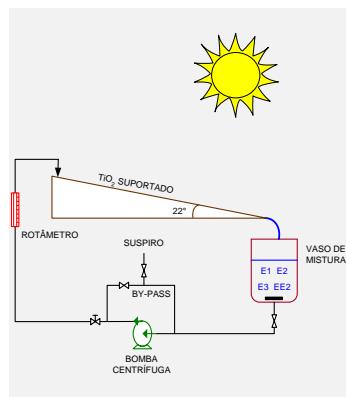


R. N. Padovan, L. S. Carvalho, F. M. Lanças, A. J. Santos Neto, E. B. Azevedo. Instituto de Química de São Carlos-USP, Av. Trabalhador São-Carlense, 400-Centro, São Carlos/SP, Brasil, rodrigopadovan@iqsc.usp.br.



Several compounds, like hormones, used or excreted by humans when released into the environment are not easily degraded or removed. They may return, eventually, to water treatment plants. Conventional plants are not designed for removing such compounds and may even enhance their biological effect. This research aims at promoting the degradation of four natural/synthetic hormones: estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), and 17 α -ethinylestradiol (EE2) in public water supply by solar heterogeneous photocatalysis (TiO₂ supported on a sand-blasted glass plate). The reactor operating conditions (pH and flow rate) were assessed using a 2² factorial design. Flow rate only was statistically significant to the process. HPLC with column-switching extraction was used to determine the hormones concentrations. A spectroradiometer was used to measure the incoming solar energy in each experiment. Degradations higher than 70% in 90 min were achieved.

Introdução

Atualmente, é muito preocupante a disposição do esgoto no Brasil. Em 2010, segundo o Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS, apenas cerca de 50% dos municípios possuíam rede de coleta de esgoto e desses, apenas 38% tratavam o esgoto canalizado.

Essa situação é agravada pelo fato de alguns compostos não serem degradados durante o tratamento de esgotos convencional.

Como na maioria das cidades o sistema de coleta de água potável é feito em rios e lagos, esses compostos podem retornar, em pequenas concentrações, às torneiras das residências, acarretando problemas ainda não totalmente conhecidos [1].

Entre os compostos de difícil degradação estão os desreguladores endócrinos, que além de serem excretados naturalmente por humanos/animais, são encontrados em medicamentos de uso rotineiro.

Este estudo tem por objetivo avaliar um sistema de degradação solar para quatro desreguladores endócrinos (em inglês, EDCs): três hormônios naturais e um sintético utilizado como anticoncepcional. São eles: estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3) e 17 α -etinilestradiol (EE2), respectivamente. Foi também verificada a influência do pH e da vazão na degradação desses compostos.

Materiais e Métodos

Para a análise das amostras foi utilizada a extração em fase sólida capilar on-line com cromatografia líquida capilar (Figura 1).

A pré-coluna capilar de extração em fase sólida foi confeccionada utilizando-se um tubo de aço inox de seis cm de comprimento e 500 μm de diâmetro interno, duas telas para retenção de partículas, com poros de dois μm , duas uniões e duas anilhas.

A pré-coluna foi empacotada com a fase extratora comercial StrataX (Phenomenex) com partículas de 25 μm de diâmetro e área superficial específica de 800 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

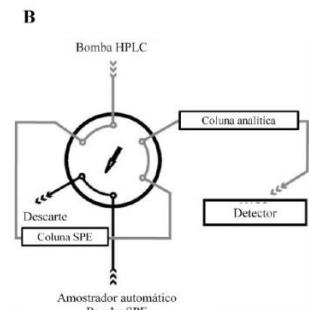
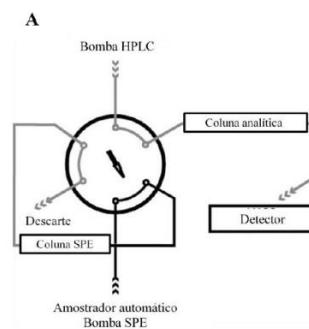


Figura 1. Esquema da extração on-line utilizada: A) Extração; B) Eluição para a coluna cromatográfica.

A quantificação dos analitos foi realizada por cromatografia líquida capilar de alta eficiência (CLAE) em um equipamento UltiMate 3000 RSLC-nano (ThermoScientific) com detector de UV e coluna C18 AcclaimPepMap RSLC (15 cm x 300 μm x 2 μm).

O cromatógrafo possuía uma válvula de 6 vias e uma bomba binária adicional para fazer o carregamento da amostra.

Para a degradação dos hormônios foi utilizada a fotocatálise heterogênea solar (TiO_2/UV). No reator, o photocatalisador foi suportado em uma placa de vidro jateado [2], como mostra o “Graphical Abstract”.

A energia incidente no reator foi determinada por um espetrorradiômetro StellarNet EPP2000C. A radiação foi medida à mesma altura e angulação da placa, a cada 15 min.

O reator foi operado em modo contínuo com reciclo total. A água perdida por evaporação foi reposta automaticamente por uma bomba. A concentração inicial de cada hormônio foi de 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o volume tratado foi de 2 L.

Para se avaliar a significância estatística das variáveis pH(4,5 e 8,0) e vazão (150 e 300 mL min^{-1}), foi realizado um planejamento fatorial 2^2 . Os cálculos foram realizados com o programa Statistica 11.

Resultados e Discussão

Antes da avaliação da significância estatística das variáveis, foram feitos alguns testes para verificar-se o desempenho da fotocatálise heterogênea solar e a influência de outros fatores na degradação/remoção dos EDCs.

Como os quatro hormônios apresentaram comportamentos semelhantes, o resultado foi expresso como a média da degradação/remoção.

Foram avaliadas: (a) sorção no reator photocatalítico (Branco); (b) adsorção no TiO_2 suportado; (c) fotólise; e (d) fotocatálise (Figura 2).

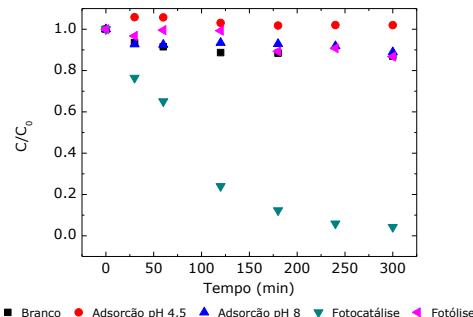


Figura 2. Remoção média (%) dos quatro hormônios.

Observa-se que a sorção no reator, a adsorção no TiO_2 e a fotólise têm pouca eficiência na remoção dos EDCs. A fotocatálise, porém, teve um desempenho significativo (mais de 90% de remoção dos quatro hormônios em 180 min).

Na avaliação da significância estatística do pH e da vazão, definiu-se o tempo de 90 min de irradiação. As degradações foram normalizadas em função das energias incidentes.

Os resultados das degradações de cada hormônio e as energias incidentes são apresentados na Tabela 1.

Pode-se também observar na Tabela 1 que em todos os experimentos a degradação dos hormônios foi maior que 40% em 90 min de tratamento, o que é uma boa degradação para essa classe de compostos que não é facilmente degradada pela luz solar.

De forma a combinar as respostas de cada um dos quatro hormônios em uma única e efetuar os cálculos estatísticos pertinentes, utilizou-se uma função de deseabilidade [3]. Na Figura 3 é mostrado o gráfico de Pareto obtido, onde é possível visualizar-se que apenas a vazão foi significativa para a degradação dos hormônios.

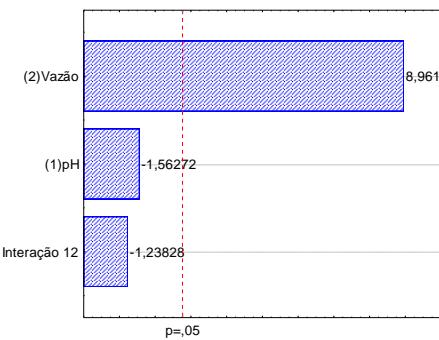


Figura 3. Gráfico de Pareto. Significância estatística das variáveis.

A Figura 4 apresenta a superfície de resposta obtida a partir dos resultados. Confirma-se a pequena influência do pH e a ausência de interação entre opH e a vazão do sistema.

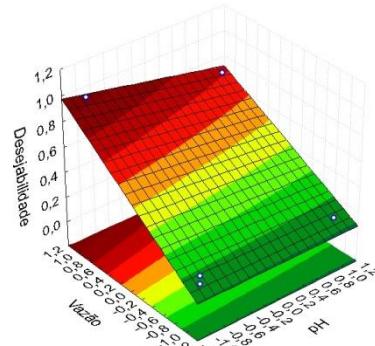


Figura 3. Superfície de resposta para a remoção dos hormônios avaliados.

O fato do pH não ser significativo, na faixa testada, para nenhum dos quatro hormônios, pode ser justificado pelo valor do pK_a deles, todos acima de 10. Esses valores não foram testados, pois não são usuais em águas de abastecimento público.

Esse resultado também foi obtido por outros pesquisadores que utilizaram a fotocatálise heterogênea para degradação de hormônios com luz artificial e com o catalisador em suspensão [4].

Já a tendência do aumento da vazão, pode ser explicada pelo aumento do número de passos que a água faz pela superfície da placa, aumentando, consequentemente, a exposição à luz solar, desde que o tempo de residência seja suficiente para permitir a degradação dos compostos.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2²: resultados das degradações em 90 min de reação.

pH	Vazão ¹	Degradação (%)				Energia ²
		E1	E2	E3	EE2	
4,5	150	57	71	63	66	13,75
8,0	300	64	59	62	60	8,33
8,0	150	26	42	44	36	8,24
4,5	300	60	64	67	64	7,47
4,5	150	59	65	73	71	15,59
8,0	300	50	58	61	54	8,36
8,0	150	55	54	56	57	12,49
4,5	300	70	65	69	68	9,18

¹ mL min⁻¹; ² J cm⁻²

Conclusões

A fotocatálise heterogênea (TiO_2) solar mostrou-se uma alternativa promissora para a degradação dos hormônios testados. Com os estudo feitos, é possível afirmar que a fotocatálise possibilita a degradação de forma muito mais efetiva que a fotólise e que não existe a perda significativa dos compostos devido a outros fenômenos.

Também é possível afirmar-se que alterações do pH, na faixa usual das águas de abastecimento público, não muda significativamente a degradação dos hormônios. Além disso, é possível aumentar-se a vazão de escoamento da água pela placa de vidro, diminuindo-se assim o efeito da evaporação e facilitando-se futuros aumentos de escala.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior) pelo auxílio à pesquisa através de bolsa de doutorado.

Referências

- [1] B. Halling-Sorensen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. H. Lutz-Heft, S. E. Jorgensen, *Chemosphere*, 36 (1998) 357.
- [2] W. F. D. Vilela, A. Minillo, O. Rocha, E. M. Vieira, E. B. Azevedo, *Solar Energy*, 86 (2012) 2746.
- [3] G. Derringer, R. Suich, *Journal of Quality Technology*, 12 (1980) 214.
- [4] T. Malygina, S. Preis, J. Kallas, *Journal of Photoenergy*, 7 (2005) 187.