



I-265 - ESTUDOS DE REMOÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL DE ÁGUAS PARA ABASTECIMENTO, UTILIZANDO DIÓXIDO DE CLORO, HIPOCLORITO DE SÓDIO, CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP) E TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

Roberto Fernandes⁽¹⁾

Engenheira Químico pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Mestre em Saneamento e Ambiente pela Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade de Campinas - FEC/UNICAMP

Prof. Dr. Rubens Bresaola Junior⁽²⁾

Professor Doutor do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - FEC/UNICAMP. Foi Diretor de Educação Foi Diretor de Educação do CREA - SP, membro do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo, membro do Conselho Estadual de Saneamento do Estado de São Paulo, membro do CTID/PCJ - SP, acessor FAPESP, CNPQ e FINEP, membro de conselhos editoriais de revistas, de periódicos e de congressos nacionais e internacionais

Endereço⁽¹⁾: Av. Washington Luis, 2700 – Ap. 84B, Parque Prado – Campinas - SP - CEP: 13042-903 - Brasil - Tel: (19) 9794-3293 - e-mail: fernandesroberto@yahoo.com.br

RESUMO

O 17 α -Etinilestradiol é um princípio-ativo sintético presente na formulação dos contraceptivos utilizados por parcela expressiva da população feminina. Por ser um composto persistente, o 17 α -Etinilestradiol não absorvido pelo organismo da mulher, fração que pode chegar a 80%, é eliminado pela usuária, principalmente pela urina. Na rede de esgotos, mesmo sobre a existência de tratamento, este não é removido completamente, alcançando, posteriormente, mananciais que podem ser utilizados para abastecimento público. Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo estudar as eficiências de remoção do 17 α -Etinilestradiol de águas para abastecimento, quando empregadas as tecnologias: pré-oxidação com Hipoclorito de Sódio ou Dióxido de Cloro, adsorção em carvão ativado em pó (CAP) e tratamento físico-químico composto de coagulação, floculação, sedimentação e filtração rápida. A metodologia empregada para as determinações do estrogênio foi a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), aplicada após processo de extração em fase sólida (EFS) do analito presente na água. O cromatógrafo HPLC utilizado, possuía coluna cromatográfica modelo C18, de fase reversa e detector de arranjo de diodos com UV. O trabalho mostrou que o Hipoclorito de Sódio foi mais efetivo que o Dióxido de Cloro, na oxidação do 17 α -Etinilestradiol. Sua maior ação foi observada sob dosagens de 5 e 10 mg/L e tempos de oxidação entre 3 e 5 horas. Esta combinação de parâmetros experimentais impactou na redução da concentração do estrogênio na água, em níveis superiores a 97,5%. Este nível de remoção também foi observado, quando aplicado carvão ativado em pó, sob dosagens a partir de 50 mg/L e tempo de contato de 60 minutos.

O tratamento físico-químico apresentou melhores resultados quando aumentada a dosagem de carvão para 5 mg/L. Os resultados alcançados constituem-se de fundamental importância na formação de base para futuras soluções dedicadas ao problema, dada a escassez de estudos de remoção de fármacos contaminantes da água.

PALAVRAS-CHAVE: Hipoclorito de Sódio; Dióxido de Cloro; Carvão Ativado em Pó; Coagulação; Floculação; Tratamento de Água; Pílula Anticoncepcional; Interferente Endócrino; 17 α -Etinilestradiol; HPLC

INTRODUÇÃO

Após a consagração e popularização da técnica da contracepção oral, hoje em uso por aproximadamente 90.000.000 de mulheres no mundo, recebe foco atualmente, a preocupação com a presença de resíduos dos princípios-ativos, detectados em quantidade cada vez maior nos efluentes domésticos, pela excreção do excesso não absorvido pelas usuárias. Entre 50 e 90% dos princípios ativos dos fármacos, onde podem ser incluídos os anticoncepcionais, são liberados pelo organismo através das fezes e urina. Na água, a presença dos princípios-ativos pode representar um risco tanto ao ambiente, quanto aos organismos vivos, por se tratarem de substâncias antropogênicas desconhecidas aos equilíbrios naturais.



O presente trabalho contém estudos que avaliam e comparam as eficiências de remoção do 17 α -Ethinilestradiol da água quando utilizadas, as seguintes operações unitárias: pré-oxidação com hipoclorito de sódio ou dióxido de cloro; adsorção em carvão ativado em pó (CAP) e tratamento físico-químico composto de coagulação; floculação; sedimentação e filtração. A pesquisa realizada possui caráter exploratório, uma vez que são, em nível global, escassos os trabalhos publicados sobre a remoção deste hormônio sintético em águas para abastecimento.

A escassez de dados de eficiência dos processos de tratamento de águas de abastecimento e de esgoto, comumente empregados no Brasil, frente à redução da concentração dos fármacos contaminantes, onde pode-se incluir os estrogênios sintéticos, contribui com o reduzido grau de divulgação e discussão da questão, perante os diversos segmentos da população brasileira. A carência de informação também dificulta o posicionamento legislativo local, frente a elaborações de leis para a proteção, tanto do meio ambiente quanto da população exposta. A aquisição de dados intrínsecos às condições e realidade brasileiras é de vital importância na formação de base para futuras soluções dedicadas ao problema.

A pesquisa proposta foi desenvolvida, em sua totalidade, no Laboratório Analítico Corporativo do Centro Técnico de Clientes da 3M do Brasil Ltda, sede de Sumaré – SP e no LABPRO – UNICAMP (Laboratório de Protótipos da Engenharia Civil)

MATERIAIS E MÉTODOS

A água bruta utilizada na pesquisa teve como origem o poço artesiano localizado no Ginásio Multidisciplinar da Unicamp, a qual recebia 200 μ L do contaminante padrão 17 α -Ethinilestradiol à 50 mg/L (obtido à partir do padrão sólido). Este volume de contaminante correspondia à concentração teórica de 5 μ g/L de 17 α -Ethinilestradiol, concentração empregada em todas as etapas do presente estudo.

O desenvolvimento dos experimentos da pesquisa foram subdivididos em módulos de testes, os quais foram executados em duplicata. Cada módulo foi dimensionado em função do número de variáveis inerentes ao estudo de cada tecnologia.

Os ensaios de pré-oxidação foram executados à temperatura ambiente, empregando-se procedimentos idênticos para os dois reagentes estudados. Primeiramente, enchia-se cada reator (bêquer de 2L de vidro) com 2L de amostra de água de poço e em seguida dosava-se, em cada reator, 200 μ L do contaminante padrão 17 α -Ethinilestradiol à 50 mg/L (obtido à partir do padrão sólido). Este volume de contaminante correspondia à concentração teórica de 5 μ g/L de 17 α -Ethinilestradiol, fixada como concentração inicial para todas as etapas do presente estudo.

Após a adição da alíquota do contaminante em cada um dos 5 reatores que compunham cada ensaio, foram adicionadas as dosagens pré-calculadas dos oxidantes em cada um dos reatores. As referidas dosagens contemplariam as concentrações de interesse (0 - controle; 0,200; 2,00; 5,00 e 10,00 mg/L) e a amostra de cada reator era então submetida à agitação branda pelo uso de agitadores eletromagnéticos com velocidade pré-fixada. Nesse momento, iniciava-se a marcação do tempo de reação através de cronômetro digital. Os reatores, após a adição do contaminante e dos reagentes, em cada ensaio, eram vedados com filme plástico e permaneciam dessa forma, durante todo o tempo de execução dos mesmos. Ao atingir-se o tempo de reação de interesse em cada experimento cessava-se, imediatamente, as reações de oxidação pela adição do agente inibidor Tiosulfato de Sódio (Na₂S₂O₃) a 3%, em cada amostra, de acordo com a quantidade descrita pelo procedimento de descloração de amostras de água descrito no método 9060 (Standard Methods). Após o interrompimento programado de cada reação de pré-oxidação, as amostras de água foram disponibilizadas para a fase seguinte: a extração em fase sólida. As 5 dosagens dos pré-oxidantes foram estudadas sob 4 diferentes tempos de contato: 0,5; 1; 3 e 5 horas. Cada pré-oxidante foi estudado isoladamente, denominando-se Módulo 1 os ensaios pertinentes a aplicação do hipoclorito de sódio e Módulo 2 a aplicação do dióxido de cloro. Tanto para o Módulo 1, quanto para o Módulo 2, cada figura exibe uma média dos resultados da duplicata para as dosagens avaliadas. Estão representadas sob forma de ponto as concentrações iniciais de 17 α -Ethinilestradiol na água e sob forma de colunas verticais, suas respectivas concentrações, após a aplicação de cada uma das tecnologias. Esta mesma padronização descritiva foi aplicada nos demais módulos em estudo.



RESULTADOS OBTIDOS PARA A PRÉ-OXIDAÇÃO DO 17 α - ETINILESTRADIOL COM HIPOCLORITO DE SÓDIO (MÓDULO 1)

Nas Figuras 1 a 4 são mostrados os resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 0; 0,200; 2,00; 5,00 e 10,00 mg/L.

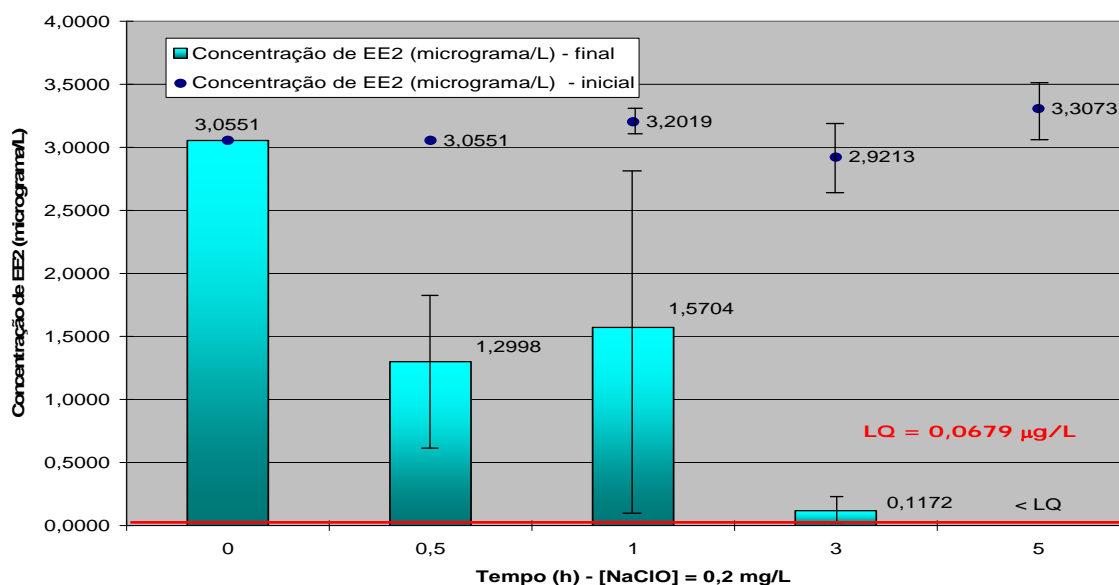


Figura 1: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 0,200 mg/L.

A observação da Figura 1 permite concluir que, para o tempo de contato de 5 horas, a redução média observada na concentração do hormônio pré-dosado na água do poço, foi superior a 97,9%, valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio (3,3073 µg/L) e o limite de quantificação do método (0,0679 µg/L).

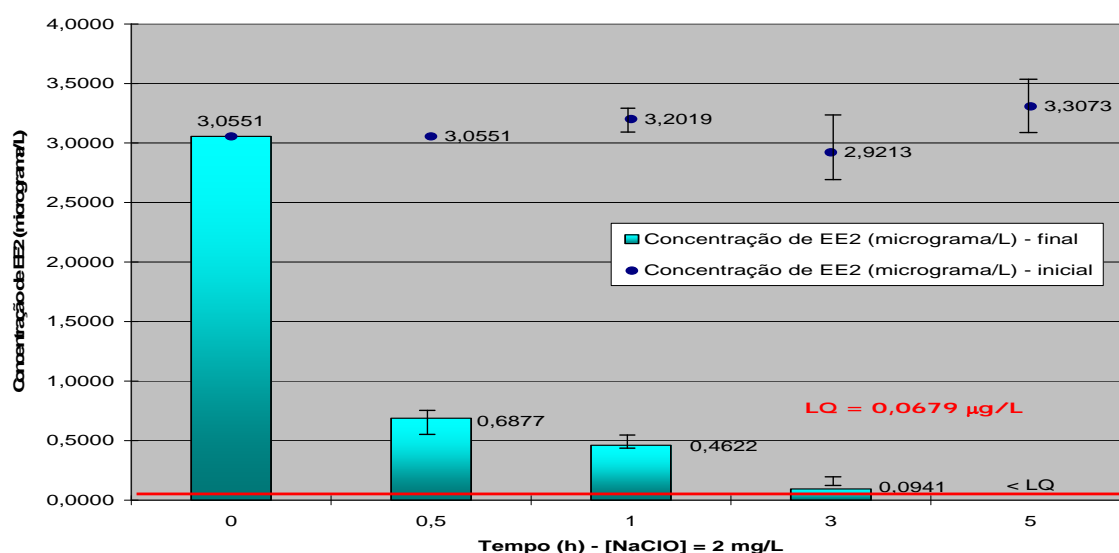


Figura 2: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 2,00 mg/L.



A observação do gráfico da Figura 2 permite concluir que para o tempo de contato de 5 horas, a redução média observada na concentração do hormônio foi idêntica à taxa de redução observada na dosagem anterior do oxidante. (3,3073 $\mu\text{g/L}$ para 0,0679 $\mu\text{g/L}$). Dessa forma, o aumento da dosagem do oxidante não impactou em redução no tempo de oxidação.

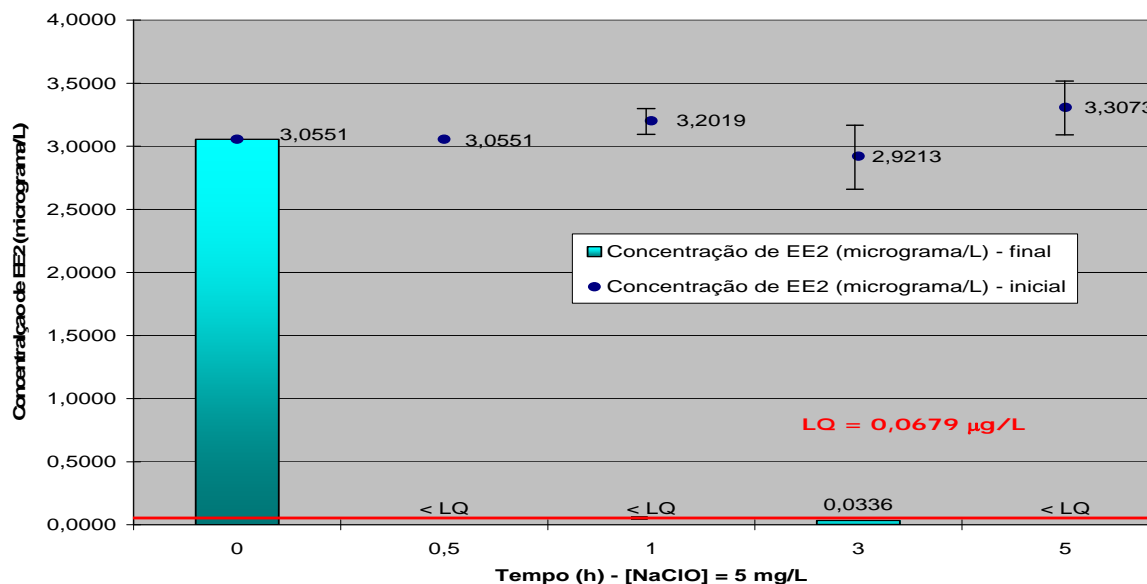


Figura 3: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 5,00 mg/L.

Pela Figura 3, para o tempo de contato de 0,5 horas, a redução média observada na concentração do hormônio pré-dosado na água do poço, foi superior a 97,8%, valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio (3,0551 $\mu\text{g/L}$) e o limite de quantificação do método (0,0679 $\mu\text{g/L}$).

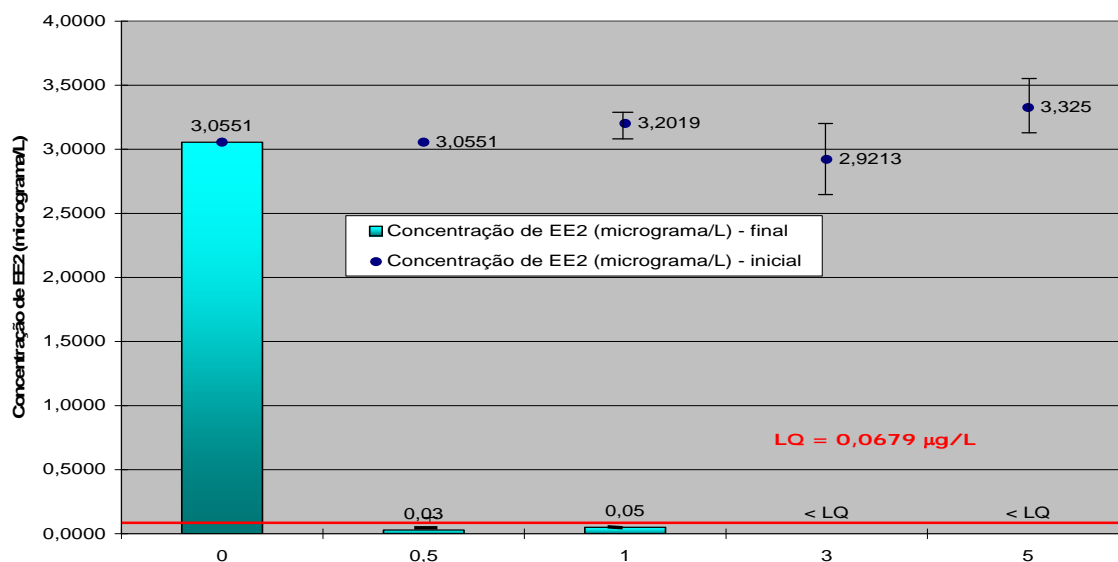


Figura 4: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio a 10,0 mg/L.



A observação da Figura 4 permite concluir que para o tempo de contato de 3 horas, a redução média observada na concentração do hormônio pré-dosado na água do poço, foi superior a 97,7%, valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio, para este tempo, (2,9213 µg/L) e o limite de quantificação do método (0,0679 µg/L).

RESULTADOS OBTIDOS PARA A PRÉ-OXIDAÇÃO DO 17 α - ETINILESTRADIOL COM DIÓXIDO DE CLORO (MÓDULO 2)

O estudo envolvendo o Dióxido de Cloro como pré-oxidante do 17 α - Etinilestradiol, foi idêntico ao desenvolvido para o Hipoclorito de Sódio, podendo ser visto nas Figuras 5 a 8.

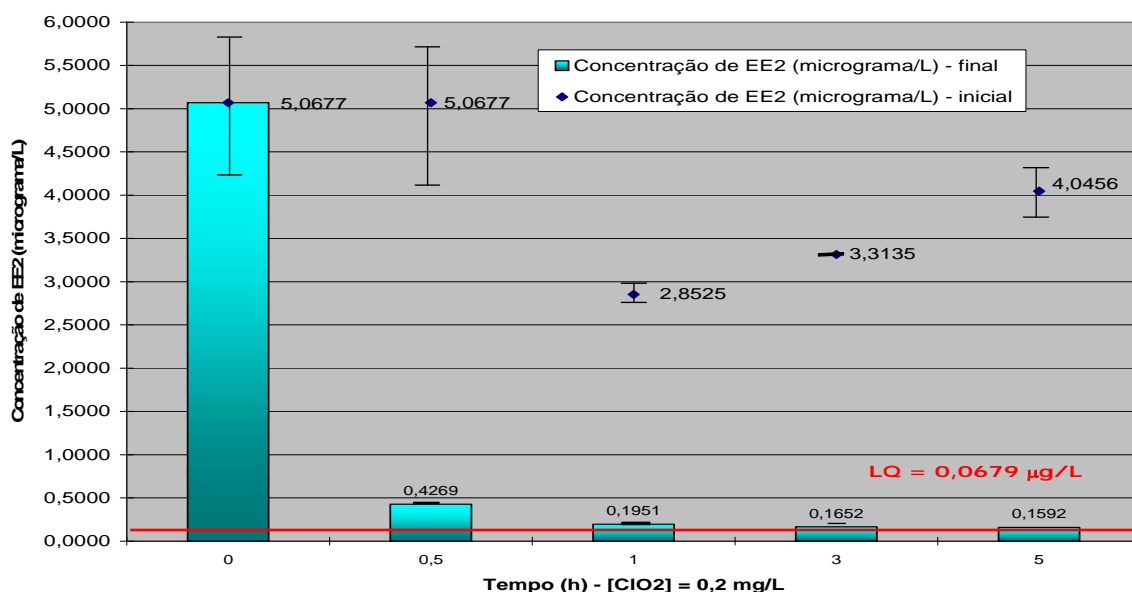


Figura 5: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 0,200 mg/L.

A Figura 5 revela similaridade na ação do Dióxido de Cloro na redução do fármaco nas duas corridas, entretanto, mesmo no maior tempo de oxidação considerado, não se observou valores finais, para o contaminante, inferiores ao L.Q. (limite de quantificação).

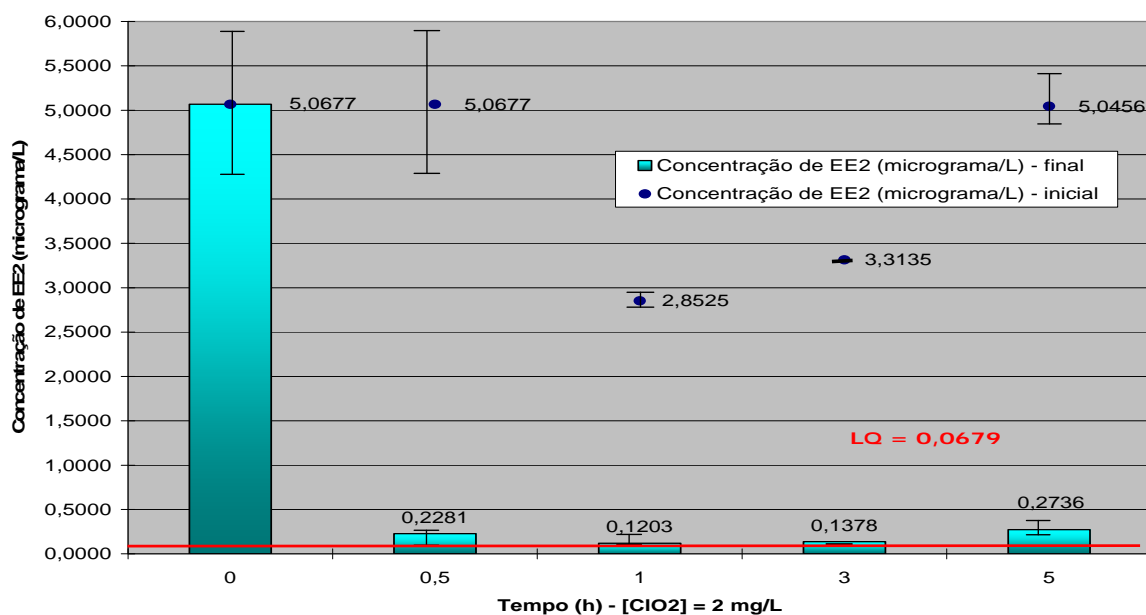


Figura 6: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 2,00 mg/L.

A observação da Figura 6 revela residual do princípio ativo do contaminante, sob concentração média de 0,2736 mg/L, quantificada após o tempo de contato de 5 h.

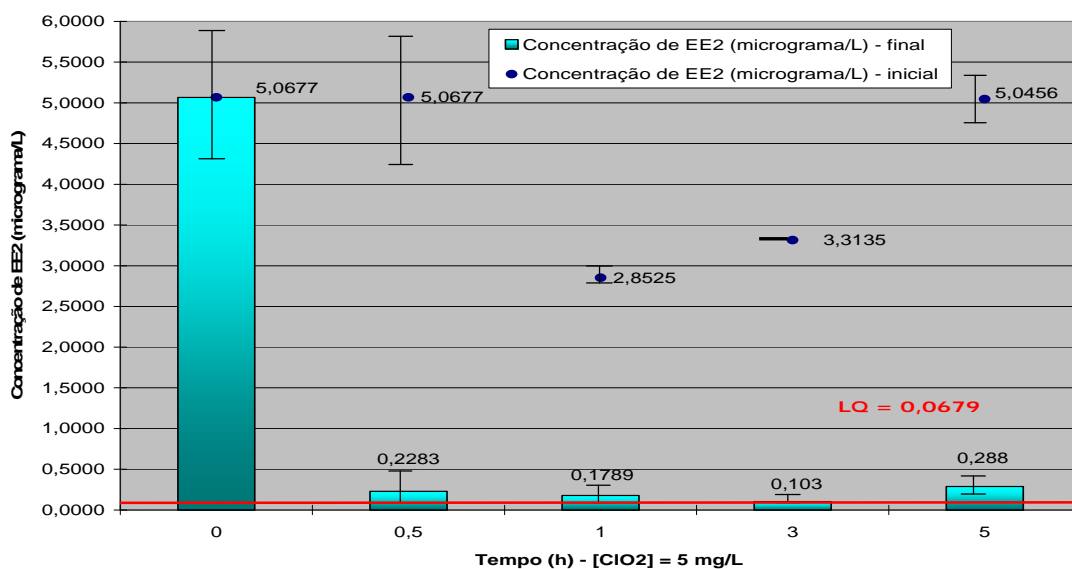


Figura 7: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 5,0 mg/L.

A observação da Figura 7 permite concluir que para o tempo de contato de 5 horas, a redução média observada na concentração do hormônio pré-dosado na água do poço, foi de 94,3%, valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio (5,0456 µg/L) e a concentração final alcançada, após o tempo descrito (0,2880 µg/L).

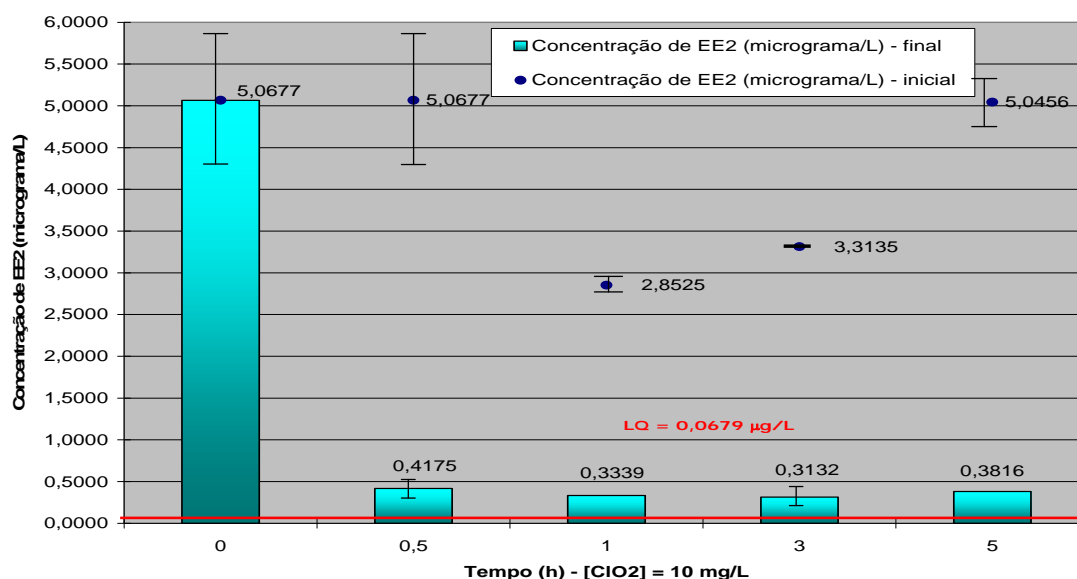


Figura 8: Média dos resultados dos estudos de pré-oxidação do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Dióxido de Cloro a 10,00 mg/L.

A observação da Figura 8 revela elevados valores remanescentes, do princípio ativo, mesmo para o tempo de 5 h e concentração de oxidante de 10,0 mg/L. A redução média observada para o 17- α etinilestradiol foi de 92,4%, para essa combinação; valor percentual obtido pela diferença entre a concentração inicial média do hormônio (5,0456 µg/L) e a concentração final alcançada, após o tempo descrito (0,3816 µg/L).

RESULTADOS PARA A ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP) – MÓDULO 3

A eficiência de remoção do 17 α - Etinilestradiol, pela aplicação de carvão ativado em pó (CAP), foi avaliada sob 5 dosagens: 0; 2; 10; 50 e 100 mg/L. Os ensaios foram executados com o mesmo volume de água de poço descrito nos módulos de pré-oxidação e mesma concentração inicial do contaminante 17 α - Etinilestradiol: 5 µg/L. O módulo de estudo da adsorção em CAP foi realizado em equipamento de “jar-test” considerando-se gradiente de velocidade constante de 30 s⁻¹ e dois diferentes tempos de contato: 60 e 120 minutos. Os processos de carregamento dos jarros do equipamento “jar-test” com a água do poço e as dosagens do contaminante 17 α - Etinilestradiol foram realizados através do mesmo procedimento descrito dos Módulos 1 e 2 (pré-oxidação). As massas de carvão ativado em pó (CAP) foram quantificadas em balança analítica e dosadas, imediatamente após a contaminação da amostra de água de cada jarro. Os tempos de contato do carvão com as amostras de água pré-contaminadas, para cada experimento, eram inicialmente monitorados no ato da ligação da agitação do aparelho “jar-test”, o qual era previamente programado para gradiente de velocidade constante de 30 s⁻¹. Ao final de cada experimento, cada amostra foi submetida a um processo de filtração a vácuo, para a remoção de todo o carvão ativado anteriormente adicionado, evitando assim sua interferência no processo subsequente (extração do contaminante em fase sólida). Para as filtrações foram empregadas, sequencialmente, meios filtrantes de éster de celulose na forma de discos de 47 mm com as seguintes distribuições médias de diâmetro de poro: 40, 20, 5 e 1 µm. Após a etapa de filtração as amostras de água foram armazenadas em frascos de vidro de 2L, ficando assim disponíveis para a extração em fase sólida. Na Figura 9 são mostrados os resultados dos estudos de adsorção do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, sob temperatura ambiente, quando em contato com carvão ativado em pó (CAP), sob concentrações de 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L e tempo de contato de 60 minutos. A Figura exhibe os resultados condensados sob forma de média entre as duas corridas da duplicata. As barras verticais em preto estão relacionadas aos dois valores originais do estudo realizado em duplicata, que geraram as médias na presente figura.

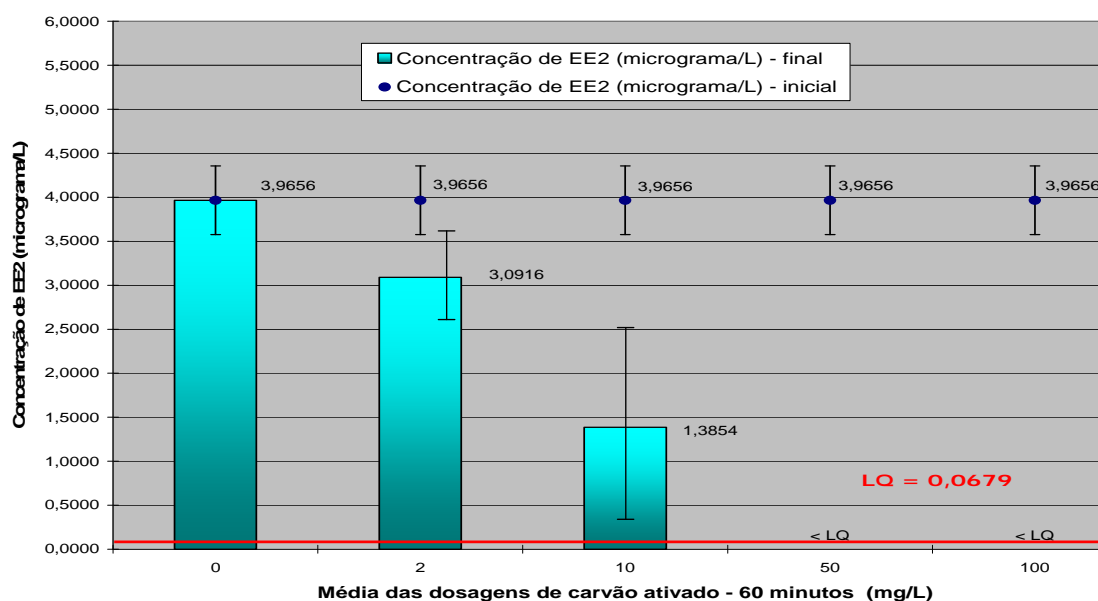


Figura 9: Média dos resultados, da primeira e segunda carreira, dos estudos de adsorção do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando aplicadas dosagens iguais a 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L de carvão ativado em pó (CAP), com tempo de contato de 60 minutos

A observação da Figura 9 permite concluir que 50,0 mg/L de CAP, sob tempo de contato de 600 minutos e $G = 30 \text{ s}^{-1}$, foram suficientes para a redução do hormônio pré-dosado na água do poço, a valores inferiores ao limite de quantificação.

A Figura 10 exibe os resultados dos ensaios realizados sob condições idênticas a Figura 9, porém sob tempo de contato de 120 minutos.

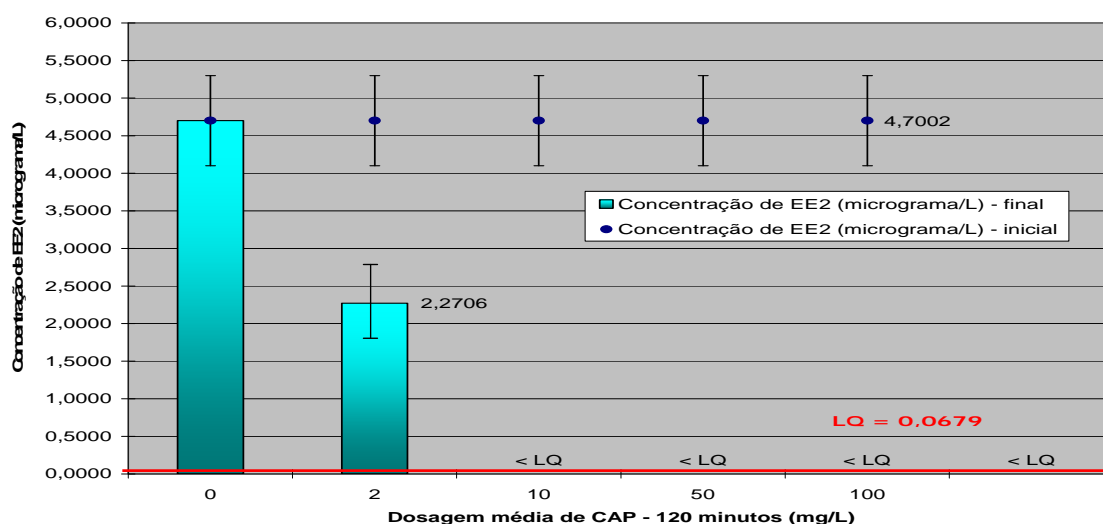


Figura 10: Média dos resultados da primeira e segunda carreira, dos estudos de adsorção do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando aplicadas dosagens iguais a 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L de carvão ativado em pó (CAP), com tempo de contato de 120 minutos



A observação da Figura 10 permite concluir que apenas 10,0 mg/L de CAP, sob tempo de contato de 120 minutos e $G = 30 \text{ s}^{-1}$, foram suficientes para a redução do hormônio pré-dosado na água do poço, a valores inferiores ao limite de quantificação. Esse dado é fundamental para operações em escala real em ETA, principalmente, nas que produzem elevados volumes de água tratada.

RESULTADOS OBTIDOS PARA A REMOÇÃO DO 17 α - ETINILESTRADIOL PELO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO (MÓDULO 4)

O tratamento físico-químico da água foi realizado empregando-se diferentes combinações de carvão ativado em pó (CAP) com o agente coagulante Sulfato de Alumínio PA - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em cada jarro do equipamento “jar test”. As dosagens de carvão ativado neste módulo foram 1,00; 5,00; 25,00 e 50,00 mg/L e as do coagulante pré-determinadas foram: 5,00; 25,00 e 50,00 mg/L. Os experimentos deste módulo, executados em “jar-test”, também foram compostos por ensaios simultâneos, empregando-se o mesmo volume de água de poço pré-contaminada, como descrito nos módulos anteriores. As massas de carvão ativado e Sulfato de Alumínio empregadas no estudo foram previamente quantificadas em balança analítica. Neste módulo foi admitido um único valor de gradiente de velocidade de 30 s^{-1} , aplicado na mistura durante 30 minutos aos reatores, após a adição do carvão e do coagulante. Ao término deste tempo aguardava-se 40 minutos para submeter as amostras de água à filtração à vácuo, tempo suficiente para a sedimentação dos flocos.

Identicamente ao procedimento utilizado no módulo anterior, ao final de cada experimento, cada amostra foi individualmente filtrada através de vácuo, para a remoção dos flocos e partículas de carvão ativado, evitando assim sua interferência no processo subsequente (extração do contaminante em fase sólida). Após a etapa de filtração, as amostras eram disponibilizadas para a extração em fase sólida. Os experimentos das etapas de adsorção em carvão ativado (CAP) e tratamento físico-químico (Módulos 3 e 4, respectivamente) foram realizados em equipamento “jar test”.

Na Figura 11 são mostrados os resultados dos estudos do 17 α - Etinilestradiol em meio aquoso, quando submetido ao tratamento físico-químico. As combinações de dosagens do carvão ativado e do coagulante empregadas no estudo foram, respectivamente: 1,00 e 5,00 mg/L (CAP) e 5,00; 25,00 e 50,00 mg/L

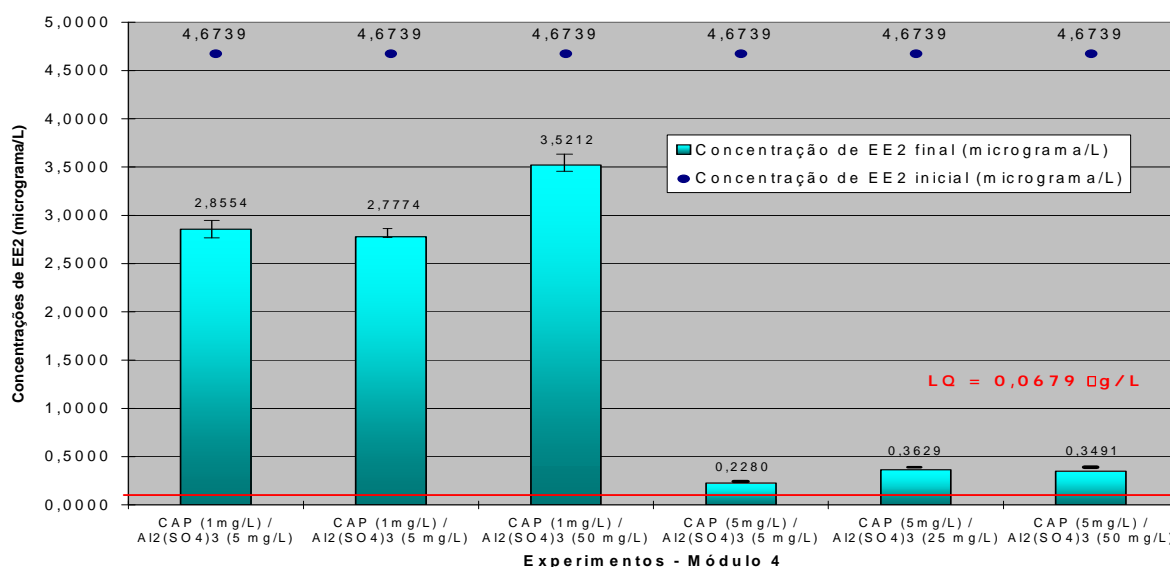


Figura 11: Média dos resultados de remoção de 17 α - Etinilestradiol quando aplicado o tratamento físico-químico em amostras de água pré-contaminadas

A melhor combinação de dosagens obtidas para o tratamento da água foi 5,0 mg/L de CAP e 5,0 mg/L de coagulante. Essa combinação forneceu redução média na concentração do fármaco de 95,1%.



CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O Hipoclorito de Sódio se mostrou mais efetivo do que o Dióxido de Cloro, quando aplicado como oxidante do 17 α Etinilestradiol;

O Hipoclorito de Sódio apresentou maior ação oxidativa sobre a molécula do princípio ativo sobre dosagens de 5,0 e 10,0 mg/L e tempos de oxidação entre 3 e 5 horas;

O tratamento da água com Dióxido de Cloro, mesmo sob as maiores dosagens estudadas, apresentou residuais significativos de 17 α Etinilestradiol;

É necessário cautela no emprego da tecnologia de pré-oxidação, para a remoção de traços de fármacos na água, tendo em vista a possibilidade de formação de sub-produtos da reação de oxidação;

O CAP apresentou maior efetividade na adsorção do princípio ativo, sob concentração a partir de 50,0 mg/L, com tempo de contato de 60 minutos;

O aumento do tempo de contato entre a água bruta e o CAP para 120 minutos impactou na redução de demanda de CAP para 10,0 mg/L, sem interferir na eficiência do processo;

O tratamento físico-químico estudado apresentou melhor eficiência de remoção do 17 α Etinilestradiol, para a combinação de dosagem: 5,0 mg/L de CAP e 5,0 mg/L de coagulante;

Em função das concentrações de coagulante estudadas e dos valores de pH da água do manancial, o mecanismo de coagulação da etapa de tratamento físico-químico foi regido, principalmente, por varredura nas dosagens maiores de coagulante;

Entre as tecnologias estudadas destaca-se a adsorção em CAP, não apenas pela elevada eficiência de remoção apresentada no estudo, mas também por ser uma material inerte, de simples remoção e por não demandar a adição de produtos químicos na água;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CARBALLA, M. *et al.* Renoval of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment Water Research v. 39, p. 4790 – 4796, 2005
2. HUBER, M.M. Elimination of pharmaceuticals during oxidative treatment of drinking water and wastewater: application of ozone and chlorine dioxide 170 p., 2004. Tese de doutorado Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2004
3. MULROY A. When the cure is the problem Water Environment & Technology, v.13 p. 32-36, 2001
4. OKKERMAN, P.C., GROSHART, C.P. Chemical study on strogens MINISTERIE VAN VERKEER EN WATERSTAAT. GB Delft, Alemanha., p. 17-19, 24, jul, 2001
5. TERNES, T.A.; STUMPF, M.; MUELLER, J. *et al.* Behavior and occurrence of strogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil Environmental Science Technology v. 225, p. 81-90, 1999
6. TERNES, T. Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse Poseidon Project - Federal Institute of Hydrology – Wiesbaden, Alemanha, 2004