

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM ENGENHARIA DO
MEIO AMBIENTE - PPGEMA

BRUNA GUIMARÃES ISECKE

DEGRADAÇÃO DE ETINILESTRADIOL POR MEIO DE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA E RADIAÇÃO UV

Goiânia

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM ENGENHARIA DO
MEIO AMBIENTE - PPGEMA

BRUNA GUIMARÃES ISECKE

DEGRADAÇÃO DE ETINILESTRADIOL POR MEIO DE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA E RADIAÇÃO UV

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia do Meio Ambiente da Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia do Meio Ambiente, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador : Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran

Goiânia

2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Guimarães Isecke, Bruna
DEGRADAÇÃO DE ETINILESTRADIOL POR MEIO DE
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E RADIAÇÃO UV [manuscrito] /
Bruna Guimarães Isecke. - 2015.
LXXXVII, 87 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola de
Engenharia Civil (EEC) , Programa de Pós-Graduação em Engenharia
do Meio Ambiente, Goiânia, 2015.

Bibliografia.

Inclui siglas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Fotocatálise Heterogênea. 2. Desreguladores endócrinos. 3.
Dióxido de titânio. I. Javier Cuba Teran, Francisco, orient. II. Título.

BRUNA GUIMARÃES ISECKE

**DEGRADAÇÃO DE ETINILESTRADIOL POR MEIO DE FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA E RADIAÇÃO UV**

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Meio Ambiente no Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia do Meio Ambiente da Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás, aprovada em 28 de abril de 2015 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Dr Francisco Javier Cuba Teran

EEC – UFG – Presidente da Banca e Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos da Cunha

FF- UFG – Examinador Interno

Prof. PhD. Sérgio Botelho de Oliveira

IFG – Examinador Externo

**Aos meus pais, irmão e amigos por seu amor
incondicional e apoio, dedico...**

AGRADECIMENTOS

*Será que Deus pode me ouvir?
Só quero agradecer tudo que um dia eu já consegui.
Agradecer também faz parte da oração.
Ivo Mozart.*

*A fé na vitória tem que ser inabalável...
Dexter.*

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar, proteger e alegrar em todos os momentos da minha vida. Agradeço aos meus pais, Aldo e Janaína por me darem todo apoio, amor e incentivo, por entenderem as dificuldades da vida acadêmica, por nunca me deixarem desistir e por me tornarem o ser humano que sou hoje. Aos meus familiares que mesmo perto ou longe sempre torceram por mim.

Ao meu orientador Francisco Teran (Paco) que me recebeu e acreditou em mim, por toda paciência e competência ao me orientar.

Ao meu querido professor e amigo Juvan que me incentivou e aconselhou a fazer esse mestrado. Ao professor Luíz Carlos disponibilizou seu laboratório para realização dos experimentos em CLAE. À professora Vânia por toda paciência e hospitalidade para me aconselhar, orientar e ajudar.

À tia Marilene e ao primo Lênio pelas palavras de conforto e incentivo.

Ao meu amigo Raphael Carneiro (Raphhuxo) pela paciência e pela ajuda.

Ao NEPET da UFG, em nome do professor Luíz Carlos, que disponibilizou a estrutura imprescindível para a realização desse trabalho. Ao técnico Jerônimo, por me receber tão bem e por ser sempre tão prestativo, por sempre me orientar e me ajudar.

Ao Laboratório de Saneamento da Escola de engenharia em nome dos técnicos, Nayara, Guilherme e professor Eraldo Henriques, obrigado por tentarem sempre me ajudar a solucionar os problemas em relação ao meu trabalho.

À CIFARMA, em nome do Ruitter e do Eurico.

À querida Deuzélia, secretária do programa pelo carinho e atenção, pelo incentivo e dedicação, ao Tancredo, secretário do curso de Engenharia Ambiental pelas conversas e carinho.

Aos professores Eraldo, Paulo Scalize, Katia Kopp, Rogério, José Vicente pelo conhecimento transferido e aulas ministradas.

A todos os companheiros do mestrado, pelos momentos de suor, choro e sorrisos. Pelos almoços, horas de estudo, encontros, viagens, saídas e etc.

Ao meu amigo Eli, pela ajuda e compreensão, pelos momentos de risos e também pelos momentos de trabalho.

Agradeço por todo aprendizado que tive nesse tempo, mesmo aquele que veio com as experiências mais dolorosas. Por poder ter conhecido pessoas tão especiais.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram tanto intelectual quanto emocionalmente para a concretização desta dissertação.

A CAPES, pela bolsa concedida e por me fornecer condições para a realização do trabalho.

**“The increasing worldwide
contamination of freshwater systems
with thousands of industrial and natural chemical compounds
is one of the key environmental problems facing humanity”.**

Schwarzenbach, et al. 2006

RESUMO

Vários estudos realizados apontam a presença de poluentes emergentes em águas superficiais, subterrâneas e de abastecimento público em vários países do mundo. Tais substâncias não são contempladas pela legislação e derivam de lançamentos de efluentes com tratamento inadequado ou inexistente. Nesse contexto, inserem-se os estrogênios sintéticos como o EE2 (etinilestradiol) que são encontrados em forma residual no meio ambiente, o que pode acarretar efeitos adversos tanto em organismos aquáticos quanto em organismos terrestres. Esses hormônios são absorvidos pelo organismo, sofrem reações metabólicas e uma quantidade deles, tanto em sua forma não metabolizada quanto em forma metabolizada, é excretada ao meio ambiente. Como essas substâncias não são facilmente biodegradáveis e possuem propriedades farmacológicas danosas quando utilizadas de forma incorreta, através de águas contaminadas, é crescente a preocupação em relação à sua destinação, principalmente ao se levar em consideração a avaliação de risco ambiental. Por tais motivos, a detecção, a eliminação e investigação do destino desses estrogênios tem se tornado prioridade em relação à química ambiental. Estes produtos são encontrados em baixas concentrações ($\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1}) mas, mesmo assim, podem ser danosos aos organismos por meio de bioacumulação. Ainda existem poucos estudos ecotoxicológicos relacionados à exposição de organismos a substâncias consideradas desreguladoras do sistema endócrino. O objetivo do estudo foi desenvolver e validar um método analítico em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para identificação e quantificação de etinilestradiol, o estudo de degradação do mesmo composto em um reator fotocatalítico e também o cálculo da cinética de reação para cada curva de degradação de etinilestradiol. Para a validação analítica foram realizados experimentos conforme estabelecidos na RE 899 de 2003 da ANVISA. Para os experimentos de degradação foram realizados aplicação de radiação UV e também experimentos de fotocatalise com a utilização de dióxido de titânio (TiO_2) em suspensão. Através da aplicação de um planejamento fatorial 2^2 foram estudados os parâmetros pH e massa do catalisador e também sua interação em relação a eficiência de tratamento. O reator foi operado em batelada e em fluxo contínuo, em ambos os casos houve a otimização. O método analítico se mostrou eficiente para detecção e quantificação de etinilestradiol. Os ensaios de degradação fotocatalítica em regime de batelada apresentaram grande eficiência na degradação do etinilestradiol presente em água, obtendo-se degradação média de cerca de 99% em aproximadamente 120 minutos. O planejamento fatorial nos mostrou que o fator mais relevante em relação à eficiência de degradação foi o pH, embora, tenha havido a aparição de um subproduto de degradação quando se utilizou um pH básico (8,0). Houve maior eficiência de tratamento com menor massa de TiO_2 ($0,05 \text{ g.L}^{-1}$). A ordem de reação e constantes de velocidades encontradas para os experimentos foram de ordem entre 1 e 2. Quando o sistema foi operando em fluxo contínuo houve degradação de etinilestradiol em cerca de aproximadamente 84%, após sua otimização. O estudo nos mostrou que a fotocatalise é bastante eficiente para a degradação de etinilestradiol em água.

PALAVRAS CHAVE: Processos Oxidativos Avançados, Desreguladores Endócrinos, Fotocatalise Heterogênea, Etinilestradiol.

ABSTRACT

Several studies point to the presence of emerging pollutants in surface water, groundwater and public water supply in many countries. Such substances are not covered by legislation and derived from effluent discharges with inadequate or no treatment. In this context, fall within the synthetic estrogens as EE2 (ethinylestradiol) that are found in the residual medium in the environment, which can have adverse effects on aquatic organisms as well as for terrestrial organisms. These hormones are absorbed by the body, suffer metabolic reactions and a quantity of them, both in its form as unmetabolised in metabolized form, it is excreted to the environment. As these substances are not easily biodegradable and have harmful pharmacological properties when used incorrectly, through contaminated water, there is growing concern about its destination, especially when taking into account the environmental risk assessment. For these reasons, the detection, elimination and investigation of the fate of these estrogens has become priority on environmental chemistry. These products are found in low concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$ and ng.L^{-1}), but even so, can be harmful to organisms through bioaccumulation. There are still few ecotoxicological studies related to the exposure of organisms to substances considered endocrine disruptors. The aim of the study was to develop and validate an analytical method for high-performance liquid chromatography (HPLC) to identify and quantify ethinyl estradiol, the study of degradation of the same compound in a photocatalytic reactor and also the calculation of the reaction kinetics for each curve ethinyl estradiol degradation. For analytical validation experiments were performed as set forth in the RE 899 2003 ANVISA. For the degradation experiments were carried application of UV settling and also photocatalysis experiments using titanium dioxide (TiO_2) in suspension. By applying a 22 factorial design pH parameters were studied and mass of the catalyst and also its interaction with regard to treatment efficiency. The reactor was operated in batch and in continuous flow, in both cases there optimization. The analytical method was effective for detection and quantification of ethinylestradiol. The photocatalytic degradation test batch procedure presented great efficiency degradation of ethinyl estradiol present in water, obtaining a mean degradation of about 99% in about 120 minutes. The factorial design has shown that the most relevant factor in relation to the degradation efficiency was the pH, although there has been the appearance of a degradation by-product when used a basic pH (8.0). A greater treatment efficiency with smaller mass of TiO_2 (0.05 gL^{-1}). The reaction order and constant speed found for the experiments were as between 1 and 2. When the system is operating in continuous flow ethinyl estradiol degradation was approximately about 84% after optimization. The study shows that photocatalysis is very efficient to ethinyl estradiol degradation in water.

KEYWORDS: Advanced Oxidation Processes, Endocrine Disruptors, Heterogeneous photocatalysis, Ethinyl Estradiol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente (BILA e DEZOTTI, 2003).	19
Figura 2 – Estrutura básica de estrogênios esteroides (LOOSE-MITCHELL; STANCEL, 2005).....	23
Figura 3 – Estrutura química do etinilestradiol (EE2) (CORDEIRO, 2009).....	25
Figura 4 - Diagrama da banda de energia de uma partícula de TiO ₂ (NOGUEIRA E JARDIM, 1997).....	29
Figura 5 - Níveis energéticos dos diferentes tipos de catalisadores (DAVIS <i>et al.</i> , 1989). 32	
Figura 6 – Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) anatase; (b) rutilo; (c) brookite (CANDAL et al., 2001).....	33
Figura 7 - Representação esquemática das principais etapas envolvidas no trabalho.....	49
Figura 8 - Representação esquemática do reator fotoquímico.	52
Figura 9 - Cromatograma do etinilestradiol (EE2).....	57
Figura 10 – Seletividade do processo para o EE2.	57
Figura 11 - Cromatogramas (HPLC/FLD) obtidos para o etinilestradiol (EE2) para a faixa de concentração 0,10 – 10,0 mg.L ⁻¹	58
Figura 12 – Gráfico para a curva de calibração do etinilestradiol no intervalo de concentração 0,1-10mg.L ⁻¹	59
Figura 13 – Cromatograma para o LD (limite de detecção).....	60
Figura 14 – Cromatograma para o LQ (limite de quantificação).....	61
Figura 15 - Degradação de etinilestradiol após aplicação de fotólise com matrizes diferentes.	63
Figura 16- Efeitos padronizados para degradação de etinilestradiol.....	65
Figura 17 – Interação específica entre os parâmetros estudados.....	66
Figura 18 - Degradação de etinilestradiol após tratamento fotocatalítico com pH neutro (7,0), pH básico (8,0) e 0,05 g.L ⁻¹ de TiO ₂	67
Figura 19 - Cromatograma para degradação de etinilestradiol por fotocatalise em pH básico (8,0).	68
Figura 20 - Superfície do TiO ₂ protonada em pH inferior ao ponto isoelétrico e desprotonada em pH superior ao do ponto isoelétrico (MARINHO, 2012).....	69
Figura 21 - Degradação de etinilestradiol após tratamento fotocatalítico em pH neutro (7,0) com diferentes massas de dióxido de titânio (TiO ₂).....	70

Figura 22 - Comparativo dos perfis de degradação do etinilestradiol em diferentes condições ao longo do tempo de exposição à radiação artificial..... 72

LISTA DE TABELAS

Quadro 1 - Concentração de etinilestradiol em vários tipos de matrizes aquosas em vários países.....	26
Quadro 2 - Comparação de custos de diferentes processos para tratamento de efluentes... 45	
Quadro 3 - Parâmetros para a validação de método analítico segundo a RE. 899 da ANVISA.....	48
Quadro 4 - Fatores e níveis de estudo do planejamento fatorial 2^2	50
Quadro 5 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 para avaliação do efeito do pH e da dosagem de fotocatalisador na degradação de Etinilestradiol (EE2) no sistema TiO_2/UV	51
Quadro 6 – Resultados obtidos para a determinação da precisão do método para o etinilestradiol.	62
Quadro 7 – Valores obtidos na avaliação da precisão e exatidão inter-ensaio.....	62
Quadro 8- Valores de degradação de etinilestradiol para diferentes ensaios aplicados.	65
Quadro 9 - Degradação do etinilestradiol em relação a fotocatalise heterogênea com diferentes massas de TiO_2 em porcentagem e áreas iniciais e finais dos picos correspondentes.	70
Quadro 10 – Constante de velocidade para cada experimento realizado no planejamento fatorial, ordem de reação, equação da reta e o fator de correlação para as duas ordens de reações.	74

LISTA DE SIGLAS

ACN	Acetonitrila
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO ₂	Dióxido de Carbono
DDT	Dicloro Difenil Tricloroetano
DE's	Desreguladores Endócrinos
DES	Dietilestribestrol
E2	Estrona
EE2	Etinilestradiol
EM	Espectrometria de massas
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EUA	Estados Unidos da América
F _{Calc}	F calculado
F _{tab}	F tabelado
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UV	Ultravioleta
OH [•]	Radical Hidroxila

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. JUSTIFICATIVA.....	19
3. OBJETIVOS.....	21
3.1 OBJETIVO GERAL.....	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
4.1. Desreguladores Endócrinos.....	22
4.2. Estrogênios.....	23
4.2.1. Etinilestradiol (EE2).....	24
4.2.2. Relatos da presença de hormônios no meio ambiente.....	25
4.3. Processos Oxidativos Avançados.....	27
4.4. Princípios básicos da fotocatalise heterogênea utilizando TiO ₂ como fotocatalisador.....	28
4.5. Fotocatalisador TiO ₂	31
4.6. Fatores intervenientes no processo.....	34
4.6.1. pH.....	35
4.6.2 Concentração do catalisador.....	35
4.7. Cinética da fotocatalise heterogênea na degradação da matéria orgânica.....	36
4.8. Alguns estudos sobre a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes.....	37
4.9. Aplicação da fotocatalise heterogênea na remoção de desreguladores endócrinos.....	40
4.10. Diminuição da atividade do catalisador ao longo do tempo de uso.....	44
4.11. Estudos sobre viabilidade econômica da técnica da fotocatalise heterogênea.....	44
4.12. Principais desvantagens da fotocatalise heterogênea.....	46
4.13. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	46
4.13.1 Validação do método analítico.....	47
5. MATERIAIS E MÉTODO.....	49
5.1. Estratégia do trabalho.....	49
5.2. Preparação da Solução Aquosa do Etinilestradiol.....	51
5.3. Concentração de TiO ₂ aplicada ao sistema.....	52
5.4. Descrição da instalação experimental.....	52
5.5. Descrição dos Ensaio de Degradação Fotocatalítica do Etinilestradiol.....	53
5.6. Controle Analítico.....	53

5.7. Validação do método para quantificação de etinilestradiol	54
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1. Desenvolvimento do método para identificação do hormônio.....	56
6.2. Otimização das condições experimentais da separação cromatográfica.....	56
6.3. Avaliação do método HPLC/Fluorescência para a matriz de Solução Aquosa do Composto Etinilestradiol.....	57
6.3.1. Seletividade.....	57
6.3.2. Linearidade	58
6.3.3. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ).....	60
6.3.4. Precisão e Exatidão	61
6.4. Estudos de degradação por Fotólise	62
6.5. Fase 1 – Estudo e otimização da fotocatalise com o reator operando em batelada...	64
6.6. Adsorção em TiO ₂	71
6.7. Perfis de Degradação de Etinilestradiol e Estudo Cinético.....	72
6.8. Fase 2– Testes Hidráulicos e de Otimização da Fotocatálise em Fluxo Contínuo ...	74
6.8.1. Otimização do sistema em fluxo contínuo.....	75
7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
7.1 CONCLUSÕES.....	76
7.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
8. REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes nas últimas décadas, devido principalmente ao crescente aumento populacional e conseqüentemente ao aumento da produção industrial. Observa-se assim, que os problemas ambientais de cunho antrópico têm atingido um nível catastrófico, sendo muitas vezes notados através de alterações no ar, água e solo (FURTADO, 1997).

Um dos principais problemas da sociedade moderna é a contaminação das águas naturais. O tratamento de águas residuais anteriormente ao seu lançamento no meio ambiente é extremamente necessário tanto para a proteção da saúde pública quanto para a preservação do meio ambiente. A maior conscientização dos riscos iminentes à saúde e a necessidade de manutenção e conservação dos recursos naturais têm motivado o desenvolvimento de normativas mais específicas com intuito de minimizar o problema da contaminação. Como exemplos, é possível citar o desenvolvimento de legislações mais restritivas, que visam à redução e toxicidade das emissões, reciclagem e uso dos resíduos e substituição de matérias tóxicas. Também é de suma importância a utilização de métodos de tratamento de efluentes eficientes assim como a recuperação de ambientes já contaminados que satisfaçam as restrições impostas (ELANDER, 2003).

Nos últimos anos, com o intuito de produzir efluentes com características que satisfaçam à legislação pertinente, aumentaram os estudos e investimentos na área de tratamento de efluentes. Como resultado, as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) que contemplam desde o tratamento preliminar até o secundário e terciário têm se mostrado mais eficientes na remoção de material orgânico e excessivas concentrações de nutrientes.

Uma das áreas de estudos mais promissoras na área ambiental é o estudo de micropoluentes orgânicos presentes em ambientes aquáticos. Algumas dessas substâncias sintéticas apresentam ação desreguladora do sistema endócrino e são geralmente bioacumulativas, persistentes no meio ambiente, facilmente transportada para outras regiões e acumulam-se no solo e em sedimentos de corpos hídricos. Estudos recentes (AUGER et al., 1995; SETAC, 2000; REIS FILHO et al., 2007) apresentaram alterações comportamentais em relação a animais e ao organismo humano, possivelmente devido à presença de alguns desses micropoluentes em águas superficiais e subterrâneas. Grande variedade destas substâncias pode ser excretada por meio do leite materno, constituindo-se, assim, uma fonte de

contaminação também para recém-nascidos (MORAIS, 2012).

A principal fonte de interferentes endócrinos no meio ambiente é o esgoto municipal. Segundo Melo (2009) a remoção de tais substâncias realizada por métodos convencionais de lodos ativados é de cerca de 50%. A análise de águas provenientes de estações de tratamentos de esgoto de algumas cidades da Alemanha mostra a presença de antibióticos, hormônios, esteroides e de agentes antimicrobianos em concentrações relativamente altas (na faixa de ng.L^{-1}).

Desta forma, faz-se necessário estudo do processo de degradação desses contaminantes. De acordo com os princípios da química verde, o uso de catalisadores no processo de tratamento de resíduos, a biorremediação e a fotocatalise heterogênea têm grandes perspectivas como técnica de mineralização de compostos recalcitrantes presentes nas águas residuárias da indústria farmacêutica. A contaminação encontrada para efluentes de ETE levam à conclusão de que há necessidade do desenvolvimento de tecnologias para remoção destes contaminantes com eficiência para que os mesmos não atinjam as estações de tratamento de água (ETA) (FERREIRA, 2008). Entre as tecnologias que se mostram bastantes promissoras em relação à degradação de desreguladores endócrinos, como os hormônios sexuais naturais e sintéticos, estão os Processos Oxidativos Avançados (POA).

Os POA têm sido amplamente estudados e se inserem bem neste contexto, já que apresentam um grande potencial de aplicabilidade para se contornar o problema ambiental causado por tais compostos. Como apresentam maior sustentabilidade em longo prazo do que outros métodos os POA vêm atraindo maior atenção e interesse por parte dos pesquisadores (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Estes processos baseiam-se na formação de um agente não seletivo e altamente oxidativo, como por exemplo, o radical hidroxila (OH^\bullet), que reage com os mais diversos tipos de moléculas, degradando-as em CO_2 , H_2O e compostos inorgânicos (BISPO JÚNIOR, 2005). A fotocatalise heterogênea é um exemplo de POA bastante estudado (MARINHO, 2012) nas últimas três décadas, em aplicação para tratamento e descontaminação de águas residuárias.

Pelo exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea aplicada à oxidação do hormônio etinilestradiol (EE2) utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) em suspensão como catalisador e radiação ultravioleta em um reator cilíndrico, para futuras aplicações de descontaminação de águas e efluentes.

2. JUSTIFICATIVA

Diversos compostos orgânicos presentes em vários corpos d'água, como os hormônios sexuais naturais e sintéticos que apresentam possíveis efeitos na saúde de organismos e no meio ambiente, tem-se apresentado uma grande preocupação em relação a este tema. Substâncias químicas suspeitas de serem desreguladores endócrinos estão potencialmente associadas a várias doenças, como câncer de mama, testículo e de próstata, queda da taxa de mobilidade de espermatozoides, disfunção da tireóide, deformidades dos órgãos reprodutivos e alterações relacionadas ao sistema reprodutor (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Geralmente, tem-se a absorção do fármaco (etinilestradiol) pelos organismos e estes estão sujeitos a reações metabólicas. Uma grande parte desses fármacos e seus metabólitos são excretados no meio ambiente por meio da urina, fezes ou esterco animal, sendo muitas vezes encontrados em esgotos domésticos (BILA e DEZOTTI, 2003).

A rota dos fármacos em relação ao meio ambiente ainda não está totalmente elucidada. Na Figura 1 é apresentado um esquema no qual se sugere as possíveis rotas dos fármacos, quando descartados no meio ambiente.

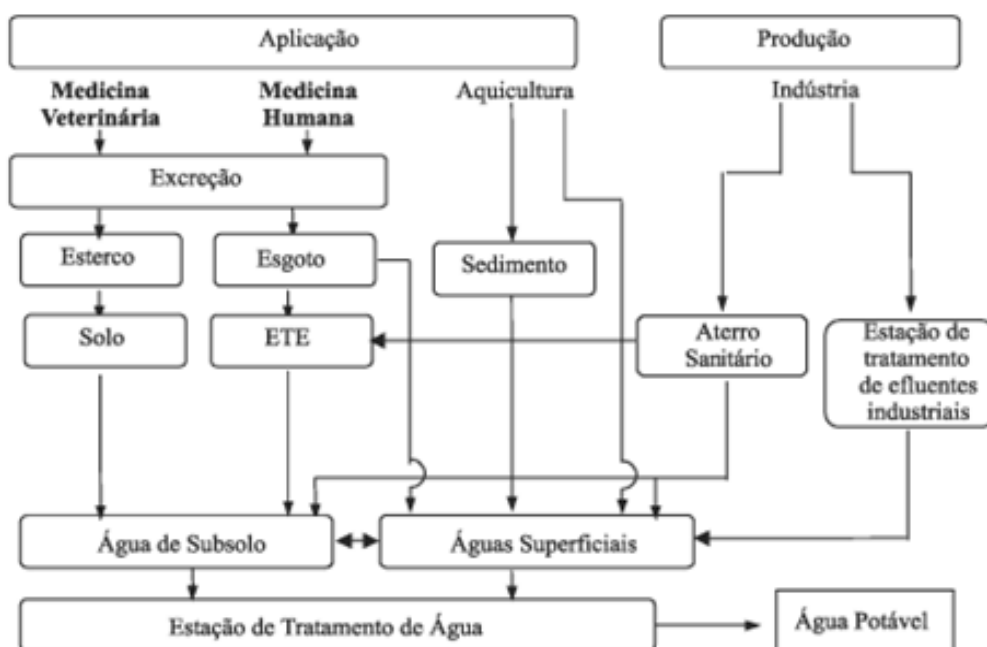


Figura 1 - Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente (BILA e DEZOTTI, 2003).

Outra fonte de contaminação ambiental em relação aos fármacos é à disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, onde pode haver a contaminação dos solos e conseqüentemente de águas subterrâneas (BILA e DEZOTTI, 2003).

Grande parte das Estações de Tratamento de Água (ETAs) e de águas residuárias do Brasil não têm por rotina o monitoramento de fármacos, como hormônios, apesar de vários estudos (RAIMUNDO, 2007; GUIMARÃES, 2008 ; PORTUGUEZ, 2012) confirmarem a presença de hormônios sexuais naturais e sintéticos em águas superficiais. Fato esse que pode ser potencializado pela falta de legislação e fiscalização, que ainda não estabeleceram níveis máximos para lançamentos de tais substâncias nos corpos hídricos.

Fernandes (2007) afirma que há, em nível mundial, poucos grupos de pesquisas estudando a remoção de desreguladores endócrinos e substâncias persistentes presentes no esgoto e em águas de abastecimento. Sendo assim, a aquisição de dados em relação às condições e realidade brasileiras é de vital importância para a formação de uma base consolidada para futuras soluções dedicadas a esse problema.

O presente trabalho é justificado pela comprovação da presença de hormônios sexuais naturais e sintéticos em várias matrizes de água em diversos países, inclusive o Brasil, e pela dificuldade de remoção de tais compostos em esgotos, efluentes industriais e águas de abastecimento pelo tratamento convencional apresentado nas ETEs.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea aplicada à oxidação do hormônio Etinilestradiol (EE2) utilizando o TiO_2 (anatase) em suspensão e radiação ultravioleta .

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- Desenvolver e validar um método cromatográfico para a detecção e quantificação do hormônio Etinilestradiol em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;
- Otimizar o desempenho do reator por meio do estudo do efeito das condições operacionais – massa de fotocatalisador e pH – no processo de degradação do Etinilestradiol por meio da fotocatalise;
- Determinar a cinética de reação para a degradação do hormônio Etinilestradiol.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Desreguladores Endócrinos

A qualidade da água é um dos tópicos mais relevantes da química ambiental na atualidade. Nos últimos anos observa-se o crescente aumento na preocupação em relação aos micropoluentes – poluentes que são encontrados no meio ambiente em concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} – e sua toxicidade. Os desreguladores endócrinos (DEs), poluentes orgânicos persistentes (POPs), são substâncias estudadas, devido, principalmente, aos efeitos apresentados em relação ao meio ambiente e aos organismos.

Dentre esses micropoluentes os desreguladores endócrinos vêm se destacando devido aos problemas que podem causar aos animais em geral. Segundo a USEPA (1997), “um interferente endócrino é um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação, eliminação de hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos”. Pereira (2011) afirma que um desregulador endócrino é “uma substância ou mistura delas que alteram as funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos à saúde de um organismo, na sua descendência ou na sua população”.

O sistema endócrino é constituído de glândulas responsáveis pelo controle e envio das mensagens para que haja a liberação de substâncias químicas conhecidas como hormônios, que se distribuem pelo corpo através da corrente sanguínea. Os hormônios são reconhecidos, no organismo, por meio de receptores proteicos especializados em reconhecimento molecular, e são responsáveis pela comunicação entre vários tipos de células (PEREIRA, 2011). Após esse reconhecimento, há a ocorrência de uma série de reações bioquímicas que geram respostas biológicas específicas.

Esses hormônios são responsáveis por controlar funções primordiais no corpo humano, tais como: desenvolvimento de órgãos sexuais, crescimento, manutenção da homeostasia, etc. Os principais órgãos que sintetizam hormônios são: tireoide, o hipotálamo, a hipófise, as suprarrenais, o pâncreas, as paratireoides e as gônadas (testículos e ovários) (LOOSE-MITCHELL; STANCEL, 2005).

Os hormônios esteroides tais como: estrógenos, mineralocorticoides, andrógenos e glicocorticoides são sintetizados a partir do colesterol e são substâncias biologicamente ativas que são excretadas nos seres humanos e animais através do córtex suprarrenal, ovários, testículos e placenta. Os hormônios femininos são geralmente estrógenos e os hormônios

masculinos são geralmente os andrógenos (PEREIRA, 2011).

De acordo com Maia e Dezotti (2007) os desreguladores endócrinos ligam-se aos receptores de estrogênio, bloqueando ou mimetizando o hormônio, podendo causar um efeito agonista ou antagonista. O efeito agonista é a capacidade de uma substância exógena, ou seja, um desregulador endócrino, em ligar-se ao receptor e mesmo assim gerar resposta. Já em relação ao efeito antagonista tem-se a capacidade de uma substância exógena em ligar-se em um receptor do estrogênio e bloquear o sítio receptor, e com isso, evitar que uma resposta seja gerada. Além dos fatores citados os desreguladores endócrinos podem ainda intervir nos estágios da dinâmica hormonal, tais como: produção, excreção ou na biotransformação dos hormônios.

4.2. Estrogênios

Os estrogênios apresentam em sua estrutura básica 17 carbonos contendo um grupo fenólico e outros dois ciclos de seis carbonos e um deles de cinco carbonos, conforme apresentado na Figura 2 (MORAIS, 2012). O principal componente da estrutura do estrogênio responsável pela alta afinidade apresentada com os receptores é o anel fenólico (LOOSE-MITCHELL; STANCEL, 2005).

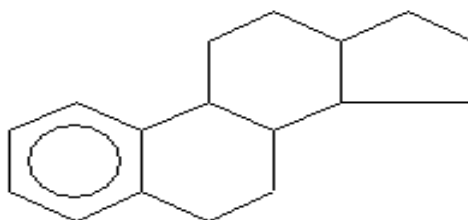


Figura 2 – Estrutura básica de estrogênios esteroides (LOOSE-MITCHELL; STANCEL, 2005).

Segundo Pereira (2011) as substâncias exógenas podem induzir alterações no organismo caracterizadas de duas formas: através da modulação endócrina, onde há a interferência de menor nível não acarretando em efeitos tão drásticos, sendo dessa forma reversíveis, e através de desreguladores endócrinos, os quais apresentam efeitos mais drásticos, e que muitas vezes não são passíveis de reversão.

Os primeiros indícios dos efeitos de DEs foram observados em colônias de aves na Região dos Grandes Lagos (E.U.A), na década de 1980, que apresentaram características femininas após exposição ao DDT (dicloro difenil tricloroetano) (SETAC, 2000), e foram

observados os mesmos efeitos em comunidades de jacarés de lagos da Flórida-EUA (REIS FILHO et al., 2007). Algumas mulheres grávidas no período dos anos de 1948 a 1971 tomaram dietilestribestrol (DES), na época, prescrito para evitar o aborto espontâneo, e várias filhas destas mulheres apresentaram dificuldade para engravidar ou tornaram-se inférteis, e algumas desenvolveram um tipo raro de câncer vaginal.

Loose-Mitchell e Stancel (2005) afirmam que o uso de estrogênios durante a gravidez pode aumentar a taxa de incidência de anomalias genitais não malignas em bebês. Tal prática, portanto, não é recomendada, devido à possibilidade do aparecimento de efeitos tóxicos no trato reprodutor. Embora os estrogênios não sejam mais administrados às gestantes ainda há a preocupação com compostos ambientais que possuem atividade estrogênica, pois os mesmos podem causar anomalias no desenvolvimento fetal.

Outros efeitos endócrinos vêm sendo observados e atribuídos aos desreguladores endócrinos, tais como: o aumento de câncer de mama em mulheres, a diminuição da quantidade e mobilidade de espermatozoides (AUGER et al., 1995) e o aumento de certos tipos de anomalias no sistema reprodutivo humano (LAGANA et al., 2004). Entre os vários grupos de substâncias capazes de provocar alterações endócrinas, os hormônios femininos e os esteroides sintéticos são considerados os principais (PEREIRA, 2011). Isso está relacionado ao fato de os estrogênios sintéticos e naturais serem efetivos em níveis de ng.L^{-1} , enquanto as outras substâncias químicas apresentam atividade estrogênica na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Além disso, o sistema hormonal dos organismos é estimulado por concentrações baixíssimas de esteroides, o que acarreta, muitas vezes, alteração do sistema reprodutor de ratos, feminilização de peixes, vitelogenia em peixes - a proteína VTG (vitelogenina) é produzida pelo fígado para o desenvolvimento de folículos e se relaciona à quantidade de estrogênio presente no sangue, que é responsável pela diferenciação sexual e maturação. Por esse motivo, quando organismos do sexo masculino são expostos a estrogênios, em certos níveis, faz com que os mesmos passem a produzir elevadas quantidades de vitelogenina, que em circunstâncias normais é uma proteína encontrada em vertebrados ovíparos de sexo feminino, resultando em características hermafroditas de peixes machos - entre outras (CORDEIRO, 2009 ;MORAIS, 2012).

4.2.1. Etinilestradiol (EE2)

Segundo Ferreira (2008), o etinilestradiol ou 17α -etinilestradiol é considerado o

principal estrogênio sintético, visto que é encontrado em pílulas anticoncepcionais e é também aplicado em terapias de reposição hormonal. É um dos desreguladores endócrinos de maior relevância encontrado no ambiente aquático, devido ao fato de ser bastante resistente à biodegradação e possuir uma alta atividade estrogênica.

O crescente aumento no consumo de pílulas contraceptivas resulta em uma preocupação maior em relação a problemas causados por desreguladores endócrinos. Mesmo em concentrações baixas (ng.L^{-1} , $\mu\text{g.L}^{-1}$) em ambientes aquáticos o etinilestradiol têm provocado efeitos preocupantes tais como: deformidades de nascimento, diminuição da fertilidade, disfunção do sistema hormonal, anormalidades metabólicas e feminilização de aves, peixes, mamíferos aquáticos e répteis (MORAIS, 2012). Há uma variação da concentração de etinilestradiol em cada pílula dependendo da sua forma de uso. A estrutura do etinilestradiol ou 17α -etinilestradiol (EE2) é representada na Figura 3:

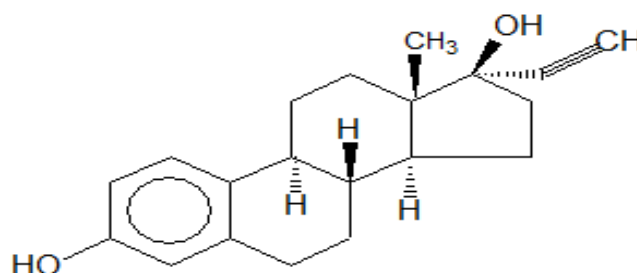


Figura 3 – Estrutura química do etinilestradiol (EE2) (CORDEIRO, 2009).

O etinilestradiol apresenta rápida absorção no trato intestinal apresentando o pico plasmático cerca de 30 a 120 minutos após a ingestão oral. Esse hormônio sofre um extenso metabolismo hepático, apresentando o 2-hidróxi-etinilestradiol como principal metabólito formado. Apresenta também como metabólitos numerosos compostos hidroxilados e metoxilados encontrados na forma livre ou como glicuronídeos conjugados e sulfatos. A meia-vida para eliminação do etinilestradiol varia de 13 a 27 horas, sendo excretado pelas fezes e urina (MARTINDALE, 2007).

4.2.2. Relatos da presença de hormônios no meio ambiente

Os esgotos são a principal fonte de contaminação ambiental de hormônios sintéticos sexuais. Carlsson et al. (2006) afirmam que os produtos farmacêuticos, metabólitos e

conjugados, são excretados principalmente através da urina e fezes, entrando dessa forma nos sistemas de tratamento de esgotos. Uma das principais maneiras com que essas substâncias entram no meio ambiente é por meio de efluentes de estações de tratamento de esgoto (VULLIET e CREN-OLIVÉ, 2011).

Cerca de 15% etinilestradiol no corpo humano é metabolizado, enquanto o restante é excretado no esgoto, sendo dessa forma considerado um indicador de contaminação fecal (MORAIS, 2012). Estudos que relatam a ocorrência de etinilestradiol em várias matrizes de água são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1. Concentração de etinilestradiol em vários tipos de matrizes aquosas em vários países.

Matriz Aquosa	Concentração	Localidade	Referência
Águas superficiais	4,7 ng.L ⁻¹	Estados Unidos	ZUO et al., 2006.
Águas Superficiais	< 1,0 ng.L ⁻¹	Itália	LAGANA et al., 2004.
Águas Superficiais	1,1 – 2,9 ng.L ⁻¹	França	CARGOUET et al., 2004.
Águas Superficiais	0,33 ng.L ⁻¹	Áustria	HOHENBLUN et al, 2004.
Águas Subterrâneas	2,4 ng.L ⁻¹	Alemanha	HEBERER, 2002.
Águas Subterrâneas	0,15 – 0,50 ng.L ⁻¹	Alemanha	KUCH E BALLSCHMITTER, 2001.
Águas superficiais	190 – 300 ng.L ⁻¹	Piracicaba-SP	TORRES, 2009.
Águas Superficiais	30,1 ± 3,41 ng.L ⁻¹	São Carlos-SP	REIS FILHO, 2008.
Águas Superficiais	1,485 µg.L ⁻¹	Goiânia-GO	PORTUGUEZ,2012.
Águas Superficiais	1,6 – 1,9 µg.L ⁻¹	São Paulo-SP	GHISELLI, 2006.

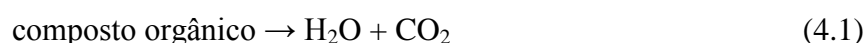
A partir dos estudos realizados e apresentados, observa-se que há contaminação por DEs em várias matrizes estudadas (água tratada, esgotos bruto, efluentes de ETEs, águas superficiais) em diferentes concentrações e em vários lugares do mundo. Com isso, os organismos podem se contaminar quando ingerirem, inalarem ou mantiverem contato através da pele com a água contaminada com essas substâncias químicas, que após contato são então absorvidas pela corrente sanguínea (SIBALI, OKWONKWO e MCCRINDLE, 2010).

Os efeitos biológicos específicos ocasionados pelos DEs ainda não foram bem elucidados, embora os relatos que vêm sendo apresentados mostrem que eles afetam a saúde de animais. Um dos grandes desafios da comunidade científica é a classificação de substâncias como potenciais desreguladores endócrinos e também a quantidade de pontos possíveis de contaminação por DEs. Como já demonstrado, a maioria dos corpos d'água apresentam a presença de desreguladores endócrinos e há a necessidade de removê-los durante o tratamento de água, para que a água tratada não seja mais uma forma de propagação dessas substâncias.

4.3. Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) caracterizam-se por reações de oxidação química que utilizam o radical livre hidroxila (OH^{\bullet}) como agente oxidante para o tratamento de efluentes. A oxidação é o processo de perda de elétrons e o aumento consequente de seu número de oxidação (NOX). O potencial padrão de redução do radical hidroxila ($E^0 = 2,73$ V), muito superior ao dos oxidantes convencionais, faz com que atue na oxidação de uma grande variedade de substâncias e seja bastante utilizado.

O radical livre hidroxila (OH^{\bullet}) apresenta uma seletividade muito baixa, degradando uma grande gama de compostos orgânicos, em água e gás carbônico (Equação 4.1), sendo essa característica uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes (ANDREOZZI et al., 1999).



A formação dos radicais hidroxila se dá a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3) e sua eficiência pode ser aumentada pela combinação com

irradiação ultravioleta (UV), visível ou catalisadores (íons metálicos, semicondutores). Como existem vários caminhos diferentes de geração do radical livre hidroxila (OH^\bullet) nos diferentes POA, é permitido que se escolha adequadamente o processo que irá melhor apresentar resultados de acordo com tipo de efluente a ser tratado (ANDREOZZI et al., 1999).

Processos que fazem a utilização de catalisadores na fase sólida são chamados de heterogêneos já que apresentam mais de uma fase no meio reacional, enquanto aqueles que não apresentam outra fase são conhecidos como homogêneos.

Segundo Almeida (2011), os POA apresentam algumas vantagens como:

- transformam produtos refratários em produtos biodegradáveis;
- podem ser combinados com outros processos de pré e pós-tratamentos;
- geralmente consomem menos energia, com isso diminuindo o custo de operação;
- possibilitam tratamento *in situ*;
- apresenta grande poder oxidante, com elevadas taxas de reação (mineralizam rapidamente o poluente);
- quando usada à carga de oxidante suficiente, fazem a mineralização total do contaminante evitando a formação de subprodutos;
- quase sempre melhoram as características organolépticas da água tratada.

A fotocatalise heterogênea tem se destacado entre os processos oxidativos avançados nos últimos anos. A técnica vem sendo empregada na oxidação dos mais variados poluentes. Diversos trabalhos abordam os ajustes e a otimização do processo a diferentes casos.

Uma descrição do princípio do processo, bem como sua aplicação, será apresentada a seguir.

4.4. Princípios básicos da fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador

Os POA tiveram sua origem na década de 70, quando se iniciaram pesquisas em células fotoeletroquímicas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baixo custo, visando à transformação da energia solar em energia química. Fujishima e Honda (1972), descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

A fotocatalise em descontaminação de efluentes foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983 a e b), onde foi estudada a degradação de

tricloroetileno e clorofórmio para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . A partir desse fato, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de muitos grupos de pesquisadores em todo mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Na fotocatalise heterogênea há a irradiação do semicondutor para que haja a promoção do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). A região que se encontra entre as duas bandas é conhecida como “band gap” (Figura 2). O elétron é promovido para a banda de condução (BC) e forma-se a lacuna (h^+) na banda de valência (BV), criando-se sítios de oxidação e redução capazes de catalisar reações químicas que podem ser utilizadas no tratamento de espécies contaminantes e efluentes industriais (Nogueira e Jardim, 1998; Ziolli e Jardim, 1998). A Figura 4 apresenta o diagrama das bandas de energia de uma partícula de TiO_2 (SAUER, 2006).

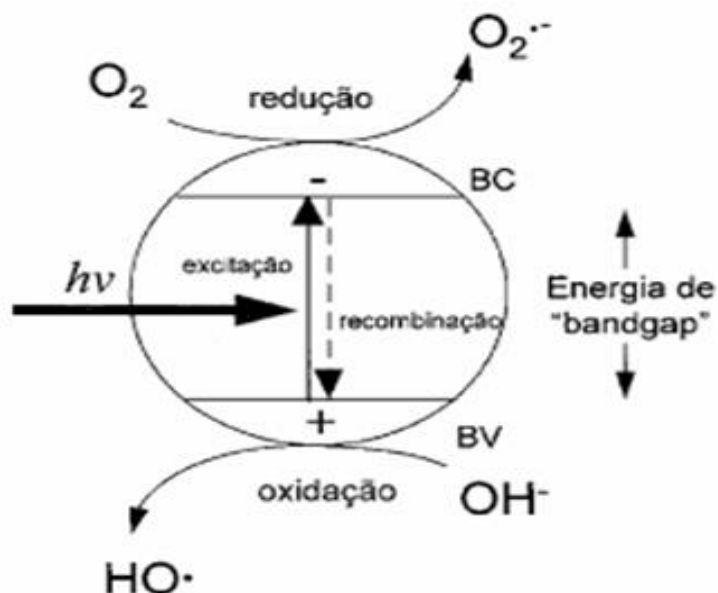


Figura 4 - Diagrama da banda de energia de uma partícula de TiO_2 (NOGUEIRA E JARDIM, 1998)

A reação de fotocatalise pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, chamados de fotocatalise direta e a fotocatalise indireta. Quando a degradação da molécula orgânica ocorre na superfície do catalisador decorrente de cargas ali presentes ocorre a fotocatalise direta. Já no mecanismo indireto, a degradação é realizada a partir do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Segundo Chen et al. (1999) a hipótese mais provável é que haja uma integração entre os dois mecanismos, com um deles se sobrepondo ao outro. Quando existe uma grande quantidade de moléculas orgânicas aderidas à superfície do

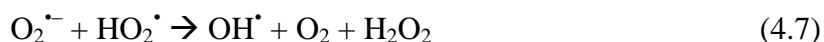
catalisador, há um favorecimento ao mecanismo via reação direta na superfície catalítica (PERA – TITUS et al., 2004).



A lacuna produzida apresenta um elevado potencial oxidante, o que possibilita a oxidação de uma grande quantidade de moléculas de poluentes (MARINHO, 2012). No entanto acredita-se que a principal reação que corresponde à oxidação se dê pela presença de moléculas de água ou de íons hidroxila adsorvida na superfície do semicondutor, levando a geração do radical hidroxila (Equação 4.3 e 4.4).



Já os elétrons presentes na banda de condução, livres ou presos em sua superfície, reduzem o O_2 adsorvido, formando o radical superóxido, o que reduz a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna (Equação 4.5). Esta espécie radicalar é bastante oxidante, podendo gerar novas formas radicalares, como pode ser observado nas equações 4.6 a 4.9 (MARINHO, 2012):



O mecanismo de oxidação indireta prevalece sobre o de oxidação direta devido à presença de uma grande quantidade de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, o que acarreta numa produção de um elevado número de radicais hidroxilas no meio reacional.

A dificuldade de penetração dos fótons derivados da irradiação no meio reacional e também a separação do catalisador utilizado no processo fotocatalítico no final da reação são inconvenientes da utilização da fotocatalise heterogênea, já que os mesmos se encontram na forma de finas suspensões, o que adiciona ao processo mais uma operação unitária visando à separação do semicondutor.

Muitos semicondutores podem ser utilizados no processo de fotocatalise devido às suas estruturas eletrônicas, entre eles: TiO_2 , ZnS , ZnO , CdS , WO_3 , Fe_2O_3 . No entanto, é necessário que se verifique sua foto-estabilidade e foto-atividade para que esses parâmetros não inviabilizem seu uso (NOGUEIRA & JARDIM, 1997). Uma das mais importantes vantagens desse método é a possibilidade do uso da luz solar, que tem uma grande eficácia perante o tratamento de alguns efluentes industriais. As tecnologias fotocatalíticas vêm se mostrando eficientes na remoção de compostos presentes em efluentes da indústria de papel e celulose, agrotóxicos e alguns outros poluentes orgânicos, podendo chegar à mineralização parcial ou total desses compostos (HERMANN, 1999).

4.5. Fotocatalisador TiO_2

Os catalisadores podem ser classificados segundo a sua condutividade elétrica, sendo que existem três tipos distintos: os condutores, os semicondutores e os não condutores. Essa classificação pode ser explicada através da Teoria de Bandas. Em um sólido, os estados eletrônicos se tornam efetivamente numerosos, havendo vários estados possíveis (uma banda eletrônica). Desta forma, é possível explicar a condutividade, condutores e semicondutores. A presença de N átomos leva conseqüentemente a formação de N orbitais moleculares com um espaçamento estreito em relação à energia. Metade desses são orbitais ligantes e são preenchidos, formando assim uma banda de valência. A outra metade são orbitais antiligantes, que permanecem vazios, formando uma banda de condução.

Os condutores, que não apresentam descontinuidade nos níveis energéticos, ou seja, não há separação entre a banda de valência (bv) e a banda de condução (bc). Já os semicondutores são aqueles que apresentam descontinuidade energética entre as bandas de valência e de condução, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, gerando dessa forma, um par elétron/lacuna, conforme já foi visto anteriormente. Os não condutores apresentam uma descontinuidade energética muito grande entre as bandas de valência e

condução, sendo dessa forma muito difícil a promoção eletrônica. A Figura 5 apresenta a exemplificação dos três tipos de catalisadores.

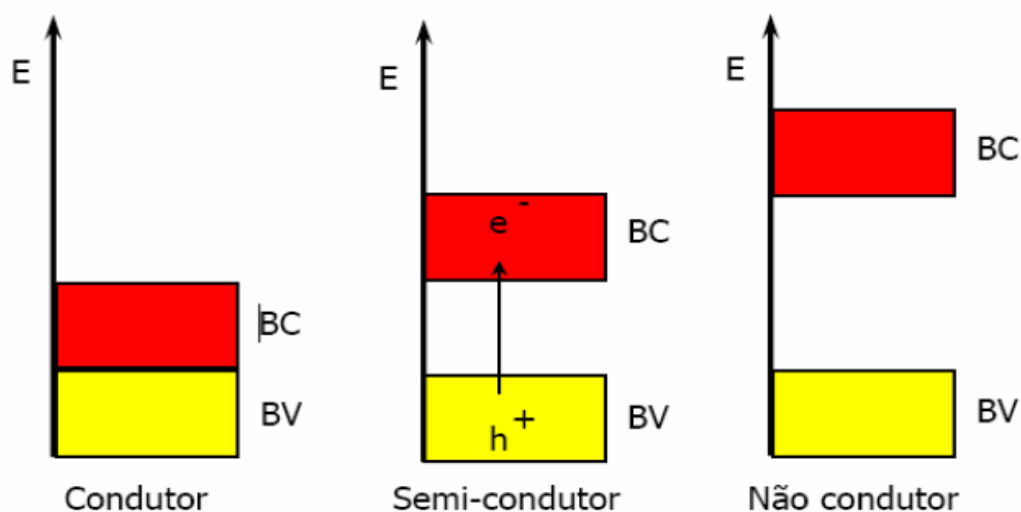


Figura 5 - Níveis energéticos dos diferentes tipos de catalisadores (DAVIS et al., 1989).

Para que se tenha a atividade catalítica esperada, o sólido utilizado deve ser um semicondutor, já que os condutores dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta necessária para a utilização nas reações fotoquímicas (BRITO, 2008).

Um bom semicondutor deve apresentar elevada área superficial, partículas de forma esférica, distribuição uniforme de tamanho de partículas e ausência de porosidade interna (GALVEZ et al., 2001a).

O semicondutor mais empregado nos experimentos de fotocatalise é o dióxido de titânio (TiO_2) devido ao seu baixo custo, foto-estabilidade, não toxicidade, insolubilidade em água, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, a possibilidade de sua imobilização em alguns suportes e sua ativação através da luz solar (DANIEL, 2001).

É encontrado na forma de um pó ultrafino, com variação nos tamanhos das partículas de 50 a 100 nm. Levando em consideração a estrutura cristalina do TiO_2 , o mesmo pode se apresentar em três formas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookite (ortorrômbica). Podem ser minerais naturais ou podem ser sintetizadas comercialmente. No entanto, somente as fases anatase e rutilo são produzidas na forma comercial. A forma anatase e brookita são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável). A forma anatase é a que mais produz radicais hidroxila (OH^\bullet), devido ao fato de essa configuração eletrônica ser capaz de adsorver o oxigênio, levando assim a uma alta taxa de recombinação de elétrons e a vacância. A figura 6 apresenta as estruturas das

estruturas cristalinas do dióxido de titânio (TiO_2).

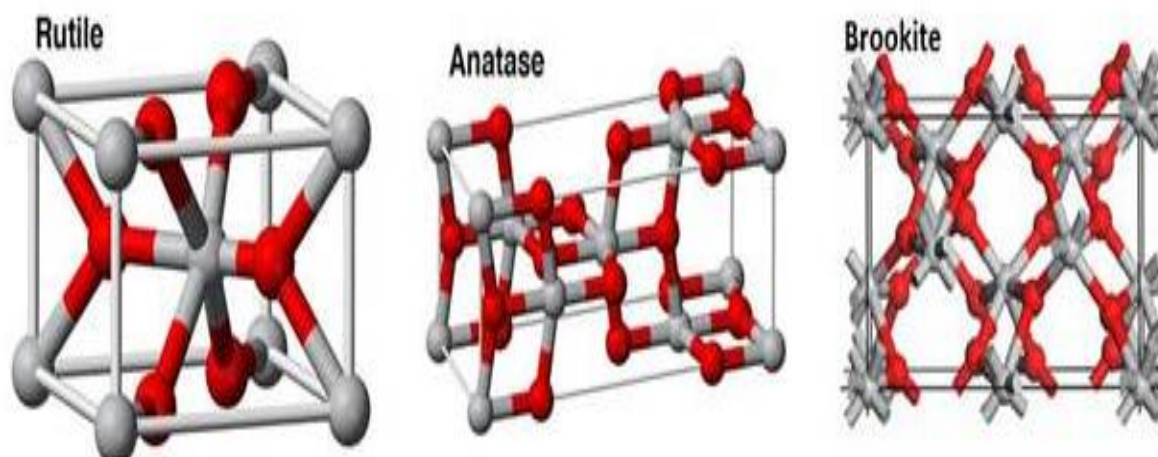


Figura 6 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase; (b) rutilo; (c) brookite (CANDAL et al., 2001).

Segundo Frontistis et al. (2012) o fotocatalisador com 75:25 de anatase:rutilo respectivamente, apresenta uma superioridade fotocatalítica frente ao fotocatalisador cristalino puro. Esse fato pode ser atribuído a uma recombinação mais lenta de elétron/lacuna em comparação com as outras amostras de dióxido de titânio (TiO_2) (MARTINS et al., 1994).

Algumas estratégias podem ser utilizadas para que haja uma melhora da capacidade fotocatalítica do dióxido de titânio. Dentre elas, destaca-se a modificação da superfície específica da partícula e da dopagem do semiconductor com íons metálicos e a utilização de algumas substâncias capazes de transferir carga ao fotocatalisador (CANDAL et al., 2001).

Na utilização do dióxido de titânio no processo de degradação fotocatalítica, o catalisador em forma de pó fino pode ser utilizado dispersado na solução aquosa (suspensão), imobilizado em um suporte adequado, ou ainda em um leito fluidizado. No entanto, existe uma preferência para a imobilização do dióxido de titânio num suporte adequado (POZZO et al., 1997).

Segundo Parent et al. (1996) há uma maior eficiência global da reação fotocatalítica quando se usa o fotocatalisador em suspensão do que imobilizado. Isto decorre de uma maior facilidade de transporte de carga, por se tratar de uma reação de superfície.

O uso de fotocatalisadores imobilizados é uma boa alternativa para que haja uma facilidade maior no processo de separação do catalisador após o período reativo, o que torna

mais fácil a recuperação do catalisador, diminuindo os custos da operação. Alguns fatores influenciam na atividade fotocatalítica quando se utiliza o TiO_2 imobilizado na desinfecção mas que podem ser extrapolados quando se necessita degradar compostos orgânicos persistentes (RINCÓN e PULGARIN, 2003):

- Há a diminuição da superfície específica do catalisador acessível à luz e às bactérias;
- o material suporte do catalisador pode interferir aumentando a recombinação dos pares elétron/lacuna (e^-/h^+) foto gerados;
- Há o aumento da trajetória da luz para atingir as camadas de TiO_2 que estão em contato com a suspensão de luz é externa ao sistema de reação;
- limitação da difusão de oxigênio nas camadas mais profundas de TiO_2 ;
- o catalisador imobilizado está menos exposto às forças de fricção que evitam sua desativação;
- diminuição da probabilidade de ataque pelo radical $\bullet\text{OH}$ quando comparado ao TiO_2 suspenso com o aumento da distância média entre as bactérias e o TiO_2 .

Há também limitações associadas à transferência de massa para vazões pequenas. O catalisador imobilizado aumenta a perda de carga do reator, fazendo com que seja necessário a incrementação de bombas que facilitem o escoamento (GÁLVEZ, et al., 2001b).

Estudos realizados por Pozzo, Baltanás e Cassano (1999) revelaram que a eficiência de sistemas fotocatalíticos UV/ TiO_2 que utilizaram o catalisador em suspensão foi cinco vezes maior do que com o uso do catalisador imobilizado.

Embora os reatores com catalisador em suspensão ganhem em eficiência, é necessário que se mantenha o TiO_2 em suspensão por meio de agitação ou através do fluxo turbulento (número de Reynolds (Re) acima de 4000, GÁLVEZ et al.; 2001). Outro inconveniente de se usar o catalisador em suspensão é a necessidade de sua recuperação por filtração, centrifugação ou coagulação ao final do processo,

4.6. Fatores intervenientes no processo

Nesse tópico, serão apresentados alguns dos principais fatores intervenientes no processo de fotocatalise estudado no trabalho.

4.6.1. pH

A variação do pH para valores maiores ou menores que o valor considerado neutro proporciona a formação de cargas superficiais negativas ou positivas, respectivamente (FERREIRA, 2005). Essa modificação da carga superficial do semicondutor afeta etapas de adsorção-dessorção de espécies presentes no meio reacional e conseqüentemente a separação de pares fotogerados (e_{bc}^- e h_{bv}^+). O processo oxidativo pode se alterar muito em função do pH por vários motivos: alteração superficial dos semicondutores incluindo as cargas das partículas, a posição das bandas de condução e valência, o tamanho dos agregados (BUTH, 2009).

O que delimita a carga elétrica em uma superfície sólida presente em uma solução aquosa é o Ponto de Carga Zero, ou ZPC (Zero Point Charge). Quando se tem pH menores que o ZPC a superfície do semicondutor apresenta cargas positivas e para valores maiores encontramos cargas negativas (BUTH, 2009). Quando o pH estiver no valor de ZPC, tem-se então a neutralidade.

Fox e Dulay (1993), afirmam que variações na taxa da reação fotocatalítica são pequenas (menos que uma ordem de grandeza) quando há variação no pH em faixas extremas.

4.6.2 Concentração do catalisador

Estudos realizados por Buth (2009) mostram que as taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à quantidade presente do fotocatalisador até determinado ponto, já que nesse ponto há a máxima quantidade do catalisador na qual todas as partículas tem acesso a energia advindo dos fótons. Quando existe um excesso de fotocatalisador no meio reacional, há um bloqueio da radiação UV pelas partículas do catalisador às partículas que estão abaixo da superfície do fluido, o que as torna inativas, pois não serão ativadas pela radiação.

Devido a sua importância em relação ao desempenho do reator fotocatalítico é bastante importante à determinação da concentração correta de catalisador no meio reacional, para que não haja o desperdício de área superficial do mesmo.

4.7. Cinética da fotocatalise heterogênea na degradação da matéria orgânica

Vários pesquisadores vêm estudando a cinética de reação para a fotocatalise heterogênea com vários substratos diferentes. Parece haver o consenso de que reações ocorrem segundo o modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (BISPO JÚNIOR, 2005) segundo a Equação a seguir (4.10):

$$r = -\frac{dS}{dt} = \frac{k_r \cdot K_a \cdot S}{(1 + K_a \cdot S)} \quad (4.10)$$

k_r : constante da taxa de reação;

K_a : constante de adsorção;

S : concentração do substrato.

Quando se tem pequenas concentrações de substratos, simplifica-se então a Equação (4.10) para a Equação (4.11) (HOUAS, et al., 2001):

$$r = -\frac{dS}{dt} = \frac{k_r \cdot K_a \cdot S}{(1 + K_a \cdot S)} \approx k_r \cdot K_a \cdot S = K_{ap} \cdot S \quad (4.11)$$

K_{ap} : constante cinética aparente de 1° ordem.

Geralmente a Equação de Langmuir-Hinshelwood é utilizada para modelos de processos catalíticos heterogêneos onde está envolvida a interface sólido-gás. Porém, podem-se fazer simplificações para descrever a fotocatalise heterogênea quando se tem a interface sólido-líquido (CHEN et al., 1999b).

Como a cinética de reações é um estudo complexo, vários parâmetros devem ser levados em consideração simultaneamente para fazer tal estudo. Leva-se em consideração: as características do meio reacional (pH, concentração dos reagentes, capacidade de absorção da solução), condições fluidodinâmicas (vazão de oxigênio e de alimentação do reagente), o catalisador (semicondutor e sua concentração) e as características do reator e campo de radiação (comprimento de onda e radiação que chega ao fotoreator). O efeito de todos esses parâmetros está incluído na constante cinética K_{ap} (BISPO JUNIOR, 2005).

Segundo Ciemat-Psa (2013) é necessário que se faça a experimentação de bancada

para que exista a determinação dessas equações, já que a Equação de Langmuir-Hinshelwood (L-H) abrange uma ampla faixa de concentração inicial do poluente e se faz necessária para o dimensionamento de estações em projetos de engenharia.

Alguns modelos matemáticos complexos veem sendo apresentados por vários pesquisadores a fim de explicar como ocorre a cinética de fotodegradação de poluentes orgânicos. Chang, Whu e Zu (2000) propuseram um complexo modelo cinético para a degradação de contaminantes orgânicos em reatores com filme fino de TiO_2 . Os pesquisadores levaram em consideração a adsorção das moléculas orgânicas sobre o catalisador, a atenuação da radiação UV quando essa penetra na camada do semiconductor, a transferência de líquido-filme de dióxido de titânio, assim como a reação de oxidação das moléculas pelos radicais hidroxila (OH^\bullet). Os resultados encontraram a não existência da linearidade entre as propriedades do catalisador (atenuação da radiação UV, a capacidade de adsorção, a espessura do filme catalítico difusidade) e as taxas de degradação. O fator que mais mostrou ser expressivo foi a espessura do filme catalítico, indicando assim que há uma espessura ideal em que há a obtenção da taxa máxima de degradação.

Outras configurações de reatores também foram modelados para que se pudesse avaliar seu desempenho, como reatores planos sem concentração de luz (MARCH; MARTIN; SALTIEL, 1995), assim como reatores planos com a imobilização de dióxido de titânio em TiO_2 sobre placa de aço inoxidável corrugado (ZHANG; ANDERSON; MOO-YUONG, 2003).

4.8. Alguns estudos sobre a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes

Pruden e Ollis (1983) apresentaram um dos primeiros trabalhos realizados sobre o uso da fotocatalise heterogênea utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) no tratamento de compostos orgânicos potencialmente tóxico, e demonstraram a completa degradação de tricloroetileno até CO_2 , espécies inorgânicas e íon cloreto. Foi estudada por Matthews (1986) a degradação de 21 compostos orgânicos considerados como persistentes e resistentes à oxidação utilizando fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2). Houve a conversão de todas as substâncias em CO_2 em taxas consideradas significativas.

Lachheb et al (2002) estudaram a degradação dos corantes Crocein Orange G, Alizarina S, Azul de Metileno, Vermelho de Metila e Vermelho Congo, nas concentrações de

$84,2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, utilizando o processo de fotocatalise heterogênea com o TiO_2 como fotocatalisador (concentração $0,5 \text{ g.L}^{-1}$). Como resultado, os autores obtiveram a degradação total dos quatro primeiros corantes citados em 120 minutos de tratamento e do último corante em 180 minutos de tratamento.

Buth (2009) estudou a degradação do fármaco tetraciclina em solução aquosa empregando TiO_2 suportado em um sistema contínuo de fotodegradação com recirculação total em um reator do tipo labirinto. Foi encontrada uma taxa de degradação inicial do fármaco de cerca de 81%.

Giraldo et al. (2010) apresentaram a utilização da fotocatalise heterogênea na degradação de 20 mg/L do antibiótico ácido oxolínico. Em condições ideais foram avaliadas a evolução do substrato, a demanda química de oxigênio, o carbono orgânico dissolvido, a toxicidade e a atividade antimicrobiana em culturas de *Escherichia coli*. Os resultados indicaram que, sob condições ótimas, após 30 min, o sistema fotocatalítico com TiO_2 foi capaz de eliminar tanto o substrato quanto a atividade antimicrobiana e de reduzir a toxicidade da solução em cerca de 60%. Assim, o sistema fotocatalítico é capaz de transformar o composto alvo em uma forma mais oxidada, ou seja, em produtos com uma toxicidade menor.

Moraes (2010) estudou a degradação de corantes (D&C vermelho 6, Carmin e D&C Laranja 5) através da aplicação do processo fotocatalítico. Para isso, determinou-se o ponto ótimo para o tratamento com valores de pH de 7,0, concentração de TiO_2 igual a $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e temperatura igual a 25°C . Como resultado, foi obtida uma remoção de cor de 80% com 15 minutos de irradiação. A remoção de COD, ou seja, a mineralização do composto orgânico, foi de aproximadamente 70% em 30 minutos

Brito et al. (2011) obtiveram 57% de diminuição de fenóis totais em 180 minutos de tratamento utilizando TiO_2/UV (700 mg.L^{-1}). As reduções da concentração da matéria orgânica na ordem de 40% são comprovadas pela diminuição do teor de Carbono Orgânico Total do percolado obtido após tratamento fotocatalítico heterogêneo utilizando (TiO_2/UV). Isto demonstra que o processo é eficiente não apenas na degradação de compostos orgânicos, mas também para conduzir a degradação até uma completa mineralização dos mesmos.

Carrocci et al., (2012) investigaram a degradação da vinhaça através da fotocatalise heterogênea utilizando a luz solar acoplada a um tratamento biológico posterior. Este sistema, que apresenta uma maior eficiência, teve um tratamento fotoquímico de 180 minutos realizado em soluções arejadas, pH 9 e efluentes in natura. A redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) foi maior que 80%.

Mboula et al., (2013) investigaram a remoção de bisfenol A como composto modelo submetido a radiação UV de uma luz solar simulada (280-400 nm) e sob o espectro de uma luz solar simulada (200nm-30µm). A eficiência catalítica foi avaliada em relação a vários parâmetros, tais como o rendimento de conversão e de mineralização, formação de subprodutos e a perturbação causada no sistema endócrino por esses subprodutos. Os resultados obtidos mostram que a formação de intermediários está relacionada com a natureza do catalisador, dependendo das condições experimentais. Houve uma significativa degradação da bisfenol A.

Vineetha, et al. (2013) estudaram a remoção de cor e DQO de efluente de destilaria utilizando a radiação solar. Investigou-se a condição ótima para o funcionamento do sistema fotocatalítico e obteve-se uma remoção máxima de coloração no efluente têxtil em cerca de 79%. Segundo os pesquisadores o processo fotocatalítico de degradação utilizando a luz solar como fonte de radiação mostrou aplicação potencial para a remoção da cor do efluente de destilaria.

Yang, Doudrick e Westerhoff, (2013) utilizaram a fotocatalise heterogênea pioneiramente para a remoção de nitrato presente em salmouras de regeneração. O nitrato foi reduzido de forma eficaz nos estudos realizados principalmente quando o ácido fórmico foi adicionado como doador de elétrons. A presença de sulfatos prejudicou a degradação do nitrato, pois havia competição pelas lacunas do semicondutor. Após, a remoção de sulfato por meio de precipitação adicionando sulfato de bário, o nitrato foi reduzido de maneira efetiva.

Apesar de haver vários estudos sobre fotocatalise heterogênea, ainda é pequeno o número de estações de tratamento de efluentes que utilizam a fotoxidação catalítica com aproveitamento de luz solar. Na literatura pode se encontrar a Plataforma Solar de Almería na Espanha, em escala piloto, com área superficial do coletor solar de 384 m² e volume do fotorreator de 0,50 m³, considerado o maior laboratório de aplicações de energia solar da Europa (MALATO RODRÍGUEZ et al., 1996; MALATO et al., 1998; MALATO et al., 2002). Na Alemanha e nos Estados Unidos é possível encontrar algumas estações experimentais com vazão de 1 a 6 m³/h. A Volkswagen instalou uma planta piloto para pós-tratamento fotocatalítico de efluente na cidade de Wolfsburg, na Alemanha. A instalação é operada em batelada com recirculação, com área total irradiada de 27,6 m² (ALFANO et al., 2000).

4.9. Aplicação da fotocatalise heterogênea na remoção de desreguladores endócrinos

Nesse tópico são apresentados alguns estudos que dão ênfase à remoção de desreguladores endócrinos da água utilizando o processo de fotocatalise heterogênea.

Foi investigada a degradação de 17β -estradiol (E2) em água através da técnica de fotocatalise heterogênea, utilizando TiO_2 como catalisador. Simultaneamente, a atividade estrogênica da água tratada foi avaliada durante as reações catalíticas de um ensaio de rastreamento de estrogênio. Como resultado, 10^{-6} M de E2 foram totalmente mineralizados em CO_2 utilizando-se $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de suspensão de TiO_2 sob irradiação UV durante 3 horas. Com base nos resultados obtidos conclui-se que a fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como catalisador poderia ser aplicada ao tratamento de água para remover de maneira eficaz os estrogênios naturais e sintéticos, sem a produção de produtos intermediários biologicamente ativos (OHKO et al., 2002).

A fotodegradação de dois hormônios naturais do sexo feminino, a estrona (E1) o 17β -estradiol (E2), foi investigada utilizando dois fotorreatores catalíticos monitorados por meio de extração em fase sólida e análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). A degradação dos E1 e E2 em ambos os reatores, seguiram a cinética de pseudo-primeira ordem. No primeiro reator (150 W), 97 % dos compostos foram degradados em um período de 4h sob irradiação UV. A degradação no segundo reator (15 W) foi ainda mais rápida, onde 98 % de ambos os compostos desapareceram dentro de 1h. Esse resultado se deu devido ao menor comprimento de onda da radiação da luz UV no segundo reator (fixado a 253nm) do apresentado em relação ao primeiro reator (238-579nm) (ZANGH et al., 2007).

Um sistema reator fotocatalítico piloto, empregando fotocatalise heterogênea (UV/ TiO_2), foi avaliado em sua capacidade de remover trinta e dois compostos farmacêuticos e compostos considerados desreguladores endócrinos, assim como sua atividade estrogênica em água. As concentrações de todos os compostos diminuíram após o tratamento, e a remoção seguiu uma cinética de pseudo-primeira. A redução da atividade estrogênica em vinte e nove dos compostos alvo foi superiores a 70% enquanto apenas três compostos tiveram reduções inferiores a 50% (BENOTTI, et al., 2009a).

A cinética de degradação fotocatalítica de mistura composta por quatro dos mais poderosos desreguladores endócrinos – estrona (E1), 17β -estradiol (E2), 17α - etinilestradiol

(EE2) e estriol (E3) – foi estudada na presença e na ausência de suspensões de dióxido de titânio TiO₂ Degussa P25). Os experimentos foram realizados utilizando a radiação UVA e UVC num fotorreator anular bem caracterizado. Os resultados foram analisados em termos de um modelo cinético de primeira ordem simples, mas incluindo o efeito explícito de absorção de fótons. Foram estimados os rendimentos quânticos (moles de estrógenos degradadas por Einstein de fótons absorvidos). Os rendimentos quânticos sob fotocatalise com UVC - TiO₂ ($2,1 \times 10^{-3}$ a $3,9 \times 10^{-3}$) são, em média, o dobro dos rendimentos sob fotocatalise com UVA-TiO₂ ($1,2 \times 10^{-3}$ a $1,8 \times 10^{-3}$). O modelo estabelecido foi encontrado para ser apropriado para prever os perfis de degradação dependentes do tempo dos estrogênios em sistemas multicomponentes (PUMA et al., 2010).

Um planejamento fatorial foi adotado para avaliar o efeito da concentração do estrogênio etinilestradiol na concentração de (100-500 mg L⁻¹), o catalisador utilizado para o processo foi ZnO (50-500 mg L⁻¹ em suspensão), o tempo de tratamento (2-10 min), com fluxo de fótons ($4,93 \times 10^{-7}$ – $5,8 \times 10^{-7}$ einstein L⁻¹ s⁻¹) e da matriz de água (água ultrapura e esgoto tratado) para a degradação de EE2. As quatro primeiras variáveis tiveram um efeito estatisticamente importante e positivo na degradação, enquanto a matriz de esgoto tratado apresentou um efeito negativo, presumivelmente devido à concorrência entre EE2 e a matéria orgânica e inorgânica no efluente para os radicais hidroxila e outras espécies oxidantes presentes. Além disso, as interações de segunda ordem de concentração de estrogênio com o tempo e a matriz de água foram também significativas. A degradação de EE2 seguiu uma cinética de primeira ordem, com as respectivas constantes de velocidade nas águas residuais e água ultrapura ($9,2 \pm 0,7 \times 10^{-2}$ e $41 \pm 8 \times 10^{-2}$ min⁻¹) na concentração de ZnO e de fluxo de fótons ótimos. Por outro lado, a taxa de remoção de estrogenicidade global do efluente (tal como avaliado por bioensaios de rastreamento) era uma ordem de grandeza menor do que a de EE2, implicando a presença de compostos estrogênicos persistentes no efluente fotocatalisado. O processo de tratamento através da fotocatalise pode ser bastante utilizado já que se beneficia do uso de energia renovável e um fotocatalisador estável (FRONTISTIS et al., 2012).

Zhang et al. (2012) investigaram a remoção fotocatalítica de compostos considerados desreguladores endócrinos (DEs), sua atividade estrogênica, e *Escherichia coli* (E. coli) em efluentes secundários de uma planta de tratamento de efluentes em um reator fotocatalítico cilíndrico. A sua aplicação para os processos de tratamento de águas residuais avançados foi avaliada. Estrona, 17β-estradiol, estriol, nonilfenol, e bisfenol A foram escolhidos como DEs alvo, devido a sua alta prevalência em águas residuais. Os DEs, a

atividade estrogênica, e *Escherichia coli* presentes no efluente secundário foram rapidamente removidos dentro de 100 min através do processo de fotocatalise utilizando o TiO_2 . A filtração foi avaliada como um método de pré-tratamento em relação à fotocatalise heterogênea, comparando-se a taxa de redução da atividade estrogênica e *Escherichia coli* em amostras filtradas com amostras de águas residuais não filtradas. A taxa de inativação de *Escherichia coli* aumentou significativamente depois de filtração, ao passo que a taxa de redução da atividade estrogênica apresentou apenas um ligeiro aumento. Com os resultados obtidos pode se concluir que a fotocatalise heterogênea com filtragem como pré-tratamento pode ser um método eficaz para o tratamento avançado de águas residuais.

A degradação fotocatalítica de uma mistura de três compostos encontrados em águas residuais, após tratamento secundário, foi estudada por meio de radiação solar simulada e com suspensões de TiO_2 dopado. As moléculas de Bisfenol - A (BPA) e 17 α - etinilestradiol (EE2) foram escolhidas como representantes de desreguladores endócrinos, enquanto o fenol foi escolhido como um contaminante de referência. Dez amostras de titânia foram sintetizadas e utilizadas para avaliar o efeito de dopagem com azoto, fósforo, cálcio, prata, sódio e potássio, bem como a dispersão de platina sobre a atividade fotocatalítica. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios- X, de refletância difusa UV- Vis, fisissorção de nitrogênio e quimissorção seletiva de CO ou hidrogênio. Um catalisador Pt/ TiO_2 0,5% (38 m² / g de área de superfície , 72:28 de anatase : rutilo , 20 e 2 nm de tamanho de cristalito de TiO_2 e Pt , respectivamente) altamente ativo para a degradação dos contaminantes , cuja reatividade estava na ordem: fenol<BPA≤EE2, um catalisador disponível comercialmente (AEROXIDE P25) apresentou atividade comparável .

O efeito de várias condições operacionais, tais como a concentração de 0,5% Pt/ TiO_2 (125-1000 mg / L), a concentração de contaminante inicial (100-300 mg / L de cada), de fluxo de fótons ($17,4 \times 10^{-8} - 58 \times 10^{-8} - 8$ einstein / (L . s)) fornecido por uma lâmpada Xenon 150 W) sendo a matriz constituídas de águas residuais e água ultrapura, sobre a degradação foi então avaliado. As taxas de reação aumentaram linearmente com a concentração de catalisador e de fluxo de fótons, confirmando a natureza induzida pela fotoativação do processo catalítico, da mesma forma, uma dependência linear da taxa de concentração inicial ocorreu denotando cinética de primeira ordem. A degradação em águas residuais foi mais lenta do que em água pura por uma ordem de magnitude, o que pode ser explicado devido à presença de outros compostos presentes na água residual (DIMITROULA et al., 2012).

Um reator no formato de serpentina em placa plana modificada de ultravioleta foi

desenvolvido para a remoção de 17α -etinilestradiol (EE2), pela primeira vez em piscina de desinfecção de sistemas de águas residuárias. Investigou-se o desempenho da degradação fotocatalítica de EE2 neste reator serpentina sob diferentes condições, tais como a vazão de entrada de ar, as concentrações de catalisador carregado, fluxo de radiação incidente e velocidades de fluxo. Mais de 98% de EE2 foi removido sob certas condições em cerca de 120 min. Observou-se um acordo satisfatório entre a simulação do modelo e os resultados experimentais, com potencial para aplicação do projeto do reator fotocatalítico para o tratamento de águas residuais (WANG et al., 2013).

Trabalho realizado por Koutantou et al. (2013) investigou a degradação fotocatalítica de estrogênio sintético 17α -etinilestradiol (EE2) em amostras ambientais. O óxido de zinco imobilizado sobre um substrato de vidro foi preparado e utilizado como fotocatalisador, ao passo que a radiação foi fornecida por um simulador solar. O 17α -etinilestradiol em concentrações que variavam no intervalo de 50-200 mg . L⁻¹ foi tratado em várias matrizes, isto é, água ultrapura, água residual e água potável, sendo a eficácia do tratamento avaliada em função do fluxo de fótons, adição de peróxido de hidrogênio e carregamento do catalisador. A degradação aparentemente seguiu uma cinética de primeira ordem e aumenta com o aumento do fluxo de fótons ($4,93 \times 10^{-7}$ - $5,8 \times 10^{-7}$ Einstein / (L.s)) e da concentração de H₂O₂ (até 100 mg . L⁻¹), enquanto que o carregamento de ZnO (1,2-16,3 mg) tem um efeito quase insignificante. A reação em água ultrapura é duas vezes mais rápida que em águas residuais devido à competição por oxidantes entre EE2 e os componentes de águas residuais (matéria orgânica e íons). O catalisador manteve a maior parte da sua atividade mediante o uso repetido (ou seja, 21 passagens consecutivas de 31,5 h).

Os mecanismos de produção de íons hidrogênio (H⁺) e a remoção da atividade estrogênica (EA) em efluente secundário foram investigados avaliando os efeitos da presença do oxigênio inicial dissolvido (OD), matéria orgânica e íons inorgânicos no processo. O processo fotocatalítico pode ser dividido em duas fases de acordo com a disponibilidade de OD. Na fase aeróbica, os compostos húmicos / fúlvicos na fração de substâncias hidrófilas foram preferencialmente decompostos por espécies reativas de oxigênio aeróbicas formado com geração de doadores de elétrons (ex: formaldeído, acetaldeído, acetato). Cerca de 41% do carbono orgânico dissolvido e 90 % da atividade estrogênica EA foram reduzidos na fase aeróbica. Na seguinte fase anóxica, a produção de hidrogênio foi significativamente melhorada devido à presença de doadores de elétrons gerados e acompanhados pela remoção quase que completa da EA (ZHANG et al., 2013).

4.10. Diminuição da atividade do catalisador ao longo do tempo de uso

Uma das desvantagens associadas ao catalisador utilizado no processo é a diminuição da sua atividade fotocatalítica. Os catalisadores em sistemas heterogêneos são desativados devido ao acúmulo de subproduto da oxidação e também ao arraste do fotocatalisador (RAO, SUBRAHMANYAM e BOULE, 2004). Esse último fator também foi observado quando houve a utilização do catalisador em suspensão, mas obteve-se a recuperação parcial de sua atividade fotocatalítica após certo tempo de exposição à radiação UV. A eliminação de subprodutos da fotocatalise adsorvidos na superfície também pode ser feita por calcinação, sendo que há uma maior perda das propriedades catalíticas quando o mesmo é usado em suspensão. Quando se utilizou esgoto doméstico como substrato, houve o desenvolvimento de algas sobre o material suporte o que também foi apontado pelos autores como fator prejudicial à fotocatalise.

A perda da atividade catalítica depende do tipo de catalisador, do tipo de água a ser tratada e do tipo de suporte. A presença de material particulado, até mesmo agregados de microrganismos, reduz a superfície ativa do TiO_2 nos reatores (GUIMARÃES E BARRETO, 2003).

4.11. Estudos sobre viabilidade econômica da técnica da fotocatalise heterogênea

Embora as pesquisas científicas sobre o uso da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2) no tratamento de efluentes tenham sido iniciadas há aproximadamente duas décadas e estejam crescendo, podemos notar que ainda são poucas as aplicações em escala industriais/comerciais desta técnica. Como essas tecnologias apresentam uma baixa velocidade em suas reações encontra-se uma grande dificuldade de utilização de processos que dependam da radiação solar. Elas resultam em uma grande exigência de energia/tempo de residência. Por esse motivo é necessário que se leve em consideração a quantidade gasta de energia na concepção do projeto. Neste sentido, para viabilizar a comercialização da técnica, os estudos devem ser focados na otimização da foto-eficiência do processo (PARENT et al., 1996). Estima-se através de estudos realizados que para que haja uma aceitação frente a essa tecnologia, a mesma tenha que apresentar um custo menor que a metade do custo apresentado pelas tecnologias convencionais. A geração de fótons artificialmente é a etapa que mais acrescenta custos durante a operação de estações de

tratamento fotocatalítico de efluentes. . Portanto, a utilização da luz solar é uma alternativa viável tanto do ponto de vista econômico como do ponto de vista ecológico (BAHNEMANN, 2004).

Mills, Davis e Wosley (1993) fizeram um estudo comparando os custos operacionais para a remoção de PCB (PENTEADO; VAZ, 2001) de efluentes, utilizando três diferentes processos de tratamento: carvão ativado, ozônio/UV e TiO_2/UV , e os resultados obtidos estão apresentados no Quadro 2:

Perfis de degradação de etinilestradiol através de fotocatalise heterogênea em Fluxo Contínuo para diferentes massas de TiO_2 .

Quadro 2 - Comparação de custos de diferentes processos para tratamento de efluentes.

Capacidade de Tratamento ^(a)	Custo (US\$)		
	Carvão Ativado ^(b)	UV/O ₃ ^(c)	Fotocatalise
m ³ /h			
5,0	7.79	13.00	9.85
18,0	4.25	6.32	4.36
36,0	3.19	4.92	3.21
145,0	2.21	3.83	2.32
385,0	1.95	3.10	2.00

Fonte: Adaptado de Mills; Davies; Wosley (1993).

(a) horas de trabalho para manutenção: 2,4 h/dia

(b) regeneração por incineração incluída apenas para larga escala. Não foram considerados os custos com disposição do carvão nas pequenas unidades.

(c) Processo UV/O₃ sem a geração/dissolução do ozônio.

Como apresentado na Tabela 1, observa-se que o custo para tratamento de um metro cúbico por hora realizando o processo de fotocatalise tem um valor muito próximo ao valor apresentado pela utilização de carvão ativado, fato não observado em relação a aplicação da ozonização e radiação UV. Este estudo demonstra que para o tratamento do efluente em questão a fotocatalise se mostrou acessível.

Estudos realizados pro Vidal et al. (1994) sobre custos do processo fotocatalítico no tratamento de água de abastecimento, apontaram que para uma instalação de 500 m² e capacidade de tratamento de 42 L.h⁻¹.m⁻² o custo total é aproximado com o custo das tecnologias convencionais, e estimado em, aproximadamente, US\$ 0.70/m³. O estudo foi baseado no tempo necessário para remoção de algumas substâncias como pesticidas (EPTC – S-etil-N,N-dipropil tiocarbamato, Butiphos – S,S,S-tributil-fosforotritonato e Lindane – γ -hexaclorociclohexano) com concentração inicial de 500 μ g/L para níveis máximos permitidos de 0,1 μ g/L, além de uma redução considerável de mricorganismos indicadores de

contaminação fecal (*Escherichia coli* e *Enterococcus faecalis*). Utilizou-se na pesquisa a radiação solar e o uso do TiO_2 em suspensão, com posterior separação do meio por meio de ultrafiltração (considerando perdas de 10%).

4.12. Principais desvantagens da fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea se apresenta como uma técnica promissora para tratamento de poluentes persistentes como Desreguladores endócrinos, agrotóxicos, POP's e etc. Em contrapartida a essa vantagem encontramos algumas desvantagens da fotocatalise heterogênea que dificultam sua aplicação no tratamento de efluentes em escala industrial são (GOGATE; PANDIT, 2004):

- dificuldade de projetar reatores nos quais haja uma distribuição uniforme da radiação sobre toda a superfície do catalisador. Devido à opacidade, espalhamento da luz, absorção pelo líquido a ser tratado, entre outras causas acarretam em perdas da radiação;
- apresentam reações fotocatalíticas lentas quando comparadas às taxas de reações químicas convencionais, principalmente quando se utiliza o catalisador imobilizado;
- a separação do catalisador quando o catalisador está em suspensão implica em custos elevados e consumo de tempo. Além disso, quando a absorção de espécies orgânicas pelas partículas de catalisador há um bloqueio da luz;
- poucos exemplos de aplicações com efluentes reais com elevadas taxas de oxidação fotocatalítica, uma vez que consumidores de radicais certamente estarão presentes nesses efluentes;
- há perda de atividade fotocatalítica do semicondutor ao longo do tempo.

4.13. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é uma técnica que separa e determina componentes de uma grande variedade de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, baseada na afinidade que o analíto apresenta em relação à fase móvel e à fase estacionária. A fase móvel é constituída por solventes líquidos, que por meio da aplicação de elevadas pressões eluem através de colunas fechadas que possuem partículas muito finas (fase

estacionária), que são capazes de separar o analíto com alta resolução (PEREIRA,2011).

A cromatografia líquida de alta eficiência se apresenta de várias formas, geralmente os tipos de CLAE são definidos pelo tipo de fase estacionária empregada ou pelo método de separação utilizado. Os tipos de cromatografia podem ser: partição ou cromatografia líquido-líquido, adsorção ou cromatografia líquido-sólido, troca iônica ou cromatografia de íons, cromatografia por afinidade, cromatografia quiral e cromatografia por exclusão (HARRIS, 2008; SKOOG et al., 2008).

A CLAE pode ser combinada com diferentes modos de detecção, o que possibilita a análise qualitativa e quantitativa de uma grande gama de compostos. Como técnicas de detecção mais utilizadas têm-se a fluorescência, espectrofotometria UV-visível, e a espectrometria de massas (EM) (PERES; AIROLDI; REYES, 2007).

4.13.1 Validação do método analítico

Os princípios básicos utilizados para o desenvolvimento de um método analítico podem ser resumidos basicamente em três etapas. Na primeira etapa se identifica a importância e a utilidade o método analítico proposto, na segunda etapa tem-se o desenvolvimento de um método que apresente dados consistentes com seu objetivo e na terceira etapa se estabelece procedimentos de controle de qualidade adequado para garantir que as duas outras etapas sejam cumpridas (BERALDO, 2012).

A validação de um método analítico deve ser feito de maneira a garantir que o mesmo gere respostas confiáveis e interpretáveis. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a validação deve garantir, de forma experimental, que o método atenda às exigências para aplicações analíticas, se assegurando a confiabilidade dos resultados.

Para a validação do método desenvolvido será utilizado a RE. 899 da ANVISA que descreve o procedimento para validação de testes quantitativos para a determinação de impurezas e produtos de degradação em produtos farmacêuticos e matérias-primas.

Os parâmetros para a validação definidos pela norma são: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão e são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 - Parâmetros para a validação de método analítico segundo a RE. 899 da ANVISA

Parâmetro	Definição
Seletividade	É a capacidade que o método possui de medir exatamente um composto em relação à presença de outras substâncias como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz.
Linearidade	Capacidade de se obter resultados proporcionais em relação a quantidade do analito.
Limite de detecção	É a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, mas não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas.
Limite de Quantificação	Menor concentração de um analito que se pode quantificar. É a concentração mais baixa na curva analítica.
Precisão	Parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuada na mesma amostra do processo analítico.
Exatidão	É a proximidade dos resultados obtidos pelo método em estudo em relação ao valor verdadeiro.

5. MATERIAIS E MÉTODO

5.1. Estratégia do trabalho

O trabalho foi dividido em duas fases fundamentais, cada uma das quais é representada no fluxograma da Figura 7.

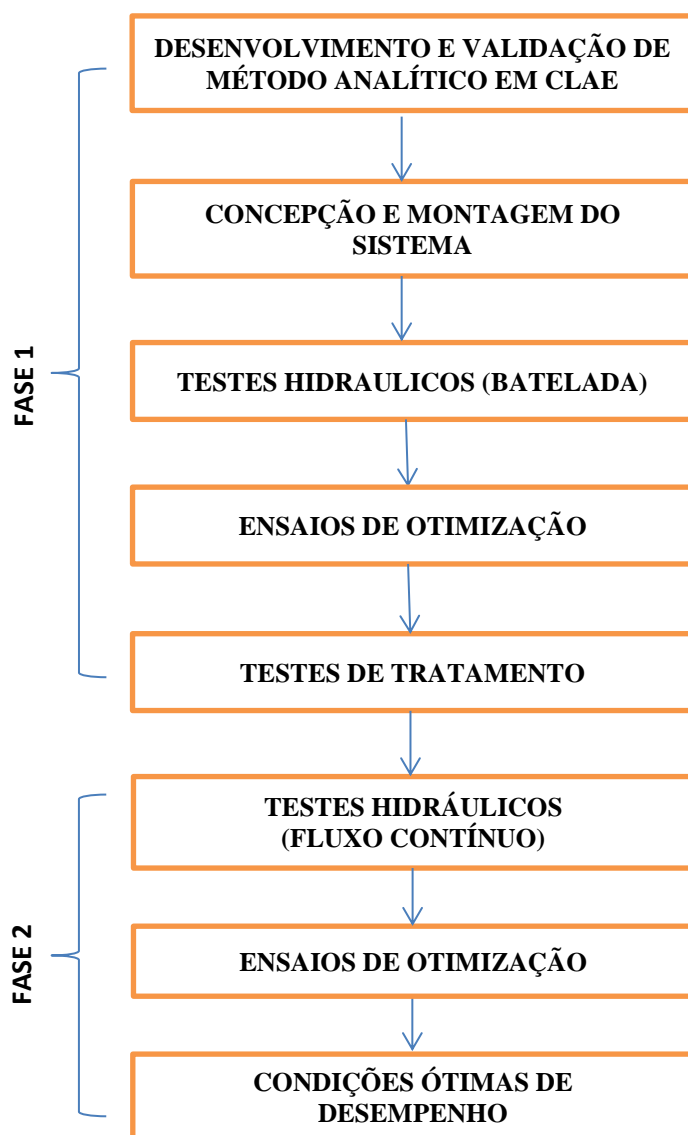


Figura 7 - Representação esquemática das principais etapas envolvidas no trabalho.

Na Fase 1, primeiramente se realizou o desenvolvimento e a validação de um método analítico para determinação de EE2. O processo proposto (fotocatálise heterogênea) foi aplicado em um reator funcionando em regime de bateladas sequenciais e otimizado em função à eficiência de degradação. O objeto de estudo do trabalho experimental foi uma

solução aquosa contendo o hormônio etinilestradiol simulando um efluente industrial.

Na Fase 2, a combinação das variáveis massa de fotocatalisador e pH, que apresentou melhor desempenho na Fase 1 foi aplicado no reator funcionando em fluxo contínuo. Para isso, a operação do sistema foi modificada promovendo a retirada do efluente de forma contínua, com vazão tal que se permitiu implantar um tempo de retenção no líquido inicialmente igual ao valor ótimo obtido na fase anterior. A seguir, o reator foi operado visando diminuir ainda mais esse tempo mantendo a mesma eficiência.

O desempenho do sistema em termos de remoção de etinilestradiol foi monitorado por meio de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (CLAE-FLD).

Para otimizar o desempenho do reator efetuou-se um planejamento fatorial no qual os experimentos foram realizados na presença do etinilestradiol (EE2), avaliando-se a taxa de degradação para 120 min de exposição, efetuando coletas de amostra a cada 20 min. Utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 para avaliar os efeitos individuais e de interação entre duas variáveis experimentais na degradação do hormônio estudado. As variáveis escolhidas (fatores) foram: a dosagem do fotocatalisador (TiO_2) e o pH inicial da solução, devido ao seu grau de influência em relação na obtenção dos resultados (FRONTISTIS et al., 2012). Valores com pH baixos (ácidos) não foram investigados devido à sua discrepância com os valores de pH geralmente apresentados pelo efluente em questão, devido ao fato de estudos indicarem melhor eficiência em pH alcalinos em relação à estrogênios e também ao fato de pH baixos apresentarem tendência à aglomeração do TiO_2 , diminuindo sua eficiência de degradação. (AHMED et al., 2011; DALLAGO et al., 2009; MARINHO, 2012). Cada uma dessas variáveis foi estudada em dois níveis conforme indicado no Quadro 4. No Quadro 5 é apresentada a matriz do planejamento experimental, ou seja, a representação de todos os experimentos que foram realizados segundo as possíveis combinações de fatores e níveis.

Quadro 4 – Fatores e níveis de estudo do planejamento fatorial 2^2 .

Fatores	Nível Inferior (-)	Nível Superior (+)
(A) pH	7,0	8,0
(B) dosagem de fotocatalisador (TiO_2)	0,05 g L ⁻¹	0,1 g L ⁻¹

Quadro 5 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 para avaliação do efeito do pH e da dosagem de fotocatalisador na degradação de Etinilestradiol (EE2) no sistema TiO₂/UV.

Experimento	(A)	(B)
T1	-	-
T2	+	-
T3	-	+
T4	+	+

Os valores da dosagem de TiO₂ foram definidos a partir de valores descritos na literatura por Yargeau et al. (2012).

A avaliação do desempenho do sistema fotocatalítico e de sua otimização foram realizadas através do cálculo das constantes de velocidade para cada experimento. A partir dos resultados obtidos a cinética da reação será definida. Para a análise dos fatores interferentes no sistema os dados foram tratados no programa Minitab 17.

5.2. Preparação da Solução Aquosa do Etinilestradiol

A pesquisa envolve o tratamento de uma solução aquosa que simula um efluente industrial preparado a partir de um padrão secundário de etinilestradiol (98,90% da Zhejiang Xinaju Pharmaceutical Co. Ltda.). Para a realização desta pesquisa adotou-se a concentração de 5,0 mg.L⁻¹ para a solução de etinilestradiol a ser objeto do tratamento. Essa concentração foi adotada a partir de valores encontrados em efluentes de indústrias farmacêuticas por Yargeau et al. (2012) após análise de efluente em CLAE.

Primeiramente foi preparada uma solução de etinilestradiol de concentração de 50 mg.L⁻¹. Conhecendo-se as características físico-químicas desse hormônio, já que o mesmo não é solúvel em água, optou-se por solubilizá-lo em acetonitrila (Sigma-Aldrich, grau HPLC). As soluções com concentrações iniciais estabelecidas em cada experimento foram preparadas a partir da solução padrão e diluídas com água ultrapura obtida pelo sistema de tratamento de água MS 2000 da GEHAKA e também em água proveniente do sistema de abastecimento público da cidade de Goiânia, Goiás.

5.3. Concentração de TiO₂ aplicada ao sistema

As concentrações de TiO₂ que se utilizou no planejamento fatorial para a determinação das melhores condições de remoção do substrato, foram fixadas em valores de 0,05 g.L⁻¹ e 0,1 g.L⁻¹. Tais valores foram adotados devido a valores encontrados no trabalho de Yargeau et al. em 2012. Para os experimentos de fotocatalise, a suspensão de TiO₂ foi sonicada durante 30 minutos, antes da adição à mistura de reação para evitar a aglomeração e subsequente redução na área de superfície ativa e também para a retirada de microbolhas de ar que possam interferir no sistema.

5.4. Descrição da instalação experimental

Para a realização dos experimentos foi utilizado um reator fotocatalítico com seção anular, operado inicialmente em bateladas sequenciais. O esquema do sistema operacional do reator é mostrado na Figura 8.

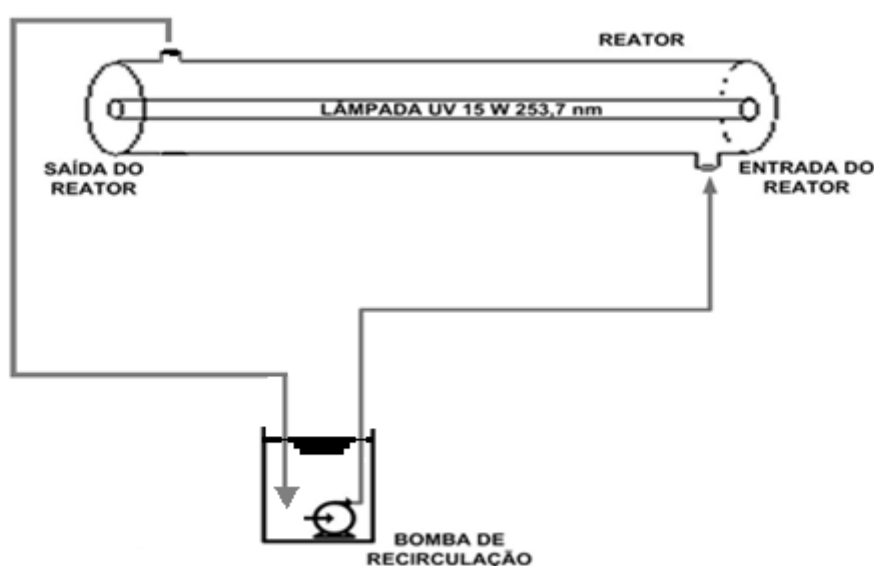


Figura 8 - Representação esquemática do reator fotoquímico.

O reator é constituído por um tubo cilíndrico fechado nas extremidades, com a fonte de radiação UV situada no eixo central. O reator foi construído com tubulação de PVC de 100 mm de diâmetro, fechado por “caps”, com volume útil de 3,6 L, e 400 mL no reservatório, contendo uma lâmpada UV (G-LIGHT) com 47 cm de comprimento, 15 watts de potência e

com máximo de emissão no comprimento de onda de 253 nm. Houve a inserção de mangueiras nas extremidades laterais do reator para a condução do efluente entre o reator e o recipiente de recirculação, promovida por bomba submersa, com vazão nominal de 300 L.h⁻¹. Após a determinação das melhores condições de operação obtidas por meio do planejamento fatorial foram realizadas modificações para que o reator operasse em fluxo contínuo.

5.5. Descrição dos Ensaios de Degradação Fotocatalítica do Ethinilestradiol

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados com o intuito de definir o melhor rendimento do sistema, em termos de remoção do hormônio, para cada uma das condições empregadas. Em cada ensaio foram adicionados ao fotorreator anular a solução contendo o hormônio na concentração e pH desejados. O pH da solução foi ajustado com soluções de NaOH 0,001 M para os valores adotados no planejamento fatorial. Em seguida se acrescentou-se o fotocatalisador e se iniciou a reação de aplicação de radiação UV. Anteriormente a cada experimento, a lâmpada UV foi estabilizada por 5 minutos. As amostras foram retiradas e filtradas em membrana de fibra de vidro (GFC-52) de 0,60 µm para remoção do TiO₂ e submetidas à análise cromatográfica. Todos os experimentos fotocatalíticos foram realizados em triplicata.

5.6. Controle Analítico

Pereira (2011) afirma em seu trabalho que para substratos simulados sintéticos a etapa de extração em fase sólida (SPE) não é significativa em relação à quantificação e determinação em CLAE, por esse motivo, optou-se por não realizar essa etapa.

Um sistema de cromatografia a líquido Shimadzu (Kyoto, Japão) foi utilizado, equipado com bomba LC-20 AT (Proeminence), detector fluorescência RF- 10 A XL (Shimadzu), detector PDA SPD-M20A (Proeminence) e injetor automático SIL-20 A (Proeminence) com volume de injeção de 20 µL. Os dados foram analisados pelo programa LCsolution (Shimadzu, Kyoto, Japão). Como fase estacionária utilizou-se coluna C18 (250 x 4,6mm, 5µm) ACE-HPLC columns, A fase móvel utilizada no processo era composta por acetronitrila:água (80:20, v/v) em modo isocrático. A operação do sistema foi realizada em temperatura ambiente, utilizando vazão de 1,0 mL min⁻¹, com comprimento de onda: 254nm e a detecção em espectrofluorimetria com excitação em 280 nm e emissão em 310 nm. Os

dados foram tratados pelo software do equipamento.

5.7. Validação do método para quantificação de etinilestradiol

A validação foi realizada segundo a RE. 899 de 2003 da ANVISA para métodos analíticos de amostras contendo etinilestradiol. Os parâmetros que foram utilizados na validação foram: seletividade, linearidade, limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD), precisão e exatidão.

Seletividade

Para se avaliar a seletividade do método para análises de etinilestradiol, utilizou-se água ultrapura (branco) fornecida pelo sistema Gehaka[®] Master P & D-TOC e injetou-se uma amostra da solução de água ultrapura e etinilestradiol (0,10 mg.L⁻¹) que foi obtida após a diluição da solução estoque. As duas amostras foram submetidas às mesmas condições cromatográficas.

Linearidade

A linearidade do etinilestradiol foi estudada a partir da solução padrão do hormônio em nove níveis de concentração, apresentando valores abaixo daqueles próximos ao limite de quantificação e valores maiores que o de estudo (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 mg.L⁻¹). Construiu-se a curva de calibração para o método, seguindo o modelo matemático de regressão linear a partir do método dos mínimos quadrados e calculado o quadrado do coeficiente de correlação linear (r^2) respectivo, em *software* (Origin 6.1) Para análise de variância estudos de homocedasticidade e heterocedasticidade foram aplicados à curva.

Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estabelecidos experimentalmente através da solução padrão contendo o hormônio estudado, em concentrações decrescentes até o menor nível detectável. Os parâmetros foram obtidos em relação ao ruído. Segundo a RE. 899 da ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE

VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003) o limite de detecção (LD) deve ser duas ou três vezes maior que o ruído, já o limite de detecção deve ser no mínimo cinco vezes maior que o ruído e apresentar precisão e exatidão dentro dos limites considerados aceitáveis, precisão de até 20% e exatidão de 80 a 120%.

Precisão e Exatidão

Para determinar a precisão (repetibilidade) e a exatidão do método para o hormônio em estudo preparou-se 9 (nove) amostras que contemplavam o intervalo linear do método, ou seja, 3 (três) concentrações, baixa, média e alta, com 3 (três) réplicas cada e para cada réplica se fez uma duplicata. As concentrações escolhidas foram 0,25, 2,5 e 7,5 mg.L⁻¹.

Para a determinação da precisão inter-corridas realizou-se ensaios em 2 dias diferentes (n = 2/dia). Os resultados foram expressos em relação ao desvio padrão relativo (DPR, %).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Desenvolvimento do método para identificação do hormônio

A etapa inicial do processo de análises qualitativas em CLAE envolveu a otimização dos parâmetros experimentais, tais como: escolha da coluna, composição e fluxo da fase móvel. Para se estabelecer tais condições utilizaram-se soluções de etinilestradiol obtidas a partir da solução estoque. A otimização foi realizado em CLAE/FLD do laboratório NEPET da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás.

6.2. Otimização das condições experimentais da separação cromatográfica

Para a obtenção de uma melhor separação cromatográfica a composição da fase móvel foi testada. Avaliou-se a mistura de acetonitrila:água (ACN:H₂O) com algumas proporções entre as mesmas desde 20% a 80% de acetonitrila em modo isocrático. Com valores de 20:80 (ACN:H₂O) não houve o aparecimento de pico cromatográfico. Testou-se também a proporção 50:50 (ACN:H₂O) que apresentou pico, porém o mesmo apresentou uma quebra, pois quando houve a variação na polaridade da fase móvel (FM) variou-se a seletividade de separação do método. À proporção que apresentou uma melhor separação cromatográfica foi 80:20 (ACN: H₂O), que apresentou um pico sem quebras e bem estruturado. Para otimização do tempo de análise o fluxo da fase móvel foi submetido à variação de 0,2 mL.min⁻¹ a 1,0 mL.min⁻¹. Verificou-se que em fluxo 1,0 mL.min⁻¹ em combinação à fase móvel e também a coluna utilizada (250 x 4,6mm, 5µm) ACE-HPLC columns, a separação cromatográfica foi mais efetiva. A Figura 9 apresenta cromatograma específico para as condições estabelecidas (coluna, fluxo de injeção e fase móvel).

De acordo com o cromatograma apresentado na Figura 9, às condições experimentais otimizadas tiveram êxito em relação a uma boa separação cromatográfica, pois se observa a presença do pico da substância bem definido e estruturado.

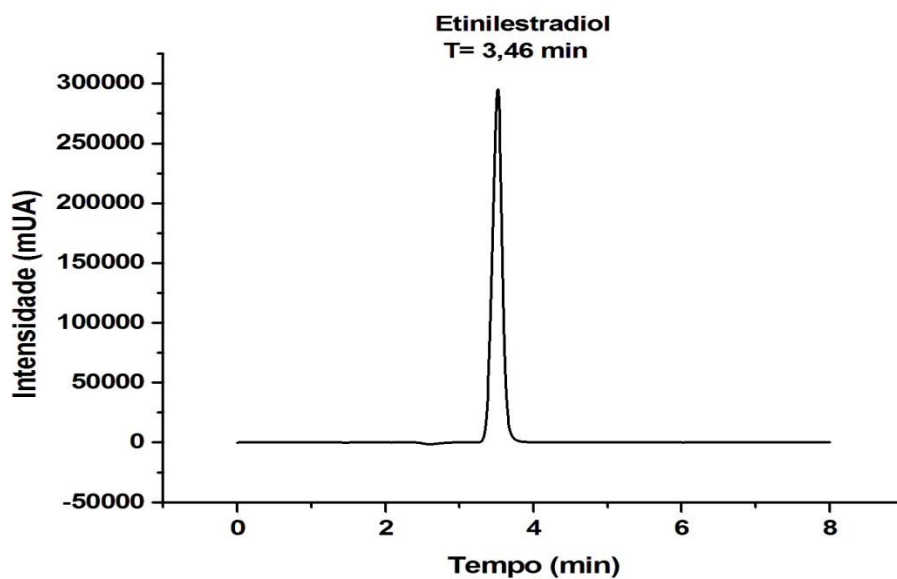


Figura 9 - Cromatograma do etinilestradiol (EE2).

6.3. Avaliação do método CLAE/FLD para a matriz de Solução Aquosa do Composto Etinilestradiol

6.3.1. Seletividade

As duas amostras foram submetidas a análises empregando CLAE/FLD e os resultados são apresentados na Figura 10.

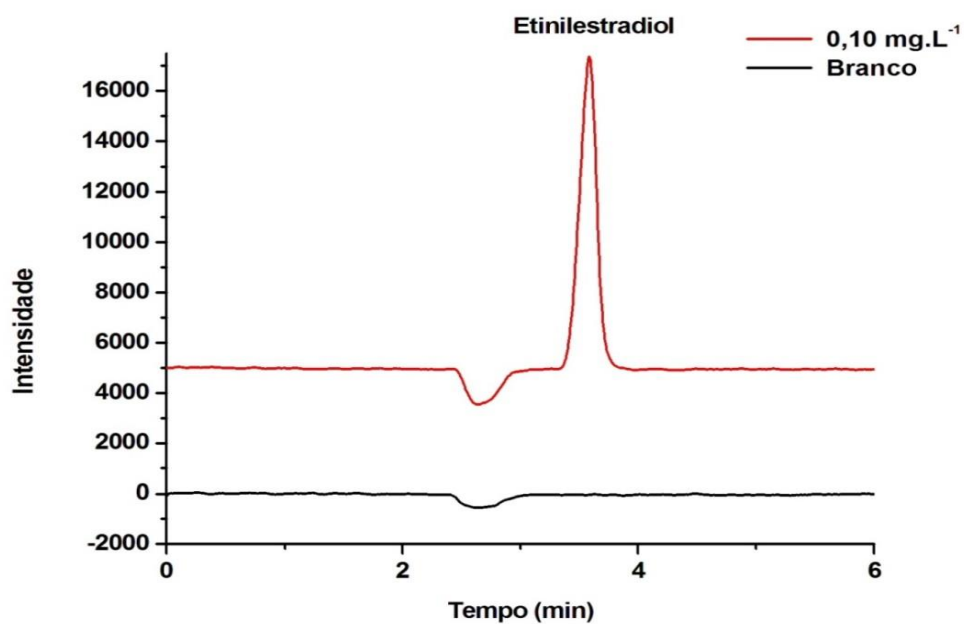


Figura 10 – Seletividade do processo para o EE2.

Pode-se considerar que o método analítico é seletivo para as condições adotadas (utilizando-se somente o etinilestradiol em matrizes aquosas) já que não houve a aparição de nenhum pico de retenção semelhante ao pico apresentado pelo etinilestradiol (tempo de detecção de 3,46 min). Esse fato revela que o método utilizado para detecção e quantificação do EE2 não apresenta falso positivo ou falso negativo.

6.3.2. Linearidade

O intervalo de concentração estudado foi de 0,10 a 10 mg.L⁻¹, a equação de regressão linear foi determinada como $y = 526846x + 89136$ e o coeficiente de correlação (r^2) do gráfico da curva de calibração para o etinilestradiol foi de 0,9988.

O gráfico da curva de calibração obtido para o etinilestradiol (EE2) apresentou um fator de correlação r^2 superior a 0,9900, o qual é recomendado pela ANVISA (2003) para a validação de métodos analíticos, que apresenta uma linearidade satisfatória em relação às respostas obtidas pelo cromatógrafo. Este método mostrou-se muito sensível, e apresentou uma detecção eficaz para determinação do EE2 como pode ser visto no cromatograma típico na Figura 11.

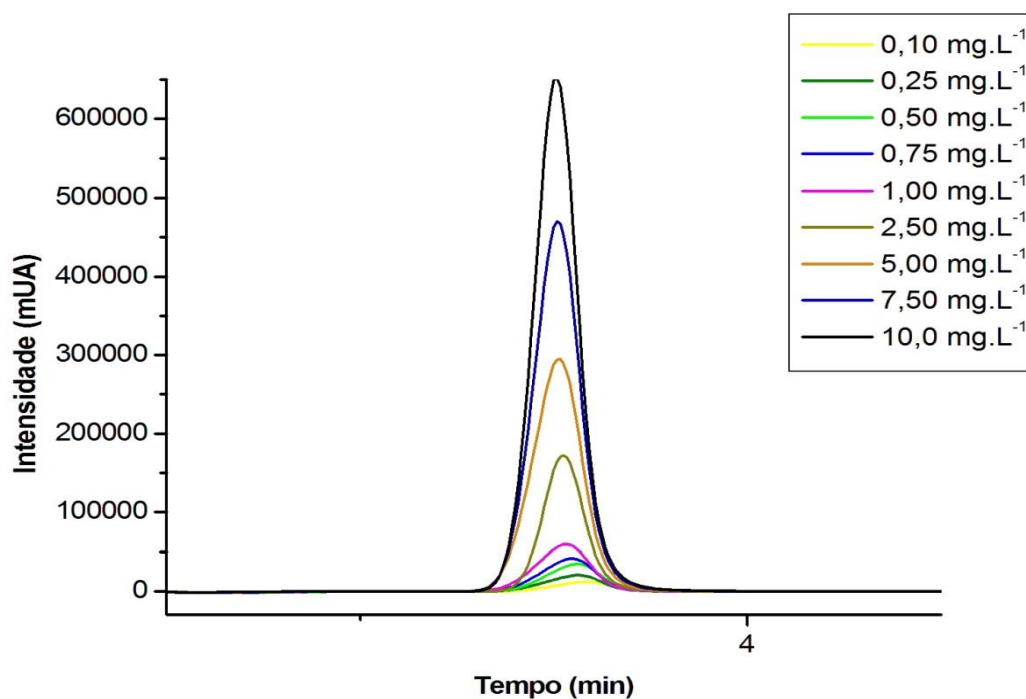


Figura 11 - Cromatogramas (HPLC/FLD) obtidos para o etinilestradiol (EE2) para a faixa de concentração 0,10 – 10,0 mg.L⁻¹.

Na figura 12 está apresentada a curva de regressão linear para o hormônio 17 α -etinilestradiol.

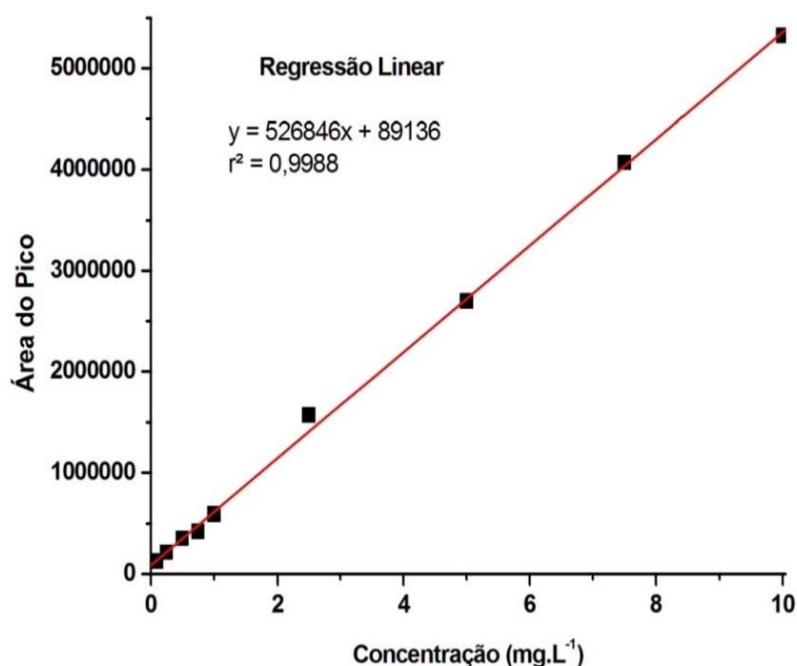


Figura 12 – Gráfico para a curva de calibração do etinilestradiol no intervalo de concentração 0,1-10mg.L⁻¹.

Para que a linearidade obtida através da regressão linear fosse comprovada o teste de homocedasticidade foi aplicado à curva de calibração conforme os parâmetros de Almeida et al. 2002. Para a realização do teste de homocedasticidade realizou-se a aplicação do teste de F, quando se comparou os valores de F-tabelado (F_{tab}) e do F-experimental (F_{exp}). O valor de F_{tab} foi obtido a partir da tabela de F a 99% de intervalo de confiança e $f_1 = f_2$ (n-1) graus de liberdade, sendo n o número de replicatas realizado (n=3), portanto os graus de liberdade serão 2. O F_{exp} foi calculado a partir da divisão da variância obtida da análise das amostras do limite superior de quantificação (10 mg.L⁻¹) e entre a variância do limite inferior de quantificação (0,10 mg.L⁻¹). Se o valor de $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$ não se rejeita a homocedasticidade do teste, caso $F_{\text{exp}} > F_{\text{tab}}$, tem-se que há heterocedasticidade. O resultado do teste F é apresentado na Equação 6.1.

$$F_{\text{tab}} = 99; F_{\text{exp}} = 0,005291$$

$$0,005291 < 99 \tag{6.1}$$

Como $F_{\text{exp}} < F_{\text{tab}}$ não se rejeita o teste para homocedasticidade. Através do teste de homocedasticidade é possível verificar se a variância é a mesma para todos os pontos estudados na curva de calibração. Caso o resultado para este parâmetro seja positivo, pode-se considerar que o método dos mínimos quadrados é eficiente no cálculo da curva de regressão linear; caso o resultado seja negativo, tem-se então que a amostra apresenta heterocedasticidade sendo necessário que haja a correção na curva de regressão linear.

6.3.3. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estabelecidos experimentalmente através da solução padrão contendo o hormônio estudado, em concentrações decrescentes, os parâmetros foram estabelecidos em relação ao ruído. A Figura 13 mostra o cromatograma para menor concentração do etinilestradiol (EE2), cujo valor é $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$, e a Figura 14 mostra o cromatograma do LQ (limite de quantificação), com valor de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ para o EE2.

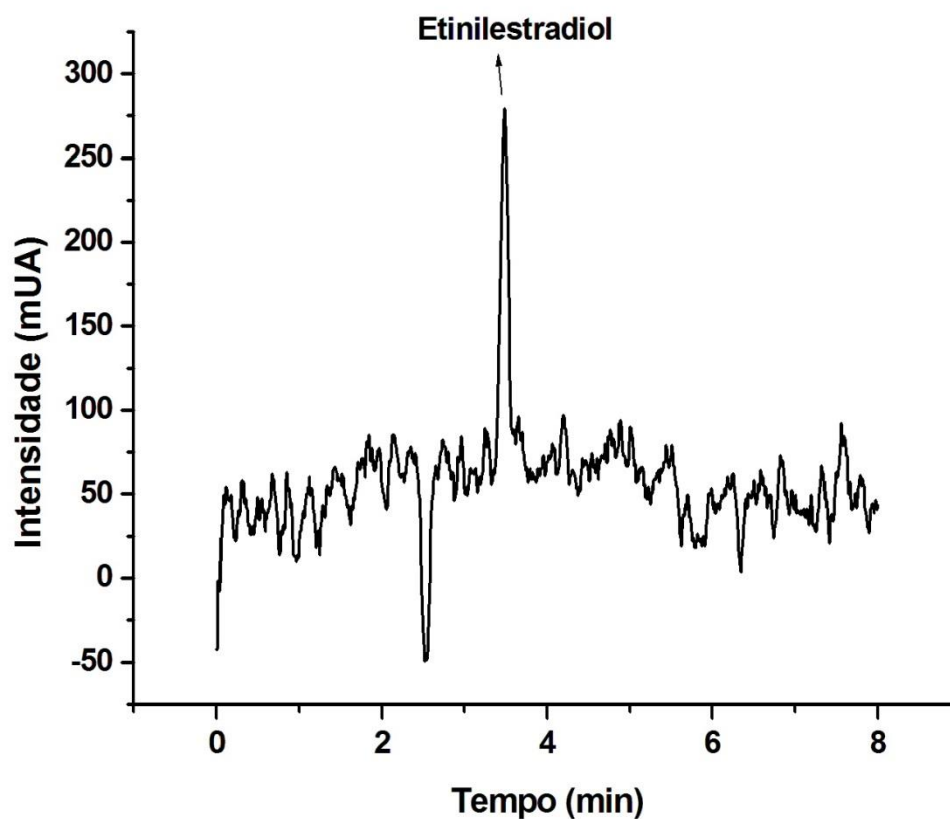


Figura 13 – Cromatograma para o LD (limite de detecção).

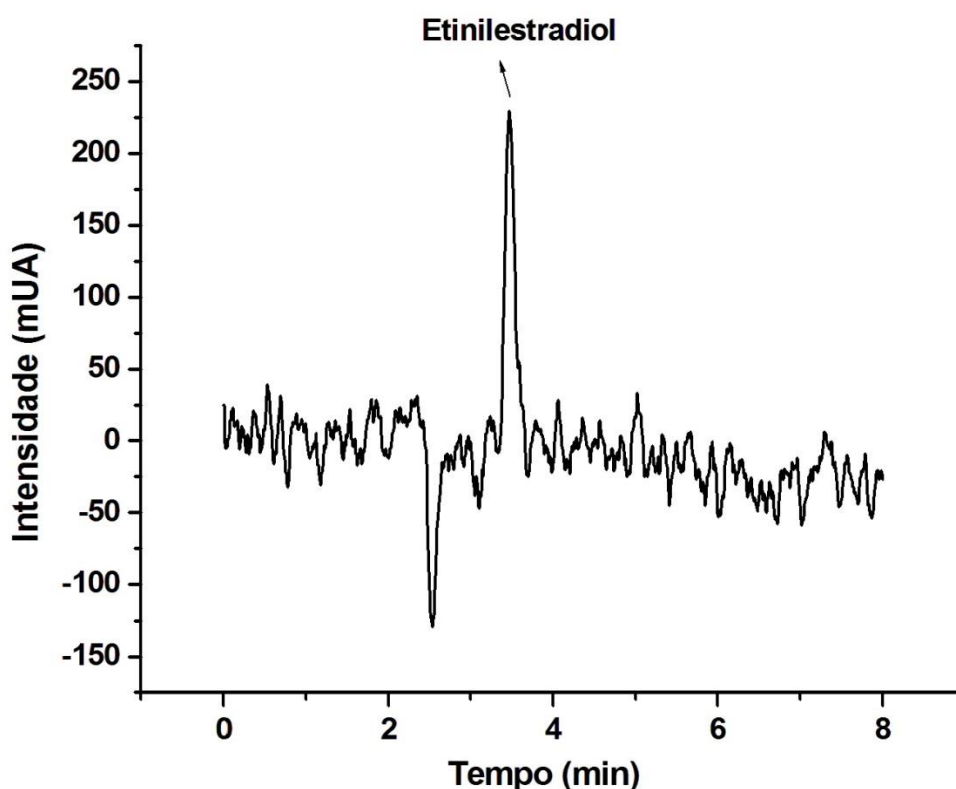


Figura 14 – Cromatograma para o LQ (limite de quantificação)

Segundo a USEPA, o limite de detecção (LD) deve ser cinco vezes menor que o limite de quantificação (LQ), portanto, como o limite de detecção foi determinado como $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$, o limite de quantificação foi determinado como sendo $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$. Apesar de a concentração ser muito baixa e o pico cromatográfico referente ao etinilestradiol ter uma pequena área é possível notar que eles foram detectados como pode ser observado nas Figuras 13 e 14.

6.3.4. Precisão e Exatidão

O Quadro 6 mostra as áreas dos picos cromatográficos obtidos para as três concentrações para a determinação da precisão e da exatidão e como pode ser visto o desvio padrão relativo (DPR) para os três níveis estão dentro do valor estipulado pela ANVISA (2003) que não admite valores para DPR maiores que 5%.

Quadro 6 – Resultados obtidos para a determinação da precisão do método para o etinilestradiol.

Amostra	Padrão Baixo 1 (0,25 mg.L⁻¹)	Padrão Médio (2,5 mg.L⁻¹)	Padrão Alto (7,5 mg.L⁻¹)
1	236553	1311152	4595074
2	235798	1317505	4194195
3	233182	1331456	4063359
4	245186	1316915	4068366
5	235553	1360310	4229787
6	233182	1343876	4241678
DPR (%)	3,015293	1,526994	4,687469
Exatidão (%)	111,9414	94,22612	104,8489

Para os estudos de precisão intermediária as análises foram realizadas em dois dias diferentes, utilizando 3° níveis de concentrações. Segundo a ANVISA (2003) para a determinação da precisão intermediária recomenda-se a realização de ensaios em no mínimo dois dias diferentes com analistas diferentes. O Quadro 7 apresenta os valores obtidos para precisão intermediária e exatidão.

Quadro 7 – Valores obtidos na avaliação da precisão e exatidão inter-ensaio

Concentração da amostra	DPR (%)	Exatidão (%)
Padrão Baixo (0,25 mg.L⁻¹)	2,5790	111,5578
Padrão Médio (2,5 mg.L⁻¹)	1,784247	95,62297
Padrão Alto (7,5 mg.L⁻¹)	3,9567	102,67

Como se pode observar os valores de DPR encontrados são menores que os recomendados pela ANVISA (2003) – menor que 5%. Conclui-se então que o método apresenta uma boa precisão e exatidão.

6.4. Estudos de degradação por Fotólise

Admite-se de uma maneira geral, que em tratamentos fotocatalíticos o radical hidroxila (OH[•]) é o principal agente mediador da degradação de compostos, agente tal que surge a partir da interação do semicondutor e da radiação ultravioleta fornecida pelo sistema

No entanto observa-se que a incidência somente da radiação ultravioleta pode propiciar a degradação do substrato em estudo (fotólise), o que é de bastante relevância nos casos em que os substratos sejam fotossensíveis (MARINHO, 2012).

No intuito de verificar a interação da radiação em relação ao substrato de interesse, estudos de degradação do etinilestradiol (5 mg.L^{-1}) foram realizados apenas na presença da radiação ultravioleta em matrizes de água diferentes. Nessa etapa também se avaliou o efeito da matriz (água ultrapura e água proveniente do sistema de abastecimento público da cidade de Goiânia, Goiás) em relação à eficiência da degradação do etinilestradiol submetido somente a radiação UV por 120 min. Essa etapa é importante para a verificação em relação à degradação, já que em nosso estudo optamos por trabalhar com água proveniente de sistema de abastecimento público, dessa forma, encontrando valores de degradação mais próximos a realidade.

Observa-se a partir da Figura 15, uma diferença de cerca de 10% em relação à taxa de degradação para o etinilestradiol em matrizes diferente após 120 minutos de exposição à radiação UV e na presença de TiO_2 , em matrizes de água diferente (água proveniente do sistema de abastecimento público – 65% de degradação de EE2 - e água proveniente do sistema de osmose reversa – 75% de degradação de EE2).

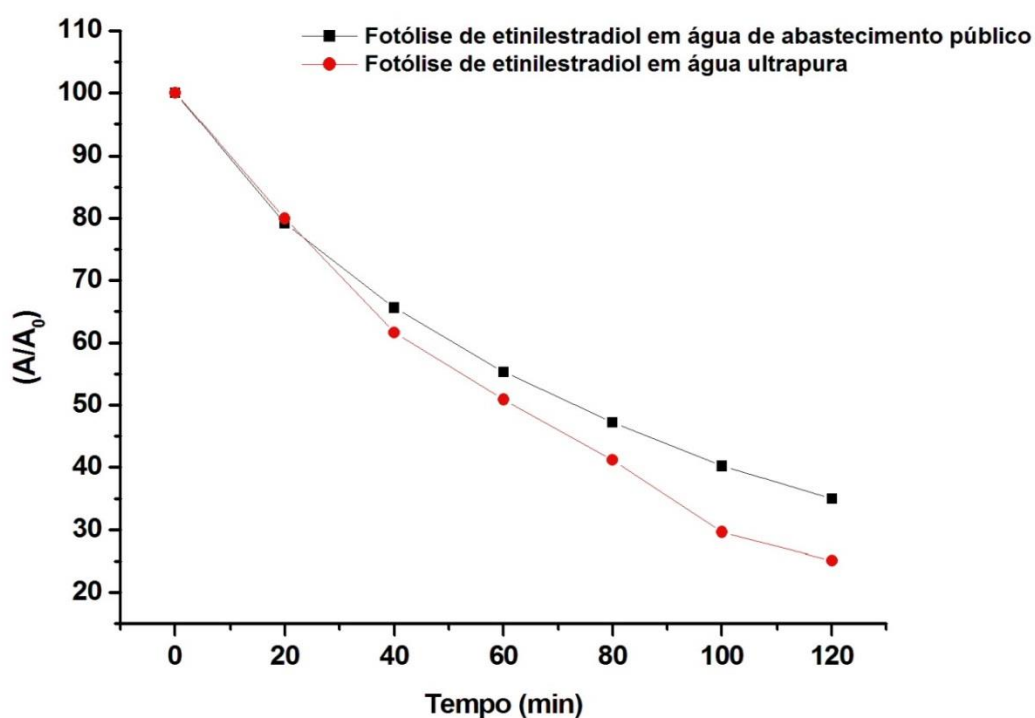


Figura 15 - Degradação de etinilestradiol após aplicação de fotólise com matrizes diferentes.

Segundo Xekoukoulotakis et al. (2012) o processo de fotólise em água ultrapura apresenta uma maior eficiência em relação à fotólise em água de sistema de abastecimento público, esse fato pode estar relacionado à presença de cloretos e sulfatos, que também reagem com os radicais hidroxila (OH^\bullet), para formar os seus respectivos radicais; embora os mesmos ainda possam oxidar o EE2, o seu potencial de oxidação é inferior ao de radicais hidroxila. Além desse fato, a água de abastecimento apresenta bicarbonatos que podem atuar como captadores de radicais. Além da presença de moléculas inorgânicas nesse tipo de matriz também há a presença de matéria orgânica residual que é bastante resistente à degradação por meio de POA, sendo que as mesmas competem com as moléculas de EE2 para serem degradados pelos radicais hidroxila. Como a fotodegradação não é seletiva, tem-se a perda de uma grande parte dos radicais hidroxila, já que os mesmos atacam moléculas que não são o alvo do tratamento (moléculas orgânicas remanescentes do tratamento de água, carbonatos e etc) e não somente o EE2 (XEKOUKOULOTAKIS et al., 2012). Segundo Marinho (2012), algumas propostas de mecanismos apresentadas sugerem que no processo de fotólise a degradação do grupo fenólico não ocorre nos estrogênios, porção que confere a essas substâncias a características de estrogenicidade. Além desse fato, Mazellier et al. (2008) sugeriram que há a formação de quinonas, hidroquinonas assim como derivados hidroxilados após o processo de fotólise em estradiol (E2) e em etinilestradiol (EE2).

6.5. Fase 1 – Estudo e otimização da fotocatalise com o reator operando em batelada

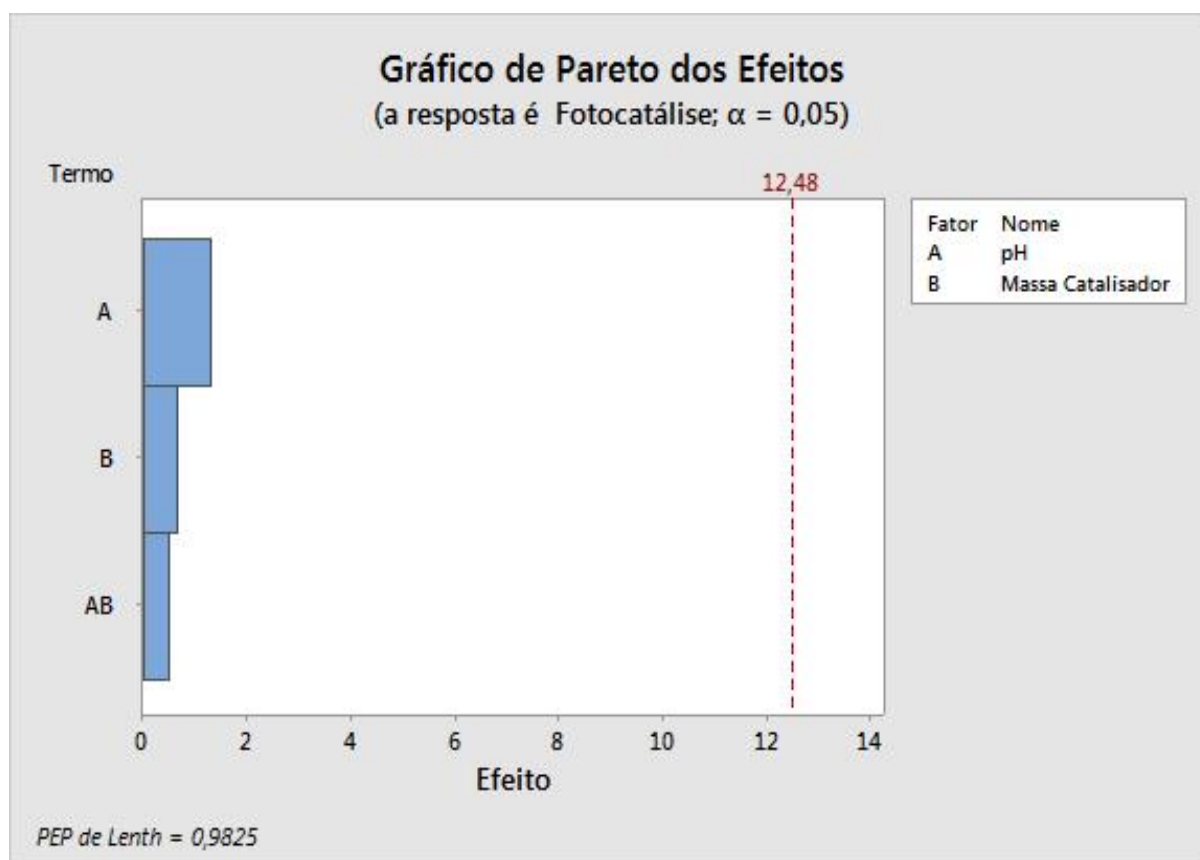
Os estudos de degradação em sistema operando em batelada foram realizados na presença do estrogênio modelo ($\text{EE2} = 5\text{mg.L}^{-1}$) e nas condições especificadas através do planejamento fatorial 2^2 e avaliando-se a taxa de degradação durante 120 minutos de tratamento e com coletas realizadas a cada 20 minutos. Os experimentos de fotocatalise foram realizados na presença de água proveniente do sistema de abastecimento público a fim de que o tratamento se apresentasse o mais próximo à realidade.

O Quadro 8 apresenta os experimentos realizados a partir do planejamento fatorial e os valores de eficiência de degradação do etinilestradiol após 120 minutos de tratamentopara cada experimento realizado.

Quadro 8 - Valores de degradação de etinilestradiol para diferentes ensaios aplicados.

Experimento	pH	Massa do catalisador	Degradação em porcentagem
T1	7,0	0,05 g.L ⁻¹	98,92
T2	7,0	0,1 g.L ⁻¹	97,79
T3	8,0	0,05 g.L ⁻¹	99,72
T4	8,0	0,1 g.L ⁻¹	99,54

A Figura 16 apresenta o Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação do etinilestradiol, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo 2². A magnitude de cada efeito é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas corresponde ao valor de p, igual a 12,48, que indica quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico. A Figura 17 mostra o comportamento específico de cada variável estudada no planejamento fatorial.

**Figura 16-** Efeitos padronizados para degradação de etinilestradiol.

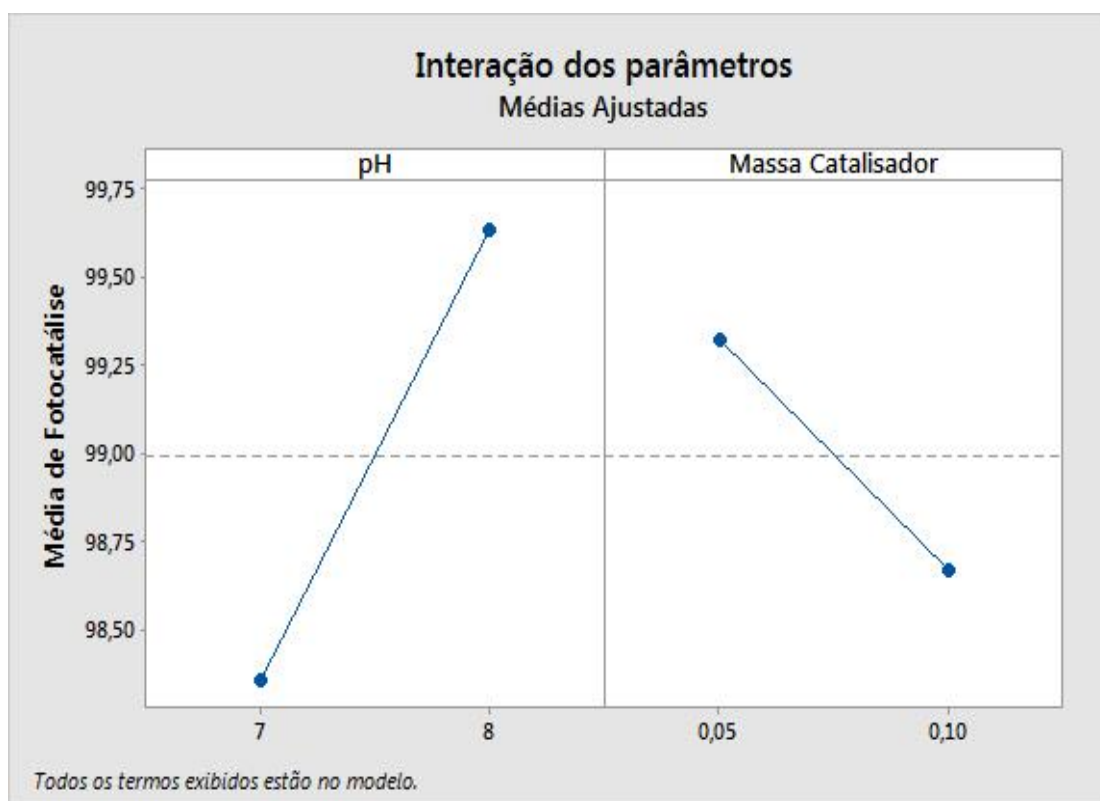


Figura 17 – Interação específica entre os parâmetros estudados.

Como podemos observar nas Figuras 16 e 17 para o etinilestradiol, o valor dos efeitos indica pouca influência de ambas as variáveis estudadas, tanto a massa do fotocatalisador, quanto o pH, embora esse parâmetro seja o que apresente uma maior contribuição no desempenho do processo como apresentado na Figura 18, o que implica em eficiências de degradação muito próximas em todas as condições ensaiadas.

6.5.2.1 pH

Segundo Dallago et al (2009), o efeito do pH atua fortemente na etapa adsorptiva, etapa esta que é limitante no processo de fotodegradação, já que o pH baixo pode provocar à aglomeração das partículas de TiO_2 e, conseqüentemente, diminuir a sua área superficial, o que prejudicaria a adsorção e absorção de fótons em sua superfície. Porém, no estudo realizado, o fator pH e as demais interações realizadas não apresentaram efeitos consideráveis, o que contraria afirmações de grande parte dos pesquisadores (FRONTISTIS et al., 2012; XEKOUKOULOTAKIS et al., 2012) que salientam o parâmetro pH como de grande relevância nos processos fotocatalíticos. Porém, nos dois valores adotados para o pH houve degradação de cerca de 99% de etinilestradiol como pode ser observados na Figura 18.

Os testes foram realizados na presença da mesma massa de fotocatalisador (TiO_2) para que o fator avaliado fosse somente o pH.

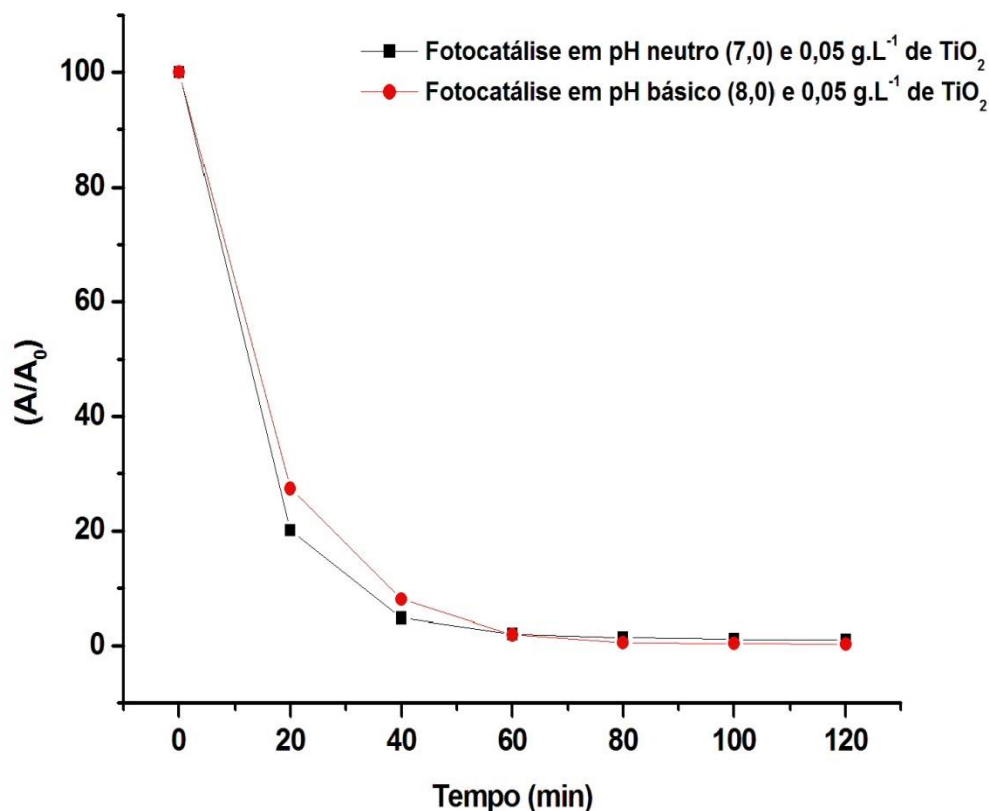


Figura 18 - Degradação de etinilestradiol após tratamento fotocatalítico com pH neutro (7,0), pH básico (8,0) e 0,05 g.L⁻¹ de TiO_2 .

Observa-se que em espécies orgânicas que contém a função fenólica, como os estrogênios, comumente são obtidos maiores eficiências de degradação em meio alcalino, devido à presença de quantidades maiores do íon hidroxila, o que favorece uma maior geração de radical hidroxila, os quais se distribuiriam e atuariam no “bulk” pertencente à solução (AHMED et al., 2011).

Embora exista uma aparente tendência de melhoria da eficiência de degradação em relação a valores maiores de pH, observa-se que há a aparição de um subproduto da degradação do etinilestradiol, em relação a fotocatalise realizada em meio básico (pH 8,0) – o que não é observado em pH neutro – que pode apresentar efeitos nocivos ao organismo ao qual pode ser estudado posteriormente, como pode ser observado na Figura 19.

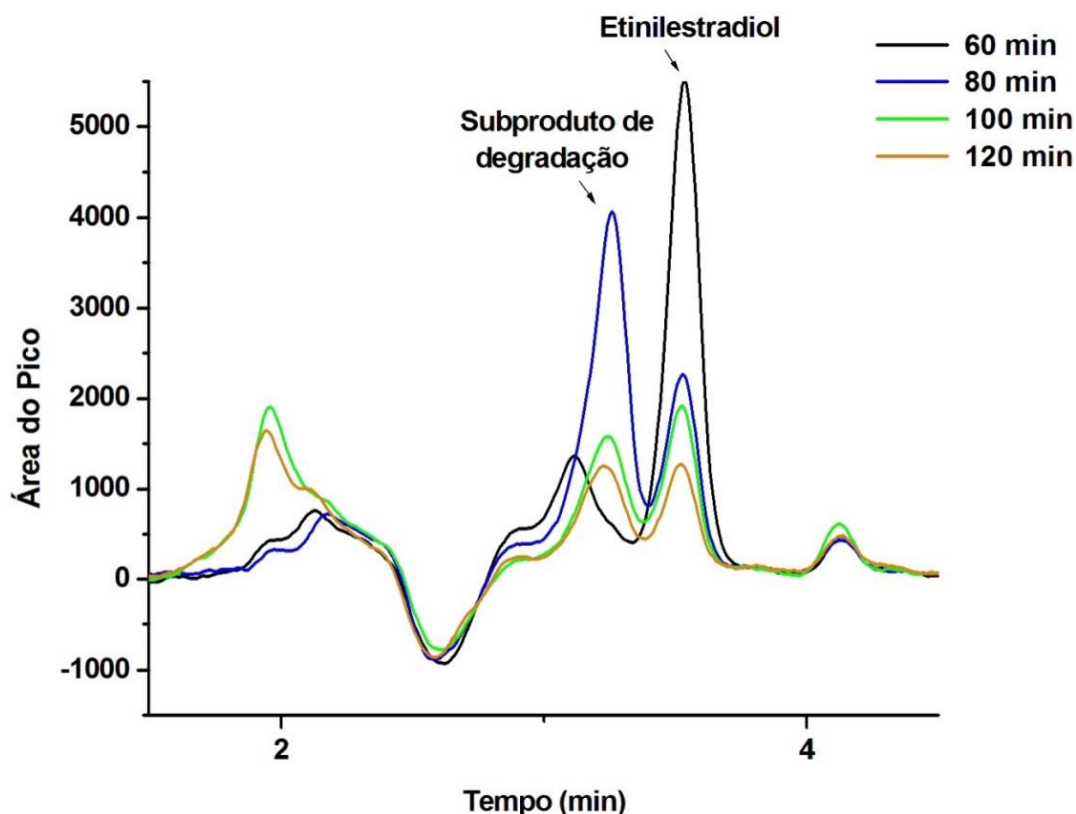


Figura 19 - Cromatograma para degradação de etinilestradiol por fotocatalise em pH básico (8,0).

Os resultados foram muito similares aos encontrados em pH neutro (em torno de 98,03 % de degradação em 120 min de tratamento) e em pH básico (cerca de 99, 97% de degradação em 120 min de tratamento).

Segundo Bahnemann et al. (2007) há situações em que a eficiência do tratamento aumenta com o aumento do pH e outras em que o comportamento é exatamente o contrário. A existência de interações eletrostáticas entre a superfície do semicondutor, moléculas de solvente, substrato e radicais formados durante o processo de reação é o que torna difícil a interpretação do efeito em relação ao pH. Normalmente, se admite que a superfície do dióxido de titânio (TiO_2) pode tanto ser protonada como desprotonada em valores de pH inferiores ou superiores ao seu ponto isoelétrico ($\text{pH} \approx 6,5$), respectivamente, o que torna essas propriedades de superfície muito dependentes do pH como mostrado na Figura 20.

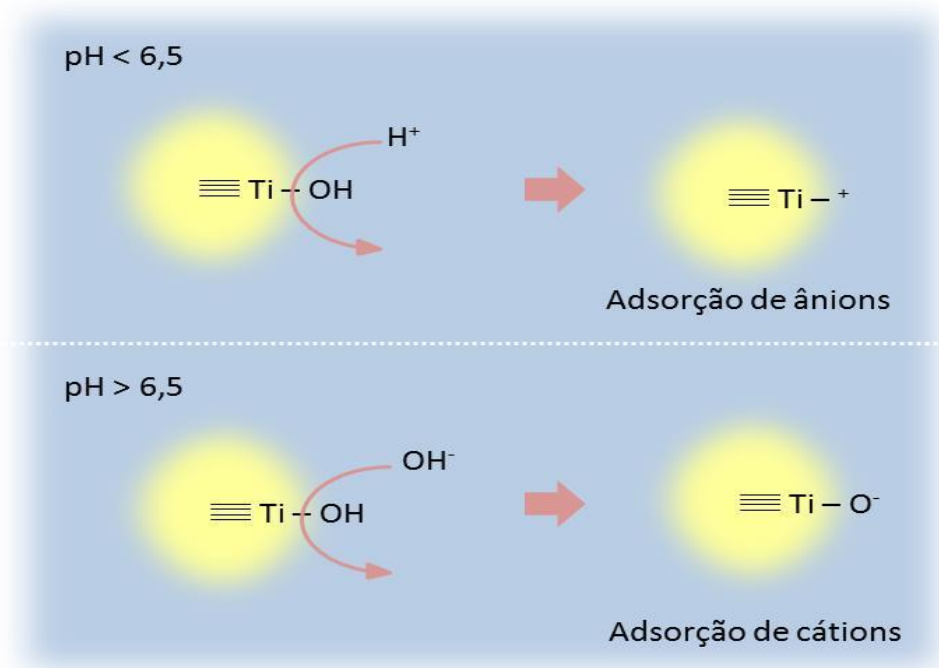


Figura 20 - Superfície do TiO₂ protonada em pH inferior ao ponto isoelétrico e desprotonada em pH superior ao do ponto isoelétrico (MARINHO, 2012).

Assim, o efeito do pH dependerá da fórmula estrutural do analito, principalmente no que diz respeito às possibilidades de formação de compostos que se atraem eletrostaticamente e também a quantidade de catalisador. Segundo Azevedo (2011), observa-se que o pH só exerce maior influência quando há uma maior concentração de maiores do catalisador, ficando difícil inferir qual a influência real desse parâmetro na fotodegradação do composto analisado; o que também foi semelhantemente verificado em estudo de Liu, Wu e Deng (2003), que não souberam precisar a relação de dependência do pH em seus experimentos.

6.5.2.2. Massa do fotocatalisador (TiO₂)

Em concentrações maiores de catalisador há um aumento na quantidade de partículas irradiadas, favorecendo o aumento na taxa de produção de elétrons livres até que seja alcançado um nível limite, a partir do qual se aumenta a turbidez do meio reacional, quando a inserção da massa do catalisador, influenciando de forma negativa na fotocatalise (SUAVE, 2013).

Para essa etapa dos estudos os experimentos foram realizados no mesmo pH e

variando somente a massa de dióxido de titânio, se levando em consideração apenas a massa do catalisador. Em relação à massa de fotocatalisador se observa melhores condições de degradação utilizando-se a menor massa de fotocatalisador como é mostrado na Figura 21 e apresentado no Quadro 9.

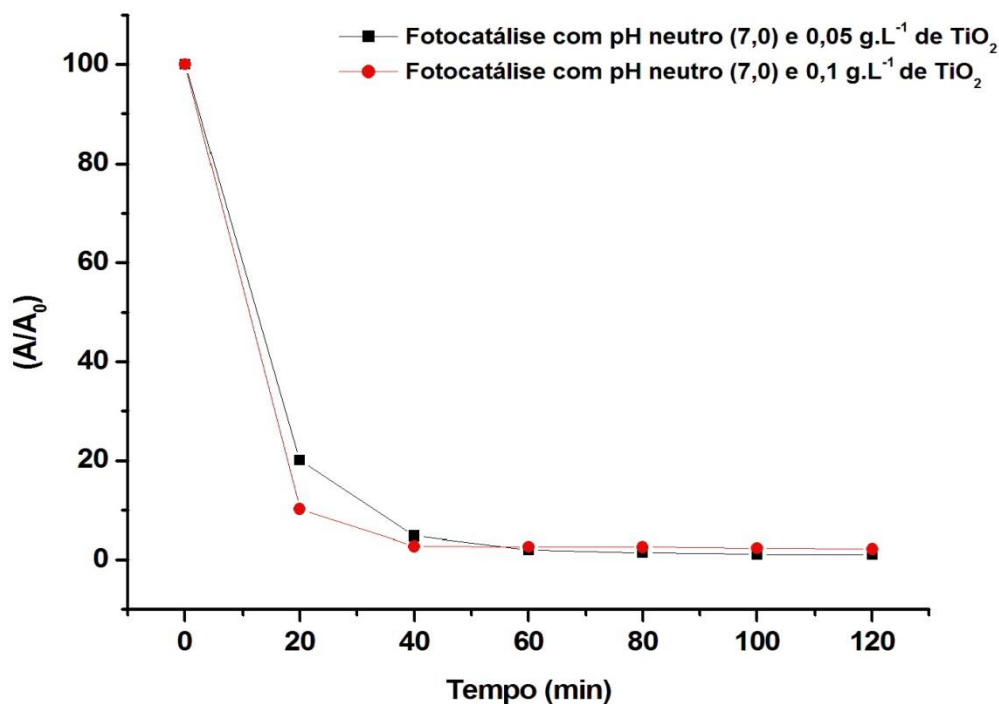


Figura 21 - Degradação de etinilestradiol após tratamento fotocatalítico em pH neutro (7,0) com diferentes massas de dióxido de titânio (TiO₂).

Quadro 9 - Degradação do etinilestradiol em relação a fotocatalise heterogênea com diferentes massas de TiO₂ em porcentagem e áreas iniciais e finais dos picos correspondentes.

Concentração de TiO ₂	Área Inicial (A ₀)	Área Final (A)	Degradação em porcentagem
0,05 g.L ⁻¹	2588209	27905	98,92
0,1 g.L ⁻¹	2695988	59432,67	97,80

Como observado na Figura 21 e no Quadro 9, quando o processo foi realizado com uma massa menor de TiO₂ a eficiência da fotocatalise foi maior. Segundo Suave (2013) vários estudos indicam que há a diminuição da eficiência da degradação fotocatalítica em doses mais elevadas de fotocatalisador. Uma vez que há um excesso de partículas na solução aquosa cria-se um efeito “protetor”, na penetração da radiação UV em relação ao substrato em estudo.

Vários pesquisadores observaram esse efeito, como Méndez-Arriaga et al. (2008), que, na degradação de etinilestradiol, notaram que com grandes massas de catalisador há a turbidez do meio reacional, dificultando a penetração da radiação UV. Assim como Chiou et al. (2008) que constataram que na remoção de fenol um excesso da massa do catalisador provocou uma diminuição da penetração da luz por meio do efeito de proteção das partículas em suspensão, reduzindo a eficiência de degradação da fotocatalise, devendo a massa do catalisador estar entre 1,0 - 2,0 g.L⁻¹ para uma ótima eficiência do processo fotocatalítico. Fato que também foi constatado por Zhang, Zhou e Ning (2007) que obtiveram a remoções significativas de E1 e E2 em concentrações que variavam de 100 – 1000 ng.L⁻¹ utilizando somente 1,0 g.L⁻¹, após uma hora de tratamento. A diminuição do percentual de degradação em relação a uma maior massa de catalisador pode estar relacionada à desativação das moléculas ativas pela colisão com moléculas no seu estado fundamental (ZHANG, ZHOU & NING, 2007).

Também se pode considerar que a redução da taxa de degradação do etinilestradiol é devida a absorção de radiação UV pela molécula do desregulador endócrino, que pode ser maior que a radiação absorvida pelo catalisador, como citado por Kashif e Ouyang (2009) que relatam a diminuição da taxa de degradação quando a concentração é maior. Esse fato é atribuído ao fato de que a luz absorvida pelo fenol, em sua pesquisa, é maior do que a luz absorvida pelo TiO₂.

6.6. Adsorção em TiO₂

Devido a grande área superficial apresentada pelo TiO₂ (85 +/- 10 m²/g), várias moléculas são adsorvidas na superfície do óxido e são retiradas a partir de filtragens para remoção do catalisador, ocorrendo perda do substrato por adsorção e não por degradação fotocatalítica. Para verificação da ocorrência da adsorção, ensaios foram realizados mantendo em contato a solução aquosa de EE2 com concentração de 5 mg.L⁻¹ com o catalisador (0,1 g.L⁻¹ de TiO₂) na ausência de luz e sob agitação magnética durante duas horas (MARINHO, 2012).

Os resultados indicam que os efeitos de adsorção na superfície do TiO₂ são relativamente pequenos em relação aos processos fotocatalíticos, alcançando remoção de EE2 com valores próximos a 5%.

6.7. Perfis de Degradação de Etinilestradiol e Estudo Cinético

Na figura 22 são apresentados os perfis de degradação do etinilestradiol conforme as condições aplicadas pelo planejamento fatorial estabelecido. Pode-se observar que o processo fotocatalítico em que houve um melhor desempenho foi obtido quando se utilizou a menor concentração de catalisador e pH mais alto (8,0), atingindo-se cerca de 100% de degradação após o período de 120 minutos de exposição à radiação artificial e o equilíbrio químico no período de 60 minutos de exposição, confirmando o que foi demonstrado anteriormente, na primeira etapa dos experimentos.

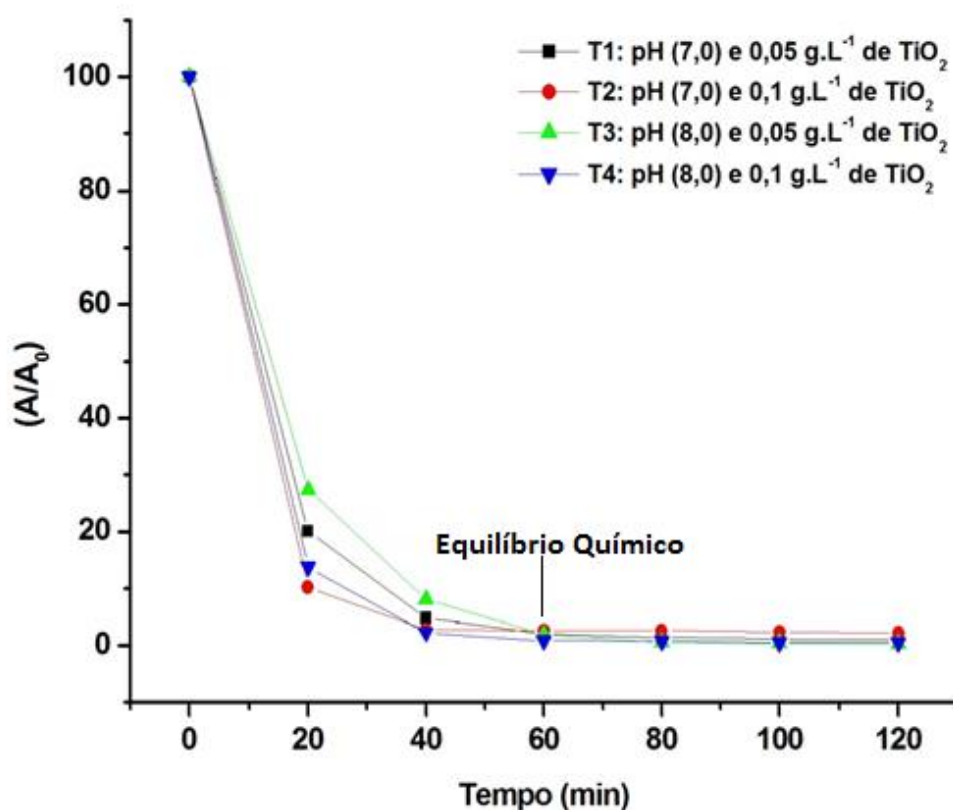


Figura 22 - Comparativo dos perfis de degradação do etinilestradiol em diferentes condições ao longo do tempo de exposição à radiação artificial.

A remoção de desreguladores endócrinos tem sido estudada através de várias pesquisas realizadas em escala laboratorial no intuito de obter informações sobre a cinética de remoção (AZEVEDO, 2011). A cinética de reação é dependente da facilidade com que a substância apresenta em ser oxidada e também de quanto à mesma adsorve na superfície do

catalisador utilizado. Um fator negativo em relação à cinética de degradação é que a mesma pode ser afetada pelo espectro de absorção da substância, já que se o mesmo absorve grandes quantidades de radiação UV. Quando houver o aumento de sua concentração, haverá a cobertura da partícula de catalisador impedindo que a radiação UV alcance em sua superfície. A degradação fotocatalítica de muitas moléculas e compostos orgânicos seguem à cinética de primeira ordem (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). A cinética de degradação promovida pelo processo oxidativo empregado nos estudos foi avaliada através do método diferencial.

Para os cálculos das ordens de reação para cada experimento utilizou-se o método diferencial no qual para uma reação química de ordem genérica n , tem-se uma função como é mostrado na Equação 6.2.

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (6.2)$$

A partir da Equação 6.2 aplicam-se logaritmos dos dois lados da Equação 6.2 e obtêm-se a equação 6.3.

$$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k C_A^n \quad (6.3)$$

Resolvendo a Equação 6.3, finalmente chegamos a Equação 6.4.

$$\ln\left(\frac{-dC_A}{dt}\right) = \ln k + \ln C_A^n \quad (6.4)$$

Após essa etapa, escolhem-se alguns pontos sobre a curva e traçam-se retas tangentes a cada ponto definido nos estudos. Para cada um destes pontos calcula-se então o valor de $(-dC_A/dt)$, que na prática é o $\Delta C_A/\Delta t$ do triângulo a ser visualizado a partir da reta tangente traçada. A partir dos dados escolhidos, calcula-se o $\ln(-dC_A/dt)$ e o $\ln C_A$, e constrói-se um gráfico com esses valores.

Determina-se o coeficiente linear (y_0) e o coeficiente angular (m), onde o coeficiente angular (m) é igual à ordem de reação e a constante K é o exponencial do coeficiente Linear (y_0). O Quadro 10 apresenta os valores encontrados para as constantes de velocidade, ordem de reação, equação da reta e também o coeficiente de correlação para cada experimento realizado.

Quadro 10 – Constante de velocidade para cada experimento realizado no planejamento fatorial, ordem de reação, equação da reta e o fator de correlação para as duas ordens de reações.

Experimento	Constante K (min ⁻¹)	Ordem de reação (n)	Equação da reta	Fator de correlação (r ²)
T1	0,028	1,7484	y = 1,7484x - 3,5928	0,9893
T2	0,046	2,8947	y = 2,8947x - 3,0701	0,9998
T3	0,024	1,9612	y = 1,9612x - 3,7374	0,9895
T4	0,037	2,0217	y = 2,0218x - 3,2121	0,9937

Como mostrado na Tabela 11, os valores das constantes de velocidade são valores próximos. Apesar dos valores encontrados através do método diferencial a cinética para os perfis de degradação não foram bem elucidados. Sugere-se para estudos posteriores e mais completos em relação à cinética de degradação de (EE2) a coleta de amostras em tempos menores, para que haja uma maior facilidade na avaliação da cinética em relação ao gráfico de degradação.

6.8. Fase 2– Testes Hidráulicos e de Otimização da Fotocatálise em Fluxo Contínuo

Para a segunda fase da pesquisa os testes foram realizados com o reator operando em fluxo contínuo. A partir dos testes em batelada realizados, obtivemos valores de degradação para cada ensaio realizado. A partir do planejamento fatorial, os valores de pH e de massa do fotocatalisador foram definidos como sendo (7,0 e 0,05 mg.L⁻¹) respectivamente. Já o tempo empregado no experimento de fluxo contínuo – 20 min – foi definido a partir dos valores de degradação obtidos nos experimentos realizados com o reator operando em batelada, no qual apresentou cerca de 90% de degradação de EE2. O pH 7,0 foi escolhido devido a sua proximidade com os valores apresentados por esses tipo de efluente e também se levando em consideração o fato da degradação em pH 8,0 apresentar um possível subproduto de degradação, o que não é interessante para o tratamento.

A taxa de degradação do etinilestradiol em fluxo contínuo para o tempo de 20 min, pH 7,0 e massa de fotocatalisador 0,05 g.L⁻¹ foi de aproximadamente 37% do etinilestradiol. Esse fato nos aponta que a degradação do hormônio utilizando esse tempo de detenção dentro do reator não foi tão eficiente como quando o sistema foi operado em batelada. Após o primeiro teste hidráulico em fluxo contínuo foram realizados ensaios para a otimização do sistema.

6.8.1. Otimização do sistema em fluxo contínuo

Como se pode observar na Figura 25 a degradação do EE2 em fluxo contínuo não apresentou uma eficiência tão efetiva em relação ao tratamento em batelada. Para que essa eficiência fosse a maior possível, o sistema foi então otimizado com a mudança da vazão e da massa de TiO_2 . Os novos experimentos foram realizados de tal forma que a nova vazão implementasse o tempo de 40 minutos de tratamento do etinilestradiol dentro do reator e utilizando as massas de TiO_2 de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, $0,05 \text{ g.L}^{-1}$, $0,025 \text{ g.L}^{-1}$. Esse tempo foi determinado a partir da eficiência de degradação de EE2 para os mesmos tempos em relação ao reator operando em batelada.

A degradação em fluxo contínuo foi um pouco menos eficiente que a degradação em regimes de batelada. Esse fato pode ser explicado pelas possíveis perdas de TiO_2 em tratamento em fluxo contínuo já que o mesmo é utilizado em suspensão e não imobilizado. Apesar desse ponto negativo quando se diminui a massa de fotocatalisador observou-se uma maior eficiência de degradação em relação ao EE2. O reator operou bem tanto em regime de bateladas quanto em regime de fluxo contínuo, com remoções de 37% ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$), 62% ($0,05 \text{ g.L}^{-1}$) e 87% ($0,025 \text{ g.L}^{-1}$) de TiO_2 , respectivamente.

Apesar dos valores encontrados com o reator operando em fluxo contínuo apresentarem uma boa eficiência na degradação do etinilestradiol, sugere-se estudos posteriores utilizando o fotocatalisador imobilizado para determinação da taxa de degradação, para evitar perdas de TiO_2 .

7. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1 CONCLUSÕES

- O método analítico desenvolvido e validado se mostrou eficiente para detectar e quantificar o composto etinilestradiol nas amostras simuladas em água.
- No estudo realizado, os ensaios de degradação fotocatalítica em regime de batelada se mostraram de grande eficiência na degradação do etinilestradiol presente em água, obtendo-se na fase de operação em batelada degradação média de cerca de 99% em cerca de 120 minutos.
- O planejamento fatorial nos mostrou através do gráfico de pareto que o fator pH foi o mais influente na degradação do etinilestradiol no processo embora nesse caso, haja o aparecimento de um produto de degradação e que a massa do catalisador não foi tão efetiva em tal processo.
- Os ensaios realizados em regime de fluxo contínuo na segunda etapa experimental resultaram na construção dos perfis de degradação de etinilestradiol também bastante eficientes com resultados de cerca de 84% de degradação do etinilestradiol quando o mesmo operou com $0,025 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 .
- Quando se utilizou água ultrapura obtivemos uma maior taxa de degradação do etinilestradiol frente à água fornecida pelo sistema de abastecimento público da cidade de Goiânia.
- A ordem de reação encontrada para todos os experimentos ficou entre 1 e 2, valores próximos aos encontrados na literatura.

7.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com estudos apresentados sabe-se que a atividade estrogênica apresentada por algumas substâncias consideradas como desreguladores endócrinos é consideravelmente reduzida quando submetidas à POA, como a fotocatalise heterogênea, no entanto, se relata ainda a permanência de atividade estrogênica residual após o término do tratamento. Levando em consideração que esse parâmetro não foi avaliado neste estudo, cabe a trabalhos futuros a sua consideração, detecção e também o estabelecimento de medidas que visem à diminuição ou eliminação de sua atividade.

É importante também observar a formação de subprodutos de degradação durante ou mesmo após aplicação do processo oxidativo avançado, o que nos indica que a degradação do composto não implica em sua total remoção. Dessa forma, é de bastante relevância estudos que identifiquem tais subprodutos de degradação de processos fotocatalíticos posteriormente desenvolvidos, assim como sua quantificação e determinação de formas para sua redução/degradação. Apesar de toda a problemática a cerca de substâncias consideradas desreguladoras endócrinas também é bastante importante avaliar se a preocupação é de fato pertinente, pois, pode haver muitas mudanças físico-químicas nesses compostos ao longo de sua rota de exposição, favorecendo ou não a redução de suas atividades estrogênicas. Além disso, como tais substâncias são encontradas no meio ambiente em quantidades muito baixas (microquantidades), se devem estabelecer quantidades limites à exposição de tais compostos a seres vivos, bem como estabelecer mecanismos e formas que dificultem ou mesmo não permitam tal exposição. Também é importante ressaltar que, com os crescentes avanços em relação às tecnologias, muitos compostos ainda não classificados como desreguladores endócrinos (DE's) podem vir a ser considerados como tais, o que pode ser alvo de futuras especulações.

Diante do exposto é importante também que se apresentem legislações que disponham sobre o lançamento e a quantificação de tais moléculas orgânicas em relação ao meio ambiente, visto que, mesmo em baixas concentrações, algumas substâncias consideradas desreguladoras endócrinas podem afetar organismo que sejam submetidas às mesmas.

8. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução-RE nº 899, de 29 de maio de 2003. **Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos**, maio, 2003.

AHMED, S.; RASUL, M.G.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, 92, 2011, p. 311-330.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**, v.58, n.2-3, p.199-230. May, 2000.

ALMEIDA, A. M.; CASTELO-BRANCO, M. M.; FALCÃO, A. C. Linear regression for calibration lines revisited: weighting schemes for bioanalytical methods. **Journal of Chromatography B**, v. 774, p. 215–222, 2002.

AUGER, J.; KUNSTMANN, JM.; CZYGLIK, F. Jouannet P. Decline in semen quality among fertile men in Paris during the past 20 years. **N Engl J Med** 1995; v.332 p. 281 – 285, 1995.

AZEVEDO, M. G. C. de O. **Estudo da Potencialidade de Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Degradação de 17 α -etinilestradiol em Água**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 80p, 2011.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v.77, p.445-59, 2004.

BAHNEMANN, W.; MUNEEER, M.; HAQUE, M. M.; Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, 124, 2007, p. 133-148.

BARONTI, C.; CURINI, R.; D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; SAMPERI, R. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activater Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. **Environmental Science and Technology**, v. 34, p. 5059-5066, 2000.

BENOTTI, M. J.; STANFORD, B. D.; WERT, E.C.; SNYDER, S. A. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. **Water Research**, v.43, p. 1513–1522, 2009a.

BERALDO, D. A. S. **Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de bisfenol A e nonilfenol em águas superficiais da cidade de Americana, SP.** Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

BISPO JUNIOR, N.J. de O. **Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado.** Dissertação de Mestrado de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 88p, 2005.

BRITO, N. N., PATERNIANI, J. E. **Fotocatálise de Percolado de Aterro Sanitário Tratado por Filtração Lenta.** 130 p. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. 2008.

BRITO, N. N.; BROTA, G.A.; PELEGRINI, R.T.; PATERNIANI, J.E. **Fotocatálise Heterogênea (TiO₂/UV) para o tratamento de percolado de aterro sanitário.** In: IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry. Salvador-Brazil, 2011.

BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa aplicando TiO₂ suportado.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

CAMPANI, B. D.; MARQUES, D. M. L. da M.; MÜLLER, G. T.; CENTENO, G. Esteróides em Água Residuárias – **Estado da Arte e Perspectivas de Tratamento.** VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre, Brasil. Maio/2010.

CANDAL, R.J.; BILMES, S.A.; BLESÁ, M. A. **Semicondutores con actividad fotocatalítica. In: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea.** Cap.4, p.79-101, 2001.

CANDAL, R.J.; RODRÍGUEZ, J.; CÓLON, G.; GELOVER, S.; SANTOS, E.V.; GONZÁLEZ, A.J.; BLESÁ, M.A. **Materiales para fotocátalisis y electrofotocatálisis. In: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea.** Cap.7, p. 143-63, 2001.

CARGOUET, M.; PERDIZ, D.; MOUATASSIM-SOUALI, A.; TAMISIER-KAROLAK, S; LEVI, Y. Assessment of River Contamination by Estrogenic Compounds in Paris Area (France). **Science of the total Environmental**, v. 324, p. 55-66, 2004.

CARLSSON, C.; JOHANSSON, A-K.; ALVAN, G.; BERGMAN, K.; KUHNER, T. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?. Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. **Science of the total environment**, p. 67-87, 2006.

CARROCHI, J. S.; MORI, R. Y.; GUIMARÃES, O. L. C; SALASAR, R. F. S.; OLIVEIRA, M. F.; PEIXOTO, A. C. P.; FILHOS, H. J. I. Application of Heterogenous Catalysis with TiO₂ Photo Irradiated by Sunlight and Latter Activated Sludge System for the Reduction of Vinasse Organic Load. **Engineering**, v. 4, p. 746-760, 2012.

CHANG, H. T.; WU, N.-M.; ZHU, F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. **Water Research**, v.34, n.2, p.407-16. Feb, 2000.

CHEN, J.; OLLIS, D.F.; RULKENS, E.H.; BRUNING, H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part II: photocatalytic mechanisms. **Water Research**, v. 33, n°. 3, p. 669-76, 1999.

CHIOU, C.-H.; WU, C.-Y.; JUANG, R.-S.. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**, v 139, p. 322–329, 2008.

CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS (CIEMAT) (2013). Plataforma Solar de Almería (PSA). Disponível em <<http://www.psa.es/webesp/areas/quimica/docs>>. Acesso em 15 nov. 2013.

CORDEIRO, D. **Uso de bioindicador de efeito endócrino e validação de método para determinação de hormônios na água da Represa Municipal de São José do Rio Preto, SP**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

DALLAGO, R.M.; DOMÈNECH, F.; REOLON, J.; DI LUCCIO, M.. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetilsulfeto: avaliação estatística do efeito do pH, da temperatura e concentração do contaminante orgânico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 343-347, 2009.

D'ASCENZO, G.; CORCIA, A. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **The Science of The Total Environment**, v. 302, p.199-209. 2003.

DANIEL, L. A. (coordenador). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001.

DIMITROULA, H.; DASKALAKI, V. M.; FRONTISTIS, Z.; KONDAKIDES, D. I.; PANAGIOTOPOULOU, P.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P. MANTZAVINOS, D. Solar photocatalysis for the abatement of emerging micro-contaminants in wastewater: Synthesis, characterization and testing of various TiO₂ samples. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 117–118, 18 May, p. 283–291, 2012.

ELANDER, R. P. Industrial Production of Beta-Lactman Antibiotics. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 6, n. 1, p. 385-392, 2003.

FERNANDES, M. G. **Estudos de Remoção de 17 α -Ethinilestradiol de Águas para Abastecimento, utilizando Dióxido de Cloro, Hipoclorito de Sódio, Carvão Ativado em Pó (CAP) e Tratamento Físico-químico**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2007. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP, 2007.

FERREIRA, M.G. **Remoção da atividade estrogênica de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Coordenação do Programa de Pós- Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FOX, M.A., DULAY, M. T. “Heterogeneous Photocatalysis”, **Chemical Reviews**, v. 93, pp. 341-357, 1993.

FRONTISTIS, Z.; KASSINOS-FALTA, D.; MANTZAVINOS, D.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P. Photocatalytic degradation of 17 α -ethynylestradiol in environmental samples by ZnO under simulated solar radiation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.87, Issue 8, p. 1051–1058, August, 2012.

FURTADO, M.R.; **Quim. Der.** 1997, março, 10.

GÁLVEZ, J. B, RODRÍGUEZ, S. M., GASCA, C.A.E. **Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte**. In: BLESA, M. A., Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, capítulo 3, La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G, (2001a)

GHISELLI, G. **Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP)**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GHISELLI, G. JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n.3, p. 696-706, 2009.

GIRALDO, A. L.; PEÑUELA, G. A.; TORRES-PALMA, R.A. PINO, N.J.; Ricardo A. PALOMINOS, R.. A.; MANSILLA. H. D. (2010). Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. **Water Research**, v. 44, p. 5158-5167, 2010.

GOGATE, P.; PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v.8, p. 501- 551, 2004.

GUIMARÃES, T. S. **Deteção e Quantificação de hormônios sexuais 17-b-estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e 17-a-etinilestradiol (EE2) em águas de abastecimento: estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental**. 2008. Dissertação (Mestrado). EESC/USP, São Carlos, 2008.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**. Trad. Jairo Bordinhão et al. Rio de Janeiro: LTC, 2008. p.613-621.

HEBERER, T. Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: a Review of Recent Research Data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1, p. 5-17, 2002

HERRMANN, J. M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, pp. 115-129, 1999.

HOHENBLUM, P. GANS, O.; MOCHE, W.; SCHARF, S. LORBEER, G. Monitoring of Selected Estrogenic Hormones and Industrial Chemicals in Groundwaters and Surface Water in Austria. **Science of the Total Environment**, v. 333, p. 185-193, 2004.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.31, n.2, p.145-57. May, 2001.

JOHNSON, A. C; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating Steroid Estrogen Inputs into Activated Sludge Treatment Works and Observations on the Removal from the Effluent. **The Science of the Total Environment**, v.256, p. 163-173, 2000.

KASHIF, N.; OUYANG, F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. **Journal of Environmental Sciences**.v. 21, 2009.

KOUTANTOU, V.; KOSTADIMA, M. CHATZISYMEON, E.; FRONTISTIS, Z.; BINAS, V.; VENIERE, D.; MANTZAVINOS, D. Mantzavinos. Solar photocatalytic decomposition of estrogens over immobilized zinc oxide. **Catal. Today**, 209, pp. 66–73, 2013.

KUCH, H. M.; BALLSCHMITER. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 15, p. 3201-3206, 2001.

LACHHEB, H., PUZENAT, E., HOUAS, A., KSIBI, M., ELALOUI, E., GUILLARD, C., HERRMANN, J.M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein, Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV irradiated titânia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.39, n.1, p.75-90, 2002.

LAGANA, A.; BACALONI, A.; DE LEVA, I.; FABERI, A.; FAGO, G.; MARINO, A. Analytical methodologies for the determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural water. **Analytica Chimica Acta**, v. 501, p. 79-88, 2004

LOOSE-MITCHELL, D. S.; STANCEL, G. M. Estrogênios e progestogênios. In: HARDMAN, J. G.; LIMBIRD, L. E. **Goodman e Gilman, as bases farmacológicas da terapêutica**. Tradução da 10. ed. Original, Carla de Mello Vorsatz et al. 10. ed. McGraw-Hill, cap. 58, p. 1201-1229, 2005.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R. de; SOUZA, J. B. G. de; MOURA, J. A. de. Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto. **RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Volume 13 n.4 Out/Dez 2008, p. 123-13.

- MAIA, D.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v.30, n.3, p.651-666, 2007.
- MALATO RODRÍGUEZ, S.; RICHTER, C.; GÁLVEZ, J. B.; VINCENT, M. Photocatalytic degradation of residual waters. **Solar Energy**, v.56, n.5, p.401-10, 1996.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; BRAUN, B.; MALDONADO M. I. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.17, n. 4, p.347-56. Aug, 1998.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.37, n.1, p. 1-15, 2002.
- MARCH, M.; MARTIN, A.; SALTIEL, C. Performance modeling of non concentrating solar detoxification systems. **Solar Energy**, v.54, n.3, p.143-51, 1995.
- MARINHO, B. A. **Estudo da Potencialidade da Fotocatálise Heterogênea e dos Processos Fenton para a Degradação de Micropoluentes em Águas Residuárias (Esgoto Tratado)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, 2012.
- MARTINDALE. **The Complete Drug Reference**. 35^a Ed. Londres: PhP, 2007.
- MARTINS, S. T.; HERRMANN, H.; CHOI, W.; HOFFMANN, M. R. Timeresolved microwave conductivity. Part 1. TiO₂ photoreactivity and size quantization. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** v. 90, 3315–3322, 1994.
- MATTHEWS, R. W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Water Research**, v.20, n.5, p.569-78, 1986.
- MAZELLIER, P.; MÉITÉ, L.; LAAT, J. D. Photodegradation of the steroid hormones 17b-estradiol (E2) and 17a-ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. **Chemosphere**, 73, p. 1216–1223, 2008.
- MBOULA, V. M.; HÉQUET, V.; ANDRÈS, Y.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; SILVA, A. M.T. FALARAS, P. Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light. **Water Research**, v. 47, n.13, p. 3997–4005, 2013.
- MELO, S.; SANTOS, A. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J. Photocatalytic degradation of nonsteroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. **Water Res.**, v.42, p.585-594, 2008.

MILLS, A.; DAVIES, R.H.; WORSLEY, D. Water publication by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 23, p.417-425, 1993.

MORAES, L. A. R. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

MORAIS, R. L. **Remoção de hormônios sexuais sintéticos por carbonização hidrotermal e por fungos de decomposição branca**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Meio Ambiente, Universidade Federal de Goiás, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R.M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v. 49, nº 1-2, 14-24, 1997.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OHKO, Y.; JUCHI, K-I.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; NAKASHIMA, T.; IGUCHI, T.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. 17 β -estradiol Degradation by TiO₂ photocatalysis as a mean of reduction estrogenic activity. **Environmental Science & Technology**, v.36, n. 19, p. 4175-4181, 2002.

PARENT, Y; BLAKE, D.; MAGRINI-BAIR, K.; LYONS, C.; TURCHI, C.; WATT, A.; WOLFRUM, E.; PRAIRIE, M. Solar photocatalytic processes for the purification of water: state of development and barriers to commercialization. **Solar Energy**, v.56, n.5, p.429-37, 1996.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, v.24, n.3, p.390-8, 2001.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PEREIRA, O. P. **Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e ozônio em água**. Tese de Doutorado em Ciências (Engenharia Hidráulica e Saneamento), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

PEREIRA, U. M. **Desenvolvimento de um método para determinação de resíduos de ionóforos poliéteres em leite por CLAE-EM/EM**. Especialização apresentada ao programa de Pós-Graduação em Vigilância Sanitária do Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2011.

PERES, G.T.; AIROLDI, F.P.S.; REYES, F.G. Medicamentos veterinários na apicultura: metodologias analíticas para determinação de resíduos no mel. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v.20, n.1 e 2, p.21-28, 2007.

PORTUGUEZ, Y. V. F.; XAVIER, I. O.; ZANG, J. W.; SANTIAGO, M. F.; MONTALVÃO, E. V. **Detecção de hormônios no rio Meia Ponte na cidade de Goiânia – Goiás. IV – 089.** XV Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental. ABES. Belo Horizonte – MG, 2012.

POZZO, R. L.; BALTANÁS M. A.; CASSANO A. E. **Catal. Today**, v.39, p. 219-231, 1997.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. (1983). Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v.82, p.404-17.

PUMA, G. L.; PUDDU, V.; TSANG, H. K.; GORA, A.; TOEPFER, B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, V. 99, Issues 3–4, September, p. 388–397, 2010.

PURDOM, C.; HARDIMAN, P.; BYE, V.; ENO, N.; TYLER C.; SUMPTER, J. e ROUTLEDGE E. J. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. **Chemistry and Ecology**. v. 8, p. 275 – 285, 1994.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do Rio Atibaia.** Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 2007.

RAO, K. V. S.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n.4, p.239-49, 2004.

REIS FILHO, R. W. **Hormônios estrógenos no Rio do Monjolinho, São Carlos – SP: Uma Avaliação da Problemática do Desreguladores Endócrinos Ambientais.** Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

RINCÓN, A. G.; PULGARÍN, C. Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.44, n.3, p.263-84, 2003.

SAUER, T.; CESCNETO NETO, G.; JOSÉAND, H. J.; MOREIRA, R.F.P.M. Kinetics of Photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. **Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, p. 147-154, 2006.

SETAC – SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY- **Endocrine disruptors and modulators**, Technical Issue Paper (TIP), 2005.5p.

SIBALI, L. L.; OKWONKWO, J. O.; MCCRINDLE, R. I. Levels of selected alkylphenol ethoxylates (APEs) in water and sediment samples from the Jukskei River catchment area in Gauteng, South Africa. **Water SA**, v. 36, n. 3, April, 2010.

SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. Trad. de Marco Tadeu Grassi. Ver. Téc. Celio Pasquini. São Paulo: Ed. Cengage Learning, 2008. p.924- 932.

SUAVE, J. **Degradação Fotocatalítica Heterogênea de Polivinilpirrolidona dissolvida em água**. Tese (Doutorado) em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados. **Conceitos teóricos**. Caderno Temático, v. 3, 2004

TERNES, T. A.; STUMPF, U, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 81-90, 1999.

TORRES, N. H. **Monitoração de resíduos de hormônios 17 α -etinilestradiol, 17 β -estradiol, estriol em águas de abastecimento urbano da cidade de Piracicaba, SP**. 83f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

USEPA. Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis, **U.S. Environmental Protection Agency**, Report No. EPA/630/R-96/012, Washington D. C, 1997.

VIDAL, A.; HERRERO, J.; ROMERO, M.; SANCHEZ, B.; SANCHEZ, M. Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ aqueous suspensions. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry**, v. 79, p.213-219, 1994.

VINEETHA, M.N.; MATHESWARAN, M.; SHEEBA, K. N. Photocatalytic colour and COD removal in the distillery effluent by solar radiation. **Solar Energy**, v. 91, p. 368–373, 2013.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2929-2934, 2011.

XEKOUKOULOTAKIS N.P ; FRONTISTIS, Z.; DROSOU, C.; TYROVOLA, K.; MANTZAVINOS, D. FATTA- KASSINOS, D.; VENIERI, D.; Experimental and Modeling Studies of the Degradation of Estrogen Hormones in Aqueous TiO₂ Suspensions under Simulated Solar Radiation. In: Ind. **Eng. Chem. Res.** 51, 16552–16563, 2012.

WHANG, D.; LI, Y.; ZHANG, W.; WANG. O.; WANG, P.; WANG, C. Development and modeling of a flat plate serpentine reactor for photocatalytic degradation of 17 ethinylestradiol. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 2321-2329, 2013.

YANG, T.; DOUDRICK, K.; WESTERHOFF, P. Photocatalytic reduction of nitrate using titanium dioxide for regeneration of ion exchange brine. **Water Research**, v. 47, n.3, p. 1299–1307, 2013.

YARGEAU, V.; BERK, D.; NASUHOGLU, D. Photocatalytic removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UV radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, p.52-60, 2012.

ZHANG, Z.; ANDERSON, W. A.; MOO-YOUNG, M. Modeling of corrugated plate photocatalytic reactors and experimental validation. **Chemical Engineering = Science**, v.58, p.911-14, 2003.

ZHANG, Y., ZHOU, J.L., NING, B. Photodegradation of estrone and 17 β -estradiol in water. **Water Research**, v. 41, p. 19–26, 2007.

ZHANG, W.; LI, Y.; WU, Q.; HU, H. Removal of Endocrine-Disrupting Compounds, Estrogenic Activity, and Escherichia coliform from Secondary Effluents in a TiO₂-Coated Photocatalytic Reactor. **Environmental Engineering Science**. March, 29(3): 195-201, 2012.

ZHANG, W.; LI, Y.; WANG, C.; WANG, P.; WANG, Q.; WANG, D. Mechanisms of simultaneous hydrogen production and estrogenic activity removal from secondary effluent through solar photocatalysis. **Water Research**, V.47, Issue 9, June, p. 3173–3182, 2013.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, nº 3, p. 319-25, 1998.

ZUO, Y.; ZHANG, K.; DENG, Y. Occurrence and Photochemical Degradation of 17 α -Ethinylestradiol in Acushnet River Estuary. **Chemosphere**, v. 63, p. 1583-1590, 2006.