



XII SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE

ANÁLISE E REMOÇÃO DE HORMÔNIOS POR PROCESSO DE CLORAÇÃO E OZONIZAÇÃO NA CIDADE DE SÃO CARLOS

Paulo Rogério Martins da Silva¹; Luiz Antonio Daniel² & Andreza Bortolot Franco de Oliveirai³

RESUMO – A presença de hormônios, entre eles o 17 β -estradiol, em estações de tratamento de esgoto e em águas subterrâneas e superficiais mostra a necessidade de uma avaliação dos processos de tratamento convencionais. O objetivo deste trabalho foi a análise e remoção de hormônios através de técnicas de cloração e ozonização de amostras reais de águas de saída de filtro de estações de tratamento de água (ETA), operadas pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) de São Carlos, que capta águas dos ribeirão Feijão e córrego Espraiado. Os resultados apresentados demonstram que a desinfecção por ozônio se mostrou mais eficiente do que a por cloro para a remoção da atividade estrogênica causada, única e exclusivamente, pelo 17 β -estradiol para uma dosagem inicial desse hormônio relativamente alta (6.000 ng L⁻¹).

ABSTRACT– The presence of hormones, including 17 β -estradiol in sewage treatment plants and in groundwater and surface water shows the need for an evaluation of conventional treatment processes. The aim of this study was the analysis and removal of hormones through techniques of chlorination and ozonation of real samples of output filtered water in water treatment plants (WTP), operated by the Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) of São Carlos (Center WTP), which captures waters from the Espraiado and Feijão streams. The results demonstrate that ozone disinfection was more efficient than chlorine disinfection for the removal of the estrogenic activity, exclusively caused by 17 β -estradiol, for a relatively high initial dosage (6.000 ng L⁻¹) of this hormone.

Palavras-Chave – remoção de hormônios, cloração, ozonização, hormônio 17 β -estradiol.

1) Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador Sancarlene, 400, fone (19)981397793, e-mail: paulorms@gmail.com

2) Prof Dr. Escola de Engenharia de São Paulo- Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador Sancarlene, 400, fone: (16)33739515, e-mail: ldaniel@sc.usp.br

3) Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador Sancarlene, 400, fone (19)988516266, e-mail: andrezabortoloti@gmail.com

1. INTRODUÇÃO – Os processos oxidativos têm sido cada vez mais utilizados no tratamento de determinados tipos de despejos industriais contendo substâncias orgânicas recalcitrantes à ação de micro-organismos que atuam na degradação biológica.

Muitos oxidantes químicos reativos acarretam na ruptura de estruturas moleculares complexas de vários tipos de compostos orgânicos decompondo-as em estruturas mais simples e propiciando condições melhores para uma efetiva ação de micro-organismos na degradação biológica.

Embora a posição relativa de um oxidante na escala de potencial de redução seja indicativa de sua capacidade de oxidar outras matérias, ela não é indicativa da velocidade de reação, nem quão completa será esta reação no que tange à formação de CO₂ e H₂O (CAVALCANTI, 2009).

Estudos mostram que os desreguladores endócrinos são suspeitos de provocar desenvolvimento de algumas doenças como câncer de mama, de útero e de próstata, desenvolvimento sexual anormal, redução de fertilidade masculina, aumento de incidência de ovários policísticos, alteração de glândulas tireóides, distúrbios nas funções do ovário (crescimento folicular e a ovulação), na fertilização e gravidez. Em animais podem desregular a reprodução e o desenvolvimento dos organismos, assim como, induzirem, irreversivelmente, características sexuais femininas em peixes machos, podendo levar a esterilização ou redução da reprodução (COLEMAN et al., 2005; REIS FILHO, 2008).

O 17β-Estradiol é o principal estrogênio natural, responsável pela formação das características femininas e o 17α-etinilestradiol é o principal estrogênio sintético, encontrado nas pílulas anticoncepcionais e aplicado nas terapias de reposição hormonal.

A presença desses hormônios em estações de tratamento de esgoto e em águas subterrâneas e superficiais mostra a necessidade de uma avaliação dos processos de tratamento em uso referente à eficiência de remoção dessas substâncias (FERREIRA 2008).

Processos como a cloração, ozonização e os processos oxidativos avançados (POA), como a fotocatalise, fotólise, O₃/H₂O₂ e O₃/UV, são tecnologias que têm se mostrado bastante promissoras na remoção desses micropoluentes presentes em amostras ambientais (BILA, 2005).

A preocupação com a remoção de desreguladores endócrinos é recente, e ainda não há regulamentação específica para estes micropoluentes (encontrados em mananciais na ordem de pg ou ng L⁻¹), bem como ainda não há completo entendimento dos mecanismos envolvidos na oxidação destas substâncias utilizando-se diferentes agentes oxidativos. Técnicas mais sensíveis, rápidas e que não requerem significativa infraestrutura laboratorial, como bioensaios *in vitro*, vêm

impulsionando pesquisas na área de monitoramento de mananciais, efluentes e águas para abastecimento humano.

É importante verificar a existência desses micropoluentes em mananciais e avaliar a sua remoção após a interação entre esses poluentes com diferentes agentes oxidantes comercialmente viáveis, como o cloro e o ozônio, empregando técnicas modernas para a identificação e quantificação da atividade estrogênica.

2. METODOLOGIA - Os ensaios de cloração e ozonização das amostras de água filtrada, obtidas da ETA de São Carlos (SAAE) – com captação de água no ribeirão Feijão e do ribeirão Espreado – contaminadas com 17 β -estradiol, foram feitos no Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas (LATAR) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). As amostras contaminadas foram tratadas em condições extremas, ou seja, menores dosagem de oxidante e tempo de contato e maiores dosagem de oxidante e tempo de contato para ambos oxidantes, comumente utilizados nos tratamentos de água convencionais. As variáveis usadas para monitoramento foram: pH, cor aparente, turbidez, cloro total, residual de ozônio em fase líquida e ozônio em fase gasosa, cujas metodologias estão descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Os experimentos de oxidação com hipoclorito de sódio foram realizadas no LATAR (Laboratório Avançado de Tratamento e Reuso de Águas) e conduzidas em béqueres de bórax com capacidade de 2 litros, e submetidos a agitação mecânica (jar test).

Amostras de águas filtradas da ETA de São Carlos foram analisadas para os parâmetros cloro total, cor aparente, turbidez e pH, seguido de dopagem de 17 β -Estradiol em 6.000 ng.L⁻¹ e submetidas a diferentes condições de tempo de contato e dosagem de hipoclorito de sódio. Após alcançados os tempos de contato previamente estipulados, adicionou-se 1 mL de metabissulfito de sódio 3% por litro de amostra para consumir o cloro residual presente.

Após essa etapa, todas as amostras foram tratadas de acordo com a metodologia analítica desenvolvida para avaliar a atividade estrogênica das amostras tratadas.

Os experimentos de oxidação com ozônio foram realizadas no LATAR. A unidade de ozonização, onde foram realizados os ensaios de oxidação com O₃, consiste de três partes principais: o gerador de ozônio, o analisador de ozônio e a coluna de contato.

O gerador de ozônio, consiste em um sistema de bombeamento de ar, seguido da concentração do teor de oxigênio através de uma peneira molecular seguido da geração de ozônio em uma corona, resultando em uma corrente gasosa com concentração fixa de ozônio. Para medir concentração desse oxidante na fase gás na corrente de entrada coluna de contato, utilizou-se um analisador de ozônio de fabricante In USA Inc. modelo H1, Figura 3, sendo a medida feita por absorção na região do ultravioleta.

3-RESULTADOS

3.1-Ensaio de Cloração:

Os ensaios de cloração foram conduzidos em diferentes concentrações do agente oxidante e de tempo em triplicata submetendo as amostras de água filtradas da ETA acima mencionada.

A ETA de São Carlos realiza tratamento de águas brutas captadas do Córrego Espreado e do Ribeirão Feijão, realizando operações unitárias de tratamento que consistem, basicamente, em: coagulação, floculação, decantação, filtração, cloração e fluoretação, com as devidas correções de pH em cada uma das etapas.

Foi coletada, em 19/01/2013 (período de chuvas), uma amostra de cerca de 10 L de água filtrada dessa estação com as seguintes características: cor aparente 1 mg.L⁻¹ Pt-Co; turbidez 0,70 UNT; pH 6,9; e cloro total < 0,05 mg.L⁻¹.

Após a realização dessas análises, a amostra foi dividida em frações de 1,4 L, enriquecidas com 17β-estradiol e submetidas a duas diferentes condições de cloração: cloro total inicial de 0,39 mg.L⁻¹, por 10 min; e cloro total inicial de 1,38 mg.L⁻¹, por 30 min.

Observou-se que nos ensaios com quantidades menores de hipoclorito de sódio adicionadas, após transcorridos os 10 min de reação, o cloro residual caiu de 0,39 mg.L⁻¹ para 0,28 mg.L⁻¹, enquanto que para os maiores caiu de 1,38 mg.L⁻¹ para 0,60 mg.L⁻¹, após os 30 min. Observou-se, também, que o pH final das soluções caiu para 6,3.

Dessa forma, verificou-se uma demanda significativa por cloro, sobretudo nas replicatas de maiores dosagens do agente oxidante. A Tabela 1 reporta as condições variáveis do experimento.

Tabela 1 – Condições experimentais nos ensaios de cloração de água da ETA de São Carlos

Ensaio	Concentração de 17β-estradiol	Tempo de contato (min)	Concentração de cloro total aplicado (mgL ⁻¹)	Concentração de cloro total residual (mgL ⁻¹)
SC Cl ₂ 1	6.000 ngL ⁻¹	10	0,39	0,28
SC Cl ₂ 2		10	0,39	0,28
SC Cl ₂ 3		10	0,39	0,28
SC Cl ₂ 4		30	1,38	0,60
SC Cl ₂ 5		30	1,38	0,60
SC Cl ₂ 6		30	1,38	0,60

3.2-Ensaio de Ozonização

Os ensaios de ozonização das amostras de água filtradas da ETA foram conduzidos em diferentes concentrações do agente oxidante e de tempo, em duplicata.

Como se pode ver a seguir, assim como Pereira (2011) verificou, o residual de ozônio na fase líquida estava próximo ao limite de detecção do método Índigo (APHA, 2005) e foi praticamente

desprezível nos cálculos do ozônio consumido. Outra importante observação é que a taxa de aplicação do ozônio varia com o tempo de contato. Pode-se observar variação na taxa de aplicação de ozônio para as mesmas condições, porque os experimentos foram realizados em batelada, portanto expostos a variações como temperatura, variação de tensão da rede elétrica que alimenta o gerador e outros.

Foi coletada, em 12/04/2013 (início da estiagem), uma amostra de cerca de 10 L de água filtrada dessa estação com as seguintes características: cor aparente 1 mg.L⁻¹ Pt-Co; turbidez 0,65 UNT; pH 6,2; e cloro total < 0,05 mg.L⁻¹.

Após a realização dessas análises, a amostra foi dividida em frações de 2,0 L, enriquecidas com 17β-estradiol e submetidas a duas diferentes condições de ozonização: aplicação de 5 segundos de ozônio, acarretando em adição 0,5 mg.L⁻¹ de O₃ (considerando uma vazão de 15 nL.h⁻¹ e uma produção de ozônio de 50 g O₃.h⁻¹), seguido de um tempo de contato de 10 min; e aplicação de 20 segundos de ozônio, acarretando em adição 2,0 mg.L⁻¹ de O₃ (considerando as mesmas vazão e produção de ozônio mencionadas acima), seguido de um tempo de contato de 30 min.

Ao final dos ensaios de ozonização, verificou-se que o ozônio residual na amostra encontrava-se próximo a “zero” em todos os ensaios. Foi observado, também, que a quantidade de ozônio retida no off gas é bem inferior à dosagem teórica aplicada. Com os valores teórico de ozônio aplicado e com o valor de ozônio retido no off gas, por subtração do primeiro pelo segundo, obtém-se o ozônio consumido. Parte do ozônio aplicado pode ter sido consumido pela amostra e/ou ter permanecido em sua forma gasosa no interior da coluna de ozonização. Esses valores podem ser verificados na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições experimentais nos ensaios de ozonização de água da ETA de São Carlos

Ensaio	Concentração de 17β-estradiol	Tempo de contato (min)	Concentração de ozônio aplicado (mgL ⁻¹)	Concentração de ozônio residual (mgL ⁻¹)	Ozônio Presente no <i>off gas</i> (mg)	Ozônio Consumido (mg)
SC O ₃ 1	6.000 ngL ⁻¹	30	2,0	0,04	0,61	3,39
SC O ₃ 2		30	2,0	0,04	0,46	3,54
SC O ₃ 3		10	0,5	0,01	0,31	0,69
SC O ₃ 4		10	0,5	0,03	0,46	0,54

4. CONCLUSÃO - Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que a desinfecção por ozônio se mostrou mais eficiente do que a por cloro para a remoção da atividade estrogênica causada, única e exclusivamente, pelo 17 β -estradiol, empregando-se dosagens e tempos de contatos semelhantes para uma dosagem inicial desse hormônio relativamente alta (6.000 ng L⁻¹). Todavia, em todos os ensaios a concentração final da atividade estrogênica permaneceu acima do limite de quantificação desse hormônio, indicando que a remoção não foi completa, mesmo em condições favoráveis, isto é, matriz limpa, com padrões de potabilidade para os parâmetros físico-químicos. Este fato confirma que o composto em questão é de difícil degradação e que possui uma cinética de remoção lenta, podendo seus subprodutos apresentarem atividade estrogênica, sendo difícil alcançar sua completa eliminação a níveis que não causem efeito deletério a organismos aquáticos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA - American Public Health Association, AWWA - American Water Works Association, WEF - Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed. Washington: APHA, 2005

BILA, D. M., 2005. “*Degradação e Remoção da Atividade Estrogênica do Desregulador Endócrino 17 β -Estradiol pelo Processo de Ozonização*”, Tese de Doutorado, UFRJ/COPPE.

CAVALCANTI, J.E.W.A., 2009. *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais*.

COLEMAN, H. M., ABDULLAHB, M. I., EGGINS, B. R., et al., 2005 “*Photocatalytic Degradation of 17 β -Oestradiol, Oestriol and 17 α -Ethinylestradiol in Water Monitored Using Fluorescence Spectroscopy*” Applied Catalysis B: Environmental, v. 55, pp. 23–30.

FERREIRA, M.G.M. 2008. “*Remoção da Atividade Estrogênica de 17 β -Estradiol e de 17 α -Ethinylestradiol pelos Processos de Ozonização e E O₃/H₂O₂*” . Tese. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 192 p.

PEREIRA, R. D. O. 2011. “*Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e o ozônio em água*”. 192 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

REIS FILHO, R. W. 2008. “*Homônios Estrógenos no Rio do Monjolinho -São Carlos –SP: Uma avaliação da Problemática dos Desreguladores Endócrinos ambientais*”. São Carlos – SP, EESC-USP, tese.