

Remoção de 17 α -Ethinilestradiol de Águas de Abastecimento, utilizando diferentes Tecnologias de Tratamento Físico-químico

17 α -Ethinylestradiol Removal from Supplying Water, using different Physicist-chemistry Treatment Technologies

Roberto Fernandes (*)

Engenheiro 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

Professor Doutor do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - FEC/UNICAMP. Foi Diretor de Educação do CREA - SP, Membro do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo

Endereço para correspondência (*):

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

Data de entrada: 13/11/2009 **Data de aprovação:** 09/06/2011

RESUMO

O 17 α -Ethinilestradiol é um princípio-ativo sintético presente nos contraceptivos orais. O excesso desse composto não absorvido pelo organismo feminino é eliminado, principalmente, pela urina. No sistema de esgotos, mesmo sobre a existência de tratamento, este não é removido completamente, alcançando mananciais que podem ser utilizados para abastecimento público. No presente trabalho foram avaliadas as eficiências de remoção do 17 α -Ethinilestradiol da água, por oxidação com Hipoclorito de Sódio ou Dióxido de Cloro, adsorção em carvão ativado em pó (CAP) e tratamento físico-químico. Dentre as tecnologias estudadas destacou-se a adsorção em CAP, pela elevada eficiência de remoção do composto (acima de 97,5%), por ser um material inerte de simples remoção e por não demandar a adição de produtos químicos complementares a água.

ABSTRACT

17 α -Ethinylestradiol is a synthetic pharmaceutical substance used as active ingredient of contraceptives. The excess of this compound, not absorbed by woman organism, is eliminated mainly by urine. Even after sewage treatment, 17 α -Ethinylestradiol residual is not totally removed, remaining as contaminant of water sources that can be used for public supplying.

In this work, 17 α -Ethinylestradiol removal efficiencies were evaluated using different technologies such as: oxidizing with Sodium Hypochlorite or Chlorine Dioxide, adsorption in powder activated carbon (PAC) and physicochemical treatment.

Among the studied technologies, powder activated carbon adsorption was considered the best solution provided that, it presented high removal efficiency (> 97.5%), it is an inert material and it does not rely on additional chemicals introduction in the water.

Palavras-chave: Hipoclorito de Sódio; Dióxido de Cloro; Carvão Ativado em Pó; Tratamento de Água; Pílula Anticoncepcional; Interferente Endócrino; 17 α -Ethinilestradiol

Key words: Sodium Hypochlorite; Chlorine Dioxide; Powder Activated Carbon; Water Treatment; Oral Contraceptive; Endocrine Disruptor; 17 α -Ethinylestradiol

INTRODUÇÃO

Após a consagração e popularização da técnica da contracepção oral, hoje em uso por mais de 100.000.000 de mulheres no mundo, segundo OKKERMAN e GROSHART (2001), 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. De acordo com MULROY (2001) 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 ainda pouco conhecidas aos equilíbrios naturais. TERNES (1999). Nesse sentido, o presente trabalho contém estudos que avaliam e comparam as eficiências de remoção do 17 α -Ethinilestradiol da água, quando utilizadas as tecnologias: 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, globalmente, são 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, contribui para 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.

METODOLOGIA

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

A água bruta utilizada nos estudos possuiu como fonte o poço artesiano localizado no Ginásio Multidisciplinar da UNICAMP e as alíquotas coletadas, foram pré-contaminadas com o padrão sólido *17 α -Etinilestradiol* - 98% de pureza produzido pela Sigma-Aldrich Co., com concentração teórica ajustada para 5,0000 $\mu\text{g/L}$.

Os experimentos foram subdivididos em módulos de testes e executados em duplicata, nos quais cada módulo foi dimensionado em função do número de variáveis inerentes ao estudo de cada tecnologia.

Estudos de oxidação (MÓDULOS 1 e 2)

Os ensaios de oxidação foram executados à temperatura ambiente, empregando-se procedimentos idênticos para os dois reagentes oxidantes comerciais, que foram estudados em separado. Primeiramente, carregou-se cada reator (béquer de 2L de vidro) com 2L de amostra de água de poço e em seguida dosou-se, em cada reator, 200 μL do contaminante padrão *17 α -Etinilestradiol*, correspondente a concentração teórica de 5,0000 $\mu\text{g/L}$ de *17 α -Etinilestradiol*, fixada como concentração inicial referência para todas as etapas do estudo. Este valor de concentração foi pré-estabelecido por pertencer a uma faixa estatisticamente confiável, com relação ao limite de detecção do método escolhido e também por ter sido próxima a adotada como referência por outros autores, em trabalhos recentes sobre o assunto. HUBER (2004); TERNES (2004)

Após a adição da alíquota do contaminante em cada um dos cinco 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; 0,20; 2,00; 5,00 e 10,00 mg/L) e a amostra de cada reator era então submetida à agitação em agitadores eletromagnéticos sob rotação de 120 rpm, empregando barra magnética de 4 cm de comprimento. Nesse momento, iniciava-se a marcação do tempo de reação através de cronômetro digital. Os reatores em cada ensaio, após a adição do contaminante e dos agentes oxidantes, eram vedados com filme plástico e permaneciam dessa forma, durante todo o tempo de contato estudado. Os valores de concentração de Hipoclorito de Sódio e Dióxido de Cloro e os tempos de contato adotados no trabalho pertenceram à mesma faixa descrita na metodologia de HUBER (2004), em pesquisa semelhante.

Ao final do tempo de reação de interesse em cada experimento cessava-se, imediatamente, as reações de oxidação pela adição do agente inibidor Tiosulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a 3%, em cada reator, de acordo com a quantidade descrita pelo procedimento de descloração de amostras de água descrito no método 9060 “Standard Methods”, também utilizado por HUBER (2004). Após a interrupção programada de cada reação de oxidação, as amostras de água eram disponibilizadas para a fase seguinte:

a extração em fase sólida. As cinco dosagens dos oxidantes foram estudadas em 4 diferentes tempos de contato: 0,5; 1; 3 e 5 horas. Cada 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.

Estudos de adsorção em carvão ativado em pó (MÓDULO 3)

A eficiência de remoção do *17 α -Etinilestradiol*, pela aplicação de carvão ativado em pó (CAP), fornecido pela empresa Bahiacarbon Agroindustrial Ltda., foi avaliada sob 5 dosagens: 0; 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L; coerentes à metodologia adotada por TERNES (2004). Os ensaios foram executados com o mesmo volume de água de poço descrito nos módulos de oxidação e mesma concentração teórica inicial do contaminante *17 α -Etinilestradiol*: 5,0000 $\mu\text{g/L}$. 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 enchimento dos jarros do equipamento “jar-test” com a água de poço e as dosagens do contaminante *17 α -Etinilestradiol* foram realizados através do mesmo procedimento descrito dos Módulos 1 e 2 (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 estava 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, técnica empregada para a etapa de pré-concentração do analito.

Estudos de tratamento físico-químico (MÓDULO 4)

O tratamento físico-químico da água foi realizado empregando-se diferentes combinações de carvão ativado em pó (CAP) e do agente coagulante Sulfato de Alumínio PA - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, fornecido pela Indústria Química Cataguases Ltda, 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 de coagulante foram: 5,00; 25,00 e 50,00 mg/L; faixa coerente com a metodologia descrita por CARBALLA (2005). Os experimentos deste módulo, também consistiram de ensaios simultâneos, empregando-se o mesmo volume de água de poço pré-contaminada, 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 à filtração à vácuo, tempo suficiente para a sedimentação dos flocos, sob velocidade de sedimentação de $0,5 \text{ cm/min}$.

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 foram disponibilizadas para a etapa de extração do analito, em fase sólida.

Determinação das concentrações de 17α -Ethinilestradiol das amostras

Etapa de pré-concentração

Para as quantificações do 17α -Ethinilestradiol, presente nas amostras de água, foi necessário aplicar uma técnica de pré-concentração do analito, numa escala de 4.000 vezes, através de extração em fase sólida, devido as concentrações do líquido de trabalho serem reduzidas e variáveis nas faixas entre $\mu\text{g/L}$ e ng/L . A preparação das amostras para as análises via CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) consistiu de duas etapas: extração e pré-concentração do analito de interesse.

A extração do 17α -Ethinilestradiol em fase sólida (EFS) foi realizada através de cartuchos extratores modelo Strata-X (Phenomenex) - $3\text{mL}/200\text{mg}$, compostos pela fase octadecil sílica (C_{18}) com carbono grafitizado. São inúmeras as

publicações científicas que apontam essa técnica como apropriada para a extração de hormônios em meio aquoso, na faixa de concentração de $\mu\text{g/L}$ e ng/L e que destacam o elevado grau de seletividade do extrator. HU (2005); ALDA (2001); INGERSLEV (2003). Anteriormente ao processo de extração, cada cartucho extrator foi condicionado pela passagem de 10 mL de Metanol nanograu e 3 mL de água osmolisada, antes de ser conectado ao aparato extrator. Este procedimento foi realizado em capela, devido à toxicidade do solvente. A Figura 1 exibe um fluxograma do sistema contendo um cartucho extrator de fase sólida (EFS), cujo modelo foi empregado durante a execução dos experimentos.

Ao final do processo, cada cartucho era então secado via pressão negativa (vácuo) por aproximadamente 2 minutos.

Na seqüência, cada cartucho extrator seco recebia 10 mL de Metanol nanograu - JT Baker, solvente apropriado para análises em CLAE, numa taxa de $0,3 \text{ mL/min}$, alcançada por pressão atmosférica. Este procedimento garantia a transferência de massa quantitativa do analito retido, na fase sólida do extrator, para a fase do solvente, devido sua maior afinidade pela fase alcoólica. RAIMUNDO (2007)

O volume de Metanol percolante ao extrator era então acondicionado em frascos de vidro com capacidade para 10 mL, dotados de tampa plástica e em seguida, sofria um processo de completa secagem em ambiente inerte com gás Nitrogênio de alta pureza. Após a completa evaporação do solvente, finalmente, cada amostra era então eluída em $0,5 \text{ mL}$ de Metanol, adicionado ao frasco através de pipeta automática. O eluato, nesta fase, encontrava-se isento de interferentes e em concentração apropriada para a análise via CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência).

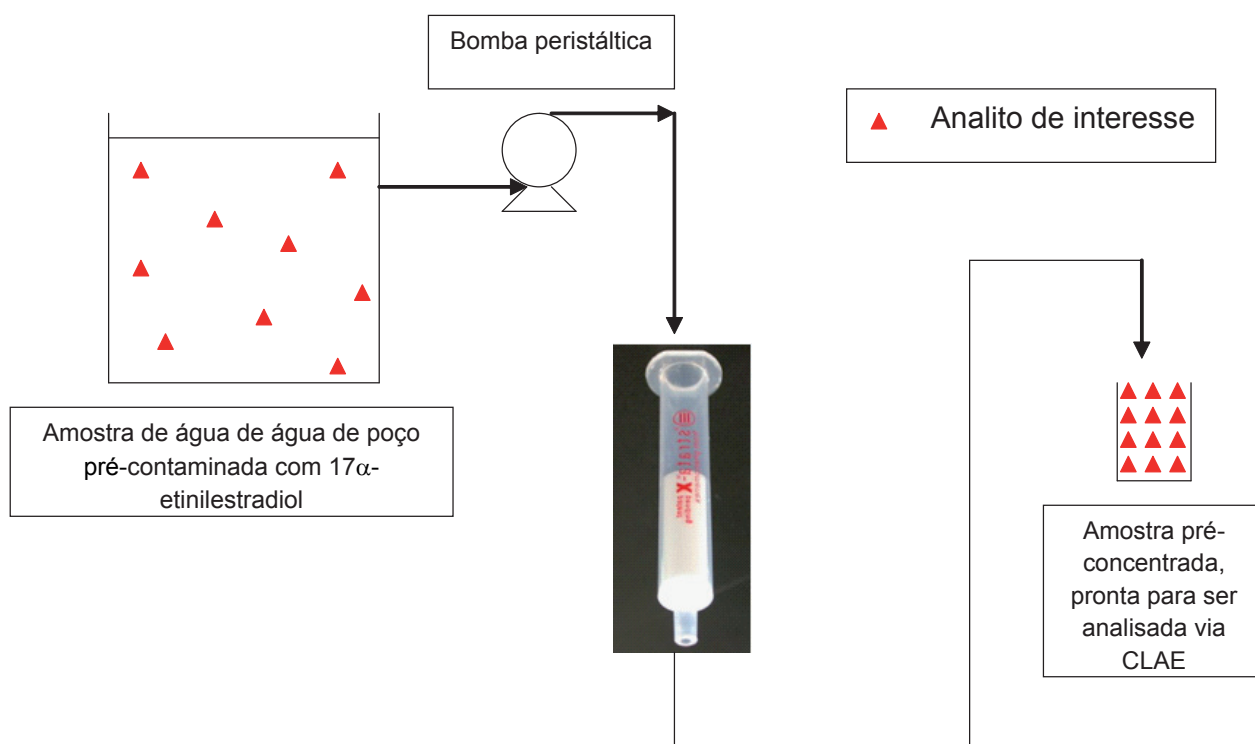


Figura 1 - Fluxograma esquemático do sistema empregado para a extração do analito de cada amostra de água através de extratores em fase sólida

Etapa de separação dos compostos por cromatografia líquida de alta eficiência

As determinações do *17 α -Ethinilestradiol* foram realizadas em equipamento cromatográfico HPLC marca Waters, com a seguinte configuração: coluna C₋₁₈ de fase reversa de 150 mm de comprimento e 3,9 mm de diâmetro; bomba modelo Waters pump 51S; refratômetro diferencial modelo Waters 410 e arranjo de diodos com UV modelo Waters 996 de injeção manual. Este equipamento encontra-se no Laboratório Corporativo do Centro Técnico de Clientes (CTC), da sede da empresa 3M do Brasil Ltda.

As condições operacionais para as análises quantitativas foram ajustadas sob as seguintes condições de trabalho:

- Alça de amostragem de 20 μ L: alíquota admitida pelo equipamento em cada análise;
- Composição da fase móvel: mistura binária de 40% Acetonitrila grau HPLC / 60% água osmolisada;
- Eluição isocrática: uso de concentrações fixas para os dois componentes da fase móvel;
- Vazão de 0,6 mL/min para a fase móvel, através do equipamento;
- Tempo de corrida de 12 minutos: tempo no qual o equipamento permanecia em operação para cada análise de amostra;
- Pico de absorção do *17 α -Ethinilestradiol*: 280 ± 2 nm;
- Varredura entre 200 e 360 nm: intervalo de detecção em função do comprimento de onda de absorção dos compostos.

Todos os ajustes descritos foram mantidos registrados em um programa específico de apoio, contido no software de gerenciamento de análises do próprio equipamento.

Após as verificações descritas, uma a uma as amostras eram injetadas aleatoriamente no cromatógrafo, empregando-se uma microseringa de vidro de capacidade 100 μ L. Entre uma amostra e outra, para evitar possíveis contaminações cruzadas, tanto a alça de amostragem do sistema, quanto a microseringa eram lavados com cerca de 400 μ L de Metanol. Ao final de cada seqüência de cinco amostras analisadas era injetada, aleatoriamente, uma das amostras-padrão de *17 α -Ethinilestradiol* para a construção da curva analítica. As concentrações-padrão analisadas, que serviram de base para a construção da curva foram: 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 10,00; 30,00 e 40,00 mg/L.

A presença do *17 α -Ethinilestradiol* em uma dada amostra era caracterizada por um pico característico no cromatograma, coincidente, temporalmente, com padrões do analito, previamente injetados para a construção da curva analítica. Cada cromatograma concluído era, automaticamente, armazenado no “software” gerenciador do sistema e disponível para posterior análise e tratamento.

Etapa de quantificação

O analito de interesse foi quantificado por padronização externa. A curva analítica que correlaciona as alturas dos picos cromatográficos correspondentes ao composto

17 α -Ethinilestradiol, com suas concentrações, foi construída a partir da preparação de um padrão inicial, mais concentrado, constituído do padrão PA sólido do fármaco em estudo. A concentração do padrão inicial preparado foi de 50,00 mg/L e este, pela aplicação de diluições apropriadas com metanol, originou a série de padrões secundários, que serviram de base para a construção da curva analítica: 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 1,00; 5,00; 10,00; 30,00; 40,00 mg/L. As concentrações dos padrões secundários foram especificamente escolhidas para a faixa de trabalho da pesquisa, ou seja, ampla o suficiente para conter tanto as águas pré-contaminadas, com 5 μ g/L de *17 α -Ethinilestradiol* (condição inicial da pesquisa), quanto suas concentrações inferiores, obtidas após a aplicação de cada tecnologia em estudo.

Os padrões preparados foram injetados no HPLC para a construção das curvas do método analítico. Os picos correspondentes ao *17 α -Ethinilestradiol* possuíam intensidades de altura proporcionais às concentrações injetadas e serviram de base para a construção da curva (concentração de padrão x altura do pico), chamada curva analítica. A precisão da metodologia de quantificação CLAE empregada na pesquisa foi avaliada em termos de repetibilidade, através do cálculo do desvio-padrão absoluto para um número de cinco repetições, para cada concentração de padrão analisada.

Validação do método analítico

A eficiência do processo de extração em fase sólida foi previamente avaliada, através de testes de recuperação, que consistiram da preparação e análise de amostras de água de poço, com três diferentes dosagens do padrão *17 α -Ethinilestradiol*: 1; 3 e 5 μ g/L. Em seguida, cada uma das três amostras foi submetida ao processo completo de extração e ao final quantificado a concentração do analito de interesse. A relação entre a concentração inicial teórica e a quantificada via CLAE (X obtido / X pré-dosado) fornece o nível de recuperação do processo de extração. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de compostos em concentrações-traço estão entre 70 e 120 %, com precisão de até 20 %, de acordo com GARP (1999).

RESULTADOS OBTIDOS PARA A OXIDAÇÃO DO *17 α - ETINILESTRADIOL* (MÓDULOS 1 e 2)

Tanto para o Módulo 1, quanto para o Módulo 2, cada figura apresentada 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; a linha em vermelho representa o limite de quantificação do método empregado para o estudo. Esta mesma padronização descritiva foi aplicada aos demais módulos em estudo.

Nas Figuras 2 a 5 são mostrados os resultados dos estudos de oxidação do *17 α -Ethinilestradiol* em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio e Dióxido de Cloro sob dosagens de 0 (controle); 0,200; 2,00; 5,00 e 10,00 mg/L.

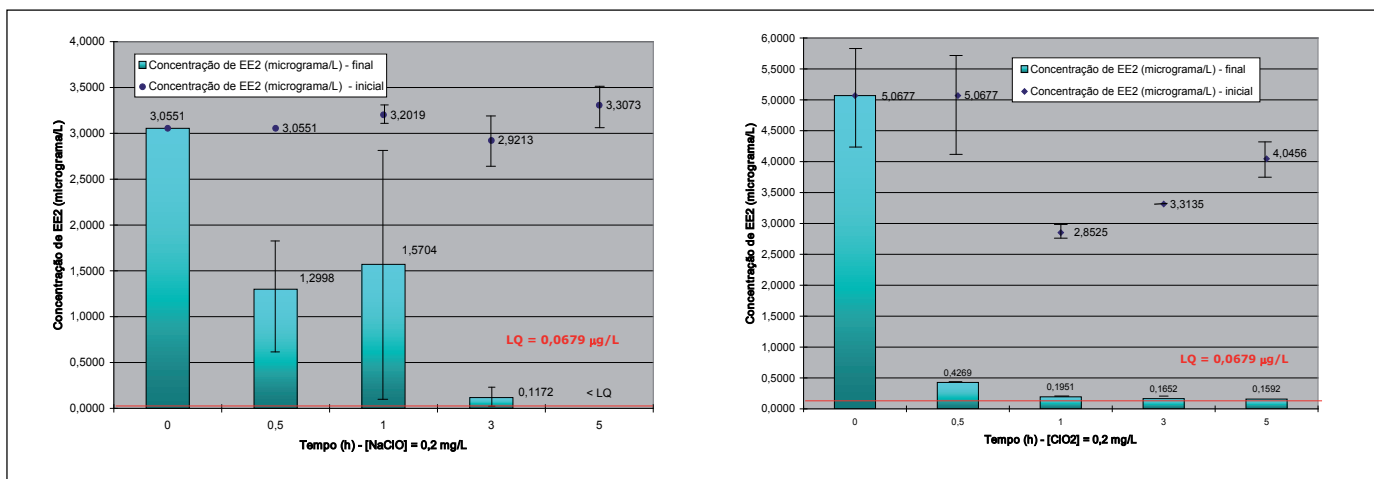


Figura 2: Médias e desvios-padrão dos resultados dos estudos de oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio e Dióxido de Cloro a 0,200 mg/L

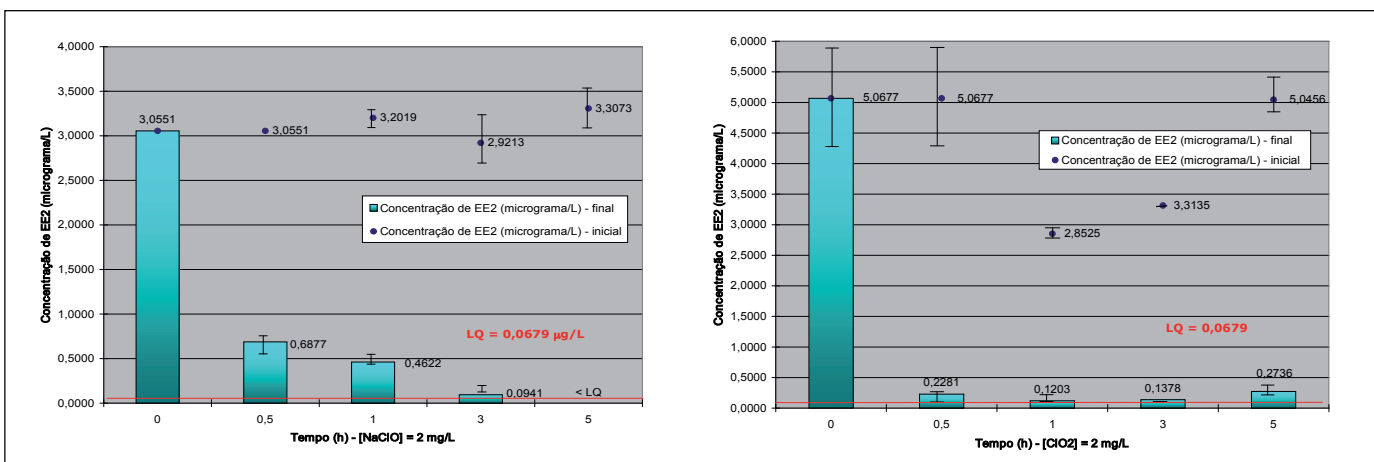


Figura 3: Médias e desvios-padrão dos resultados dos estudos de oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio e Dióxido de Cloro a 2,00 mg/L

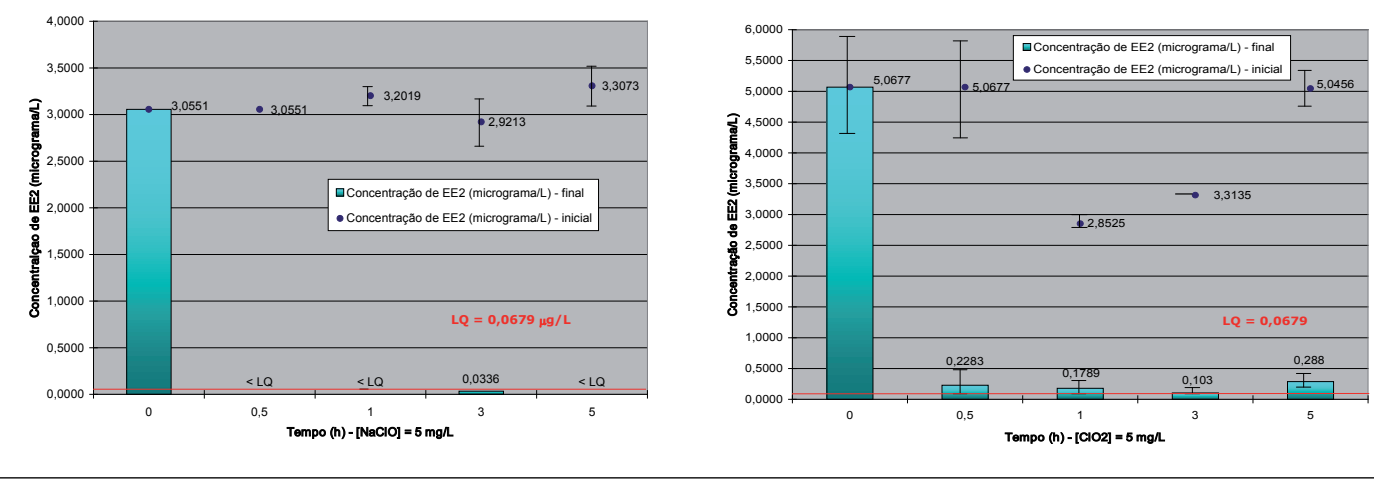


Figura 4: Médias e desvios-padrão dos resultados dos estudos de oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio e Dióxido de Cloro a 5,00 mg/L

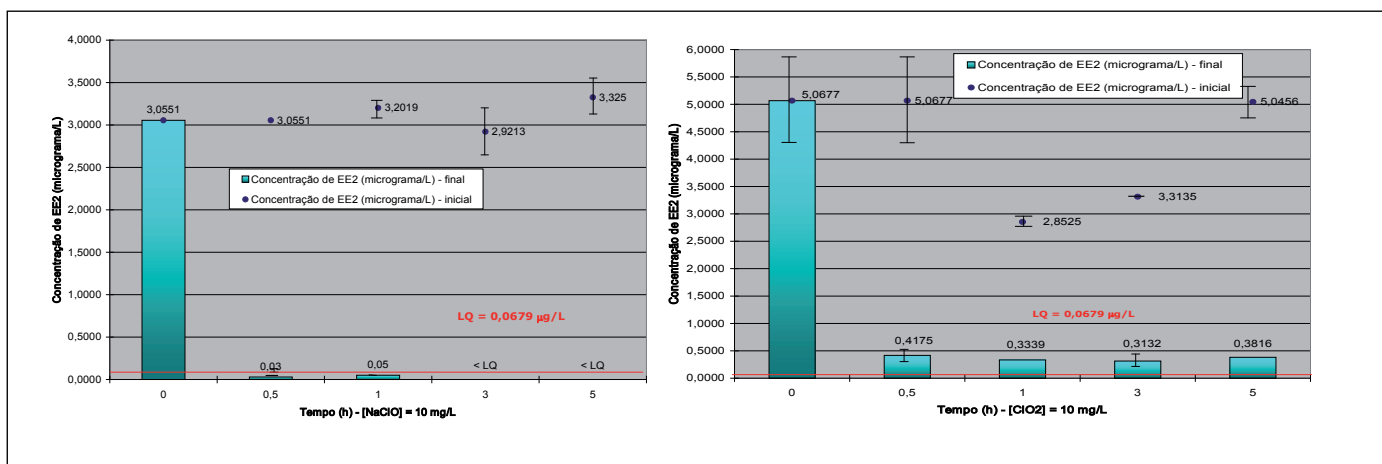


Figura 5: Médias e desvios-padrão dos resultados dos estudos de oxidação do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando em contato com o Hipoclorito de Sódio e Dióxido de Cloro a 10,00 mg/L

RESULTADOS PARA A ADSORÇÃO DO 17 α - ETINILESTRADIOL EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP) – (MÓDULO 3)

Na Figura 6 são mostrados os resultados dos estudos de adsorção do 17 α -Ethinilestradiol 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 e 120 minutos.

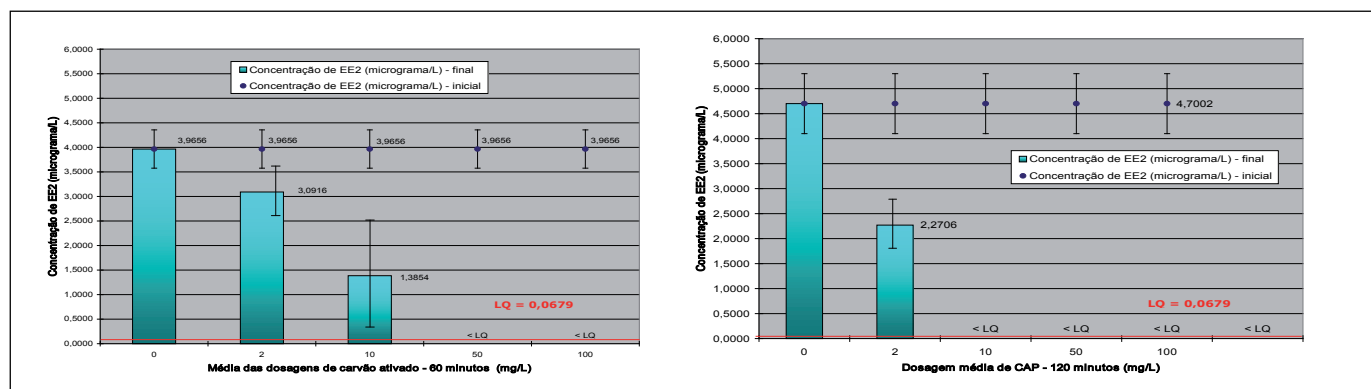


Figura 6: Médias e desvios-padrão dos resultados, da primeira e segunda carreira, dos estudos de adsorção do 17 α -Ethinilestradiol em meio aquoso, quando aplicadas dosagens iguais a 0,0 (controle); 2,0; 10,0; 50,0 e 100,0 mg/L de carvão ativado em pó (CAP), com tempo de contato de 60 e 120 minutos

RESULTADOS DO TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO PARA A REMOÇÃO DO 17 α - ETINILESTRADIOL – (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 - Al₂(SO₄)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 7 são mostrados os resultados dos estudos do *17 α -Ethinilestradiol* 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

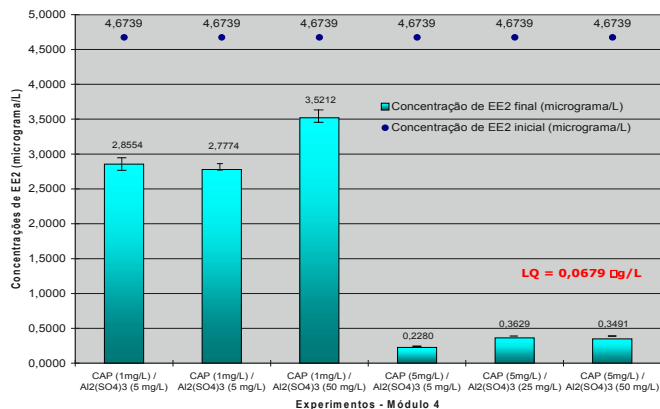


Figura 7: Medias e desvios-padrão dos resultados de remoção de *17 α -Ethinilestradiol* quando aplicado o tratamento físico-químico em amostras de água pré-contaminadas

DISCUSSÃO

Uma análise global da aplicação do Hipoclorito de Sódio como oxidante, direcionada aos valores médios de redução do fármaco em estudo, revela melhores resultados de eficiência de remoção para concentrações de 5,0 e 10,0 mg/L, podendo-se adotar como seguros, tempos de oxidação entre 3 e 5 h. A análise da aplicação do Dióxido de Cloro, revela resultados de redução do contaminante inferiores a 95% para todas as dosagens e tempos de oxidação estudados. Além disso, pôde-se destacar também que, para o tempo de oxidação de 5 h, nenhum experimento gerou amostras de água com concentrações finais inferiores ao L.Q. (limite de quantificação) do método analítico. Este fato pode indicar menor segurança de ação oxidativa deste produto, perante o *17 α -Ethinilestradiol*.

O emprego de agentes oxidantes para a remoção dos fármacos presentes na água, mesmo em reduzidas concentrações, deve ser empregado com cautela, tendo em vista a existência da possibilidade de formação de sub-produtos da reação de oxidação. Os sub-produtos formados são função, tanto dos grupos químicos funcionais de cada molécula de fármaco, quanto das propriedades físico-químicas da água e do oxidante empregado. Mundialmente, ainda são escassos os trabalhos que visam a detecção, qualificação e quantificação desses sub-produtos na água.

Comparando-se a eficiência de ação dos dois agentes oxidantes, percebe-se que o Hipoclorito de Sódio apresentou melhores resultados na redução do *17 α -Ethinilestradiol*. O fato pode ser explicado, entre outros fatores, pelo seu maior valor de potencial de oxidação, quando comparado com o Dióxido de Cloro.

TERNES (2004) estudou a remoção de seis tipos de fármacos da água: Carbamazepina (analgésico e antiepilético),

Diazepam (ansiolítico), Ibuprofeno (antitérmico e analgésico), Roxitromicina e Sulfametoxazol (antibióticos), e Iopromide (radiocontraste), sob concentração de 1µg/L, pela aplicação da adsorção em CAP a 5 mg/L e tempo de contato de 40 minutos, obtendo eficiências mínimas de remoção de 90%. O mesmo autor relata que observou aumento da eficiência do processo para 99%, apenas pelo incremento de dosagem de CAP para 12 mg/L, sob o mesmo tempo de contato.

O estudo da adsorção em CAP contemplado no presente trabalho, apresentou para a dosagem de 50,0 mg/L e tempo de contato de 60 minutos, redução da concentração de *17 α -Ethinilestradiol* da água, a valores inferiores ao L.Q. (limite de quantificação) do método. Quando dobrado o tempo de contato, apenas 10,0 mg/L de CAP foram suficientes para a redução do princípio ativo original, a valores inferiores ao L.Q. (limite de quantificação)

A maior demanda tanto de CAP, quanto do tempo de contato para a adsorção observada no presente trabalho, em comparação com TERNES (2004), pode ter origem tanto na diferença de propriedades físico-químicas entre os fármacos estudados, quanto no tipo de CAP e gradiente de velocidade de mistura, utilizados nos dois trabalhos.

Comparando-se os resultados da presente pesquisa, com os trabalhos de TERNES (2004) e CARBALLA (2005), que também empregaram o tratamento físico-químico na água, para a redução de outros grupos de fármacos, observa-se melhores resultados de eficiência de remoção. CARBALLA (2005), empregando sulfato e cloreto férrico como coagulantes, obteve redução média dos fármacos que estudou, entre 25 e 70%.

Em TERNES (2004) é relatada a observação de reduzidas eficiências de remoção para os fármacos empregados em sua pesquisa, a qual aplicou como coagulante, os compostos Cloreto e Sulfato Férrico.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos experimentalmente, concluiu-se que:

- O Hipoclorito de Sódio se mostrou mais efetivo do que o Dióxido de Cloro, quando aplicado como oxidante do *17 α -Ethinilestradiol*;
- 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 -Ethinilestradiol*;
- 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 -Ethinilestradiol*, 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 pôde-se destacar a adsorção em CAP, não apenas pela elevada eficiência de remoção apresentada no estudo, mas também por ser um material inerte, de simples remoção e por não demandar a adição de produtos químicos na água;

AGRADECIMENTOS

Aos professores da pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – Área de Saneamento e Ambiente / UNICAMP e a empresa 3M do Brasil Ltda pelo incentivo ao projeto de pesquisa.

REFERÊNCIAS

ALDA, M.J.L. Review of analytical methods for the determination of strogens and progestogens in waste water, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, v. 371, p. 437-447, 2001

CARBALLA, M. et al. Renoval of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment *Water Research* v. 39, p. 4790 – 4796, 2005

GARP - Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas; Manual de resíduos de pesticidas em alimentos; 1999

HU, J.; ZHANG, H.; CHANG, H.; Improved method for analyzing estrogens in water by liquid chromatography electrospray mass spectrometry *Journal of Chromatography*, n. 1070, p. 221-224, 2005

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

INGERSLEV, F.; HALLING-SORENSEN, B. Evaluation of analytical chemical methods for detection of strogens in the environmental Danish Environmental Protection Agency – Working Report number 44; 2003

MULROY A. When the cure is the problem *Water Environment & Technology*, v.13 p. 32-36, 2001

MONTAGNER, C.C. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do Rio Atibaia, 2007. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2007.

9. OKKERMAN, P.C., GROSHART, C.P. Chemical study on strogens MINISTERIE VAN VERKEER EN WATERSTAAT. GB Delft, Alemanha., p. 17-19, 24, jul, 2001

10. 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

11. 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