

TRATAMENTO DO POLUENTE EMERGENTE: 17A-ETINILESTRADIOL UTILIZANDO PROCESSO FOTO-FENTON

T. A. FERREIRA¹, A. G. CÂMARA¹, C. K. O. SILVA-RACKOV^{2,3}, C. A. O. NASCIMENTO² e O. CHIAVONE-FILHO¹.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química

² Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química

³ El Centro College – Dallas, Texas, Departamento de Química

E-mail para contato: taniele_2010@hotmail.com

RESUMO – Nas últimas décadas, muitos estudos têm focado na contaminação da água por micropoluentes orgânicos, incluindo contaminantes emergentes, como: produtos farmacêuticos e hormônios. Os métodos convencionais de tratamento de água são ineficientes, pois permitem a transferência destes contaminantes para o ambiente. O processo de oxidação avançada é um tratamento que permite tratar a água contaminada por esses poluentes. Uma alternativa promissora é o peróxido de hidrogênio, juntamente com o catalisador Fe^{2+} ativados por luz UV-visível, em que é formado o radical hidroxila, e esse radical ataca as moléculas dos contaminantes, transformando-os em produtos inócuos. Portanto, este estudo tem como objetivo o tratamento de água contaminada com o hormônio sintético 17 α -etinilestradiol, usando peróxido de hidrogênio com Fe^{2+} ativado pela irradiação UV, emitida por lâmpada luz negra de 40 W. De acordo com os resultados, a melhor degradação foi em torno de 98%, usando 20 mmolar de peróxido de hidrogênio e 0,75 mmolar de Fe^{2+} ao longo de 60 minutos de reação.

1. INTRODUÇÃO

As inovações tecnológicas desenvolvidas pelo homem produziram inúmeras substâncias químicas, que junto as suas contribuições para a qualidade de vida do homem, trouxe consigo a contaminação do solo, água e ar ao serem descartados no meio ambiente. Estes compostos são classificados em poluentes emergentes, e entre eles destacam-se os produtos farmacêuticos e os desreguladores endócrinos devido a sua capacidade de perturbar a saúde dos organismos superiores, incluindo os seres humanos, principalmente no que diz respeito ao equilíbrio hormonal, contribuindo para infertilidade e para o aumento de câncer em órgãos reprodutores (SILVA, 2015).

Os poluentes emergentes (PE), nova classe de contaminantes, estão sendo alvo de estudo mundial por apresentarem potencial ameaça ao ambiente, à saúde humana, e devido a entrada contínua no meio ambiente. Os PE ainda não possuem valores orientadores e nem métodos

analíticos regulamentados pelos órgãos ambientais (DEBLONDE, 2011). Este grupo de contaminantes apresenta mais de 40.000 substâncias que incluem fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios sintéticos e naturais, pesticidas e plastificantes (CETESB, 2013).

Os fármacos tais como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipênicos, anti-inflamatórios, entre outros, têm sido encontrados em todo o mundo em águas superficiais e subterrâneas (HEBERER *et al.*, 2001). As principais fontes desses contaminantes são as águas superficiais, os esgotos domésticos e industriais, os sedimentos marinhos, o solo e o lodo biológico de Estações de tratamento de Esgotos - ETEs (BILA *et al.*, 2007).

Dentre os vários compostos que vêm sendo considerados desreguladores endócrinos, os hormônios vêm despertando grande preocupação, pois uma quantidade considerável de hormônios é excretada por humanos e animais. Esses hormônios encontram o seu caminho para a superfície e as águas subterrâneas, através de instalações de tratamento de esgotos, e através do escoamento superficial e lixiviação de terras agrícolas. Águas residuais provenientes de fontes industriais, tais como instalações de produção de hormônio sintético, também contribuem para a carga de hormônio no ambiente (NAGPAL & MEAYS, 2009).

Apesar de existirem diversos tipos de desreguladores endócrinos, alguns deles se destacam, por serem encontrados com maior frequência no meio ambiente, apresentar-se em diversas fontes de contaminação e por aparecer em maiores concentrações como: nonilfenol (4-NP), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2) (PÁDUA, 2009).

Entre os estrógenos que vem sendo lançados diariamente no esgoto, o EE2, de fórmula molecular $C_{20}H_{24}O_2$ e $MM = 296$ g/mol, utilizado em pílulas contraceptivas, é considerado o hormônio mais persistente no ambiente (TERNES *et al.*, 1999; CLOUZOT *et al.*, 2008 *apud* SANTOS, 2011).

EE2 é o principal estrogênio na maioria das pílulas anticoncepcionais orais. As mulheres que tomam contraceptivos orais excretam cerca de 10 μ g de EE2 por dia (JOHNSON *et al.*, 2000; BHANDARI *et al.*, 2015). EE2 não é completamente removido durante o tratamento convencional das águas residuais, levando à contaminação das águas superficiais (BHANDARI *et al.*, 2015).

O 17 α -etinilestradiol tem o potencial de afetar adversamente as vias hormonais sensíveis que regulam as funções reprodutivas. Em organismos aquáticos, por exemplo, os efeitos adversos podem ser expressos em termos de redução da produção de ovos, redução da fertilidade em peixes fêmeas e feminização de peixes machos (NAGPAL & MEAYS, 2009). No Brasil, o EE2 foi detectado em esgoto doméstico a concentração 0,006 μ g/L (TERNES, 1999).

A maioria destes micropoluentes não são totalmente removidos com os atuais métodos de tratamento de água e são facilmente encontrados em água potável, sendo assim novos métodos para degradação e remoção destes estão sendo aplicados. Entre eles, destacam-se os Processos de Oxidação Avançada (POA), meios eficazes para degradar micropoluentes durante tratamento de água potável (IKEHATA *et al.*, 2006; JIN *et al.*, 2012).

Os processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como aqueles capazes de gerar radicais em quantidades suficientes para oxidar as substâncias químicas presentes em efluentes. Estes processos podem ser homogêneos ou heterogêneos, e utilizar ou não a radiação UV

(GIROTO, 2007). Esses processos são baseados na geração de radicais, espécies altamente reativas.

No processo foto-Fenton há a presença da radiação ultravioleta (UV), sendo assim nesse processo a taxa de regeneração dos íons férricos é aumentada significativamente devido a interação da luz com complexos presentes na solução, produzindo ainda radicais hidroxila, como apresentado na Equação 1, os radicais hidroxila formados reagem destruindo os poluentes.



Segundo Pignatello (1992) e Zepp et.al.(1992), o processo Foto-Fenton é um POA que tem recebido atenção crescente nos últimos anos devido à maior eficiência quando comparado ao processo Fenton. A foto-redução do Fe^{+3} a Fe^{+2} é considerada como responsável pelo aumento do efeito oxidativo do processo.

Portanto, este artigo tem como objetivo investigar a eficiência da degradação do hormônio sintético 17 α -etinilestradiol (EE2), utilizando a técnica foto-Fenton, analisando a viabilidade do tratamento de EE₂ por fotoquímica, utilizando o peróxido de hidrogênio, juntamente com o catalisador Fe^{2+} , como oxidante.

2. METODOLOGIA

Para estudar a degradação do EE2 foi utilizado o hormônio sintético padrão 17 α -etinilestradiol Sigma Aldrich para a simulação da contaminação do efluente e para a curva de calibração.

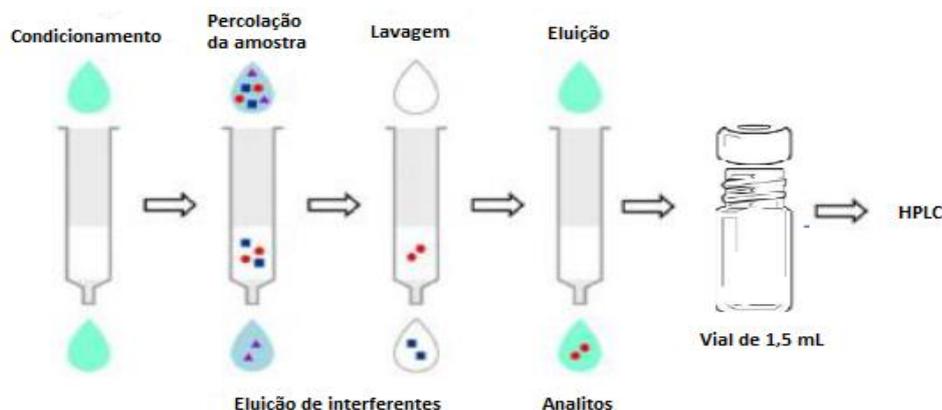
Os ensaios foram realizados em um reator fotoquímico anular com capacidade de 1,5 L, utilizando como oxidante o peróxido de hidrogênio, juntamente com o catalisador Fe^{2+} ativados por luz UV-visível, emitida por uma lâmpada luz negra de 40 W.

Visando avaliar as melhores condições experimentais para a degradação do hormônio um planejamento experimental foi realizado, tendo como variáveis concentrações do oxidante, peróxido de hidrogênio (20 e 55 mmolar) e concentrações dos íons de ferro (0,4 e 1,2 mmolar). A concentração do contaminante foi constante em 3 mg/L.

A quantificação do teor de degradação do analito foi realizada utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Para as análises de CLAE uma extração foi requerida.

A técnica de extração utilizada foi a extração de fase sólida (*solid phase extraction* - SPE), utilizando cartuchos SPE C18. A técnica consiste em 5 etapas (Figura 1): cartucho pré-condicionado com 10 mL de acetonitrila; estabilizado com 5 mL de água ultrapura; carregado com 15 mL da amostra, que devem ser filtradas com filtro de seringa devido a presença do ferro, lavado com 5 mL de água ultrapura; e, finalmente eluído com 1,5 ml de acetonitrila e adicionado em vial de 1,5 mL para análise no cromatógrafo (HPLC).

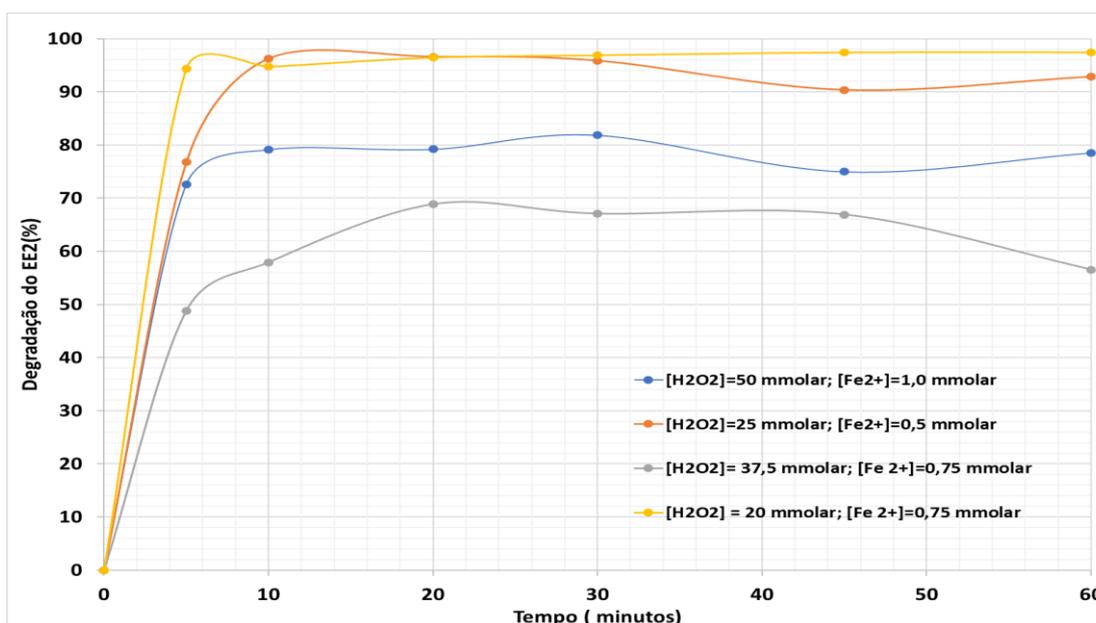
Figura 1 - Extração em fase sólida (solid phase extraction - SPE)



3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O efeito da concentração do oxidante, peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+} , foi estudado a partir de testes de diversas proporções de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. De acordo com os resultados apresentados na Figura 2, observa-se que o melhor resultado foi obtido utilizando a proporção de 20 mmolar de peróxido de hidrogênio para 0,75 mmolar de Fe^{2+} , degradando 94% do contaminante nos primeiros 5 minutos de reação. Com a análise dos resultados, pode-se considerar que a ativação desse oxidante promovida pela radiação UV sendo efetiva para a formação do radical hidroxila, e consequentemente degradação do contaminante orgânico, 17 α -etinilestradiol.

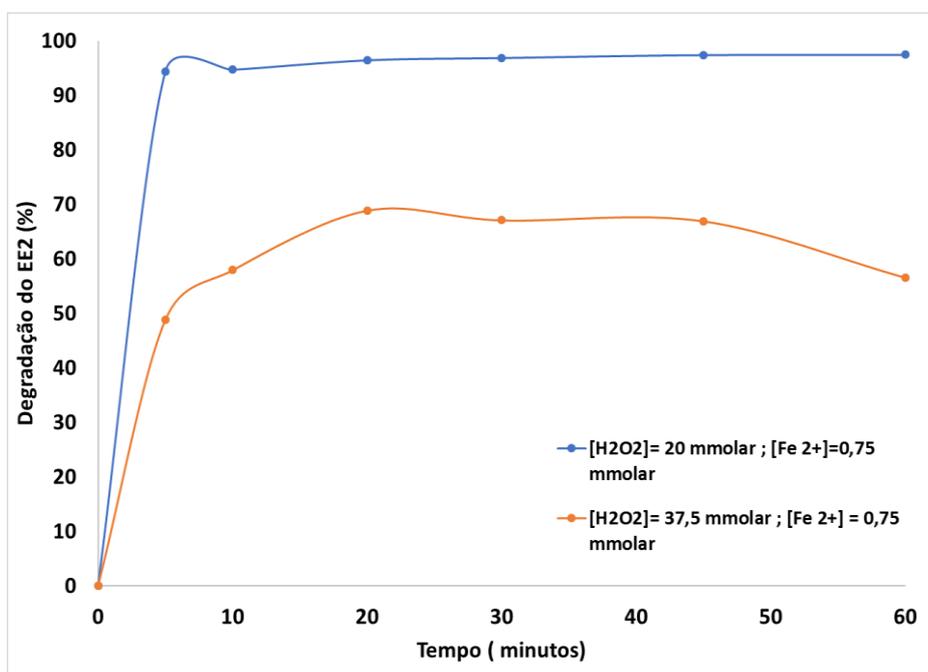
Figura 2 - Degradação do EE2 em diferentes concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , [EE2] = 3 ppm



A Figura 3 apresenta os resultados das degradações obtidas, quando mantem-se constante a concentração do Fe^{2+} (0,75 mmolar) e varia-se a concentração de peróxido de hidrogênio. De

acordo com esses resultados observa-se que a degradação foi mais eficiente quando a concentração de H_2O_2 é menor, degradando 98% do EE₂ ao longo de 60 minutos de reação. Isto é explicado pela concentração elevada de peróxido, pois este excesso pode formar radicais indesejáveis (redutores) para a oxidação do EE₂, diminuindo assim a quantidade de radicais hidroxilas formada, tornando o sistema menos reativo, e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência da degradação.

Figura 3: Degradação do EE2 em diferentes concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} constante



4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a técnica de fotoquímica utilizada, foto-Fenton, onde o peróxido de hidrogênio, juntamente com o Fe^{2+} sofreram ativação promovida pela radiação ultravioleta está sendo efetiva para a formação do radical hidroxila, e conseqüentemente a degradação do poluente emergente EE2. Após as diversas análises, os resultados satisfatórios foram obtidos utilizando 20 mmolar de peróxido de hidrogênio e 0,75 mmolar de Fe^{2+} , degradando mais de 98% do poluente emergente 17 α -etinilestradiol.

5. REFERÊNCIAS

- BHANDARI, R. K. DEEM S. L.; HOLLIDAY, D. K.; JANDEGIAN C. M.; KASSOTIS, C.D. NAGEL, S. C.; TILLITT, D. E.; SAAL F. S.; ROSENFELD, C. S. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. *Gen. Comp. Endocr.*, 214, 2015, 195–219
- BILA, D.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. *Quim. Nova*, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de áreas contaminadas no Estado de São Paulo, 2013. Poluentes emergentes. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/noticia/567,Noticia>>. Acesso: 10 maio 2015.

CLOUZOT, L.; MARROT, B.; DOUMENQ, P.; ROCHE, N. 17 α -Ethinylestradiol: An Endocrine Disrupter of Great Concern. Analytical Methods and Removal Processes Applied to Water Purification, New York. *Environ. Prog.*, v. 27, n. 3, 2008, 383-396,.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANNA, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int J Hyg Environ Health*, 214(6), 2011, 442-448.

GIROTO, J.A. Estudo da Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Polietilenoglicol, Poliacrilamida e Polivinilpirrolidona. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2007.

HEBERER, TH., REDDERSEN, K., 2001. Occurrence and fate of pharmaceutical residues in the aquatic system of Berlin as an example for urban ecosystems. Proceedings of the Second. International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in *Water*. October 9–11, 2001, Minnea-polis, USA.

IKEHATA, K., NAGHASHKAR, N.J., EI-DIN, M.G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone Sci. Eng.*, 28 (6), 2006, 353-414.

JOHNSON, A.C., BELFROID, A., Di CORCIA, A.D. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Sci. Total Environ*, 256, 2000, 163–173.

NAGPAL, N. K.; MEAYS, C.L. Water Quality Guidelines for Pharmaceutically-active Compounds (PhACs): 17 α -ethinylestradiol (EE2). Technical Appendix. Ministry of Environment Province of British Columbia, 2009.

PADUÁ. V. L., de (Coordenador), Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes em tratamento de águas: desreguladores endócrinos. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944–951, 1992.

SANTOS, E. P. C. C. Remoção de Etinilestradiol no Tratamento de Água para Consumo Humano: Estudo em Escala Piloto. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 2011.

SILVA, F. Ocorrência de compostos de interesse emergente no aquífero dunas-barreiras e nos esgotos de Natal-RN. 2015. 56f. Dissertação (Engenharia Sanitária e Ambiental) – Centro de Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2015.

TERNES, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32 (11), 1998, 3245-3260.

ZEPP, R.G., FAUST, B.C., HOIGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3–8) of iron(II) with hydrogenperoxide—the photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 26, 313–319, 1992.