

OZÔNIO NA REMOÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM TRATAMENTO DE ÁGUA PARA CONSUMO URBANO

Luana Yuri de Menezes¹; Lucas Galiazi²
Prof. Dr. J. Pedro Thompson Jr. ³
Universidade São Francisco
lucas.galiazi@mail.usf.edu.br

^{1,2}Alunos do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Bragança Paulista.

³Professor Orientador J. Pedro Thompson Jr, Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Bragança Paulista.

Resumo

Dentre os contaminantes emergentes, o grupo de endócrino desreguladores é um dos grupos mais prejudiciais quando seus resíduos são lançados nos rios, tanto para os seres vivos quanto para o meio ambiente. Os métodos de tratamento e de desinfecção, são extremamente eficientes quando se diz respeito à bactérias e vírus, porém mesmo depois de todo o tratamento, é possível encontrar vestígios desses micropoluentes nas águas. Mesmo que sua concentração seja baixa, existem registros dos malefícios da ingestão ou do contato com essas substâncias, tanto de animais quanto de seres vivos. Para que haja uma remoção eficaz desses compostos, se faz necessária a adição de mais uma etapa de oxidação, porém mais avançada do que a técnica já utilizada de cloração, sendo essa específica para a remoção desses resíduos. Neste estudo irá ser apresentado o método oxidativo da ozonização, método no qual se mostrou bastante eficaz e, bastante viável na remoção desses compostos.

Palavras-chave: contaminantes emergentes; endócrino; micropoluentes; seres vivos; oxidação.

Introdução

O fornecimento de água potável sempre foi uma questão de grande importância para toda a população e, por mais que no Brasil existam inúmeras técnicas e estudos a respeito, ainda existe uma grande questão a respeito da qualidade e quantidade da água fornecida.

De acordo com a PNSB (Pesquisa Nacional de Saneamento Básico), no ano de 2017 em 31 cidades o sistema de abastecimento estava em fase de implantação ou sem funcionamento e em 22 cidades, o abastecimento não acontecia, não tendo previsões de acontecer. Quando comparado às 5.570 cidades que formam o Brasil, é apenas 1% das cidades que sofrem com a falta de abastecimento. Porém, de acordo com a PNSB, cerca de 9,6 milhões de residências não eram abrangidas nas redes de distribuição de seus municípios.

Sem falar que no processo de distribuição, quando considerada a quantidade de perda são estudados que aproximadamente 39% da água tratada é perdida durante a distribuição.

Portanto, em relação a quantidade de água é possível se ter uma ideia que ainda não seja fornecida água suficiente para toda a população, pois diversos municípios brasileiros sofrem do não abastecimento, do racionamento, da falta de infraestrutura e diversos outros fatores que acabam por impossibilitar esse fornecimento.

Quanto à qualidade, como citado, no Brasil existem inúmeros métodos e estudos quando se diz respeito ao tratamento de água. No tratamento, a etapa fundamental é a desinfecção da água de efluentes, que ocorre normalmente na utilização do método de cloração, mas existem outros métodos como o de cloro, ozônio, radiação ultravioleta, entre outros.

Como citado, atualmente o principal método de desinfecção no Brasil, é a cloração, que se mostra bastante eficiente quando comparado os resultados de qualidade de vida de antes da utilização desse método, com os números atuais. Mas, até então seus malefícios não vinham sendo estudados, sendo descoberto que esse método possui seus riscos, que foram revelados após inúmeros estudos, a presença de compostos químicos orgânicos potencialmente cancerígenos. Consequentemente, com o aumento da poluição, acaba se exigindo uma maior utilização de produto, aumentando o risco de acidentes, por conta de sua toxicidade, alto poder de corrosão e oxidação e a presença de compostos cancerígenos. Quando solto no ar, tende a tornar-se gasoso rapidamente, sendo difícil determinar sua dispersão.

Além da utilização do cloro, vem crescendo os estudos da utilização de ozônio no tratamento de efluentes, que de acordo com Robson & Rice (1991) não é utilizado na maioria das situações, não só por conta de sua quantidade e também por conta de sua burocracia. Diferentemente no caso das águas de abastecimento, onde é bastante aplicado. Ou seja, é um método eficiente, mas quando comparado com o cloro, ainda é consideravelmente mais caro e de difícil acesso.

Quando comparado o ozônio com o cloro, o ozônio “é 20 vezes mais eficiente, 3.120 vezes mais rápido e letal para bactérias e micro organismos, sendo 100 vezes mais solúvel em água. O ozônio não produz subprodutos e é gerado no local de utilização; quando não consumido, decompõe-se naturalmente em oxigênio, além disso o transporte, manuseio e estoque não são necessários” (Ornelas, A. PUC).

Mesmo que todos os métodos sejam bastante eficientes contra bactérias e microrganismos, existe uma grande dificuldade quanto a eliminação de substâncias específicas que contaminam a água, como agrotóxicos que persistem no ambiente ou outros contaminantes emergentes.

Os desreguladores endócrinos, são um exemplo de contaminante emergente, que pode afetar a população em diversas fases da vida, tanto de seres humanos quanto de outros animais a sua volta. Desreguladores endócrinos podem ser hormônios sintéticos ou naturais, e precursores hormonais sintéticos ou naturais.

Vem sendo feitos diversos estudos a respeito da relação da exposição, de pessoas e animais, à hormônios sexuais, o que estaria levando a puberdade precoce em humanos e a feminilização de alguns animais, principalmente de peixes. A puberdade é a fase da vida em que um indivíduo adquire características sexuais, essa fase ocorre normalmente entre os 9 e 10

anos de idade. Alguns dos estudos feitos, mostram que em média a fase da puberdade tem dado início de 1 ano a 2 anos antes do previsto, o que pode ser classificado como puberdade precoce.

A puberdade precoce pode estar associada a inúmeros fatores, como por exemplo estilo de vida, porém a teoria de que a exposição a químicos também possa acelerar a puberdade vem se mostrando bastante plausível. A presença de endócrino desreguladores é o fator que está sendo associado a puberdade precoce dos jovens e a feminilização de alguns animais.

De acordo com a comissão europeia, um desregulador endócrino é uma substância ou mistura exógena que altera as funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos à saúde em um organismo intacto, ou em sua descendência, ou populações. A principal evidência que sugere que a exposição a produtos químicos ambientais pode levar à interrupção da função endócrina vem de mudanças observadas em várias espécies de vida selvagem. Efeitos sugeridos como relacionados à desregulação endócrina foram relatados em moluscos, crustáceos, peixes, répteis, aves e mamíferos em várias partes do mundo.

Há também algumas evidências limitadas em humanos de que efeitos adversos mediados pelo sistema endócrino ocorreram após a exposição intencional ou acidental a altos níveis de determinados produtos químicos. O exemplo mais claro de um desregulador endócrino em humanos é o dietilestilbestrol¹ (DES - $C_{18}H_{20}O_2$) (figura 1), um estrogênio sintético prescrito nas décadas de 1950 e 1960 para cinco milhões de mulheres grávidas para a prevenção do aborto espontâneo. Pode-se observar que, algumas das crianças expostas no útero apresentavam anormalidades de desenvolvimento, principalmente, que algumas das meninas desenvolveram uma forma incomum de câncer vaginal ao atingir a puberdade. Como consequência, o DES foi proibido na década de 1970. Além disso, sugeriu-se que uma série de mudanças adversas ocorreram em uma população que vive perto de uma fábrica de produtos químicos em Seveso, Itália, como resultado da liberação acidental da dioxina química, um desregulador endócrino suspeito.

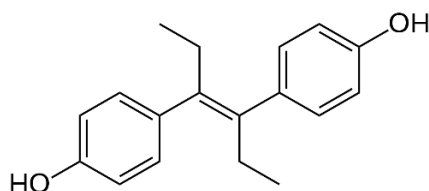


Figura 1 - Fórmula estrutural do dietilestilbestrol (fonte: Material aula de química orgânica)

Experimentos de laboratório sugeriram que alguns produtos químicos produzidos pelo homem podem causar alterações endócrinas. Estes incluem alguns pesticidas (por exemplo, DDT e outros compostos clorados), produtos químicos em alguns produtos médicos e de consumo (por exemplo, alguns aditivos de plástico) e uma série de produtos químicos industriais (por exemplo, bifenis policlorados² (PCBs), dioxinas). A atividade hormonal desses produtos químicos é muitas vezes mais fraca do que os hormônios naturalmente presentes no corpo, o nonilfenol³ (um produto da degradação dos surfactantes alquilfenol

¹ Estrogênio não esteroide sintetizado.

² Compostos organoclorados sintéticos, de alta persistência e toxicidade.

³ Produtos da síntese industrial formados durante o processo de alquilação de fenóis, particularmente na síntese de detergentes polietoxilados.

etoxilato⁴), encontrado como um contaminante de baixo nível em alguns rios da Europa, tem uma atividade estrogênica apenas cerca de um décimo de milésimo do hormônio natural, o estrogênio.

A pesquisadora Márcia Regina Teles Bovo diz que, a presença desses desreguladores endócrinos vem sendo cada vez mais associada com a incidência de doenças não transmissíveis, como por exemplos doenças associadas a tireoide, obesidade, diabetes e até mesmo alguns tipos de câncer. Quando se trata do sexo feminino, a presença desses hormônios pode também afetar de forma mais direta, reagindo com o sistema reprodutor, causando puberdade precoce, síndrome de ovários policísticos e até mesmo falência ovariana prematura. Dentre os hormônios mais encontrados e estudados estão o 17- α -estradiol (figura 2) e o 17- β -estradiol (figura 3), ambos podendo ser representados pela fórmula $C_{18}H_{24}O_2$. Estes hormônios normalmente são usados para regulação, como da menopausa ou das características femininas. Já quando relacionado aos animais, foram encontrados casos de feminilização de espécies aquáticas, desenvolvimento de câncer em alguns animais e até mesmo a extinção de algumas espécies.

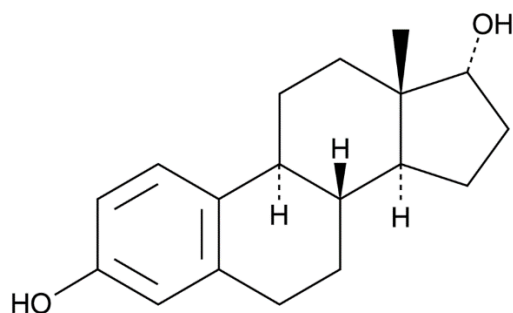


Figura 2 - Fórmula estrutural do 17- α -Estradiol
(fonte: Material aula de química orgânica)

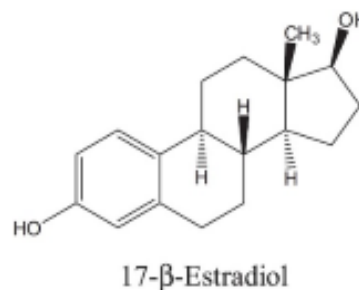


Figura 3 - Fórmula estrutural do 17- β -Estradiol
(fonte: Material aula de química orgânica)

Devido a crescente preocupação com a contaminação de água para consumo de diversos contaminantes de gênero hormonal, este trabalho tem por objetivo a realização de um estudo através de revisão bibliográfica, a respeito da remoção de endócrino desreguladores com a técnica oxidativa de ozonização, demonstrando com os dados obtidos se o processo possui eficácia comprovada e adequada para com os parâmetros pré-estabelecidos, e demonstração de sua viabilidade quanto a sua necessidade para com a humanidade.

O presente trabalho foi elaborado a partir da análise crítica principalmente do Livro *Characterization of Oxidation Processes: Ozonation and the AOP O-3/H₂O₂*, dos autores Acero, J. L. and Von Gunten, U. 2001. Também de três artigos e dois estudos com opiniões distintas a respeito do tratamento de água, principalmente na remoção de endócrino desreguladores com o método oxidativo do ozônio e também na associação do tratamento com Dióxido de Cloro, Ozônio e Peróxido de Hidrogênio. Dentro de cada Trabalho pode-se obter dados para a análise de viabilidade da adição ou modificação do processo de retirada de micropoluentes.

⁴ Tensoativo com propriedades umectante e detergente utilizado em produtos líquidos e pós diversos.

Material e Métodos

Ozônio (O_3) é o produto do rompimento do gás oxigênio (O_2) seguida de uma junção de 3 oxigênios, sendo ele um gás instável que entra no estado de ebulição a -112°C , parcialmente solúvel em água e com um odor característico, e facilmente detectado em concentrações tão baixas quanto 0,01 a 0,05ppm (parte por milhão). É um poderoso oxidante, tendo um potencial de oxidação de elevado (mais elevado do que o potencial de oxidação do cloro) e, portanto, deve ser considerado um material perigoso, capaz de oxidar diversos tipos de materiais orgânicos.

Por conta de o ozônio ser apenas ligeiramente solúvel em água na pressão ambiente, onde é gerado e aplicado, o contato do ozônio com a água acaba gerando bolhas de ar contendo ozônio ou oxigênio. A transferência de massa de ozônio das bolhas gasosas ocorre através da interface gás/líquido para a água.

Fatores que afetam a transferência de massa de ozônio em líquidos, e quais são afetados pelo projeto e operação do sistema do contator, incluem:

- a miscibilidade⁵ com água e demanda de ozônio da (s) substância (s) a ser ozonizado;
- concentração de ozônio no gás (com relação à transferência de massa);
- método e tempo de contato;
- tamanho da bolha;
- pressão e temperatura;
- presença de substâncias interferentes.

Nos últimos anos, múltiplos usos para a ozonização no processo de tratamento de água foram desenvolvidos. Por exemplo, se o ozônio for aplicado, diretamente para a remoção de cor, próximo ao final do processo de tratamento, uma quantidade significativa de desinfecção também será obtida. Esses gases podem ser reciclados para as etapas iniciais do processo de tratamento para oxidar ferro e manganês, para auxiliar na floculação de sólidos em suspensão, ou simplesmente para destruir o excesso de ozônio durante a execução de um trabalho útil.

Em solução aquosa, o ozônio é relativamente instável, tendo uma meia-vida de cerca de 20 a 30 minutos em água destilada a 20°C . Em temperaturas mais baixas, a meia-vida de o ozônio na água é consideravelmente estendido. Se houver oxidante exigente materiais presentes na solução, a meia-vida do ozônio em tais soluções tende a ser mais curto.

Pôr o ozônio ser um oxidante poderoso e por muitos contaminantes em os suprimentos de água bruta são oxidáveis, o ozônio pode ser usado para muitos formulários. As principais aplicações são:

- Desinfecção bacteriana;
- Inativação viral;

⁵ capacidade de uma mistura formar uma única fase em certos intervalos de temperatura, pressão e composição.

- Oxidação de Ferro Solúvel e / ou Manganês;
- Descomplexação do manganês ligado organicamente;
- Remoção de cor;
- Remoção de gosto;
- Remoção de odores;
- Remoção de algas;
- Remoção de orgânicos, como:
 - Pesticidas;
 - Detergentes;
 - Fenóis⁶;
 - Remoção de cianetos;
- Remoção de sólidos em suspensão;
- Preparação de carvão ativado granular para remoção biológica de amônia; e orgânicos dissolvidos.

A natureza gera ozônio de forma contínua, por meio da ação da luz solar sobre oxigênio na atmosfera (figura 4), ou por meio de relâmpagos que passam pelo ar. É possível simular este processo natural de geração de ozônio, por meio de equipamentos que passam altas descargas elétricas de tensão, frequências elétricas altas ou baixas, ou alta radiação de energia através do ar ou oxigênio.

O ozônio também é gerado sem intenção pelo homem como um subproduto durante a operação de geração de energia elétrica por meio de equipamentos precipitadores eletrostáticos, equipamentos de soldagem, eletrostáticos máquinas copadoras, luzes ultravioletas e uma variedade de outros dispositivos.

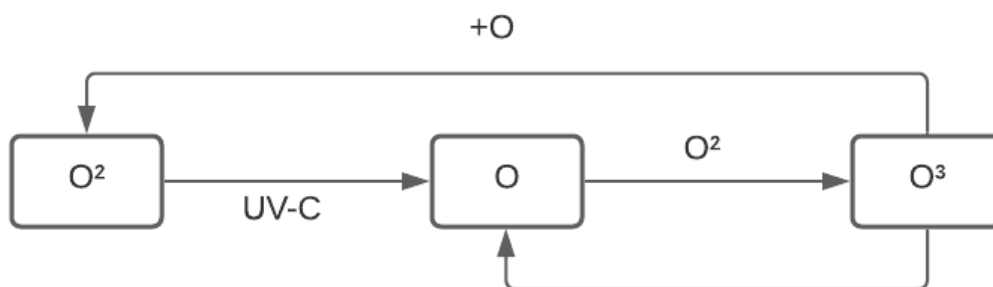


Figura 4: Geração de ozônio contínuo na atmosfera (fonte: Material aula de química orgânica)

Há também os geradores de ozônio (figura 5), também chamados de máquinas de ozônio, são dispositivos geradores de ozônio que produzem gás ozônio intencionalmente. Os geradores de ozônio produzem ozônio ao quebrar as moléculas de oxigênio (O₂) em átomos individuais, que se ligam a outras moléculas de oxigênio no ar para formar o ozônio (O₃).

Os geradores de ozônio funcionam de duas formas:

- Descarga corona silenciosa: Essas máquinas usam descarga elétrica para produzir ozônio, dividindo as moléculas normais de oxigênio no ar em átomos

⁶ Compostos formados pela ligação da hidroxila a um anel benzênico diretamente

individuais. Esses átomos então se ligam a outras moléculas de O₂ no ar para formar o ozônio (O₃).

- Radiação ultravioleta: este processo de geração de ozônio é semelhante à como a radiação ultravioleta do sol divide o O₂ para formar átomos de oxigênio individuais. De acordo com a InterNACHI, esse processo é considerado menos eficiente do que a descarga corona.

A geração de ozônio consome muita energia, com cerca de 90% da energia fornecida ao gerador sendo utilizado para produzir luz, som e principalmente calor, em vez do ozônio. Portanto, minimizar os requisitos de energia elétrica é o principal alvo do fabricante do gerador de ozônio. No entanto, o tipo, espessura e área de superfície do meio dielétrico⁷ usado, lacuna de descarga entre os eletrodos, a qualidade do meio dielétrico (sem furos ou desalinhamentos), pressão, temperatura, taxa de fluxo de gás através do gerador de ozônio, composição (ar e oxigênio) e teor de umidade do gás de alimentação são os fatores mais importantes para que aconteça a geração de ozônio. O ar ambiente ou gás rico em oxigênio reciclado contém umidade que, se permanecer no gás de alimentação durante a geração de ozônio irá:

- 1) Reduzir o rendimento de ozônio por kw.hr de energia elétrica aplicada:
- 2) Formar ácido nítrico, o que pode resultar em corrosão severa de alguns componentes do gerador e equipamento de manuseio de ozônio.

Por essas razões, o ar que deve alimentar o gerador deve ser seco adequadamente, sendo esta, a função do gás nos equipamentos de manuseio.

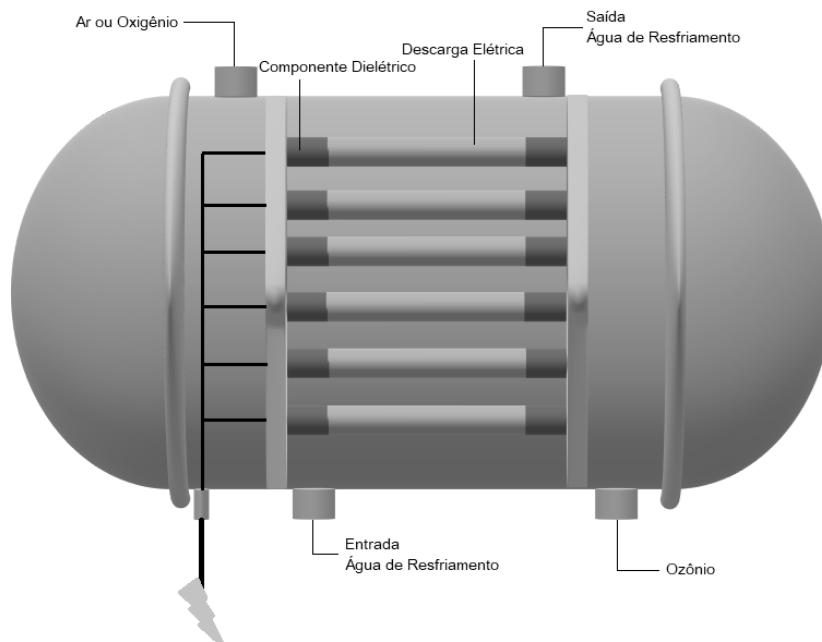


Figura 5 – Gerador de ozônio (fonte: adaptado do equipamento de geração de ozônio)

⁷ Isolante elétrico.

Devido a sua configuração eletrônica, o ozônio pode realizar diferentes tipos de reações em água, incluindo oxidação, cicloadição e reações de substituição eletrofílica (Beltrán, 2004) (Figuras 6 e 7). Grupos de retirada de elétrons reduzem a densidade da estrutura de alguns micropoluentes, inibindo que as reações de substituição eletrofílica ocorram. Além disso, os grupos eletronegativos são menos propensos a reagir com o ozônio e, portanto, causam uma camada de proteção.

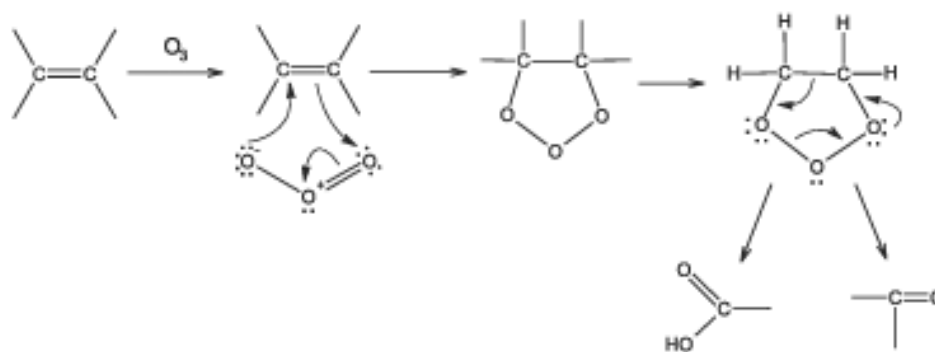


Figura 6: Reação direta do ozônio com matéria orgânica (fonte: Material aula de química orgânica)

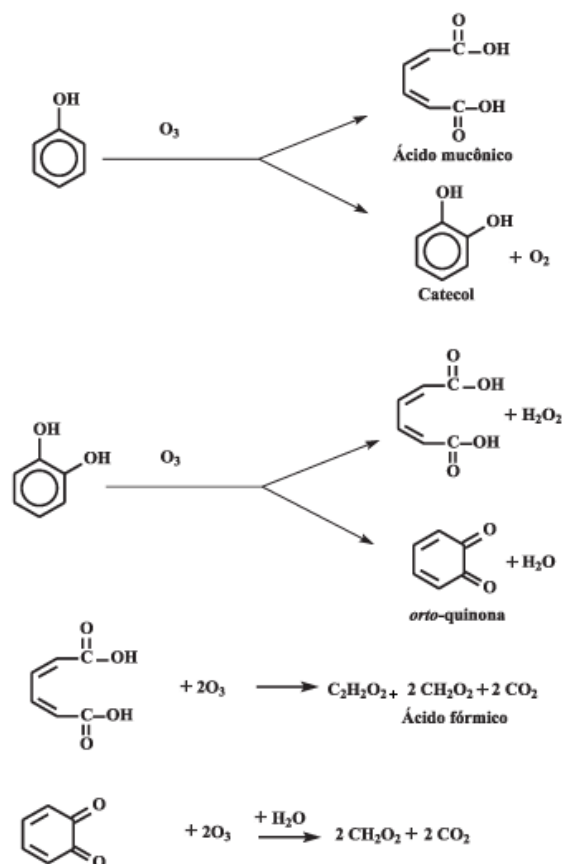


Figura 7 - Diferentes reações de ozônio com fenol (fonte: Material aula de química orgânica)

Por meio dos trabalhos estudados pode-se obter a informação de quais compostos são prejudiciais e como são classificados (Tabela 1), podendo então entender seu funcionamento, malefícios aos seres vivos e a dificuldade encontrada de remove-los.

COMPOSTO	CLASSIFICAÇÃO
Paracetamol	Farmacêutico
Adrostenediona	Hormônio
Benzo(a)pireno	Hidrocarboneto aromático policíclico
Cafeína	Cuidados pessoais
Carbamazepina	Farmacêutico
Diclorodifeniltricloroetano	Pesticida
N,N-Dietil-m-toluamida	Repelente
Diazepan	Farmacêutico
Diclofenaco	Farmacêutico
Dilatin	Farmacêutico
Eritromicina	Antimicrobiano
Estradiol	Hormônio
Estriol	Hormônio
Estrona	Hormônio
Etinilestradiol	Hormônio
Fluoreno	Hidrocarboneto aromático policíclico
Fluxetina	Farmacêutico
Galaxolide	Aroma
Gemfibrozila	Farmacêutico
Di-hidrocodeína	Farmacêutico
Ibuprofeno	Farmacêutico
Iopromida	Farmacêutico
Lindano	Pesticida
Meprobamato	Farmacêutico
s-metolachlor	Pesticida
Almíscar cetona	Aroma
Naproxeno	Farmacêutico
Oxibenzona	Cuidados pessoais
Pentoxifilina	Farmacêutico
Progesterona	Hormônio
Sulfametoxazol	Antimicrobiano
Tris(2-carboxietil)fosfina hidrocloreto	Cuidados pessoais
Testosterona	Hormônio
Triclosano	Antimicrobiano
Trimetoprim	Antimicrobiano

Tabela 1 – Compostos estudados e suas classificações (Fonte: Adaptado resultados dos estudos de micropoluentes encontrados no ambiente)

Resultados e Discussão

A oxidação de vários micropoluentes emergentes e produtos farmacêuticos em água usando ozônio é possível de acordo com Zwiener e Frimmel, 2000. Huber (2005) testou O_3 para oxidação de 11 produtos farmacêuticos lançados em efluentes de águas residuais municipais. Este relatório mostrou que 10 dos fármacos foram prontamente oxidados em doses maiores que 2 mg.L^{-1} , com um máximo de 5 mg.L^{-1} , quantidade máxima mostrada no estudo que se mostra suficiente.

Ternes (2002) estudou a remoção de 5 produtos farmacêuticos usando ozônio em condições de tratamento de água potável em escala real e laboratorial. Apenas 3 dos 5 produtos farmacêuticos foram detectados na estação de tratamento de água potável investigada, e todos os 3 foram bem removidos por O_3 .

Ternes (2003) também relata a eficácia de ozônio e O_3/H_2O_2 (Ozônio e peróxido de hidrogênio) em escala piloto para a remoção de vários fármacos, um esteróide e duas fragrâncias de almíscar. Esta investigação usou doses de 5, 10 e 15 mg.L^{-1} de ozônio e uma única condição de 10 mg.L^{-1} de ozônio com 10 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio. Nos meios de contraste iodados foram considerados os contaminantes mais refratários investigados, com menos de 50% de remoção com uma dose de 5 mg.L^{-1} de ozônio. Neste caso, a associação de ozônio com peróxido de hidrogênio demonstrou fornecer apenas um pequeno aumento na oxidação em comparação com ozônio sozinho.

No estudo feito por Shane A. Snyder, Eric C. Wert, David J. Rexing, Ronald E. Zegers e Douglas D. Drury, foram avaliados 36 compostos (tabela 1) contaminantes na água nas concentrações 1,25, 2,5 e $4,9 \text{ mg.L}^{-1}$, e desses 36, 22 foram removidos a ponto de não ser possível a detecção, com o ozônio a uma média de concentração de $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Entre esses compostos, 7 deles são considerados endócrino desreguladores, compostos esses que apresentaram uma boa remoção nas concentrações de 1,25 e $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (tabela 2). Os compostos restantes, de acordo com o estudo mostraram uma remoção menor do que 50% com essa concentração de ozônio.

Com a associação de peróxido de hidrogênio, houve um aumento mínimo na remoção (tabela 3). A mesma avaliação foi feita em água de efluente com a mesma concentração de ozônio utilizada na avaliação de água potável ($2,5 \text{ mg.L}^{-1}$), e dos 36 compostos avaliados, ainda foi possível detectar 17 compostos que haviam sido eliminados completamente (gráfico 3). Dos 17 contaminantes detectados, sete compostos-alvo foram removidos para uma escala 33 que tornou impossível sua detecção usando uma maior dose de O_3 avaliada, de $4,9 \text{ mg.L}^{-1}$. No gráfico (figura 14), são analisados 14 compostos que ainda podem ser detectados mesmo depois da adição de peróxido de hidrogênio, porém com concentrações aceitáveis. Porém, o efluente de águas residuais tinha quase duas vezes o carbono orgânico total, o que contribui para a taxa de decomposição de O_3 mais rápida observada.

Em ambos os estudos a estrogenicidade foi reduzida para menos do que a detecção em todas as doses de ozônio aplicadas, o que sugere que os subprodutos da oxidação Tabela 1 – Compostos estudados e suas classificações. 34 formados não foram estrogênicos no bioensaio ($0,06 \text{ ng.L}^{-1}$). Também, os testes com as diferentes concentrações de ozônio, se mostrou eficaz na remoção tanto de hormônio quanto de seus precursores, no tratamento de água e

efluente, apenas alguns reagentes medicamentosos não foi possível sua total remoção com, ou sem associação de ozônio e peróxido de hidrogênio, tendo sua parcial remoção com média abaixo de 50%.

No entanto, como não há muita preocupação toxicológica, nos resultados de contraste de raios-X iodados, se mostrou um estudo de tratamento promissor, os quais relataram eficiência remoção de produtos farmacêuticos e hormônios em águas residuais em doses mais baixas de ozônio, entre 2,0 e 3,5 mg / L (Bahr et al., 2007; Hansen et al., 2010; Huber et al., 2005).

REMOÇÃO DE COMPOSTOS ENDÓCRINO DESREGULADORES A PARTIR DO OZÔNIO COM BASE NO TEMPO DE CONTATO								
COMPOSTOS	1,25 mg.L ⁻¹				2,5 mg.L ⁻¹			
	2 min	6 min	14 min	24 min	2 min	6 min	14 min	24 min
Adrostenediona	77%	81%	89%	57%	73%	98%	98%	>99%
Estradiol	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%
Estriol	>98%	>98%	>98%	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%
Estrona	99%	99%	>99%	96%	97%	>99%	>99%	>99%
Etinilestradiol	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%	>99%
Progesterona	84%	86%	93%	65%	78%	99%	98%	>99%
Testosterona	87%	89%	94%	65%	80%	0%	0%	>99%

Tabela 2 – Percentual de retirada dos compostos endócrino desreguladores (fonte: Adaptado resultados dos estudos de micropoluentes encontrados no ambiente)

REMOÇÃO DE COMPOSTOS ENDÓCRINO DESREGULADORES A PARTIR DO OZÔNIO ASSOCIADO A PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM BASE NO TEMPO DE CONTATO								
COMPOSTOS	1,25 mg.L ⁻¹				2,5 mg.L ⁻¹			
	2	6	14	24	2	6	14	24
Adrostenediona	66%	72%	73%	NA	80%	93%	94%	94%
Estradiol	99%	>99%	>99%	NA	>99%	>99%	>99%	>99%
Estriol	>99%	>99%	>99%	NA	>98%	>98%	>98%	>98%
Estrona	97%	98%	>99%	NA	98%	>99%	>99%	>99%
Etinilestradiol	>99%	>99%	>99%	NA	>99%	>99%	>99%	>99%
Progesterona	74%	79%	80%	NA	85%	96%	96%	96%
Testosterona	74%	79%	80%	NA	86%	96%	97%	97%

Tabela 3 – Percentual de retirada dos compostos endócrino desreguladores com associação de peróxido de hidrogênio (fonte: Adaptado resultados dos estudos de micropoluentes encontrados no ambiente)

A maior parte dos compostos farmacêuticos e outros micropoluentes são facilmente degradados pelo ozônio por substituição, por possuírem grupos funcionais ricos em elétrons, Esses grupos funcionais incluem ligações duplas C = C (encontradas em eprosartan, carbamazepina), aminas terciárias (repaglinida, clomipramina), anilina (diclofenaco), fenol (ietetimiba) e grupos metoxi (trimetoprima, diltiazem, naproxeno) (Hoigne e Bader, 1976; Huber et al., 2003; Huber et al., 2005; Nakada et al., 2007, Hollender et al., 2009).

Pelos experimentos realizados por Shane A. Snyder, Eric C. Wert, David J. Rexing, Ronald E. Zegers e Douglas D. Drury, a concentração de ozônio de 0,5 mg L⁻¹ após 2

minutos de tempo de contato, é suficiente para remover a maioria dos contaminantes orgânicos das águas superficiais e efluentes de águas residuais. A adição de Peróxido de hidrogênio aumentará a taxa de decomposição do contaminante, mas provavelmente não aumentará a remoção geral, dado o tempo de contato suficiente. Na verdade, o uso da associação pode apenas resultar em uma redução mínima na remoção de contaminantes.

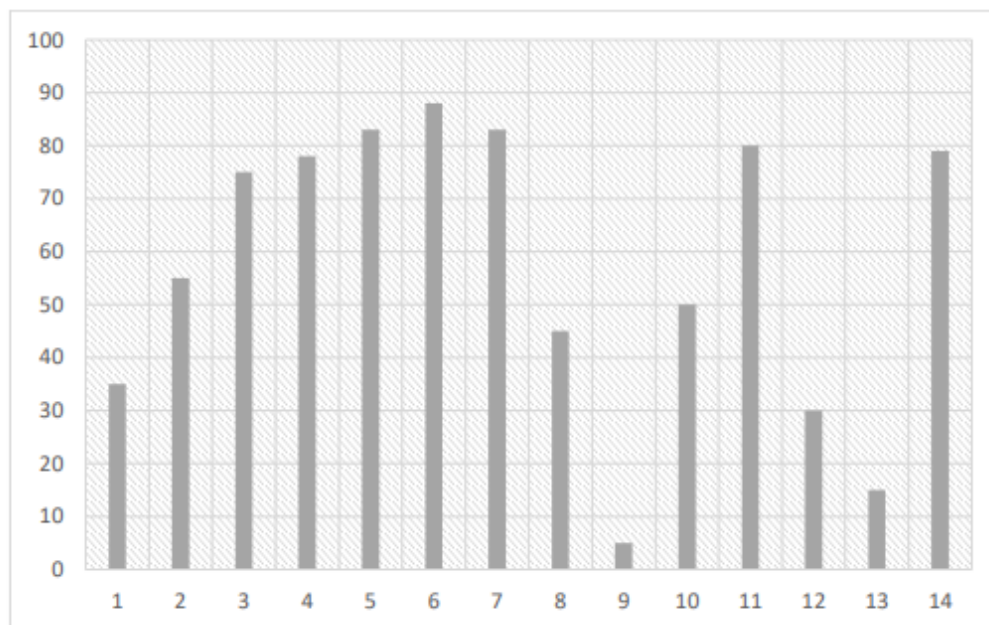


Gráfico 1 - Gráfico da porcentagem de retirada no segundo processo de ozonização (fonte: Adaptado resultados dos estudos de micropoluentes encontrados no ambiente)

Os compostos mostrados no gráfico são os mostrados na tabela abaixo (tabela 4).

COMPOSTOS DO GRÁFICO E SUAS FUNÇÕES		
NÚMERO	NOME	FUNÇÃO
1	Atrazina	Fármaco
2	DDT	Pesticida
3	DEET	Repelente
4	Diazepan	Fármaco
5	Dilatin	Fármaco
6	Galaxolide	Aroma
7	Ibuprofeno	Fármaco
8	Iopromida	Fármaco
9	Lindano	Pesticida
10	Meprobamato	Fármaco
11	S-metolachlor	Pesticida
12	Almíscar cetona	Aroma
13	Tcep	Fármaco
14	Triclosano	Antmicrobiano

Cor Tabela 4 – Compostos mostrados no gráfico 1 e suas funções (fonte: Adaptado resultados dos estudos de micropoluentes encontrados no ambiente)

Os processos de tratamento de ozônio e ozônio associado com peróxido de hidrogênio são eficazes para a remoção da maioria dos contaminantes orgânicos da água. Dos 36 compostos considerados no estudo avaliado, 22 foram bem removidos na água de superfície por doses de 1,25 mg.L⁻¹ até 4,9 mg.L⁻¹. Apenas 6 dos 36 compostos investigados tiveram remoções geralmente inferiores a 50%.

Huber (2003) diz que o uso de ozônio e ozônio associado a peróxido de hidrogênio é eficiente na remoção de 9 produtos farmacêuticos, sendo 7 deles citados no presente relatório, de águas superficiais, o que está de acordo com os dados coletados. Em doses de ozônio maior que 2 mg.L⁻¹, carbamazepina, diclofenaco, etinilestradiol e sulfametoxazol foram prontamente removidos em > 95%, enquanto o diazepam, ibuprofeno e iopromida foram removidos em menos de 80%, o que condiz com os dados coletados para este relatório. A redução da estrogenicidade de águas residuais enriquecidas com estradiol usando ozônio foi mostrada durante o estudo.

Sendo mostrado resultado a partir da utilização de 0,1 mg.L⁻¹ de ozônio, fazendo com que a estrogenicidade diminuísse abaixo do limite de detecção do bioensaio. Pois o ozônio e os radicais formados atacam diretamente o grupo funcional fenólico presente na maior parte dos contaminantes estrogênicos.

Nenhum processo de tratamento único eliminará todos os traços orgânicos para menos do que os limites de detecção da instrumentação analítica moderna. A relevância toxicológica da exposição a traços de concentração desses contaminantes é necessária para estabelecer metas de tratamento de água adequadas. O ozônio é um processo viável para a oxidação de uma grande diversidade de contaminantes orgânicos; no entanto, em doses economicamente viáveis, o ozônio não resultará em mineralização (isto é, oxidação completa em dióxido de carbono e água).

Portanto, os subprodutos do tratamento serão formados durante os processos de oxidação de ozônio, oxidação avançada de ozônio e oxidação avançada de UV. Se o carbono orgânico dissolvido não for significativamente reduzido enquanto a maioria dos contaminantes é oxidada, subprodutos devem ser esperados.

No caso dos desreguladores endócrinos estrogênicos mostrados aqui, os subprodutos do ozônio e da oxidação avançada do ozônio não eram mais estrogênicos, conforme determinado pelo ensaio. Isso é esperado, uma vez que o ozônio e os radicais hidroxila atacam o grupo funcional fenólico associado à grande maioria dos contaminantes altamente estrogênicos. No que diz respeito a outras formas de toxicidade, uma vez que a matéria orgânica natural (NOM) ocorre na água potável e nas águas residuais em níveis de mg.L⁻¹ em 38 comparação com os níveis de ng.L⁻¹ de contaminantes vestigiais, é mais lógico priorizar as investigações sobre o subproduto toxicidade de NOM em vez de contaminantes vestigiais.

Agradecimentos

Agradecemos à faculdade, pela oportunidade de ter realizado este curso, ao Professor orientador e todo o corpo docente por todo o apoio durante a realização deste trabalho. Agradecemos, sobretudo, à nossas famílias e amigos, que estiveram ao nosso lado nos fortalecendo constantemente durante todo o momento e a todos que participaram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse realizado.

Referências Bibliográficas

Acero, J. L. and Von Gunten, U. 2001. Characterization of Oxidation Processes: Ozonation and the AOP O₃/H₂O₂. J. Amer. Water Works Asso., 1993.

AN ASSESSMENT OF ENDOCRINE DISRUPTING ACTIVITY CHANGES DURING WASTEWATER TREATMENT Drewes, J.E., Hemming, J., Ladenburger, S.J., Schauer, J. and Sonzogni, W. 2005. Through the Use of Bioassays and Chemical Measurements. Water Environ.

REMOVAL OF PHARMACEUTICALS DURING DRINKING WATER TREATMENT. ENVIRON. SCI. TECHNOL. Ternes, T.A., Meisenheimer, M., Mcdowell, D., Sacher, F., Brauch, H.- J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N. 2002.

OXIDATION OF PHARMACEUTICALS DURING OZONATION OF MUNICIPAL WASTEWATER EFFLUENTS: Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U., 2005. A pilot study. Environmental Science and Technology.

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE OZÔNIO PARA PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO. Thyago Santos Braga; Wilfredo Irrazabal Urruchi; Marcos Massi; Ricardo de Oliveira Bicudo. Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e PósGraduação do ITA – XIII ENCITA / 2007.

NORMA DE QUALIDADE DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2004/prt0518_25_03_2004.html> acesso em: 25/04/2021.

AVALIAÇÃO DO IMPACTO DO EFLUENTE DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO ETE-PIRAJÁ SOBRE O RIO PARNAÍBA, TERESINA (PI). Daniel Araújo Marçal; Carlos Ernando Silva.

CETESB, “Legislação Estadual, Controle da Poluição Ambiental”. Série Legislação. São Paulo, 1991.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, “Portaria 36: Padrões de Potabilidade”. 1990.

OZONE OXIDATION OF ENDOCRINE DISRUPTORS AND PHARMACEUTICALS IN SURFACE WATER AND WASTEWATER. Shane A. Snyder ; Eric C. Wert, David J. Rexing; Ronald E. Zegers; Douglas D. Drury. 2007.

INTRODUÇÃO A MODELAGEM MOLECULAR DE FÁRMACOS NO CURSO EXPERIMENTAL DE QUÍMICA FARMACÊUTICA. Ivone Carvalho; Mônica T. Pupo; Áurea D. L. Borges; Lílian S. C. Bernardes. 2003.

OCORRÊNCIA E REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS POR PROCESSOS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE ESGOTOS. Danieli Lima da Cunha; Lícia Murito de Paula; Samuel Muylaert Camargo da Silva; Daniele Maia Bila; Estefan Monteiro da Fonseca; Jaime Lopes da Mota Oliveira. 2017.

A FIXAÇÃO E A TRANSITORIEDADE DO GÊNERO MOLECULAR. Lucas Tramontano. 2017.

MÉTODOS EMERGENTES PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA DO OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS. Amira Mahmoud; Renato S. Freire. 2007

PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS. Jaildes Marques Britto; Maria do Carmo Rangel. 2008.

OZONE OXIDATION OF ENDOCRINE DISRUPTORS AND PHARMACEUTICALS IN SURFACE WATER AND WASTEWATER. Shane A. Snyder ; Eric C. Wert, David J. Rexing; Ronald E. Zegers; Douglas D. Drury. 2007.