Estes materiais constituem todo o sistema de abastecimento de água, desde tubagens, condutas, reservatórios e respectivos revestimentos, peças de união, caixas de visita, válvulas e bombas, entre outros ^[68].

Os materiais e produtos químicos utilizados em sistemas de abastecimento de água, desde o tratamento, o transporte, a armazenagem até à distribuição, podem interferir na qualidade e segurança da água de diferentes formas ^[66]:

- Alteração das características físicas e organolépticas da água, por exemplo, cor, sabor e turvação
- Alteração das características químicas da água
- Desenvolvimento bacteriológico/atividade microbológica
- Migração de substâncias tóxicas a partir de materiais orgânicos, como por exemplo, revestimentos e tubagens plásticas
- Migração de substâncias tóxicas a partir de materiais não orgânicos, como por exemplo, cimentícios e metálicos

Neste sentido, a aprovação prévia dos materiais em contacto com a água e a selecção do desinfectante ideal, capaz de exercer o seu efeito de uma forma inerte, é uma tarefa complexa e de grande responsabilidade no sentido de garantir a qualidade e segurança desses mesmos materiais e produtos químicos.

2.3. Compostos Desreguladores Endócrinos

As fontes de poluição abordadas apresentam características muito diversas, embora tenham em comum a forma como contribuem para a exposição, directa ou indirecta, às substâncias de que são compostas.

Os tipos de compostos associados, plásticos, medicamentos e outros produtos farmacêuticos, produtos químicos, entre muitos outros, são, com certeza, um dos aspectos a considerar na problemática dos desreguladores endócrinos.

No âmbito dos compostos desreguladores endócrinos estudados no presente trabalho (bisfenol A, alquilfenóis, hormonas naturais e hormonas de síntese), descrevem-se de seguida as suas principais fontes de contaminação e a forma como estes contaminantes podem ocorrer na natureza, principalmente na água.

A presença destes compostos na água pode ocorrer de forma directa ou indirecta. A contaminação das águas residuais e dos solos, devido a escorrências, pode traduzir-se na contaminação de águas superficial e, embora menos frequente, de águas subterrâneas devido à sua infiltração nas várias camadas do subsolo.

2.3.1. Bisfenol A

O bisfenol A é usado na produção de resinas epoxídicas (reacção de um grupo epóxido com um grupo de hidrogénio activo, normalmente a epicloridrina e o bisfenol A), no fabrico de policarbonato (PC), no fabrico do policloreto de vinilo (PVC) e poliestireno (PS) como agente estabilizador e na produção de materiais de borracha e plástico como antioxidante [13, 21, 45, 69, 70].

As resinas epoxídicas são muito utilizadas no revestimento de pavimentos industriais, em tintas e no revestimento interno de embalagens metálicas de alimentos e bebidas.

O policarbonato, devido às suas características atóxicas é muito utilizado na produção de equipamentos médicos, biberões e de embalagens de produtos alimentares e bebidas.

A elevada solubilidade em água e rápida degradação do bisfenol A reduz a possibilidade de bioacumulação deste composto [21, 69]. No entanto, poderá ser considerado um perigo para a saúde pública como contaminante das embalagens de produtos alimentares [21].

A sua ocorrência na água deve-se à contaminação das águas brutas com resíduos plásticos resultantes da actividade industrial ou urbana. No entanto, a migração do bisfenol A a partir dos materiais em contacto com a água, nomeadamente tubagens e revestimentos, deve ser considerada como uma fonte de contaminação directa importante, uma vez que pode contaminar a água na sua forma de produto final, ou seja, a água para consumo humano.

2.3.2. Alquilfenóis Etoxilatos

Os alquilfenóis etoxilatos são surfactantes não iónicos, amplamente utilizados em produtos de cuidado pessoal e de uso doméstico e em aplicações industriais, principalmente em [13, 21, 45, 70- 74]:

- Agentes desengordurantes
- Desinfectantes
- Sabões domésticos
- Agentes molhantes
- Agentes emulsionantes
- Agentes dispersantes em tintas
- Revestimento de embalagens metálicas para alimentos e bebidas
- Embalagens plásticas, principalmente de policarbonato
- Óleos lubrificantes
- Pesticidas
- Agentes antioxidantes, em materiais plásticos de PVC e PS
- Agentes estabilizadores e emulsionantes em PVC e PS
- Cosméticos e outros produtos de cuidado pessoal
- Espermicidas em espumas contraceptivas

Os dois principais compostos pertencentes ao grupo dos alquilfenóis são o nonilfenol polietoxilato e o octilfenol polietoxilato ^[71].

Os alquilfenóis etoxilatos são misturas complexas. As cadeias alquilo contêm propriedades hidrofóbicas e o grupo etoxilato contém propriedades hidrofílicas ^[71].

Os alquilfenóis etoxilatos são um grupo de composto de origem essencialmente industrial e doméstica. A sua degradação incompleta nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR) leva ao aumento dos níveis de nonilfenol e octilfenol ^[73].

Os alquilfenóis etoxilatos não representam um perigo directo para as populações. No entanto, as bactérias presentes nos organismos animais e vegetais, assim como, as presentes nas estações de tratamento de águas residuais e esgoto, degradam os alquilfenóis etoxilatos em compostos mais tóxicos e com propriedades desreguladoras endócrinas ^[71-73].

A degradação é um processo complexo. Resumidamente, consiste na perda dos grupos etoxilatos, resultando em cadeias mais curtas de etoxilato e alquilfenóis. Os principais produtos de degradação, o octilfenol e o nonilfenol, são considerados os mais tóxicos para os organismos aquáticos ^[45, 71].

A biodegradação do nonilfenol etoxilato e a do octilfenol etoxilato pode resultar em misturas complexas de isómeros. A título de exemplo, a biodegradação do nonilfenol etoxilato pode originar a formação do composto 4-nonilfenol.

A capacidade de desregulação endócrina deste composto é três vezes superior à do pesticida DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano) ^[72].

Este composto está associado a casos de deformações, problemas de reprodução em espécies marinhas, ao cancro de mama e a uma redução na contagem de espermatozoides ^[45, 72].

Os alquilfenóis acumulam-se nas lamas, sedimentos dos rios e no tecido adiposo, principalmente dos peixes ^[71, 73]. Vários estudos relataram a presença de alquilfenóis em diversas amostras de matrizes ambientais, como águas superficiais (Tokyo: 1 µg/L, Canadá: 1 µg/L e regiões altamente industrializadas: 11-42 µg/L), água de consumo humano (Massachusetts: 33 µg/L), águas residuais (Michigan: 37 µg/L). Os valores usualmente detectados na maior parte dos rios são entre 0,2 a 12 µg/L ^[73]. Um estudo realizado em Portugal, durante os meses de Agosto a Outubro de 1999 ^[73], demonstrou que em 135 amostras de águas superficiais, de rios costeiros, apenas duas apresentaram valores superiores a 10 µg/L de 4-nonilfenol e 2 µg/L de bisfenol A. No entanto, foi detectada a presença de bisfenol A e 4-nonilfenol, em

concentrações até 4,0 µg/L e 30 µg/L, respectivamente, associada à presença da indústria têxtil e de curtumes na região.

2.3.3. Hormonas Naturais e Hormonas de Síntese

A contaminação da água e dos solos por hormonas naturais e/ou sintéticas ocorre principalmente através do esgoto urbano e da actividade agropecuária. As hormonas são naturalmente excretadas pelo Homem e pelos animais.

No Homem, as hormonas são excretadas na urina sob a forma de compostos conjugados (acetatos, sulfatos e glucoronatos). Os microrganismos possuem a capacidade de reactivar estes compostos através de mecanismos de clivagem da sua forma conjugada. Assim, as hormonas naturais, na sua forma activa, podem surgir nos efluentes, nas águas superficiais, nas águas subterrâneas e nos solos ^[13, 40]. A figura II.3 apresenta a distribuição dos estrogénios libertados pelo Homem no esgoto urbano e a sua distribuição nos vários compartimentos ambientais.

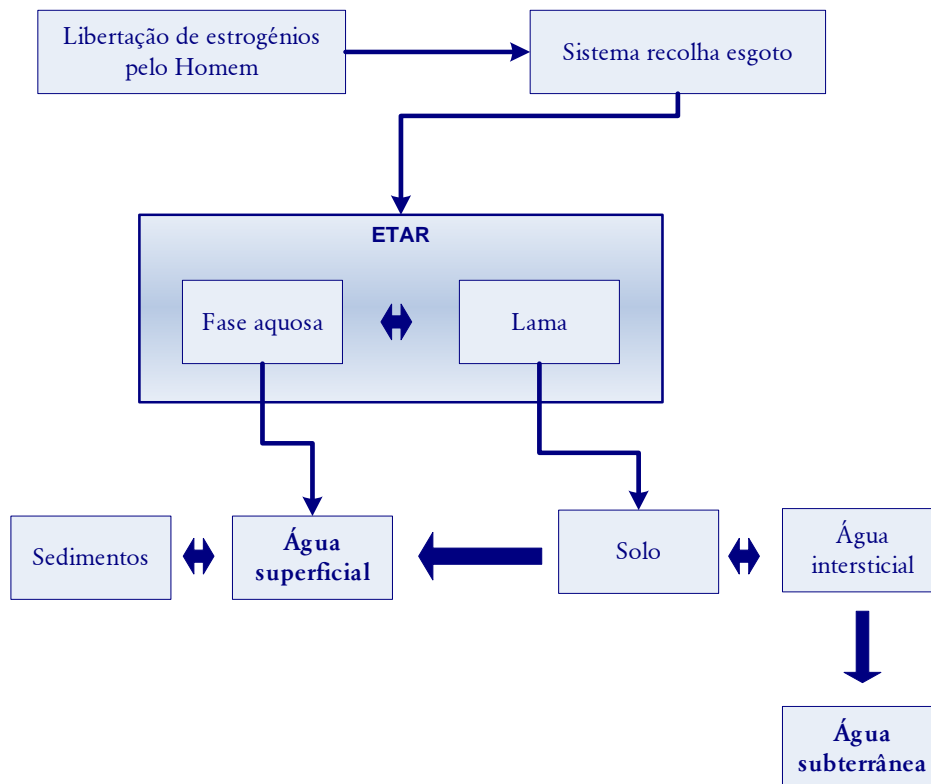


Figura II.3: Distribuição ambiental de estrogénios libertados pelo Homem e principais compartimentos ambientais a serem monitorizados ^[40].

As quantidades de hormonas excretadas pelo Homem variam em função do sexo e da condição fisiológica. Uma mulher saudável, em período pré-menopausa, pode excretar cerca de 10 a 100 µg de estrogénios por dia. A quantidade de estrona (E1) é cerca de duas vezes superior à de 17β-estradiol (E2) e estriol (E3). Após a menopausa a mulher excreta apenas cerca de 5 a 10 µg estrogénios /dia. Os valores médios para o homem são aproximadamente de 2 a 25 µg/dia. As mulheres grávidas podem excretar até 30 mg/dia, sendo o valor médio de 250 µg/dia. O uso da pílula como método contraceptivo pela mulher pode conduzir a uma excreção de 25 a 50 µg/dia ^[40].

Com base nestes valores, e entrando com factores de cálculo (a diluição em águas residuais, a adsorção pelo biofilme, a diluição dos efluentes residuais, entre outros) fazem-se estimativas das concentrações esperadas para estes compostos nos diversos compartimentos ambientais (tabelas II.1) ^[40].

Tabela II.1: Valores representativos da excreção hormonal pelo Homem: concentrações estimadas vs concentrações medidas nos vários compartimentos da matriz ambiental.

		E1	E2	E3	EE2	MeEE2
Concentrações estimadas	Entrada de esgoto (ng/L)	12 – 102	5 – 44	49 – 115	1,1 – 5,1	ND
	Efluente residual (ng/L) ^(a)	0,6 – 51	0,3 – 22	2,5 – 58	0,06 – 2,6	ND
	Biofilme do esgoto (ng/g)	2,7 – 25	>1 – 5,1	ND	ND	ND
	Água Superficial (ng/L)	0,22 – 2	0,27 – 2,5	ND	0,02 – 0,24	ND
	Sedimento (ng/Kg)	0,71 – 16	1,5 – 33	ND	0,51 – 9,8	ND
Concentrações medidas	Entrada de esgoto (ng/L)	44 – 490	11 – 180	<LOD – 263	<LOD – 120	5,3 – 120
	Efluente residual (ng/L)	<LOD – 82	<LOD – 21	<LOD – 28	<LOD – 62	ND
	Biofilme do esgoto (ng/g)	<LOQ – 37	<LOQ – 49	ND	<LOQ – 1,7	<LOQ
	Água Superficial (ng/L)	<LOD – 17	<LOD – 8,8	<LOD – 3,1	<LOD – 5,1	ND
	Sedimento (ng/g)	<LOQ – 2	<LOQ – 1,5	ND	<LOQ – 0,9	<LOQ

E1: estrona; E2: 17β-estradiol; E3: estriol; EE2: 17α-etinilestradiol; PROG: MeEE2: mestranol.

^(a): As concentrações no efluente residual são estimadas assumindo 50-95% de remoção; LOD: Limite de Detecção; LOQ: Limite de Quantificação; ND: Informação indisponível.

Como podemos verificar, para a maioria dos compostos as concentrações encontradas foram superiores aos valores estimados, o qual pode ser devido ao facto de a água residual não representar unicamente o esgoto urbano.

A emissão de estrogénios naturais pelos animais, através da urina e fezes, e pela actividade agropecuária é uma fonte importante de poluição ambiental. Estas substâncias podem ocorrer de forma directa nos cursos de água, devido a escorrências, ou indirectamente através da utilização das fezes animais como fertilizantes, havendo a sua transferência para o solo e, subsequentemente, para a água.

A figura II.4 apresenta a distribuição ambiental dos estrogénios libertados pelos animais, no pasto e em estábulo.

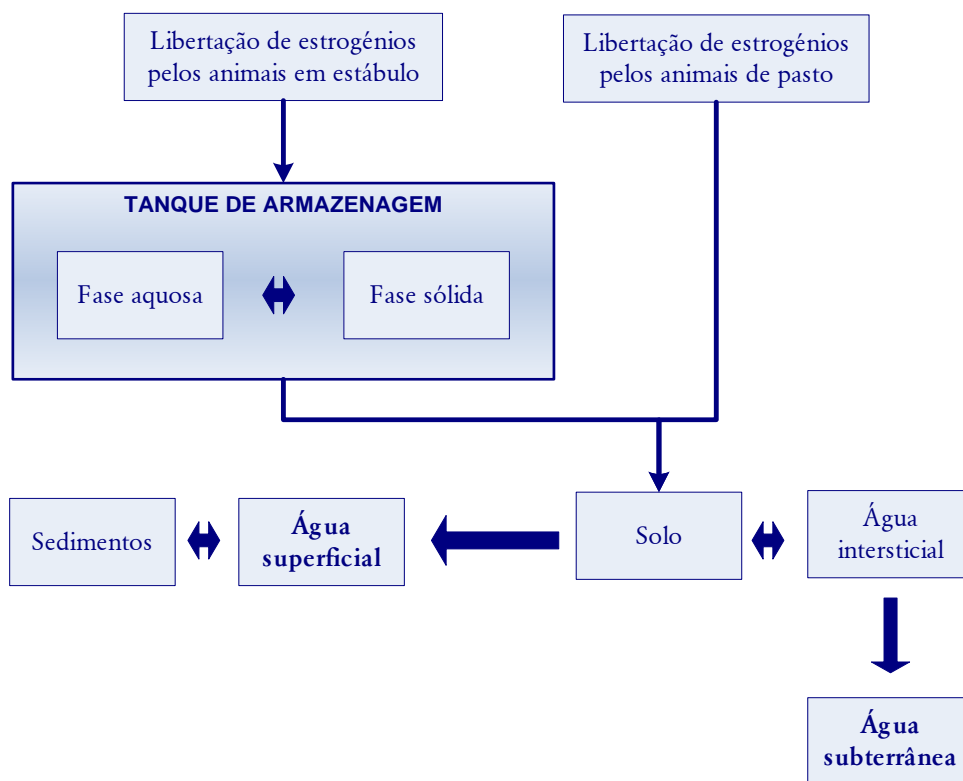


Figura II.4: Vias de distribuição ambiental de estrogénios libertados pelos animais ^[40].

Os principais compostos excretados pelos animais são a estrona, o 17 β -estradiol, o 17 α -estradiol e os seus compostos conjugados.

Ao contrário do que se passa no Homem, a excreção de 17 α -estradiol (E2-17 α) é significativa (acima de 56%) [40].

A quantidade de estrogénios varia com a espécie animal e com os tipos de produção animal.

Diversos estudos [43, 75-79] descrevem a presença destas hormonas naturais e de síntese em fertilizantes e em águas sob influência agropecuária, quer subterrâneas quer superficiais.

Na tabela II.2 apresenta-se sumariamente o resultado obtido em quatro destes estudos.

Tabela II.2: Concentrações de estrogénios esteróides detectadas em fertilizantes e nas águas que sofreram escoamento subterrâneo a partir de terrenos agrícolas (resultados de quatro estudos).

Descrição da Amostra	Referência do estudo	E1	E2	EE2
Fertilizante (ng/g de peso escorrido)	[75]	28 – 72	46 – 50	120 – 190
Fertilizante (ng/g de peso escorrido)	[43]	51,9 – 640	14,8 – 1229,1	NA
Amostras de solo com fertilizante (ng/L)	[76]	NA	90 – 2520	NA
Águas receptoras de água subterrânea sob influência agrícola (ng/L)	[77]	NA	6 – 66	NA

E1: estrona; E2: 17 β -estradiol; EE2: 17 α -etinilestradiol.

NA: Não aplicável ao respectivo estudo.

Esta problemática reúne uma série de factores complexos. A enorme variedade de compostos com potencial efeito desregulador endócrino (pesticidas, subprodutos de desinfecção, agentes tensioactivos, resíduos industriais e de incineração, componentes dos materiais do sistema de armazenagem e distribuição de água, hormonas naturais e de síntese, entre muitos outros), a diversidade de matrizes ambientais passíveis da sua presença e os níveis de concentração esperados, requerem a existência de técnicas de análise versáteis, sensíveis e selectivas que permitam fornecer os elementos necessários à identificação e quantificação no sentido do desenvolvimento de medidas adequadas para a sua minimização.