

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO 17 α -ETINILESTRADIOL POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: COMPARAÇÃO ENTRE REATORES BATELADA E CONTÍNUO EMPREGANDO-SE O PROCESSO FENTON E O PROCESSO ELETRO-FENTON

Rafael Stefano Dias ¹; José Luiz Fejfar ²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

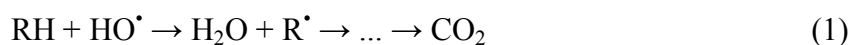
² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. Neste trabalho foi estudada a aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluente simulado contendo 17 α -etinilestradiol e tetraidrofurano em meio aquoso. As reações foram efetuadas em reatores batelada com recirculação e contínuo, equipados com lâmpada germicida. Nos processos oxidativos avançados são gerados radicais hidroxila capazes de oxidar estruturas orgânicas mais complexas e não passíveis de tratamento pelos métodos convencionais. Estudou-se a influência da relação mássica entre os reagentes empregados em cada caso, a viabilidade de implementação de batelada alimentada e de uma célula eletroquímica no reator batelada, e a influência de diferentes tipos de misturadores no reator contínuo. Obteve-se eficiência de remoção do 17 α -etinilestradiol acima de 99% para o reator batelada e de 84% para o reator contínuo. A combinação do processo oxidativo com processo adsorptivo resultou em melhora na remoção do 17 α -etinilestradiol. Não foi observada variação do carbono orgânico total, não permitindo concluir que houve diminuição da estrogenicidade do efluente tratado.

Introdução

A crescente ocorrência de contaminantes em corpos hídricos tem gerado grande preocupação por parte da sociedade em relação ao tratamento da água. Muitas substâncias orgânicas de estrutura mais complexa não são passíveis de remoção apreciável por meio da aplicação dos métodos convencionais de tratamento exigindo metodologias alternativas, como a adsorção em carvão ativo, os processos oxidativos avançados, a nanofiltração e a osmose reversa (Ismail et al., 2009).

Os processos oxidativos avançados (POA) são caracterizados pela geração de radicais hidroxila (HO[•]), que apresentam alto potencial de oxidação frente a outros agentes oxidantes, como o cloro e o permanganato, além de baixa seletividade, sendo facilmente gerados pelo uso de oxidantes como o peróxido de hidrogênio ou o ozônio. A geração de radicais hidroxila pode ser efetuada empregando-se radiação visível ou ultravioleta, catalisadores como íons metálicos ou semicondutores (Nogueira et al., 2009). Mecanismos de degradação da matéria orgânica podem ocorrer por meio de abstração de hidrogênio e por transferência de elétrons (Tang, 2004), resultando em cadeias de reações que, fortuitamente, podem ser processadas até a mineralização, ou seja, a completa oxidação da cadeia orgânica em dióxido de carbono (Equação 1).



A presença de solventes e outros compostos orgânicos no afluente a ser tratado por meio de POA, situação mais realista em relação a efluentes industriais, contribui para o aumento da carga orgânica e, em alguns casos, inibe as reações radicalares. Efluentes contendo metanol e cloreto são mais dificilmente tratados por meio de POA (Dezotti, 2004).

Devido à baixa seletividade dos radicais hidroxila, os POA tem se mostrado apropriados para a degradação de desreguladores endócrinos que apresentam elevada atividade estrogênica (Linden et al., 2007).

O 17 α -etinilestradiol (EE2), cuja estrutura está representada na Figura 1, apresenta nível de estrogenicidade cerca de trinta vezes maior que o da estrona, sendo aplicado em medicamentos de reposição hormonal e como anticoncepcional. Estudos recentes tem mostrado que o não-tratamento de efluentes industriais e domésticos contendo hormônios, juntamente com sua aplicação na criação de gado bovino, tem sido responsável pela detecção elevada destes compostos em águas superficiais e subterrâneas, podendo ocasionar a feminização de peixes, diminuição da quantidade de esperma em humanos, e aumento da incidência de câncer de mama e testículo (Woodruff et al., 2011).

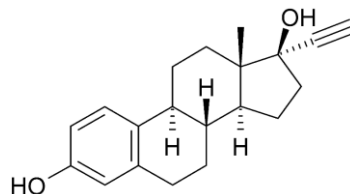
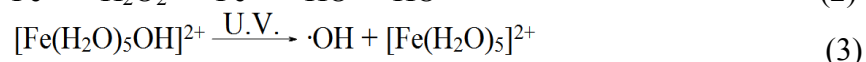


Figura 1 – Estrutura do EE2.

Neste trabalho, foi realizado um estudo comparativo entre reatores batelada e contínuo, acoplados a reatores fotoquímicos anulares contendo lâmpadas germicidas, visando a degradação do EE2 contido em solução aquosa na presença de tetraidrofurano (THF), contaminante possivelmente presente em alguns processos de síntese desse hormônio, utilizando o processo foto-Fenton, de acordo com as Equações 2 e 3.

Também foi realizado um teste de viabilidade da aplicação de processo envolvendo batelada alimentada e de processo empregando-se uma célula eletroquímica ao reator batelada.



Materiais e Métodos

Reagentes

Para a simulação do efluente foi empregado EE2 de grau farmacêutico cedido pela empresa Sintefina Indústria e Comércio Ltda., e THF grau HPLC da empresa Sigma-Aldrich. Foi empregado peróxido de hidrogênio 30-32% supra puro, necessário para a geração dos radicais hidroxila, da empresa Vetec Química Fina Ltda., juntamente com sulfato ferroso heptaidratado P.A. da mesma empresa. O meio reacional foi acidificado com ácido sulfúrico 95-98% grau ACS da empresa Sigma-Aldrich, em solução 1:3 de água desionizada. Para as análises posteriores, foi utilizado metanol grau HPLC, da empresa Sigma-Aldrich, vanadato de amônio 99% da mesma empresa, e bissulfito de sódio 93% da Riedel-de Haen AG.

Determinações analíticas

A concentração de EE2 ao longo do tempo, no reator batelada, e em pontos determinados do processo contínuo, foi determinada por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O sistema de CLAE foi constituído de bomba Varian 9012, detector ultravioleta Varian 9050 contendo lâmpada de deutério, com comprimento de onda selecionado durante a análise de 280 nm, *Workstation* com *software* de aquisição e tratamento de dados Star 4.0, utilizando, como condições analíticas, coluna Chromsep Pursuit C-18

Agilent (4,6 x 250 mm, 5 μ m, 12,9% de carga de carbono), fase móvel constituída inicialmente de 70% metanol e 30% água, com 0,2% (v/v) de ácido fosfórico em modo gradiente, variando a composição até 100% de metanol em 14 minutos, mantendo a condição por 3 minutos, e retornando às composições iniciais de análise dos 17 aos 20 minutos. A vazão empregada foi constante, no valor de 1,0 mL/min. Foi construída uma curva de calibração empregando-se padrões com concentração definida de EE2, utilizando metanol e água como solventes, e efetuando as determinações em triplicata.

Os índices de carbono orgânico total (COT) foram determinados por meio de um Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers InnovOx 900, GE Water & Process Technologies Analytical Instruments, empregando persulfato de sódio como agente oxidante em meio aquoso ácido – 1% (v/v) de ácido fosfórico 6 mol/L e 30% (v/v) de persulfato de sódio 30% (m/v). Para a eliminação de peróxidos restantes do tratamento do efluente sintético foi adicionada, anteriormente à análise, uma quantidade estequiométrica de bissulfito de sódio às amostras (Murphy et al., 1989).

A concentração do estoque de peróxido de hidrogênio empregado foi determinada por meio de permanganometria (Vogel, 1992). Durante o processo de degradação do EE2, a determinação foi realizada por meio de espectrofotometria empregando espectrofotômetro de feixe simples LaMotte, modelo SmartSpectro, contendo lâmpada de tungstênio ajustada em 450 nm por meio de reação com vanadato de amônio (Nogueira et al., 2005), comparando-se os resultados obtidos com uma curva de calibração.

Reatores

Foram utilizados dois tipos de reatores durante a pesquisa. O primeiro, um reator batelada com recirculação, foi constituído de um tanque de mistura de 2 L contendo um agitador mecânico e um sensor de temperatura, conectado a um reator anular fotoquímico de 76 mL, construído com uma carcaça refletora de alumínio envolvendo uma lâmpada germicida de potência 36 W. Ao redor da lâmpada foi disposto um tubo de copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno (FEP, 4,76 mm x 6,35 mm x 4,27 m), na forma de espiral, que possibilita a irradiação do fluido pela luz ultravioleta. A recirculação foi mantida por meio de uma bomba na vazão de 28,6 L/h. A configuração com recirculação é a mais apropriada para a mineralização de compostos, resultando em diminuição de COT durante o processo (Oppenländer, 2002). Um esquema representativo deste reator encontra-se na Figura 2.

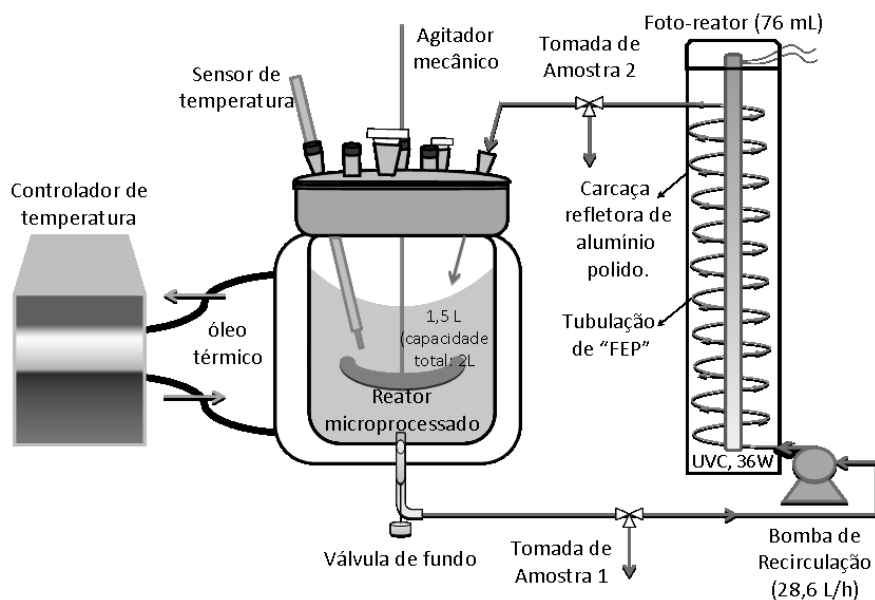


Figura 2 – Esquema do reator batelada com recirculação utilizado na degradação do EE2

Duas outras configurações foram utilizadas com este reator. O emprego de batelada alimentada possibilitou a adição controlada de peróxido de hidrogênio durante o processo, em vazão de 1,5 mL/min, sendo a corrente de alimentação conectada diretamente no tanque de mistura do reator. Também foi utilizada, em outro experimento, uma célula eletroquímica de 240 mL, constituída de catodo de aço inox e anodo de aço carbono, e conectada entre a bomba de recirculação e o reator fotoquímico; um esquema representativo deste componente encontra-se na Figura 3. A aplicação desta última metodologia possibilitou a geração de íons de ferro por meio de eletrólise, em um processo definido como eletro-Fenton.

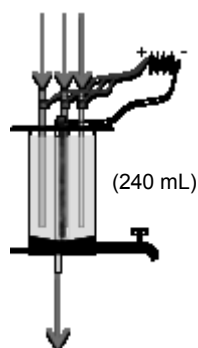


Figura 3 – Esquema da célula eletroquímica empregada no processo eletro-Fenton

O segundo reator empregado, um reator contínuo, foi constituído de três tanques de para os reagentes e três bombas de vazão variável conectadas a um misturador. Os reagentes eram então bombeados através de dois reatores anulares fotoquímicos, contendo lâmpadas germicidas de 36 W envolvidas por tubos de quartzo. A Figura 4 apresenta um esquema representativo deste reator.

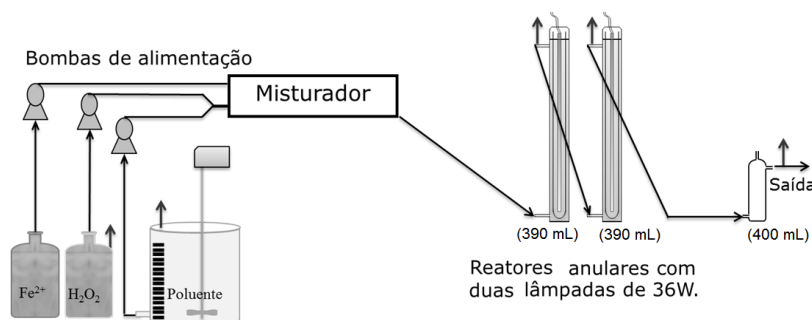


Figura 4 – Esquema do reator contínuo. As setas (↑) indicam os locais para retirada de amostras

Foram empregados três tipos de misturadores no processo contínuo: um agitador magnético, um misturador estático com anéis de Rashing, e um misturador estático helicoidal. A Figura 5 contém esquemas destes três misturadores.

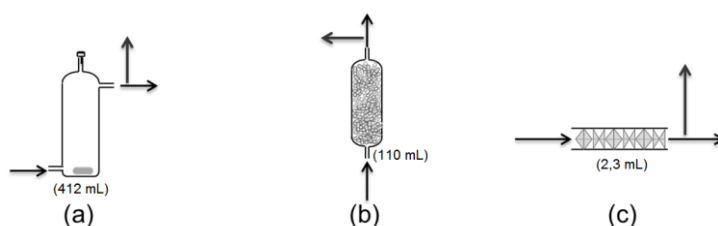


Figura 5 – Esquema dos misturadores empregados no processo contínuo, sendo: (a) agitador magnético, (b) estático com anéis de Rashing, (c) estático helicoidal. As setas (↑) indicam os locais para retirada de amostras

Testes efetuados

O efluente industrial empregado foi simulado contendo aproximadamente 25 mg/L de EE2 em meio aquoso, com adição de 10 mL de THF por litro de solução preparada, tanto no sistema em batelada quanto no tanque de mistura do sistema contínuo. O meio reacional foi acidificado empregando-se ácido sulfúrico de modo a manter o pH inicial próximo de 2,5.

Para os testes efetuados no reator batelada com recirculação, foram efetuados experimentos visando verificar a influência da relação mássica entre os reagentes empregados na degradação do EE2 – íons ferrosos e peróxido de hidrogênio. Outros experimentos foram realizados visando a adição dos reagentes de modo alternativo, como a adição de peróxido de hidrogênio utilizando batelada alimentada, e de íons de ferro por meio de célula eletroquímica.

Os testes efetuados no reator contínuo visaram verificar a influência do tipo de misturador empregado no processo, mantendo constantes as relações mássicas. Posteriormente, teste foi efetuado visando testar a influência da variação das relações mássicas dos reagentes na degradação do poluente.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos dos experimentos realizados no reator batelada encontram-se resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Degradação do EE2 por meio de processo foto-Fenton, reator batelada[‡]

EXP. Nº	pH [*]	Relação mássica inicial				Resultados	
		EE2	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	C _{final} _{EE2} (mg/L)	% Degradação	% Remoção COT
1	2,3	1	24	8,6	9,8	61	-
2	2,5	1	48	17,2	0,7	97	-
3	2,8	1	48	17,2	0,3	99 [*]	-
4	2,7	1	48	17,2	n.d. [†]	100	0
5	2,7	1	48	8,6	0,5	98	-
6	2,5	1	24 [*]	8,6	3,1	88	-
7	2,2	1	48	8,6 [♦]	3,7	85	-

[‡] Reações efetuadas empregando-se C_{0,EE2} = 25 mg/L, T = 25°C, meio aquoso contendo 10 mL de THF / litro de meio reacional, vazão de recirculação em 28,6 L/h, V_{reator "FEP"} = 76 mL, lâmpada UVC de 36 W, V_{reator} = 1,5 L. ^{*} Não houve variação significativa do pH durante as reações. [‡] Mantendo-se a reação até 150 min. não detectamos a presença de EE2 no cromatograma. [†] Não foi detectada a presença de EE2 por meio de cromatografia (CLAE). ^{*} Peróxido de hidrogênio adicional foi acrescentado por meio de bombeamento (batelada alimentada) na conc. de 6,63g/L na vazão de 1,5 mL/min. por 90 min. a partir dos 30 min. de reação. [♦] Íons ferrosos adicionais foram gerados por meio de eletrólise empregando-se anodo de aço carbono em célula eletroquímica de 240 mL. A corrente foi ajustada em 0,5 A pelo tempo que durou o processo. Neste caso o pH final do meio reacional foi de 4,4. A célula eletroquímica, neste caso foi acoplada entre a bomba de recirculação e o foto-reator.

Os cromatogramas obtidos no experimento 2, juntamente com os gráficos de degradação do EE2 e de consumo do peróxido de hidrogênio ao longo da reação, são apresentados na Figura 6.

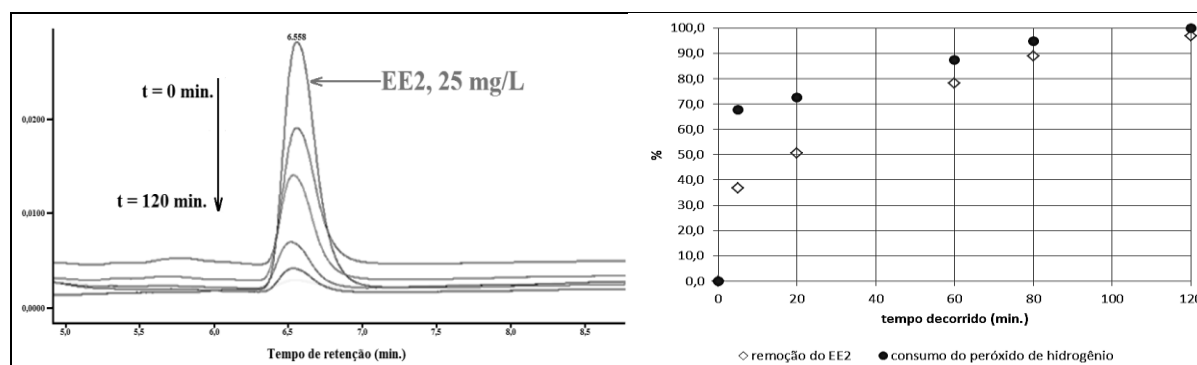


Figura 6 – Sobreposição dos cromatogramas obtidos na degradação do EE2 e porcentagens de remoção do EE2 e do consumo do peróxido de hidrogênio durante o experimento 2.

Uma comparação entre os valores obtidos nos experimentos 1 a 5 permitiu verificar a influência da relação mássica entre os reagentes empregados. Entre os experimentos 1 e 5, foi possível verificar que um aumento na quantidade de peróxido de hidrogênio empregado melhorou significativamente o processo, de 61% para 98% de remoção do EE2. Um emprego maior de íons ferrosos (entre os experimentos 2 a 4 e 5), no entanto, não resultou em melhoria significativa para o processo.

Os experimentos 6 e 7 avaliaram a viabilidade da implementação de batelada alimentada e da geração íons ferrosos por meio de eletrólise, não resultando em melhoria do processo. Entendemos estes testes como exploratórios.

Análise envolvendo o acompanhamento do carbono orgânico total no efluente tratado no experimento 4 resultou em variação nula dos índices de COT. Neste caso, duas hipóteses são possíveis, a ocorrência de mineralização do EE2 não ter sido detectada devido ao seu valor de COT ser pequeno em comparação com o do THF presente, ou ainda a não-mineralização desses dois compostos. Pode-se observar, pela Figura 6, experimento 2, que, na presença de THF, o EE2 é consumido juntamente com o peróxido de hidrogênio durante o processo oxidativo.

Os resultados obtidos para os experimentos realizados no reator contínuo encontram-se resumidos na Tabela 2.

Tabela 2. Degradação do EE2 por meio de processo foto-Fenton em presença de THF empregando-se o reator contínuo.

EXP. Nº	pH ₀	Tanque de mistura			Vazão total (L/h)*	T _{SAÍDA} (°C)	Misturador empregado	% Remoção do EE2 após		
		EE2 [†]	H ₂ O ₂	Fe ²⁺				o tanque de mistura	o 1º fotoreator anular	a saída do processo
8	2,9	1	48	8,6	1,8	31	Magnético	2	50	59
9	2,9	1	48	17,2	1,8	40	Helicoidal	0	58	62*
10	2,9	1	48	17,2	1,8	41	Rashing	0	57	67
11	2,9	1	48	17,2	1,8	41	Magnético	-	31	67
12	2,6	1	48	1,72	1,8	41	Magnético	26	75	84

* Os volumes dos componentes do processo contínuo estão listados na Figura 5. † A concentração do EE2 no tanque de mistura, nos experimentos, foi fixada em 25,0 mg/L, aproximadamente, em meio aquoso contendo 10 mL de THF por litro de afluente. * Não foi possível detectar a presença de EE2 por meio de CLAE ajustando o pH do efluente do processo de degradação para 7,0 (processo adsortivo).

Os íons ferrosos presentes no meio reacional podem atuar como iniciadores das reações radicalares (Equação 2), mas também como inibidores, de acordo com a Equação 4 (Tang, 2004). Os resultados de degradação do EE2 obtidos nos experimentos 8 e 11 evidenciam este fenômeno, visto que a quantidade elevada de íons ferrosos empregados pode ter inibido o processo no tanque de mistura, onde o processo Fenton é o principal mecanismo responsável pela degradação. O mesmo não ocorreu quando foi empregada menor quantidade de íons ferrosos, experimento 12.



Também é provável que a inibição do processo Fenton pelo emprego de concentrações mais elevadas de íons ferrosos nos experimentos 9 a 11 não nos tenha permitido verificar diferenças no tipo de misturador empregado. Assim, o processo de degradação do EE2 ocorreu prioritariamente mediante irradiação do meio reacional (foto-Fenton). Tais concentrações de íons ferrosos ou precipitados originados deles também podem contribuir para diminuir a transmitância do meio reacional pela radiação ultravioleta, prejudicando o processo fotoquímico, experimentos 8 a 11 em comparação com o experimento 12.

No experimento 9, o ajuste do pH do efluente do processo de degradação para 7,0 resultou na não-detecção do EE2 por meio de CLAE. O aumento do pH do meio reacional ocasiona a precipitação dos íons ferrosos na forma de hidróxido de ferro, que podem adsorver os produtos de oxidação da reação.

Conclusões

De acordo com os experimentos realizados, foi possível degradar o EE2 presente em meio aquoso contendo THF, situação que simula um efluente industrial. A partir dos resultados obtidos para os diferentes reatores empregados, constatou-se que o reator batelada com recirculação apresenta-se como a alternativa mais eficiente para o processo oxidativo em relação à remoção do EE2 (remoção de EE2 acima de 99%, em comparação com 84% no reator contínuo). A combinação de processos oxidativos avançados e processos adsorptivos pode ser uma alternativa para o aumento da eficiência de remoção do EE2 no efluente estudado.

Pelos testes efetuados nos dois reatores foi possível observar que o processo oxidativo foi mais eficiente nos casos em que se empregou menor quantidade de íons ferrosos.

Não foi possível verificar diminuição da estrogenicidade do efluente tratado, devido à variação nula do valor de COT no teste realizado, e visto que não foram efetuados testes de avaliação deste parâmetro.

Referências Bibliográficas

- Dezotti, M.; Maciel, R.; Sant'Anna, G.I. (2004), Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, **57**, 711 – 719.
- Ismail, A.F.; Bolong, N.; Salim, M.R.; Matsuura, T. (2009), A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, **239**, 229 – 246.
- Linden, K. G.; Rosenfeldt, E. J.; Chen, P. J.; Kullman, S. (2007), Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *Science of the Total Environment*, **377(1)**, 105-113.
- Murphy, A. P.; Boegll, W. J.; Price, M. K. e Moody, C. D. (1989), A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *Environmental Science & Technology*, **23**, 166-169.

- Nogueira, R. F. P., Oliveira, M. C. e Paterlini, W. C. (2005) Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H₂O₂ in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate. *Talanta.*, **66**, 86 – 91.
- Nogueira, R. F. P.; Melo, S. A. S.; Trovó, A. G. e Bautitz, I. R. (2009) Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, **32(1)**, 188 – 197.
- Oppenländer, T. (2002) *Photochemical Purification of Water and Air*, WILEY-VCH, 368 p.
- Tang, W. Z. (2004) *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. 1st ed. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Vogel, A. I. (1992) *Análise química quantitativa*. Trad. de Horácio Macedo, Rev. por G. H. Jeffery. 5. ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan, p. 304.
- Woodruff, T.; Wise, A.; O'Brien, K. (2011), Are oral contraceptives a significant contributor to the estrogenicity of drinking water? *Environmental Science & Technology*, **45(1)**, 51-60.