

I-231 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ETINILESTRADIOL PARA ÁGUAS COM VALORES DE TURBIDEZ DE 10 E 100 UT, UTILIZANDO O TRATAMENTO CONVENCIONAL COM PRÉ-OXIDAÇÃO

Eliane Prado Cunha Costa dos Santos⁽¹⁾

Engenheira Civil, mestre e doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos pela UFMG. Professora Adjunta do Centro Universitário UNA

Sérgio Francisco de Aquino

Bacharel em Química pela UFV, Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia da USP e Ph.D. em Engenharia Química pelo *Imperial College London*. Professor Adjunto do departamento de Química da UFOP.

Miriany Avelino Moreira

Graduada em Química industrial e mestre em Engenharia Ambiental pela UFOP. Aluna de doutorado em química analítica na UFMG. Professora do Centro Universitário UNA. Engenheira Química e mestre pela (UFOP).

Valter Lucio de Pádua

Engenheiro Civil pela Escola de Engenharia da UFMG, mestre e doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) e Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Rua Dr. Juvenal dos Santos, 222, ap. 404 – Bairro Luxemburgo – Belo Horizonte – MG – CEP 30380-530 – Brasil – Tel.: (31) 2515-5406 – e-mail: lilial2000@yahoo.com.br

RESUMO

No presente trabalho foi realizado um estudo em escala piloto com o objetivo de avaliar a redução do microcontaminante etinilestradiol, utilizando o tratamento convencional precedido de oxidação com cloro. Todo o experimento foi realizado utilizando-se duas águas sintéticas, uma com turbidez de 10 ± 1 uT e a outra com turbidez de 100 ± 10 uT. Esses valores de turbidez foram escolhidos por representarem os valores de turbidez dos mananciais que abastecem cidades da região metropolitana de Belo Horizonte. A alcalinidade utilizada foi de $35,0 \pm 5,0$ mg \cdot L⁻¹ de carbonato de cálcio e a dose de coagulante (sulfato de alumínio) foi de 22,5 mg \cdot L⁻¹. O uso da pré-oxidação com hipoclorito de sódio na estação de tratamento de água convencional em escala piloto contribuiu para redução das concentrações de etinilestradiol. As concentrações remanescentes ficaram abaixo do limite de quantificação do método utilizado, ou seja, 5,00 ng \cdot L⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Etinilestradiol, Tratamento Convencional com Pré-Oxidação, desreguladores endócrinos

INTRODUÇÃO

Inúmeras substâncias químicas vêm sendo usadas em aplicações domésticas, industriais e na agricultura e de alguma forma acabam contaminando o meio ambiente. Grupos de compostos químicos como fármacos, produtos de higiene pessoal e desreguladores endócrinos (DEs) vêm sendo encontrados em corpos d'água, efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs) e efluentes de estações de tratamento água (ETAs). A comunidade científica vem dando ênfase ao estudo dos DEs, ou seja, compostos químicos conhecidos como causadores em potencial de distúrbios hormonais, capazes de provocar efeitos adversos à saúde de animais e do ser humano.

Os DEs compreendem uma grande variedade de compostos tanto de origem natural como sintética, podendo-se citar: hormônios naturais, fitoestrógenos, agrotóxicos, produtos de limpeza, solventes clorados, aditivos alimentares, pílulas anticoncepcionais, produtos para reposição de estrógenos e outros esteróides. Os hormônios, que podem ser estrógenos naturais, como o 17 β -estradiol (E2), o estriol (E3), a estrona (E1) e o sintético 17 α -etinilestradiol (EE2), vêm despertando grande preocupação, por serem mais potentes: mesmo em dosagens de nanogramas por litro (ng/L) podem ocasionar efeitos prejudiciais à saúde dos seres humanos e animais.

A maioria das formulações de pílulas contraceptivas contém etinilestradiol. De acordo com o modelo elaborado por Johnson e Williams (2004), considerando uma dose ingerida de $26 \mu\text{g} \cdot \text{dia}^{-1}$ de EE2, estima-se que aproximadamente 43% são metabolizados no organismo e que o restante (57%) seja excretado pela urina e pelas fezes em sua forma original (30%) ou como conjugados de EE2 (27%). Nesse modelo, estima-se que aproximadamente 40% do EE2 sejam expelidos pelo organismo e que $10,5 \mu\text{g} \cdot \text{dia}^{-1}$ vão para o esgoto (PURDOM *et al.*, 1994 *apud* CAMPANI, MARQUES e MÜLLER, 2010).

Duong *et al.* (2010), verificaram a ocorrência de compostos estrogênicos em afluentes e efluentes de ETes e em corpos de água na Coreia do Sul, nos rios Yeongsan e Seomjin, e em sete outros países da Ásia: China (Rio Fenhe), Vietnã (em corpos d'água na cidade de Long Xuyen e áreas vizinhas), Camboja (Rio Siem Reap), Indonésia (na região de Cikamasan e Cisarua, aproximadamente 60 km de Jacarta), Malásia (em Tuaran, em áreas do Rio Salut), Tailândia (Rio Khong) e em Laos (Rio Ton). As concentrações de estrona mais elevadas foram encontradas na Indonésia, no Vietnã e na China $77,5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $62,4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e $38,6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente. Já as concentrações mais elevadas de EE2 foram encontradas no Vietnã $26,8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ em 2007 e $28,6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ em 2008.

Isso pode estar relacionado com o fato de as amostras terem sido coletadas próximas a áreas densamente povoadas e com descarte de esgoto *in natura*. Na Indonésia, Tailândia e Malásia, as amostras foram coletadas em áreas rurais e a montante de rios, em áreas consideradas não poluídas. No entanto, a maior concentração de estrona ($77,5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) foi encontrada em áreas com as mesmas características na Indonésia. Também foram encontradas concentrações de EE2 nessas áreas, o que demonstra que talvez esteja ocorrendo algum tipo de contaminação nos rios como, por exemplo, carreamento de fezes de animais para o corpo d'água.

Moreira (2008) realizou, entre fevereiro de 2007 e janeiro de 2008, o monitoramento de estradiol, nonilfenol e EE2 em três mananciais na Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH) e nos efluentes de suas respectivas ETAs: Rio das Velhas, Morro Redondo e Vargem das Flores. As ETAs Rio das Velhas e do Morro Redondo utilizam o tratamento convencional, enquanto a de Vargem das Flores utilizava a filtração direta neste período. As amostras para análises foram coletadas antes de se fazer a desinfecção com cloro. Contudo, tanto na ETA do Rio das Velhas, quanto na de Vargem das Flores faz-se o uso da pré-oxidação. A Tabela 1 apresenta as concentrações do 17β -estradiol e do EE2 quantificadas durante o monitoramento. O 17β -estradiol e o EE2 foram encontrados em 8% e 10% do total de amostras analisadas, respectivamente. Na maior parte das amostras, as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção. Observa-se ainda que foram encontradas concentrações de EE2 na água tratada das ETAs de Morro Redondo $14,8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e na ETA do Rio das Velhas $22,1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

Tabela 1: Concentrações mínimas e máximas de 17β -estradiol e de etinilestradiol em águas superficiais e na saída de ETAs da região metropolitana de Belo Horizonte.

Local		Composto 17β -estradiol			Composto: etinilestradiol		
		Número de amostras quantificadas	Concentração		Número de amostras quantificadas	Concentração	
			mínima ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	máxima ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)		mínima ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	máxima ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
Rio das Velhas	Água bruta	4	1,5	36,8	2	3	15,5
	Água tratada	0	<LD	<LD	1	<LD	14,8
Vargem das Flores	Água bruta	1	<LD	21,3	3	6,7	54
	Água tratada	1	<LD	10	0	<LD	<LD
Morro Redondo	Água bruta	2	6,2	8,5	2	13	35
	Água tratada	1	<LD	5,9	2	7,9	22,1

Limite de detecção para 17β -estradiol – LD = $1,4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ e Limite de detecção para EE2 LD = $0,9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

Fonte: Moreira (2008).

Entre março de 2006 e dezembro de 2007, Benotti *et al.* (2009) avaliaram a presença de compostos em amostras de 19 sistemas de tratamento de água nos Estados Unidos. A estrona foi encontrada em mais da metade das fontes de água analisadas. A Tabela 2 apresenta os valores máximos das concentrações dos hormônios encontradas durante o estudo, na água bruta, na saída do tratamento e no sistema de distribuição.

Tabela 2: Concentrações dos hormônios encontradas em água superficiais, na saída da ETA e no sistema de distribuição de água durante o monitoramento realizado por Benotti et al., 2009.

Concentração de contaminantes considerados DEs			
Microcontaminante	Águas superficiais (ng · L ⁻¹)	Águas na saída da ETA (ng · L ⁻¹)	Sistema de distribuição (ng · L ⁻¹)
17β-estradiol	17	<0,5	<0,5
estrona	0,90	<0,2	<0,2
17α-etinilestradiol	1,4	<1,0	<1,0

Fonte: Benotti *et al.* (2009) adaptado.

No estudo realizado pela AWWARF (2007) para avaliar a remoção de hormônios em escala piloto, utilizando as águas dos rios Ohio e Colorado, foram testados o tratamento convencional (Rio Ohio) e a filtração direta (Rio Colorado). Foi observado que a remoção dos hormônios estradiol, estriol, estrona, EE2, progesterona e testosterona, quando se fez o uso da coagulação e filtração direta para a água do Rio Colorado, não chegaram a 20%. Para o Rio Ohio, em que se utilizou o tratamento convencional, a remoção foi menor do que 1% para maioria dos hormônios analisados. Para o estradiol e o EE2, quando se utilizou uma dose de 26,5 mg · L⁻¹ de cloreto férrico, obteve-se remoção de 34% para a água do Rio Ohio e de 9,3% para a água do Rio Colorado. Percebeu-se que a coagulação com a sedimentação não foi eficaz na remoção dos hormônios da água. (SNYDER *et al.*, 2003 e TERNES *et al.*, 2002).

A oxidação utilizando o hipoclorito de sódio também foi avaliada em estudos em escala piloto realizados pela AWWARF (2007). Com concentrações iniciais dos contaminantes próximas a 100 ng · L⁻¹, dose de cloro de 3,8 mg · L⁻¹ e pH ora 5,5 ora 6,8, obtiveram-se concentrações remanescentes de E1, E2, EE2 e E3 próximas de zero, abaixo do limite de detecção. Já para a progesterona e para a testosterona as concentrações remanescentes ficaram próximas de 40 ng · L⁻¹ com o pH de 6,8 e próximas a 30 ng · L⁻¹ para pH igual a 5,5, resultados semelhantes aos obtidos em experimentos em bancada.

No presente trabalho foi realizado um estudo em escala piloto, para águas com diferentes valores de turbidez, visando avaliar a remoção do microcontaminante EE2 utilizando o tratamento convencional precedido por oxidação com cloro (TC+CL). Optou-se por estudar o EE2 devido ao seu potencial efeito deletério à saúde do ser humano mesmo quando presente em doses de nanogramas por litro (ng · L⁻¹) e pelo fato de diversos estudos indicarem a presença deste microcontaminante, em diferentes concentrações, em corpos d'água no mundo inteiro (AWWA, 2007), inclusive no Brasil (MOREIRA, 2008).

MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental foi dividido em: *i*) ensaios em bancada; *ii*) preparo da água utilizada no estudo; *iii*) ensaios na ETA piloto; *iv*) análises físico química e procedimentos de extração e eluição das amostras para quantificação do micropoluentes e *vi*) análise cromatográfica.

Todo o experimento foi realizado utilizando-se água sintética com os valores de turbidez ora de 10 ± 1 uT (AB Tipo I), ora de 100 ± 10 uT (AB Tipo II). Esses valores de turbidez foram escolhidos por representarem os valores de turbidez dos mananciais que abastecem cidades da região metropolitana de Belo Horizonte. As demais características, alcalinidade de 35 ± 5 mg · L⁻¹ de carbonato de cálcio e concentração inicial de EE2 de aproximadamente 100ng · L⁻¹, foram mantidas constantes para os dois tipos de água. A faixa de pH da água bruta estudada durante os experimentos variou entre 7,5 ± 0,7.

O coagulante utilizado durante o experimento foi o sulfato de alumínio 14 a 18 H₂O, com dose de 22,5 mg L⁻¹. A vazão tratada na instalação piloto foi de 150 L · h⁻¹.

Para a pré-oxidação, utilizou-se o hipoclorito de sódio 4 a 6% m/v e dose de cloro utilizada foi de 3,0 mg · L⁻¹.

A instalação piloto foi montada no laboratório de hidráulica da UFMG, sendo que para cada ensaio eram coletadas amostras de água bruta e de água tratada para análises de cor aparente, turbidez, pH e concentração de EE2. O intervalo entre coletas em cada carreira de filtração era de aproximadamente sete horas.

As análises físicas e químicas (cor aparente, turbidez, alcalinidade e pH) e o preparo das amostras para análise de microcontaminantes foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. A identificação e a quantificação do EE2 por meio de espectrometria de massa foram realizadas no laboratório do Departamento de Química da UFOP.

De maneira a evitar a fotodegradação das amostras, estas eram coletadas em frascos de vidro âmbar de 1,0 L. Após a limpeza desses vidros e antes da coleta das amostras, eram adicionados 5 mL de metanol, a fim de evitar uma possível degradação do micropoluente por algum microrganismo. O limite máximo de metanol adicionado à amostra de água coletada foi de 1% do seu volume. Tomou-se esse cuidado a fim de evitar baixos índices de recuperação durante a extração.

A vidraria utilizada durante o preparo das amostras para identificação e quantificação do micropoluente era lavada com água e sabão e deixada de molho em ácido nítrico (solução a 2,5%) por pelo menos 24 horas. Após esse período, era enxaguada com água destilada.

Descrição da instalação piloto

A instalação piloto era constituída de: *i*) um filtro de carvão ativado granular Químis; *ii*) dois reservatórios de água com volume de 5.000 L; *iii*) duas bombas para recirculação e recalque da água bruta; *iv*) uma caixa de distribuição de vazão; *v*) duas bombas dosadoras; *vi*) um floculador em meio granular; *vii*) um decantador em placas paralelas; *viii*) um filtro rápido em camada simples e de escoamento descendente; *ix*) tubulações, conexões e acessórios para o veiculação das águas bruta, coagulada, decantada, filtrada e de lavagem das unidades de tratamento e *x*) recipientes para armazenamento das soluções de coagulante e de hipoclorito de sódio. A Figura 1 apresenta esquema da instalação piloto.

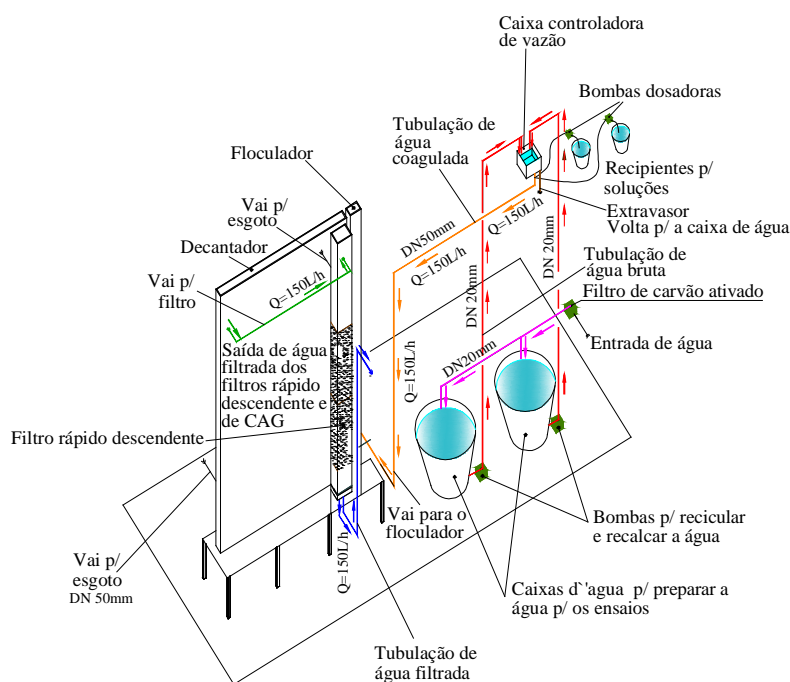


Figura 1: Fotografia da instalação piloto.

A Tabela 3 apresenta as principais dimensões das unidades da instalação piloto (floculador, filtro rápido descendente e filtro de carvão ativado granular), seus parâmetros hidráulicos e as dimensões da caixa distribuidora de vazão. A Tabela 4 apresenta as características do decantador de placas paralelas.

Tabela 3: Dimensões e parâmetros hidráulicos do floculador, das unidades de filtração da instalação piloto e da caixa distribuidora de vazão.

Unidade	Dimensões (m)			Parâmetros hidráulicos	
	Comprimento	Largura	Altura	Taxa de filtração m ³ × m ² × dia	Gradiente médio de velocidade
Floculador em meio granular	0,15	0,10	3,00	–	15 s ⁻¹
Filtro rápido descendente	0,15	0,10	3,00	240	–
Caixa distribuidora de vazão	0,40	0,20	0,30	-	-

Tabela 4: Características do decantador de placas paralelas.

Características do decantador		Calha de coleta de água decantada	
Vazão (m ³ /h)	0,15	Comprimento (m)	0,96
Altura das placas (m)	1,15	Largura (m)	0,05
Espaçamento horizontal entre placas (m)	0,115	Altura total (m)	0,06
Espessura das placas (m)	0,010	Número de vertedores	2
Inclinação das placas (grau)	60	Vazão por vertedor (L/s.m)	0,09
Largura do decantador (m)	0,15		
Velocidade de sedimentação (cm/min)	1,1		
Espaçamento entre placas (m)	0,100		
Velocidade de escoamento (cm/s)	0,1		
Vazão por canal (L/min)	0,90		
Número de canais	3		
Número de placas	4		
Dimensões em planta (m)	0,15 × 0,96		

As características da camada suporte do filtro rápido encontram-se na Tabela 5. As subcamadas da camada suporte estão listadas do topo para a base.

Tabela 5: Composição da camada suporte do filtro rápido.

	Subcamada	Tamanho dos grãos (mm)	Espessura (cm)
Filtro rápido	topo	2,4 a 3,2	7
	4 ^a	3,2 a 6,4	9
	3 ^a	6,4 a 12,7	9
	2 ^a	12,7 a 19	5
	1 ^a	19 a 38	10
	base	25 a 38	15

As Tabelas 6 e 7 apresentam, respectivamente, as características do meio filtrante do filtro rápido e do meio granular utilizado no floculador.

Tabela 6: Características do meio filtrante do filtro rápido.

Características do meio filtrante	Filtro rápido descendente
Tamanho dos grãos (mm)	0,84 a 1,68
Tamanho efetivo (mm)	1,2
Coefficiente de desuniformidade	1,2
Espessura da camada (cm)	75
Material cedido pela COPASA	

Tabela 7: Características do meio granular do floculador.

Características da camada do floculador	
Tamanho médio dos grãos (mm)	6,4 a 25,4
Coefficiente de esfericidade	0,8
Espessura da camada (cm)	50

RESULTADOS

Observa-se na Figura 2 as concentrações de EE2 encontradas na água bruta, na água tratada e o percentual de remoção para cada amostra obtido durante os experimentos quando se avaliou o tratamento convencional precedido de pré-oxidação. Os ensaios e suas respectivas amostras estão indicados abaixo do eixo das abscissas.

Quando se avaliou o tratamento convencional fazendo-se a pré-oxidação com hipoclorito de sódio, com dose de $3,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloro e tempo de contato de aproximadamente 4 horas, foi observado que para as amostras de água tratada as concentrações de EE2 ficaram abaixo do limite de quantificação do método utilizado, ou seja, $5,0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, exceto para a amostra 1 do ensaio 24 do experimento com água tipo I, que foi de aproximadamente $8,0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

Não houve remoção de EE2 para as amostras 4, 5 e 6 (ensaio 26) do experimento com AB tipo I e para as amostras 4 (ensaio 22), 7 e 8 (ensaio 25) e 9, 10 e 11 (ensaio 28) do experimento com AB tipo II, conforme se pode ver na Figura 2 a e b, porque as concentrações encontradas na água bruta e na água tratada, para essas amostras, ficaram entre o limite de detecção e o de quantificação do método utilizado, sendo adotado o valor médio de $3,33 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ para ambas as águas.

Observa-se ainda na Figura 2 que a remoção máxima alcançada foi de aproximadamente 86% e 90% para os experimentos com AB tipo I e tipo II, respectivamente. Esses valores são inferiores aos que vêm sendo relatados na literatura com doses de cloro semelhantes às utilizadas neste estudo, nos quais foram alcançadas remoções próximas a 100%.

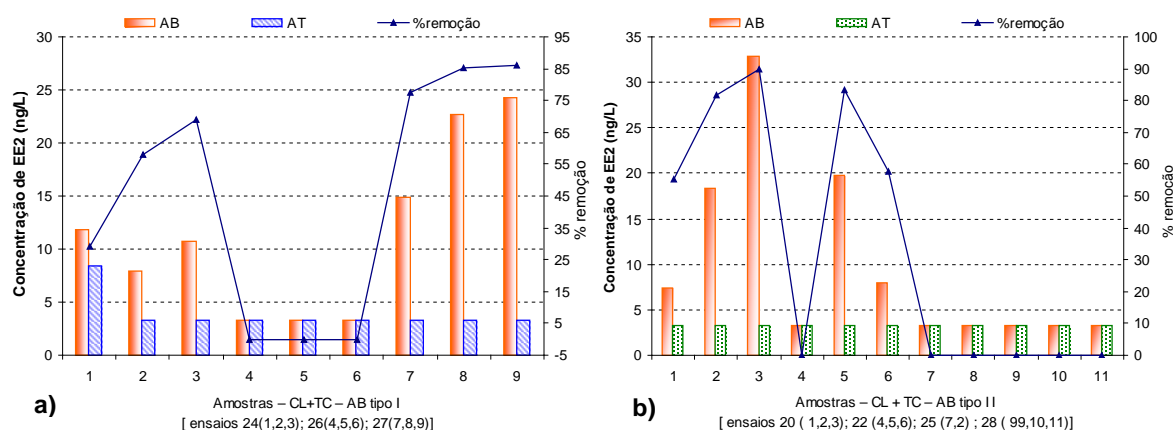
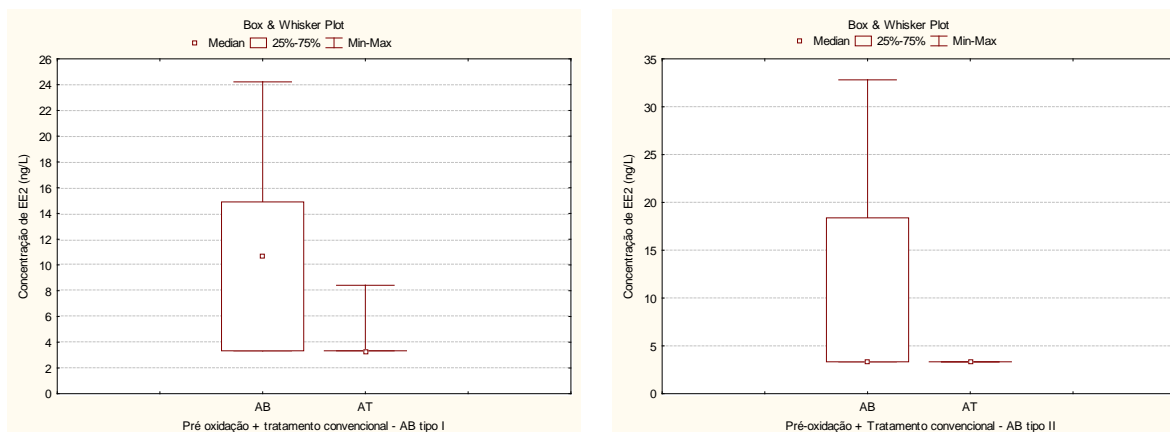


Figura 2: Concentrações de EE2 na AB e AT e percentual de remoção.
Técnica – pré-oxidação com hipoclorito de sódio + tratamento convencional.

Observa-se na Figura 3 que quando se avaliou o TC fazendo-se a pré-oxidação houve diferença significativa os experimentos com as duas águas, conforme pode ser também confirmado pelos valores de $p = 0,027709$ e $p = 0,043115$ para AB tipo I e II, respectivamente. Como já mencionado, o uso do cloro para remover o EE2 vem proporcionando resultados de remoção acima de 90%.

No Brasil é comum utilizar o cloro para fazer a desinfecção durante o tratamento de água, o que pode contribuir para que as concentrações de EE2 que porventura estejam presentes na água bruta sejam removidas. Contudo, embora o cloro tem-se apresentado eficiente para remover o EE2, deve-se ter o cuidado de avaliar preliminarmente a água a ser tratada quanto à presença de MON ou outras substâncias que possam aumentar o

risco tanto de formação de subprodutos indesejados, como por exemplo o cloro-fenol, quanto de geração de subprodutos que possam aumentar a atividade estrogênica durante o tratamento de água.



a)

b)

Figura 3 - Gráficos *box-plot* para avaliar se houve diferença significativa nas concentrações de EE2 encontradas nas amostras de AB e AT. Técnica – pré-oxidação + tratamento convencional.

CONCLUSÕES

Foi observada uma diferença significativa nos valores da água tratada obtidos após o tratamento convencional fazendo uso da pré-oxidação. Todos os valores da água tratada fazendo a pré oxidação ficaram entre o limite de quantificação e detecção do equipamento utilizado para quantificação que foi de 5,0 e 1,67ng/L, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION RESEARCH FOUNDATION (AWWARF). *Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking and reuse treatment processes*. Denver, CO, USA: AWWARF, 2007.
2. BENOTTI, M. J.; TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADY, J. C.; STANFORD, B. D.; SNYDER, S. A. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.*, Article ASAP. DOI: 10.1021/es801845a. Downloaded from <http://pubs.acs.org> on January 19, 2009.
3. CAMPANI, D. B.; MARQUES, D. M. L. M.; MÜLLER, G. T. Esteróides em águas residuárias: estado da arte e perspectivas de tratamento. Porto Alegre, RS: VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2010. 9 p.
4. DUONG, C. N.; RA, J. S.; CHO, J.; KIM, S. D.; CHOI, H. K.; PARK, J.-H.; KIM, K. W.; INAM, E.; KIM, S. D. Estrogenic chemicals and estrogenicity in river waters of South Korea and seven Asian countries. *Chemosphere*, v. 78, p. 286-293, 2010.
5. MOREIRA, D. S. Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia/ espectrometria de massas para avaliação da ocorrência de perturbadores endócrinos em mananciais de abastecimento da região metropolitana de Belo Horizonte. Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.
6. PURDOM, C.; HARDIMAN, P.; BYE, V.; ENO, N.; TYLER C.; SUMPTER, J. e ROUTLEDGE E. J. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology*. v. 8, p. 275 – 285, 1994.