UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA - PPGEAS

REMOÇÃO DE 17α-ETINILESTRADIOL POR MEIO DE FOTOCATÁLISE EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

FERNANDA LISBOA MARTINS

GOIÂNIA

2017

sistema de bibliotecas ufg

PRPG
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO

UFG

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **[x] Dissertação** **[ ] Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Fernanda Lisboa Martins

Título do trabalho: Remoção de 17α-etinilestradiol por meio de fotocatálise em reator de leito fluidizado.

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento [x] SIM [ ] NÃO[1]

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Fernanda Lisboa Martins
Assinatura do(a) autor(a)[2]

Ciente e de acordo:

Assinatura do(a) orientador(a)[2]

Data: 11 / 10 / 2017

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.
Casos de embargo:
- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

[2] A assinatura deve ser escaneada.

Versão atualizada em maio de 2017.

FERNANDA LISBOA MARTINS

REMOÇÃO DE 17α-ETINILESTRADIOL POR MEIO DE FOTOCATÁLISE EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Dr. Francisco Javier Cuba Teran

GOIÂNIA

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

LISBOA MARTINS, FERNANDA
REMOÇÃO DE 17alfa-ETINILESTRADIOL POR MEIO DE FOTOCATÁLISE EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO [manuscrito] / FERNANDA LISBOA MARTINS. - 2017.
91 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil e Ambiental(EECA), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Goiânia, 2017.
Bibliografia. Apêndice.
Inclui fotografias, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. processos oxidativos avançados. 2. carvão ativado granular. 3. 17alfa-etinilestradiol. I. Javier Cuba Teran, Francisco, orient. II. Título.

CDU 628

ATA DE DEFESA 008/2017

Mestrando (a): **FERNANDA LISBOA MARTINS**

Título da Dissertação: AVALIAÇÃO DE REMOÇÃO DE EE2 POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

2. Comissão Examinadora: (PROFESSORES DOUTORES)

NOME	FUNÇÃO	ASSINATURA	AVALIAÇÃO
Francisco Javier Cuba Terán	Presidente/Orientador		Aprovada
Mariângela Fontes Santiago (FF/UFG)	Exam. Externo	Mariângela Fontes Santiago	Aprovada
Kátia Alcione Kopp (EECA)	Suplent Exam. Externo		
Renata Medici Frayne Cuba (PPGEAS)	Examinador Interno		Aprovada
Nora Katia Saavedra del Aguila (PPGEAS)	Suplent Exam. Interno		

3. Resultado:

A Banca Examinadora, em 22/09/2017, 14h, na EECA - UFG, após o exame da Defesa da Dissertação e arguição do candidato, decidiu:

☒ **Pela aprovação do(a) candidato(a) por unanimidade;**
☐ **Pela aprovação do(a) candidato(a) por maioria;**
☐ **Pela reprovação do(a) candidato(a) por unanimidade;**
☐ **Pela reprovação do(a) candidato(a) por maioria.**

Preencher após reformulação:
☒ O(A) aluno(a) apresentou as modificações sugeridas no prazo de 30 dias e a dissertação foi aprovada;
☐ O(A) aluno(a) não apresentou as modificações sugeridas pela banca.

Autenticação
Presidente da Comissão Examinadora
22 de setembro de 2017

Prof. Dr. Francisco Javier C. Teran
PPGEAS/EEC/UFG

Autenticação após reformulação
Presidente da Comissão Examinadora
20 / 10 /2017

Prof. Dr. Francisco Javier C. Teran
PPGEAS/EEC/UFG

Assinatura do candidato:

Fernanda Lisboa Martins
Fernanda Lisboa Martins

Observação: O título foi alterado para: Remoção de 17α-etinilestradiol por meio de fotocatálise em reator de leito fluidizado.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me sustentado e fortalecido sempre na vida, me abençoando e ainda me presenteando com a presença de pessoas maravilhosas na minha caminhada.
À minha família que sempre foi meu porto seguro. A minha mãe que sempre torceu e acreditou na minha capacidade. As minhas famílias Lisboa, Martins, Soares, Abdulhamid e Gouveia que fazem tudo valer a pena.

Ao meu pai que me ensinou a encarar a vida sempre com ânimo e coragem, ao meu irmão que foi um exemplo de leveza, humildade e doçura. Que Deus os guarde sempre, e que quando nos reencontramos tenhamos muitas conquistas para compartilhar.

Ao meu noivo, melhor parte do mestrado. Obrigada pela quase infinita paciência, pelo amor incondicional e por todo suporte, apoio e incentivo.
Aos meus colegas de mestrado e grupo de pesquisa, em especial ao Ricardo, Luciano, Juliana, Joao Victor, Mário. Ao Guilherme e Nayara por todo carinho e suporte no laboratório de saneamento.

Ao professor dr. Luis, e Jerônimo, extremamente receptivos e dispostos a nos ajudar inclusive no uso do laboratório NEPET. Ao Edilson, que tão prontamente me ajudou no Farmatec, ao Gustavo do Centro Analítico do Instituto de Química pelo apoio e boa vontade em nos ajudar. Ao Vinícius do CRTI. As professoras Mariângela e Warde, por terem me orientado nas tomadas de decisões quando os planejamentos não davam certo. As professoras e Katia Saavedra e Katia Kopp que se prontificaram a serem suplentes na minha banca.

Ao Ruiter pela disponibilidade em nos permitir acesso a Cifarma, e por todo o conhecimento transferido. À Sandra e Isabela da Melcon, que nos receberam e nos ajudaram com o reagente EE2.

À prof. Renata Cuba, por todos os conselhos e leveza com que nos transmite conhecimento e tranquilidade.

Ao meu orientador que me ensinou que tenho que “rodar todos os pratos sem deixar nenhum cair”. Por vários momentos quase deixei que o desequilíbrio tomasse conta, mas me superei e hoje agradeço até mesmo as pressões. Obrigada.

A querida Deuzélia, que foi um ombro amigo durante todo o mestrado, além de todos os professores internos e externos ao programa que em pequenas coisas fizeram a diferença para que eu chegasse até aqui.

A minha fisioterapeuta e psicoterapeuta e coach que me ajudaram tanto a encontrar o equilíbrio para atender a múltiplas demandas com qualidade de execução e de vida.
Aos meus colegas e amigos da Federação Espírita de Goiás, por me proporcionarem manhãs de sábado de muito trabalho na evangelização, onde mais que ensinar, aprendemos e ainda recebemos muita luz e amor.

Aos meus amigos, ao Grupo Vitti que me recebeu e teve a flexibilidade necessária para eu desenvolvesse meu trabalho na UFG e na empresa. E agora à Piracanjuba, que me contratou nessa fase de transição de final de pesquisa, e me incentivou, reconheceu e apoiou.

RESUMO

Este trabalho comparou a eficiência de remoção de 17-α-etinilestradiol (EE2) por meio de processos oxidativos avançados (POA) e adsorção em carvão ativado granular (CAG). O EE2 é um hormônio feminino sintético comum no esgoto doméstico e no efluente de indústrias farmacêuticas. Esse hormônio é um tipo de poluente emergente que causa desregulação endócrina nos seres vivos mesmo em concentrações da ordem de nanogramas. Então foi analisada a remoção do EE2 em um protótipo de reator de 10 L, com leito fluidizado de CAG, de fluxo ascendente, utilizando quatro lâmpadas que emitem radiação ultravioleta, com tempo de batelada de 2 horas, cada processo. A fotólise apresentou 5% de eficiência, enquanto a fotocatálise removeu 87% de EE2, e os processos de adsorção em CAG e em dióxido de titânio imobilizado em CAG removera, 82 e 89%, respectivamente.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados, carvão ativado granular, 17α-etinilestradiol.

ABSTRACT

This work compared the efficiency of removing the 17-α-ethynylestradiol (EE2) through advanced oxidative processes (POA) and granular activated carbon adsorption (CAG). EE2 is a synthetic female hormone common in domestic sewage and effluent from pharmaceutical industries. This hormone is a type of emerging pollutant that causes endocrine disruption in living beings even in concentrations of nanograms order. The EE2 removal was analyzed in a prototype of a 10 L reactor, with upward flow CAG fluidized bed, using four lamps emitting ultraviolet radiation, with batch time of 2 hours in each process. Photolysis showed 5% of efficiency, while photocatalysis removed 87% of EE2. The adsorption processes in CAG and titanium dioxide immobilized at CAG removed 82 and 89%, respectively.

Keywords: advanced oxidative processes, granular activated carbon, 17α-ethinylestradiol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Exemplos de estrutura química de desreguladores endócrinos. 23
Figura 3.2 - Representação esquemática do processo de produção de radicais oxidantes a partir de uma partícula de TiO_2 em solução. 33
Figura 4.1 - Representação do sistema de tratamento, com uma vista da disposição lateral das 4 lâmpadas (vista frontal). 41
Figura 4.2 - Representação do sistema de tratamento (vista traseira). 41
Figura 5.1 - Carvão ativado granular e dióxido de titânio. 47
Figura 5.2 - Solução 50% TiO2 em água destilada. 48
Figura 5.3 - Carvão ativado imerso na suspensão de TiO2. 48
Figura 5.4 - Classificação granulométrica do meio suporte com TiO2 imobilizado. 49
Figura 5.5 - Carvão ativado granular e TiO2 após processo de imobilização. 49
Figura 5.6 - Aspecto do reator com leito de CAG fluidizado. 50
Figura 5.7 - Aspecto do reator com leito de TiO2 imobilizado no CAG e fluidizado. 50
Figura 5.8 - Vista superior do reator. 50
Figura 5.9 - Vista superior do decantador após o reator ter sido esvaziado. 51
Figura 5.10 - Vista frontal do reator. 52
Figura 5.11 - Concentração de EE2 em função do tempo (Fotólise). 53
Figura 5.12 - Concentração de EE2 em função do tempo (Fotocatálise). 55
Figura 5.13 - Regressão linear utilizando o método diferencial para obtenção das constantes k e n (Fotocatálise). 56
Figura 5.14 - Concentração de EE2 em função do tempo (Adsorção em CAG). 57
Figura 5.15 - Regressão linear utilizando o método diferencial para obtenção das constantes k e n (Adsorção CAG). 58
Figura 5.16 - Concentração de EE2 em função do tempo (Adsorção CAG + TiO2). 59
Figura 5.17 - Regressão linear utilizando o método diferencial para obtenção das constantes K e n (Adsorção CAG + TiO2). 60
Figura 5.18 - Comparação entre a cinética das reações. 61
Figura 5.19 - Aumento de turbidez durantes os processos que utilizaram TiO2, ou seja, adsorção e fotocatálise. 64
Figura 5.20 - TiO2 dentro dos poros do CAG. 66
Figura 5.21 - Imagem obtida da Amostra 1 - Site 2: parte da amostra de CAG + TiO2. Imagem com aumento de 250 vezes. 67

Figura 5.22 - Perspectivas da Amostra 1 - Site 2 (CAG+ TiO2 bruto), com zoom de 100x, 500x e 7000x. 68
Figura 5.23 - Análises qualitativas do site 2 da amostra 1 (CAG + TiO2 bruto) no Ponto 1... 69
Figura 5.24 - Análises qualitativas do site 2 da amostra 1 (CAG + TiO2 bruto) no Ponto 5... 69
Figura 5.25 - Análises qualitativas do site 2 da amostra 1 (CAG + TiO2 bruto) no Ponto 10. 69
Figura 5.26 - Segmentação por visão computacional da Amostra 1 - Site 2..... 70
Figura 5.27 - Amostra 2 – Site 1: carvão ativado com TiO2 imobilizado, após processo de fotocatálise, aumento da imagem em 250 vezes..... 71
Figura 5.28 - Perspectivas da Amostra 2 - Site 1, com zoom de 100x, 250x e 3000x. 71
Figura 5.29 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 2 no Ponto 2. 72
Figura 5.30 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 2 no Ponto 3. 72
Figura 5.31 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 2 no Ponto 7. 73
Figura 5.32 - Segmentação por visão computacional da Amostra 2 - Site 1..... 73
Figura 5.33 - Amostra 3 – Site 1 CAG + TiO2 Adsorção, aumento da imagem em 500 vezes. 74
Figura 5.34 - Perspectivas da Amostra 3 - Site 1, com zoom de 100x, 250x e 2000x. 75
Figura 5.35 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 3 no Ponto 1. 75
Figura 5.36 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 3 no Ponto 2. 76
Figura 5.37 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 3 no Ponto 4. 76
Figura 5.38 - Segmentação por visão computacional da Amostra 3 - Site 1..... 77
Figura 9.1 - Curva de calibração do HPLC para o EE2 utilizado. 88
Figura 9.2 - Cromatograma de EE2 da amostra de 10 minutos do processo de fotólise. 89
Figura 9.3 - Cromatograma de EE2 da amostra de 120 minutos do processo de fotólise. 89
Figura 9.4 - Cromatograma de EE2 da amostra de 10 minutos do processo de fotocatálise. .. 89
Figura 9.5 - Cromatograma de EE2 da amostra de 120 minutos do processo de fotocatálise. 90
Figura 9.6 - Cromatograma de EE2 da amostra de 10 minutos do processo de adsorção em carvão ativado granular. 90
Figura 9.7 - Cromatograma de EE2 da amostra de 120 minutos do processo de adsorção em carvão ativado granular. 90
Figura 9.8 - Cromatograma de EE2 da amostra de 10 minutos do processo de adsorção em carvão ativado granular com dióxido de titânio imobilizado. 91
Figura 9.9 - Cromatograma de EE2 da amostra de 120 minutos do processo de adsorção em carvão ativado granular com dióxido de titânio imobilizado. 91

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 - Principais classes de poluentes orgânicos emergentes. 20
Quadro 3.2 - Concentrações dos estrogênios E1, E2, E3 e EE2 no afluente e no efluente de ETEs, em água superficiais e potável de vários países..... 26
Quadro 3.3 - Potencial redox de alguns oxidantes. 29
Quadro 5.1 - Massas e classificação granulométrica do meio suporte com catalisador imobilizado. 46
Quadro 5.2 - Tempo de Coleta e Concentração de EE2 (Fotólise). 53
Quadro 5.3 - Tempo de Coleta e Concentração de EE2 (Fotocatálise). 54
Quadro 5.4 - Tempo de Coleta e Concentração de EE2 (Adsorção em CAG)..... 57
Quadro 5.5 - Tempo de Coleta e Concentração de EE2 (Adsorção CAG + TiO2)..... 59
Quadro 5.6 - Comparação dos dados cinéticos de todos os processos analisados. 61
Quadro 5.7 - Aumento da turbidez nos processos que utilizaram TiO2..... 63

LISTA DE ABREVIATURAS

Banda de Condução (BC)

Detecção de Elétrons Retroespalhados (BED-C)

Banda de Valência (BV)

Compostos de Desregulação Endócrina (CDE)

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI)

Desreguladores Endócrinos (DE)

Estrona (E1)

17β-estradiol (E2)

Estriol (E3)

17α-etinilestradiol (EE2)

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Estação de Tratamento de Água (ETA)

Estação de Tratamento de Esgoto (ETE)

Fibras de Carvão Ativado (FCA)

High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Levonorgestrel (LNG)

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH)

Bifenilas Policloradas (PCB)

Processos Oxidativos Avançados (POA)

Poluentes Orgânicos Emergentes (POE)

Poluentes Orgânicos Persistentes (POP)

Perda Por Calcinação (PPC)

Policloreto de Vinila (PVC)

Detecção de Elétrons Secundários (SED)

Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)

LISTA DE SIMBOLOS

α – alfa

β– beta

cv – cavalo-vapor

C_0 – concentração inicial

NTU – unidade nefelométrica de turbidez

$\frac{dC}{dt}$ – variação temporal da concentração

$\frac{\Delta C}{\Delta t}$ – variação da concentração pela variação do tempo

C_i – concentração no instante *i*

C_{i-1} – concentração no instante *i-1*

t_i – tempo no instante *i*

t_{i-1} – tempo no instante *i-1*

a – coeficiente angular

b – coeficiente linear

mol – mols

eV – elétron-Volt

hv – energia de um fóton

h_{BV} – lacuna na banda de valência

e_{BC} – energia na banda de valência

R^2 – coeficiente de determinação

k – constante cinética

n – grau da reação

TiO_2 – Dióxido de Titânio

WO_3 – Trióxido de tungsténio

OH – Hidroxila

H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio

O_3 – Ozônio

Z_nO – Óxido de Zinco

Fe_2O_3 – Óxido de Ferro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16

2 OBJETIVO 18

2.1 OBJETIVO GERAL 18

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18

3 REVISÃO DE LITERATURA 19

3.1 POLUENTES EMERGENTES 19

3.2 DESREGULADORES ENDÓCRINOS 23

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS 29

3.3.1 FOTÓLISE 30

3.3.2 FOTOCATÁLISE 30

3.3.3 CATALISADOR TiO_2 32

3.4 LEITO FLUIDIZADO 36

4 MATERIAL E MÉTODOS 38

4.1 AFLUENTE UTILIZADO 38

4.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA E PROCESSOS DE TRATAMENTO 39

4.3 IMOBILIZAÇÃO DO TiO_2 EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR 43

4.4 MONITORAMENTO DO SISTEMA 44

4.5 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO 44

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 46

5.1 FOTÓLISE 52

5.2 FOTOCATÁLISE 54

5.3 ADSORÇÃO CAG 56

5.4 ADSORÇÃO CAG + TiO_2 58

5.5 COMPARAÇÃO 60

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 64

6 CONCLUSÕES 77

7 SUGESTÕES 78

8 REFERÊNCIAS 79

9 APÊNDICE 88

1 INTRODUÇÃO

Os tipos de tratamentos de efluentes mais utilizados no Brasil são biológicos e físico-químico. No tratamento biológico, há três tipos de operações ou técnicas de contato entre fluidos e sólidos, denominadas leito fixo, móvel e leito fluidizado (LLORET et al, 2012).

O leito fluidizado é a técnica mais moderna entre os três tipos, esse tipo de processo tornou eficiente o contato entre o fluido e os sólidos. Os reatores de leito fluidizado apresentam muitas vantagens em relação a outras tecnologias, como maior superfície específica de contato para formação de biofilme; elevada concentração de biomassa; e baixa geração de lodo (KIM et al, 2010; YOO et al, 2012).

Apesar de os processos biológicos serem os mais utilizados e serem muito eficientes em remoção de matéria orgânica, em relação à remoção de poluentes orgânicos persistentes, esse tipo de processo não é eficiente SILVA, OTERO, ESTEVES, (2012), o que é comprovado pela presença desses poluentes em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) (MELO et al, 2009).

Alguns poluentes persistentes apresentam potencial de interferência nos sistemas endócrinos nos seres humanos e em alguns animais, e são conhecidos como compostos de desregulação endócrina (CDE), como os hormônios (KIM et al, 2015).
Essas substâncias podem desregular os organismos das seguintes formas: imitando ou causando efeito contrário ao dos hormônios endógenos; interrompendo a síntese e o metabolismo, ou interrompendo a síntese dos receptores específicos dos hormônios endógenos (SCHELL, GALLO, 2010).

As fontes de liberação de hormônios nos corpos hídricos ocorrem por meio das excretas humanas e por meio da poluição causada por efluentes industriais farmacêuticos que fabricam sinteticamente esses compostos (SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012).

Grande parte das Estações de Tratamento de Água (ETAs) e de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) do Brasil não têm por rotina o monitoramento desses poluentes persistentes e

ainda grande parte do país tem serviços escassos em tratamento de esgoto e de água, segundo dados do IBGE, (2008).

Uma comprovação de que os processos convencionais a que são submetidos os esgotos domésticos, não são eficientes na remoção de fármacos, por possuírem ação biocida ou estruturas químicas complexas não passíveis de biodegradação, são os diversos estudos que verificam a presença de fármacos no efluente das estações de tratamento e nos recursos hídricos (MELO et al, 2009).

Como exemplo, cita-se a presença de hormônios sexuais naturais e sintéticos em águas superficiais, detectada nos estudos de Portuguez et al, (2012) que encontrou na água do Rio Meia Ponte, localizado no perímetro urbano da capital de Goiás, os hormônios sintéticos etinilestradiol e gestodeno em concentrações médias de 1,485 e 1,561 μg.L-1, respectivamente.

As principais formas de eliminação dos poluentes persistentes do meio ambiente são por meio de processos mais complexos, como filtração por membrana, processos biológicos realizados por bactérias, microalgas e enzimas; os físicos como adsorção, processos oxidativos avançados como catálise, fotocatálise e oxidantes fortes (SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido muito pesquisados nos últimos anos (ZHANG et al, 2010; WANG et al, 2015) devido ao seu potencial de mineralizar a maioria dos contaminantes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, que são menos tóxicos.

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados surgem como complemento e alternativa ao tratamento de efluentes. Os estudos envolvendo fotocatálise, como os de Lloret et al, (2012), Nasuhoglu et al, (2012); Wang et al, (2015), utilizaram de forma geral, reatores nas seguintes condições: de bancada que funcionam em batelada; com lâmpadas tanto em contato direto (dentro do reator) quanto indireto; reator com apenas um compartimento, ou seja, um tipo predominante de tratamento (biológico ou físico-químico); aplicação de POA

posteriormente ao tratamento do efluente em estação de tratamento biológico, como lodos ativados.

Dessa forma, diante da comprovada presença de hormônios sexuais naturais e sintéticos em corpos d'água receptores de efluentes e do desafio e importância da remoção de tais compostos da água, este trabalho apresenta o estudo de um protótipo de um reator de leito fluidizado onde ocorrem fotólise e fotocatálise heterogênea. O leito do reator está conformado por dióxido de titânio suportado em carvão ativado granular que age como catalisador do processo. O reator funciona em fluxo contínuo com altura do leito fluidizado e tempo de detenção hidráulica (TDH) ajustáveis.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem por objetivo verificar a eficiência da fotocatálise em um reator de leito fluidizado conformado por dióxido de titânio suportado em carvão ativado granular na remoção de 17α-etinilestradiol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De forma específica, essa pesquisa propõe:

- Verificar a eficiência de remoção de 17α–etinilestradiol por meio de tratamento fotolítico, fotocatalítico e por adsorção no meio de suporte.
- Determinar a cinética de reação de remoção do 17α–etinilestradiol em cada processo de tratamento.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 POLUENTES EMERGENTES

Nos últimos anos, as principais agências ambientais regulatórias de países desenvolvidos têm trabalhado em estabelecer procedimentos de caracterização e, principalmente, controle de substância que são tidas como prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (HUTZINGER, 2006).

Mais recentemente, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (United Startes Environmental Protection Agency, em inglês), apresentou uma lista com mais de 120 poluentes prioritários (HUTZINGER,2006; USEPA, 2017). A Comissão Europeia sobre o Meio Ambiente (European Commission for Environment, em inglês) designou 132 compostos nocivos ao meio ambiente (HUTZINGER,2006; DIRECTIVE,2016), sendo 12 deles classificados como substâncias mais tóxicas já conhecidas, sendo denominados Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) ou Emergentes (POE).

Neste contexto, os contaminantes emergentes, referem-se a qualquer composto químico presente numa gama de produtos comerciais, tais como: medicamentos; produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene e agrotóxicos.

Ou ainda a quaisquer micro-organismos, que podem ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas, que não são usualmente monitoradas ou que ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas que apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambientes. (LA FARRÉ; KUSTER,2008). Quando se fala em potencial risco à saúde humana e ao meio ambiente, pode-se citar: disfunção no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos, incidência de neoplasias malignas e indução de bactérias mais resistentes.

Como resultado da entrada contínua de contaminantes emergentes na natureza, através de processos industriais, de descarte de produtos comerciais e da excreção na forma não metabolizada ou metabolizada lançados nos corpos d´água e nas redes de esgotos, os contaminantes não necessitam serem persistentes para causarem efeitos negativos (como é o caso dos POP’s) (BARCELÓ,2003).

Os contaminantes emergentes quando descartados no solo e sedimentos, podem levar à contaminação de mananciais superficiais por escoamento e de aquíferos por infiltração. O Quadro 3.1 traz a listagem das principais classes de poluentes emergentes orgânicos (LOPES,2010; PETROVIC,2005).

Quadro 3.1 - Principais classes de poluentes orgânicos emergentes.

Classe	Exemplos
Produtos farmacêuticos	
Antibióticos gerais (uso humano e veterinário)	Clorotetraciclina, critomicina, sulfametoxazol, lincomicina, trimetoprim
Analgésicos e anti-inflamatórios	Ácido acetilsalicílico, diclofenaco, paracetamol, cetoprofeno, acetoaminofeno, ibuprofeno
Drogas de uso psiquiátrico	Diazepam, fluoxetina, carbamazepina, paroxetina
Reguladores lipídicos e seus metabólitos	Benzafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
Beta-Bloqueadores	Atenolol propranolol, metoprolol, betaxolol
Meio de contrastes de raio-X	Iopamidol, diatrizoato, Iopromida, Iomeprol
Contraceptivos	Etinilestradiol, desogestrel, mestranol
Produtos de higiene pessoal	
Fragrâncias	Almíscares nitrados, policíclicos e macrocíclicos
Protetores solares	Benzofenonas, parabenos
Repelentes de insetos	N, N-dietiltoluamida
Antissépticos	Triclosano, clorofeno

Fonte: (SILVA ET AL, 2011).

O desenvolvimento de técnicas de extração mais robustas e os significativos progressos na instrumentação analítica nos últimos anos, possibilitaram a detecção e identificação de novos compostos em faixas de concentração mais baixas. Tais avanços contribuíram para o melhor entendimento do problema de contaminação no meio ambiente (SODRÉ,2010; KUSTER,2008).

Dessa maneira, os poluentes emergentes têm sido determinados nas mais variadas matrizes ambientais, como: água, efluentes industriais, sedimentos, solos, emissões gasosas, amostras

biológicas (como urina, leite, saliva, sangue e tecidos), alimentos e até ovos de pássaros, sendo as matrizes aquosas as mais analisadas (RICHARDSON, 2005; 2007; 2009).

Os analitos que mais chamam a atenção da comunidade científica são os princípios ativos fármacos, substâncias classificadas como interferentes endócrinos e substâncias contidas em produtos de higiene pessoal (GHISELLI,2007). Estes produtos chamam atenção devido ao fato de que até as mais modernas estações de tratamento de água e efluentes não apresentam processos de tratamento capazes de degradá-los ou eliminá-los completamente, principalmente quando se trata de poluentes emergentes, que apresentam alta solubilidade em água e são pouco degradáveis, como os fármacos populares (BILA, 2003; PETROVIC,2005).

Os produtos farmacêuticos são a classe de poluentes orgânicos emergentes que mais têm chamado a atenção dos pesquisadores, devido aos números crescentes de utilização de medicamentos. Neste contexto, é interessante analisar como o consumo de medicamentos tem aumentado ao longo dos anos. Silva et al (2011) cita, por exemplo, o caso da Alemanha, onde o consumo de medicamentos superou em 2001, a quantidade de 100 toneladas por ano, e em países desenvolvidos, onde os números são considerados alarmantes (TERNES,2002).

A quantidade real de medicamentos consumidos é ainda maior, pois nesses dados não estão inclusos medicamentos consumidos sem receituário médico ou ilegalmente adquiridos. No Brasil, os números de consumo de medicamentos podem ainda ser maiores, porém não há ainda dados disponíveis para análise.

Interferentes endócrinos são categorizados como substâncias químicas que podem interferir diretamente no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, inclusive os seres humanos, podendo causar câncer e prejudicar os sistemas reprodutivos. Tais substâncias podem ser de origem antropogênica, denominados xenoestrogênios, por exemplo, presentes no metabolismo animal (estrona, progesterona, testosteno, etc) e também presentes no metabolismo de plantas, como os fitoestrogênios (PETROVIC,2005).

Os xenoestrogênios podem ser representados por hormônios sintéticos de medicamentos contraceptivos, ou utilizados na pecuária animal, ou ainda em substâncias produzidas para uso na indústria e na agricultura (GHISELLI,2007).

No Brasil, a principal fonte de contaminação ambiental das águas se dá através de esgotos domésticos não tratados, uma vez que a grande maioria dos efluentes urbanos não passa pelo processo de tratamento terciário para a remoção de nutrientes e desinfecção. De acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (realizada pelo IBGE, em 2002) 82% desses efluentes são descartados em rios que são utilizados para o abastecimento de água potável. (SODRÉ e LOCATELLI, 2010).

Em 2016, um estudo com amostras de água superficial dos rios Atibaia, Ribeirão Anhumas,

Capivari e Jundiaí (Bacia do rio Atibaia), localizados na região metropolitana da cidade de Campinas, no Estado de São Paulo, revelou a presença de paracetamol, cafeína, ácido acetilsalicílico, di-n-butilftalato, bisfenol A, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol nas faixas de concentração entre 0,005 até 41,7 μgL^{-1}(SODRÉ, 2007), refletindo, assim, o baixo percentual de tratamento da Região Metropolitana de Campinas, especialmente nas regiões onde a densidade populacional é mais elevada (SODRÉ, 2007).

Poluentes emergentes foram estudados em amostras de água de rio da cidade do Rio de Janeiro (KUSTER,2009), onde foram determinados alguns interferentes endócrinos, como estrogênio, progesterona, estrona, estradiol, etc. Os resultados revelaram níveis mais elevados para os fitoestrogênios (daidzeína, coumestrol e genisteína), com valores de até 366 ngL^{-1} seguidos por progesterona com 47 ngL^{-1} e de estrogênios e seus conjugados com até 7 ngL^{-1}.

Os resultados mostraram que os compostos analisados estão ocasionalmente presentes em níveis relativamente altos, indicando que os rios estudados receberam carga de efluentes não tratados de diferentes fontes, ou que tratamento de efluentes não foi eficiente para sua completa remoção (KUSTER,2009).

Estudos de degradação de POE são de extrema importância para avaliar a cinética de transformação desses compostos, bem como estudar quais são os novos compostos formados e sua potencial toxicidade. Nesse sentido, pode-se citar a utilização da HPLC combinada ao

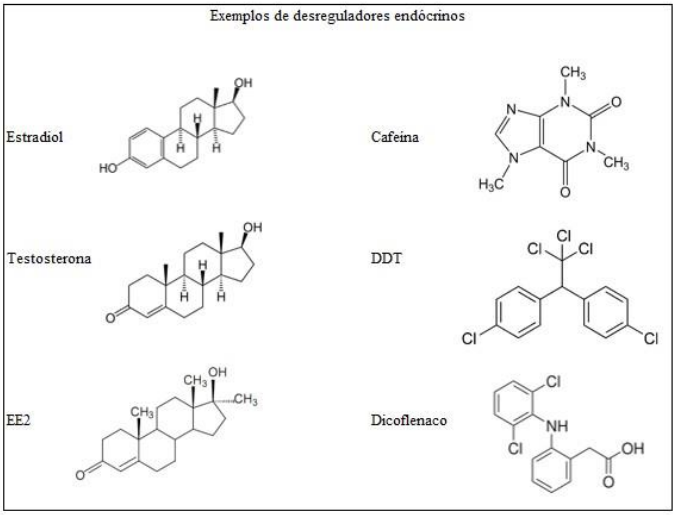
detector de UV e MS (Massas), e a avaliação da cinética de degradação do interferente endócrino (VIERA, 2009).

3.2 DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Nos últimos anos, os desreguladores endócrinos (DE) ganharam destaque nas pesquisas de diferentes áreas do conhecimento. Essa atenção é devida à capacidade dessas substâncias em interferir no sistema endócrino de organismos aquáticos e terrestres, causando efeitos negativos ao desenvolvimento e à saúde dos mesmos.

Os DE são conhecidos como agentes exógenos com poder de imitar ou inibir a ação natural do sistema endócrino em animais e humanos, tais como a síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios. O sistema endócrino influencia a homeostase, reprodução, metabolismo, desenvolvimento e comportamento dos seres vivos (SCHELL, GALLO, 2010). Os DE fazem parte de várias categorias de produtos químicos, como farmacêuticos, de higiene pessoal, hormônios naturais e sintéticos dentre outros (CAMPBELL et al, 2006). É comum serem hidrofóbicos e apresentarem anéis aromáticos, como apresentados na Figura 3.1 (CHANG et al, 2009).

Figura 3.1 - Exemplos de estrutura química de desreguladores endócrinos.



Fonte: Adaptado de CHANG et al, 2009.

Há três grupos principais de hormônios, os sexuais masculinos, conhecidos como andrógenos; os sexuais femininos, conhecidos como estrógenos; e hormônios da gravidez ou progestógenos. Os estrogênios são muito ativos biologicamente, e estão ligados a vários tipos de câncer.

Os estrogênios naturais compõem um dos três grupos de hormônios esteróides sexuais, classificados como estrogênios, androgênios e progesterona. Os mesmos são produzidos principalmente pelos ovários sob o comando de hormônios proteinóides liberados na corrente sanguínea (FIESER, 1959). Eles são responsáveis pelo desenvolvimento de características femininas no início da puberdade e possuem um papel importante na diferenciação sexual, no desenvolvimento pré e pós-nascimento.

Os hormônios que causam maior preocupação, devido tanto ao poder de desregulação quanto pela quantidade lançada no meio ambiente continuamente, são os estrogênios naturais estriol (E3), estrona (E1), 17β-estradiol (E2) e o sintético 17α-etinilestradiol (EE2), que foi desenvolvido para ser utilizado como repositor hormonal e contraceptivo. Estes hormônios causam respostas máximas em seus receptores, devido a sua conformação que facilita o seu reconhecimento. Devido a esse poder e ao alcance que os poluentes têm por meio da disposição de efluente, esses hormônios são os maiores responsáveis pelos efeitos de desregulação endócrina (REIS FILHO et al, 2006).

Uma vez que estes hormônios são produzidos naturalmente ou consumidos como medicamentos, são eliminados e encaminhados por diversas rotas ao ambiente (HALLING-SORENSEN et al.,1998). Primeiramente há produção nos organismos (seres humanos e animais) ou ingestão na forma de medicamentos. Posteriormente há excreção, para a rede coletora de esgotos no caso dos humanos. Em muitos casos, o esgoto é lançado nos corpos d'água diretamente. Em outros casos, o esgoto passa por tratamento em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e o efluente é lançado no corpo d'água. Para a excreção animal, o destino é o solo, de onde se atinge o manancial superficial, por escoamento, ou subterrâneo, por infiltração.

Estas fontes fornecem água para abastecimento público após passagem por tratamento em Estações de Tratamento de Água (ETAs). Desta forma, as substâncias não removidas nos processos de tratamento de esgoto e de água passariam a ser ingeridas pela população (LOPES et al, 2008).

A principal via de contaminação do ambiente aquático é o lançamento de efluente tanto sem tratamento quanto após tratamento em ETE's. Assim como o efluente bruto, o tratado também é uma fonte de contaminação, pois as estações de tratamento não são eficientes na remoção de DE, seja por problema operacional ou tecnológico. As condições do ambiente aquático onde os estrogênios são inseridos interferem em seu comportamento, como temperatura, turbidez, alcalinidade, oxigênio dissolvido, radiação, matéria orgânica, pH, e concentração de outras substâncias, dificultando a determinação do comportamento desses compostos no meio. Como os estrogênios são lipofílicos e têm baixa volatilidade, os processos de sorção em sedimentos suspensos, reduzindo a concentração de estrogênios na fase aquosa, são favorecidos. Como há muitas variáveis interferentes no comportamento dos estrogênios no meio aquático, necessita-se de estudos mais detalhados para entender a sua dinâmica de distribuição no meio (REIS FILHO et al, 2006).

Segundo estudos realizados na Inglaterra, foram encontrados peixes à jusante de pontos de lançamento da Estações de Tratamento de Esgoto, que apresentaram alterações no aparelho reprodutor. Neste caso, os peixes machos produziam uma proteína denominada vitelogenina, normalmente produzida por fêmeas sob a influência do hormônio estrogênico 17-β-estradiol (FENT, 1996).

De forma simplificada, a ação de um determinado hormônio inicia-se através da sua ligação a um receptor específico, os receptores estrogênicos, no interior da célula (ROEPKE, 2005). Após a ligação com o receptor específico, reações envolvendo os ácidos ribonucleico e desoxirribonucleico (RNA e DNA) resultam na produção de uma proteína específica denominada vitelogenina, responsável pelas características sexuais femininas secundárias.

Estudos recentes indicam que peixes machos expostos à contaminação de rios e lagos com hormônio sintético EE2 estão sujeitos a feminização, ou seja., desenvolvimento de características sexuais femininas secundárias.

Para o caso do etinilestradiol, a indução da vitelogenina ocorre em exposições de 10 ngL^{-1}, a 10ºC (FENT, 1996). Tais relatos demonstram a relevância dos hormônios como contaminantes ambientais, pois os mesmos estão dispersos no ambiente em concentrações cujo potencial estrogênico pode ser significativo (LOPES et al, 2008), como pode ser visto em vários países na Quadro 3.2.

Quadro 3.2 - Concentrações dos estrogênios E1, E2, E3 e EE2 no afluente e no efluente de ETEs, em água superficiais e potável de vários países.

Origem	Estrogênios ($ng\ L^{-1}$)				Fonte
	E1	E2	E3	EE2	
Afluente ETE					
Canadá	41	15	250		Lee & Peart (1998)
Brasil (Rio de Janeiro, ETE Penha)	40	21			Ternes et al. (1999)
Alemanha	27	15			Ternes et al. (1999)
Itália	52	12	80	3,0	Baronti et al. (2000)
Brasil (Campinas)	4.800	6.700			Ghiselli (2006)
Brasil (Araraquara)		31			Araújo (2006)
Efluente ETE					
Canadá	14	< 5	30		Lee & Peart (1998)
Inglaterra	76	10		4,3	Desbrow et al. (1998)
Canadá	3	6		9	Ternes et al. (1999)
Brasil (Rio de Janeiro, ETE Penha)	7	< 1			Ternes et al. (1999)
Holanda	4,5	0,9		< LD[a]	Belfroid et al. (1999)
Alemanha	9	< 1		1	Ternes et al. (1999)
Itália	9,3	1,0		0,45	Baronti et al. (2000)
Brasil (Campinas)	4.100	5.600			Ghiselli (2006)
Água superficial					
Inglaterra				2 a 15	Aherne & Briggs (1989)
Holanda	0,3				Belfroid et al. (1999)
Alemanha	4,1	3,6		5,1	Kuch & Ballschmiter (2001)
EUA	< 0,3	< 0,1			Boyd et al. (2003)
Espanha	22	< 2,5	< 2,5	< 2,5	Rodriguez-Mozaz et al. (2004)
Israel			8,8	6,1	Barel-Cohen et al. (2006)
Brasil (Campinas)[b]	5.000	6.000			Ghiselli (2006)
Brasil (Jaboticabal)	600	30,6			Lopes (2007)
Brasil (São Carlos)		1,5			Guimarães (2008)
Água potável					
Inglaterra				< 1 a 4	Aherne & Briggs (1989)
Alemanha	0,6	2,1		0,50	Kuch & Ballschmiter (2001)
EUA	< 0,3	< 0,1			Boyd et al. (2003)
Espanha	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	Rodriguez-Mozaz et al. (2004)
Brasil (Campinas)	< 1,059	2.600			Ghiselli (2006)
Brasil (Jaboticabal)		6,9			Lopes (2007)
Brasil (São Carlos)		1,5			Guimarães (2008)

[a] LD: 0,3 a 1,8 $ng\ L^{-1}$.

Fonte: Adaptado de LOPES et al, 2008.

Processos como biodegradação, fotólise e adsorção, contribuem para a remoção parcial dos hormônios liberados nas fontes de água. Há indícios que a exposição humana aos hormônios estrogênicos contribui com a redução da fertilidade masculina e com o aumento da incidência de câncer de mama. Para a biota, a principal consequência consiste na feminização de peixes machos e na redução do crescimento de plantas. Embora a eficiência dos tratamentos de água convencionais não tenha sido esclarecida totalmente, os tratamentos avançados demonstram remoção acima de 90%. Os processos de tratamento de esgoto apresentam diferentes eficiências para remoção destas substâncias (LOPES et al, 2008).

Alguns mecanismos atuam na depuração destas substâncias, quando dispersas no ambiente. A adsorção ao sedimento do leito do corpo d´água consiste em um desses mecanismos e ocorre preferencialmente nas primeiras 24 horas de contato (HOLTHAUS et al, 2002). Sendo assim, uma vez que a saturação do sedimento é atingida, o potencial deste mecanismo para inertizar novos lançamentos se torna praticamente nulo (LOPES et al, 2008).

Além disto, o potencial de adsorção em argilas é bastante insignificante (entre 0 e 5%, para hematita), sendo melhorado quando a argila se encontra associada à matéria orgânica (atinge valores máximos próximos à 20%) (SCHÄFER et al., 2003). O aumento da salinidade também promove o aumento da adsorção entre os hormônios e as partículas de sedimento (LAI et al., 2000), provavelmente devido à redução da solubilidade dos hormônios.

A biodegradação consiste num mecanismo mais eficiente que a adsorção para remoção dos hormônios estrogênicos do ambiente. Na avaliação da biodegradabilidade dos estrogênios foi observado que em um dia, cerca de 88% de 17-β-estradiol pode ser biodegradado aerobicamente e em cinco dias, 50% dele é biodegradado anaerobicamente. No entanto, esta biodegradação do 17-β-estradiol é acompanhada pelo aumento da concentração de estrona, e posteriormente de outros produtos que apresentam potencial estrogênico (LEE & LIU, 2002).

Muitos trabalhos relatam que a decomposição de estrógenos é frequentemente incompleta, uma vez que apresentam taxa de remoção variável dependente do processo utilizado. Por exemplo, como elucidado em (BARBER, 2009), o hormônio E2, em concentração inicial (C_0) de 34 ngL^{-1}, apresentou uma remoção máxima de 90 % em 54 dias utilizando processo

biológico em uma planta de tratamento de efluentes de esgoto. Por outro lado, o tratamento de uma solução aquosa de EE2 com C_0= 20 mgL^{-1}, preparada a partir de uma solução de EE2 100 mgL^{-1} em etanol, apresentou constante de velocidade de degradação igual a 0,0084 min^{-1}, utilizando radiação UV, com 90 % de remoção após 90 minutos.

TANIZAKI et al, (2002) e LIU, (2003) relatam a decomposição de apenas 20 % de E2 e EE2 ao tratar 1 L de solução contendo 100 μgL^{-1} dos hormônios com radiação UV. Entretanto, quando utilizaram o fotocatalisador TiO_2 imobilizado, 90 % de degradação foi alcançada após 30 minutos de irradiação, com constantes de velocidade de 0,058 e 0,050 min^{-1} para E2 e EE2, respectivamente.

A literatura apresenta propostas de mecanismos de oxidação do hormônio estradiol por meio de Processos Oxidativos Avançados (POA). ZHANG et al, (2006) sugeriram, através de análise de cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa CG/MS de EE2 337 $\mu molL^{-1}$ dissolvidos em uma mistura de acetonitrila/água (40/60, V/V), que a oxidação indireta do estradiol se inicia através do ataque de um radical •OH ao átomo C_2 na molécula. Esta interação é favorecida pelo grupo hidroxila ligado ao anel aromático, promovendo ao final do processo a formação de ácidos carboxílicos que antecedem a mineralização do hormônio.

Dentre os processos de tratamento de efluentes, os biológicos são os mais utilizados. Isso se deve ao fato de serem capazes de tratar grandes volumes, alcançando altas taxas de degradação da matéria orgânica e terem custos relativamente baixos. Mas em relação a remoção de poluentes orgânicos persistentes, como os DE, esse tipo de processo não é eficiente. Alguns estudos de biodegradação de fármacos resultaram em taxas de remoção de apenas 50 % para sistemas de lodos ativados. Nesse contexto, e considerando os trabalhos citados, os processos oxidativos avançados surgem como complemento e/ou alternativa ao tratamento de efluentes para a remoção desses poluentes (SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012).

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Um grande desafio tecnológico é a remoção desses poluentes orgânicos do meio ambiente. Os tratamentos convencionais não são eficientes na remoção desse tipo de poluente, gerando a necessidade de tecnologias capazes de solucionar esse problema.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA), assim, surgem como uma solução à degradação de POPs, devido a eficiência e baixo custo operacional para tratar águas residuárias. Os POA podem provocar a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, por meio da oxidação realizada pelos radicais hidroxila (OH). Esses radicais podem ser formados por vários processos, que são denominados como heterogêneos ou homogêneos, de acordo com a presença, ou ausência de catalisadores sólidos. Esses processos podem ser potencializados na presença de irradiação de luz (SILVA et al, 2012).

A formação dos radicais hidroxila pode ocorrer por meio de reações que envolvem oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio, ozônio, e semicondutores como óxido de zinco, dióxido de titânio e radiação ultravioleta (UV). O Quadro 3.3 apresenta o potencial redox de alguns oxidantes, nota-se que apenas o flúor supera o radical hidroxila, formado com a utilização de TiO_2.

Quadro 3.3 - Potencial redox de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,8
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

As principais vantagens dos POA são descritas a seguir:

- Poder de mineralização do poluente, diferente de outros processos que apenas o transferem de fase;

- Devido ao poder de mineralização são utilizados para degradação de compostos refratários;
- Podem ser aplicados como pré ou pós tratamento de outros processos;
- Têm forte poder oxidante e cinética de reação elevada;
- Há a possibilidade de não formação de subprodutos, devido a mineralização do poluente;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

3.3.1 FOTÓLISE

A fotólise é um tipo de POA classificado como sistema homogêneo, pois não utiliza catalisador na forma sólida, e a luz é a única fonte utilizada para degradar o poluente.

A eficiência da fotólise é menor em relação a outros processos que envolvem a geração de radicais hidroxila, o que faz com que a radiação ultravioleta seja combinada com outros catalisadores, como H_2O_2, O_3, ou em conjunto. Outra aplicação da irradiação é na desinfecção de água, desde que aplicada com comprimento de onda de 253,7 nm (SILVA, OTERO, ESTEVES, 2012).

3.3.2 FOTOCATÁLISE

Enquanto a fotólise é classificada como um tipo de POA homogêneo, a fotocatálise classificase como heterogênea, pois o processo ocorre na presença de catalisadores semicondutores. O processo acontece por meio de reações redox induzidas pela radiação na superfície de catalisadores, como por exemplo, dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), trióxido de tungstênio (WO_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) (SILVA et al, 2012).

Os catalisadores semicondutores apresentam duas regiões energéticas denominadas de bandas, relacionadas à movimentação dos elétrons. São as bandas de valência (BV) e banda de condução (BC). A primeira é uma região de menor energia, onde os elétrons não possuem movimentos livres, já a segunda é de maior energia e os elétrons se movimentam livremente através do cristal, gerando condutividade elétrica, como ocorre nos metais. Existe entre essas

duas regiões uma zona de “band-gap”, que representa a energia mínima necessária para excitar o elétron para que ele saia da banda de valência para a banda de condução energia fornecida pela radiação UV, por exemplo (IBHADON, FITZPATRICK, 2013).

A degradação fotocatalítica com semicondutor é um método promissor para a remoção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos da água. A fotocatálise com o TiO_2, tem sido aplicada com sucesso na destruição de inúmeras classes de compostos como alcanos, haloalcanos, álcoois, ácidos carboxílicos alifáticos, alcenos, haloalcenos, aromáticos, haloaromáticos, fenóis, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas, corantes e hormônios (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

Várias pesquisas tiveram sucesso na utilização de processos de fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2, na degradação de estrogênios como nos estudos de Oliveira et al, (2015) e Wang et al, (2015).

Oliveira et al, (2015), estudaram a remediação de 17α-ethinylestradiol em solução aquosa ($10 mgL^{-1}$) por meio de fotocatálise e fotocatálise eletroquimicamente assistida utilizando TiO2 e TiO2 / WO_3 e obtiveram diminuição da estrogenicidade do EE2, analisada por meio de sistema CLAE, e remoção de matéria orgânica mensurada por carbono orgânico total. Os resultados obtidos foram de remoção de 35 % de EE2, após 4 h de tratamento por fotocatálise heterogênea com TiO_2, enquanto que para o tratamento utilizando TiO_2/ WO_3 a remoção foi de 45 %. O maior desempenho foi alcançado na fotocatálise eletroquimicamente assistida, quando um fio de platina foi introduzido no sistema, a remoção utilizando TiO_2 e TiO_2/ WO_3 aumentou para 48% e 54% respectivamente.

Nasuhoglu et al, 2012 estudaram a remoção de EE2 e levonorgestrel (LNG) de efluente de uma indústria farmacêutica, por meio de processo fotolítico e fotocatalítico utilizando como catalisador o TiO_2 em suspensão, em concentração de 0,2 gL^{-1} para cada experimento (previamente agitado em aparelho de ultrassom).

O reator utilizado foi um cilindro de vidro, com volume de 2 L, 21,5 cm de altura e 10,8 cm de diâmetro. As paredes do mesmo foram revestidas com papel alumínio para evitar

exposição à radiação ultravioleta. A lâmpada ultravioleta (potência máxima de 254 nm) foi inserida no centro do reator. Cada experimento foi realizado com 1,6 L de afluente. Por meio de agitação magnética o afluente foi mantido em agitação, e foi fornecido oxigênio por aspersor localizado na parte inferior do reator.

Quanto ao afluente, foram utilizados quatro diferentes matrizes para a análise de eficiência de remoção, que foram: cada analito em água ultrapura, analitos similares em água ultrapura; vários compostos em água de torneira, incluindo o corante tartrazina, e o efluente real oriundo da primeira lavagem dos recipientes utilizados na fabricação dos anticoncepcionais. Este estudo concluiu que a fotocatálise com TiO_2 foi mais eficiente que a remoção apenas por fotólise; que os processos de fotólise e fotocatálise são mais eficientes quando os contaminantes estão isolados em matrizes sintéticas formadas pelo contaminante e água ultra pura; que há interferência na absorção da radiação ultravioleta devido a presença de contaminantes não identificados no efluente real da indústria farmacêutica; e que o processo de fotocatálise apresentou eficiência mesmo em efluente real.

3.3.3 CATALISADOR TiO_2

Dentre o conjunto das propriedades exibidas pelo TiO_2 sua propriedade semicondutora tem motivado um grande número de trabalhos científicos (LINSEBIGLER et al., 1995; PALMISANO et al., 2007).

Os principais fatores que determinam a característica semicondutora de um material estão relacionados com sua composição química e estrutura cristalográfica (MILLS e LE HUNTE, 1997; DIEBOLD, 2004; CORONADO et al., 2008). Defeitos estruturais, que podem ser induzidos ou intrínsecos do próprio material, conferem um arranjo eletrônico que pode ser aproximado por uma estrutura eletrônica sob a forma de bandas de energia (banda de valência e banda de condução) (HOFFMANN et al., 1995; VYACHESLAV e SERPONE, 2006).

Em um semicondutor, o processo de mobilidade eletrônica é iniciado pela promoção de um elétron que se encontra na banda de valência, para a banda de condução. No entanto, é necessário que a energia absorvida seja maior ou igual à energia necessária para essa

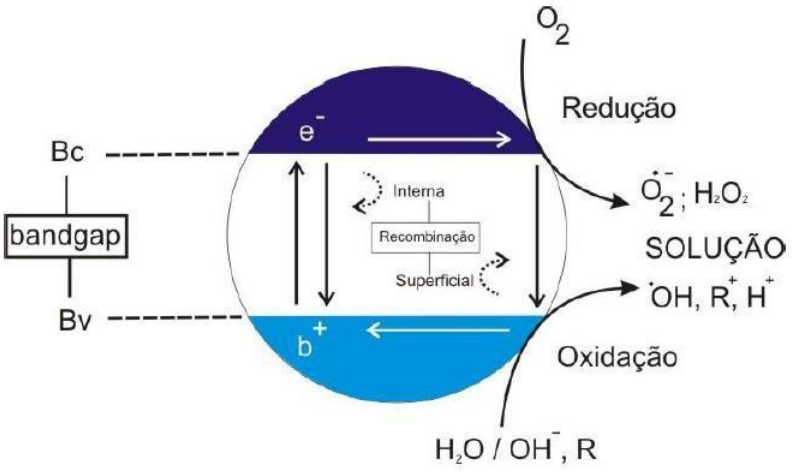
transição, como indicado na Figura 3.2 Essa diferença de energia é conhecida como energia de transição ou energia de band gap, que varia de 3,0 eV a 3,2 eV no TiO_2 (VYACHESLAV e SERPONE, 2006; GUISBIER et al., 2008).

As propriedades dos semicondutores são altamente influenciadas pela estrutura cristalina e composição química, portanto, um fator crítico para sua propriedade é a presença de possíveis impurezas.

O emprego do TiO_2 em fotocatálise heterogênea – processos oxidativos avançados - somente é possível em virtude de suas características semicondutoras. Dessa forma, a produção do par elétron-lacuna a partir da excitação eletrônica do TiO_2 e a consequente produção de radicais oxidantes e redutores (GAO et al., 2002), vem abrindo novas possibilidades para o emprego desse material.

Na Figura 3.2 é apresentada a reação fotoquímica, iniciada a partir da produção do par elétron-buraco na superfície do TiO_2, que leva a formação de radicais hidroxila e outras espécies ativas de oxigênio (ANDREOZZI et al., 1999).

Figura 3.2 - Representação esquemática do processo de produção de radicais oxidantes a partir de uma partícula de TiO_2 em solução.



Fonte: (BATISTA et al, 2010).

O processo de formação da espécie oxidativa radical hidroxila (OH•), através da exposição de dióxido de titânio a radiação apropriada já é bem conhecida na literatura (FOX e DULAY, 1995). A ação do radical livre sobre a matéria orgânica, em sucessivos ataques à sua estrutura, pode levar à sua mineralização, que é a conversão em CO_2, NO_3^- e H_2O (TANAKA et al., 2000; TABORDA et al., 2001). A extensão dessa foto-oxidação é dependente do tempo de exposição ao TiO_2 irradiado (BRUCATO e RIZZUTI, 1997), do pH do meio (HOFFMANN et al., 1995) e da concentração de matéria em solução.

A geração de radicais altamente oxidantes, tais como os radicais de hidroxila, faz do TiO_2 um material promissor para promover a oxidação de matéria orgânica. Pensando em substâncias de alto poder carcinogênico como dioxina, certos hormônios e medicamentos, e metais pesados em geral - cuja remoção através dos meios convencionais ainda não são eficientes, o emprego do TiO_2 pode ser um diferencial.

3.3.3.1 FOTOATIVAÇÃO DO TiO_2

Como o TiO_2 é um semicondutor, em seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos, e devido a isso não conduz eletricidade. Porém, é possível através da irradiação de fótons, com energia igual ou maior à de band – gap, provocar a excitação eletrônica e promover o elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando par de elétron/lacuna. Esse par elétron/lacuna pode realizar recombinação externa ou participação em reações de óxido-redução com absorção de espécies como H_2O, OH^-, O_2 e compostos orgânicos (IBHADON, FITZPATRICK, 2013).

A Equação 3.1 representa a ativação do TiO_2 por meio de energia superior à de band – gap, que promove um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração de uma lacuna (h+) na banda de valência.

$$TiO_2 + hv \rightarrow h_{bv}^{+} + e_{bc}^{-} \qquad (3.1)$$

Os radicais hidroxila podem ser formados por reações de oxidação ou redução. Sendo que as reações de redução ocorrem entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo superóxido, que pode produzir peróxido de hidrogênio que por sua vez, produz radicais

hidroxila. Já as reações de oxidação, ocorrem entre a lacuna da banda de valência e a água ou com íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila (IBHADON, FITZPATRICK, 2013).

3.3.3.2 IMOBILIZAÇÃO DO TiO_2 EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR (CAG)

A utilização do TiO_2 em suspensão é eficiente do ponto de vista de proporcionar maior área superficial e maior eficiência nas reações que aproveitam fótons emitidos por fontes luminosas, porém em aplicações práticas, o uso do catalisador em suspensão demanda a remoção do mesmo do efluente tratado, por meio de processos como coagulação e floculação, filtração e centrifugação, o que gera complexidade no sistema de tratamento e aumento de custos (Borges et al, 2016).

Por esse motivo, vários trabalhos têm como objetivo a imobilização do catalisador em diversas matrizes inertes, como apresentado por Albarelli, et al (2009), que imobilizaram TiO_2 e conseguiram reutilizar três vezes as esferas no processo fotocatalítico, sem que diminuísse o diâmetro das esferas; Borges et al (2016), que testaram a imobilização do dióxido de titânio em três diferentes meios suporte (carvão ativado granular, zeólita material cerâmico) para utilização em fotocatálise para remoção do antibiótico sulfametoxazol (SMX) o obtiveram eficiência de 90% de remoção em 3,5 horas de contato entre o meio suporte e a água contendo o SMX dentre outros estudos.

O trabalho de Ocampo-pérez et al, (2011), concluiu que há melhoria da atividade fotocatalítica do TiO_2 quando se utiliza CAG e TiO_2, devido ao efeito sinérgico entre essas duas substâncias. Esse efeito sinérgico foi atribuído a adsorção do substrato no CAG e a facilidade do transporte de carga pela estrutura do carvão, favorecendo a geração do radical hidroxila pois a superfície do CAG não favorece a recombinação do par elétron e lacuna do dióxido de titânio.

Um ponto negativo a se observar é que a imobilização do TiO_2 pode gerar um bloqueio parcial dos poros do CAG, mesmo este possuindo poros grandes e grande área superficial. (VELASCO, PARRIA e ANIA, 2010).

O carvão faz parte do ciclo do carbono na Terra, portanto é encontrado largamente na natureza. Alguns materiais utilizados para a obtenção de carvão são madeira, turfa, cascas de frutas, subprodutos da agricultura entre outros produtos. (ROSA, 2014).

A ativação desses materiais de forma natural ou artificial, pode ser realizada fisicamente através de carbonização (a aproximadamente 1000 °C) em ausência de oxigênio, em atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio ou por ativação/oxidação do material precursor por meio de exposição a agentes oxidantes em condições de altas temperaturas e pressão. E ainda por meio de ativação química, que acontece pela impregnação do material precursor com um agente desidratante seguida de pirólise em temperaturas brandas. (AL-SWAIDAN e AHMAD, 2011).

A ativação do carvão, promove a obtenção de materiais mais porosos e de grande área superficial, além de eliminar elementos não carbonáceos do carvão (AL-SWAIDAN e AHMAD, 2011).

Os poros do carvão ativado são classificados de acordo com os tamanhos, macro poros (>25 nm), meso (1-25 nm) e micro poros (< 1nm). A área superficial pode variar entre 900 a 1200 m^2g^{-1}, conferido grande capacidade de adsorção, fácil obtenção, estabilidade térmica e baixo custo (LEARY e WESTWOOD, 2011).

Alguns exemplos de formas de carvão ativado são o carvão ativado em pó (CAP), fibras de carvão ativado (FCA) e carvão ativado granular (CAG), são classificados assim segundo as características de sua superfícies e métodos de preparo (ROSA, 2014).

3.4 LEITO FLUIDIZADO

Uma das técnicas de contato entre fluidos e sólidos é a do leito fluidizado. A técnica consiste na suspensão dos sólidos devido ao fluxo vertical ascendente do fluido a uma velocidade na qual as forças de arraste e de empuxo se igualam ao peso das partículas, e esse equilíbrio possibilita a fluidização. Nesse tipo de operação, é mais eficiente a transferência de calor e de

massa, menor o acúmulo de biomassa e maior a facilidade de remoção e adição de material ativo (KIM et al, 2010; LLORET et al, 2012; ERSEVER et al, 2014).

Assim, reatores de leito fluidizado, têm composição vertical e a massa líquida tem fluxo ascendente promovendo a suspensão das partículas sólidas do leito. Essas partículas são utilizadas como suporte dos microrganimos formadores de biofilmes, que realizam a decomposição da matéria orgânica presente no afluente adicionado no reator, como nos estudos de Ersever et al, (2014) e KIM et al, (2010).

O processo de fluidização passa por etapas, a primeira delas é o início do fluxo de massa líquida através do leito, onde o fluido perde pressão ao atravessar o leito poroso em baixa velocidade, porém não movimenta as partículas. O fluxo e o aumento da perda através do leito continuam até que aumenta a porosidade entre as partículas sólidas, o que acontece quando o peso aparente das partículas é equilibrado com a pressão do líquido, assim, o aumento na velocidade gera expansão do leito e do movimento das partículas.

A velocidade mínima de fluidização varia de acordo com a densidade das partículas e de seus tamanhos. A massa específica dessas partículas deve ser maior que a do líquido, para que as mesmas não sejam arrastadas do reator. Dessa forma, deve-se controlar a vazão para que a mesma mantenha as partículas em movimento e expansão, porém sem provocar o arraste das partículas com o efluente.

No leito fluidizado a movimentação das partículas é de fundamental importância para controle operacional, formação de biofilme e eficiência do reator. A velocidade vertical do fluido controla a movimentação das partículas e consequente fluidização do leito sólido, essa velocidade é viabilizada por meio de recirculação do líquido ou por injeção de gás.
Como resultado de alguns estudos que visavam o aumento da eficiência dos processos anaeróbios, foram aplicados processos de fluidização em reatores anaeróbios (CABELLO et al, 2009).

Estudos como o de Ersever et al, (2014), avaliaram e comprovaram a eficiência de aplicação de reator anaeróbio de leito fluidizado, para tratamento de efluente de processos de osmose

reversa, rico em amônia e nitrogênio. Neste estudo, foi realizada a modelagem matemática dos processos de adsorção no leito, otimização do processo de biodegradação e desnitrificação e calibração das melhores condições de operação (tempo de detenção hidráulica e concentração de nitrato). Enquanto Lloret et al, (2012) compararam a eficiência de remoção de estrogenicidade de E1, E2 e EE2, com enzima lacase, em leito fixo e em leito fluidizado. Os resultados para o processo em leito fixo foram de 65 e 80 % enquanto que para o leito fluidizado foram de até 90 % e a constante de velocidade de degradação foi três vezes maior que no processo de leito fixo.

O trabalho de Xing et al, 2011 utilizou carvão ativado granular em leito fluidizado para tratamento aeróbio de águas residuais sintéticas contendo matérias orgânicas sintéticas (como ácido húmico, ácido tânico, lignina, polissacarídeos e outros carboidratos com alto teor molecular), esse efluente possuía cerca de 10 mgL^{-1} de matéria orgânica dissolvida, nitrogênio total entre 17,5 e 20 mgL^{-1} e fósforo total entre 2,9 e 3,9 mgL^{-1} . O processo teve sucesso na remoção de matéria orgânica e nutrientes, durante os 15 dias de operação.

Dentre as vantagens do leito fluidizado, destacam-se a o contato da biomassa com o afluente, eficiência de remoção de matéria orgânica, aumento da área de contato do material suporte, menor produção de lodo, menor colmatação do leito, alteração do volume do suporte em relação ao volume útil do reator e função do grau de fluidização (CABELLO et al, 2009; Lloret et al, 2012) e redução no tempo de retenção hidráulica (Saravanane e Murthy, 2000).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos todos os materiais utilizados e os métodos adotados para a realização da pesquisa.

4.1 AFLUENTE UTILIZADO

Para realizar os estudos de eficiência do reator para os processos aplicados, quanto à remoção de EE2, foi simulado um afluente utilizando 50 mg desse hormônio que após pesado foi colocado em balão com volume de 100 mL e o volume foi completado com acetonitrila PA. para dissolver o EE2. Então, uma solução de 0,5 $mg(ml)^{-1}$ foi a solução padrão adicionada ao

reator como efluente. Como o volume útil do reator é de 10 *L*, a concentração inicial de EE2 aproximada no reator foi de 5 mgL^{-1} (50 mg/10 L). A definição da concentração se baseou nos estudos de Yargeau et al. (2012) e também no limite máximo de detecção do HPLC, que era de 5 mgL^{-1}. O padrão de EE2 foi doado por uma indústria farmacêutica.

O efluente foi diluído em água de torneira e não água destilada, optou-se por utilizar água da torneira para que o efluente fosse mais próximo do efluente real gerado nas indústrias e residências, já que estas utilizam água do abastecimento público para usos gerais como limpeza.

Foi escolhido o 17α–etinilestradiol (EE2), por ser um estrogênio sintético amplamente utilizado em contraceptivos orais e de terapia de reposição hormonal e devido ao seu poder de estimulação no sistema hormonal dos organismos vivos mesmo em baixas concentrações, da ordem de ngL^{-1}, como citado em estudos como o de Kidd et al, 2007, que avaliou a extinção de peixes em um lago devido a concentrações de EE2 na ordem de 5-6 ngL^{-1}.

4.2 DESCRIÇÃO DO SISTEMA E PROCESSOS DE TRATAMENTO

O sistema de tratamento construído é composto por diversas partes, como apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2, tais como:

- Uma bomba com potência de 0,5 *cv*;
- Um protótipo de reator formado por coluna de acrílico com diâmetro interno de 8 *cm*, espessura de 3 mm e volume útil (sem contabilizar o volume dentro das mangueiras) de 10 *L*;
- Tubulações de PVC de 200 *mm* de diâmetro, fixadas externamente ao acrílico onde foram fixadas 4 lâmpadas de luz ultravioleta;
- lâmpadas de UV que possuem comprimento de onda igual a 240 *nm*, sendo 2 com potência de 20 *W* e 2 com potência de 15 *W*, igualmente espaçadas entre si;
- Tubulação de PVC na extremidade superior do acrílico com a função de decantador evitando a saída de meio suporte do reator para as mangueiras e bomba.

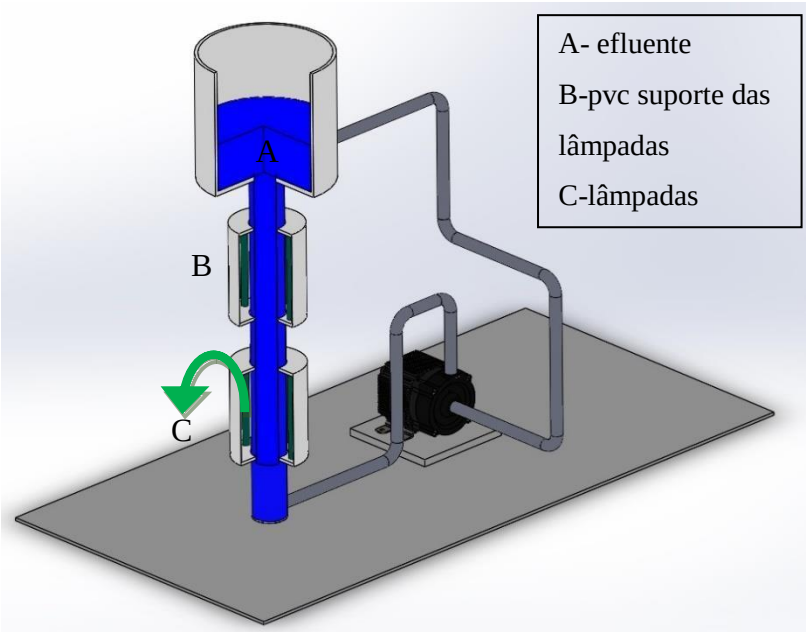
Para viabilizar a fluidização o próprio líquido era recirculado dentro do sistema para fluidizar o meio suporte com dióxido de titânio imobilizado. O TiO_2 pc 105, utilizado, possui composição de anatase maior que 99%.

A escolha dos processos de fotocatálise e fotólise se justifica por apresentarem resultados eficientes na remoção de poluentes emergentes como o EE2 (Pan et al, 2014). O catalisador utilizado foi o dióxido de titânio imobilizado em carvão ativado granular, segundo o método de Borges, et al (2016), como será descrito no tópico 4.3.
As análises foram feitas em bateladas de 2 horas cada uma. As bateladas realizadas foram:

- Etapa 1: Processo fotolítico;
- Etapa 2: Processo fotocatalítico, utilizando dióxido de titânio imobilizado em Carvão Ativado Granular (CAG);
- Etapa 3: Processo de adsorção apenas no CAG;
- Etapa 4: Processo de adsorção no CAG com TiO_2 imobilizado.

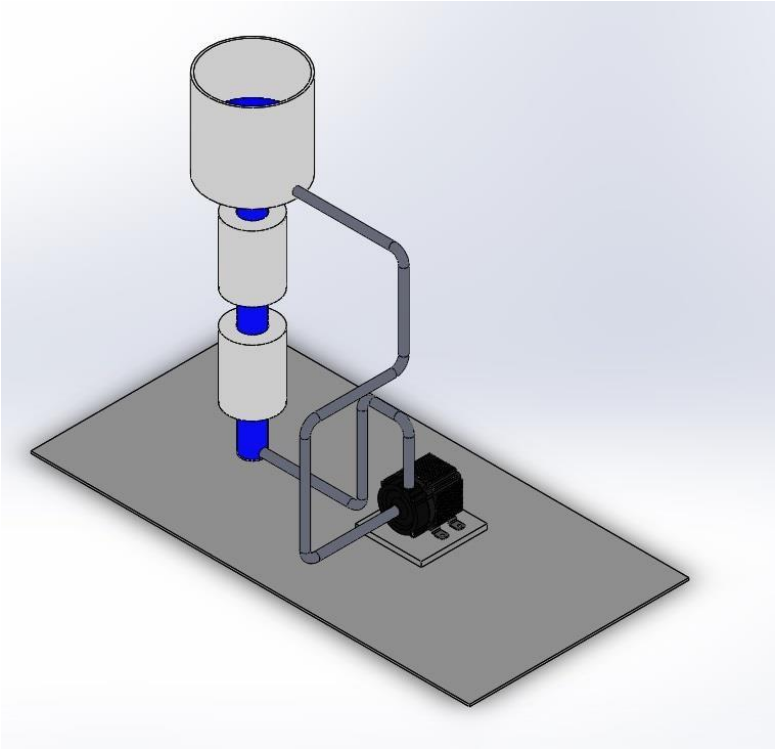
Os dois últimos processos, de adsorção, ou seja, utilizando o meio suporte e o catalisador, porém sem o uso de UV, foram bateladas realizadas para efeito de avaliação da influência da adsorção na remoção do EE2.

Figura 4.1 - Representação do sistema de tratamento, com uma vista da disposição lateral das 4 lâmpadas (vista frontal).



Fonte: Autor

Figura 4.2 - Representação do sistema de tratamento (vista traseira).



Fonte: Autor.

O sistema foi operado em todas as etapas com afluente sintético com a mesma concentração de EE2 (5mgL^{-1}), por 2 horas, e as amostras foram coletadas no decantador nos tempos 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos, para análise da cinética de remoção de EE2. A massa de meio suporte utilizada na fotocatálise e na adsorção foi de média de 41,9 g (CAG + TiO_2) com desvio padrão de $\pm 3{,}23\ g$. Essa variação de massa não é significativa pois a relação de EE2 para CAG é de aproximadamente 42 g CAG para 0,05 g EE2 (840 vezes maior), massa suficiente de carvão para adsorver o hormônio, pois além de estar proporcionalmente maior, o CAG possui área superficial de 900 a 1200 $m^{2g^{-1}}$(LEARY e WESTWOOD, 2011).

As 4 etapas foram realizadas como explicado a seguir:

Etapa 1 - Tratamento fotolítico: 4 lâmpadas ligadas por 2 horas, total de 70 W para 10 L de efluente a 5 mgL^{-1} de EE2.

Etapa 2 - Tratamento fotocatalítico: 4 lâmpadas ligadas por 2 horas, total de 70 W para 10 L de efluente a 5 mgL^{-1} de EE2. Utilizou-se o catalisador imobilizado em CAG, segundo o método de suspensão de Borges, et al (2016).

Etapa 3 - Tratamento por adsorção em carvão ativado granular: não se utilizou lâmpadas, o efluente era o mesmo, 5 mgL^{-1} de EE2; porém nesse processo foi avaliada a adsorção no CAG sem o dióxido de titânio imobilizado. Para que o CAG estivesse em condições semelhantes ao que foi utilizado na fotocatálise, o mesmo passou pelas mesmas etapas de imobilização da etapa 2, porém sem a adição de dióxido de titânio.

Etapa 4 - Tratamento por adsorção em carvão ativado granular com dióxido de titânio imobilizado: não se utilizou lâmpadas, o efluente era o mesmo, 5 mgL^{-1} de EE2; o objetivo foi analisar a remoção de EE2 pela adsorção CAG + TiO_2 imobilizado segundo o método de suspensão de Borges, et al (2016).

Para cada processo de tratamento foi determinada a cinética de reação de degradação do 17α–etinilestradiol como detalhado no tópico 4.5.

O pH e temperatura médios durante cada batelada foram de 7,45 e 25 °C, respectivamente, o que está dentro das faixas de padrões de lançamento de efluentes estabelecidos na Resolução CONAMA N°. 430/2011.

4.3 IMOBILIZAÇÃO DO TiO_2 EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Com o objetivo de evitar que o TiO_2 em suspensão fosse carreado com o efluente, este foi imobilizado em meio suporte. Neste estudo realizou-se a imobilização do mesmo em carvão ativado granular segundo o método 1 (imobilização por suspensão) de Borges et al, (2016).
Este método consiste em recobrir o CAG com suspensão de dióxido de titânio a 50% (massa/volume). Assim, a concentração de catalisador utilizada para imobilização foi de 50 g de TiO_2 para 100 mL de água destilada.

Após a etapa de recobrimento o meio suporte recoberto por solução de TiO_2 passou por secagem em estufa, a 115 $°C$, por 45 minutos, para remoção de água. Então, a massa de CAG mais catalisador passaram por calcinação a 450 $°C$, com aquecimento em gradiente de 0,7 $°C\ min^{-1}$ para fixação térmica do dióxido de titânio.

Após o aquecimento a 450 $°C$ e resfriamento natural da mufla, o material foi resfriado até temperatura ambiente em dessecador.

Para classificação granulométrica do material resultante e ainda retirada do excesso de dióxido de titânio do meio suporte, o material resultante de todas essas etapas foi peneirado em peneiras de 2 mm, 1,18 mm, 600 μm. O material com diâmetro menor que 600 μm foi descartado e desconsiderado da massa total de meio suporte e catalisador.

Também de acordo com Borges et al, (2016), foi realizado o teste de perda por calcinação (PPC), para isso foi determinada a massa inicial do CAG e a massa final após ser aquecido em estufa a 115 $°C$ e calcinado em mufla a 450 $°C$ (com gradiente de aquecimento de 0,7 $°C\ min^{-1}$, e platô de 2 horas na temperatura final), a diferença de massas representou a PPC.
O CAG utilizado era de origem vegetal, da marca Synth, com diâmetro entre 1 e 2 mm.

4.4 MONITORAMENTO DO SISTEMA

Para analisar a concentração do hormônio EE2 no efluente do reator, foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) segundo método desenvolvido por Isecke, (2015). Os solventes utilizados na fase móvel do CLAE foram acetonitrila e água na proporção de 80:20, num volume total de 500 mL, portanto 400 mL de acetonitrila e 100 mL de água ultrapura (Oliveira et al, 2015).

O método cromatográfico inclui o emprego de um sistema de cromatografia líquida Shimadzu (Kyoto, Japão), equipado com bomba LC-20 AT (proeminence), detector fluorescência RF-10 A XL (Shimadzu), detector PDA SPD-M20A (proeminence) e injetor automático SIL-20A (prominence) com volume de injeção de 20 μL. Os dados foram analisados pelo programa Open Lab. A operação do sistema foi realizada em temperatura ambiente e a detecção em espectrofotometria com excitação em 280 nm e emissão em 310 nm.

O preparo das amostras antes de serem injetadas no HPLC consistiu na filtração utilizando seringa e filtro de 0,4 μm para filtrar as partículas de TiO_2 e CAG que ficaram em suspensão e poderiam saturar ou comprometer a coluna de C18 utilizada no HPLC.
Para estimar a quantidade de dióxido de titânio imobilizada no CAG após o processo de calcinação (antes de passar por qualquer processo no reator) e após passar por adsorção ou fotocatálise, foi feita microscopia eletrônica de varredura de amostras do dióxido de titânio imobilizado no CAG e ainda foi medida a turbidez durante as etapas 3 e 4 para monitorar o aumento da turbidez devido a erosão do TiO_2. As medições de turbidez foram realizadas durante cada batelada, sendo que as amostras analisadas foram para o tempo 0 (antes de colocar meio suporte e dióxido de titânio) e após, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos. Após medir a turbidez de 25 mL de amostra coletadas nos tempos citados, as mesmas eram devolvidas para o reator para continuar no tratamento.

4.5 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO

Com a finalidade de avaliar o desempenho do sistema quanto à remoção de 17α-

etinilestradiol, foi efetuado o estudo cinético das reações de remoção deste composto, para os processos fotolítico, fotocatalítico e de adsorção, por meio do método diferencial, conforme estudos de Van Doorslaer et al, (2011) e Jallouli et al, (2016).

Para obter a cinética das reações, sabe-se que:

$$\frac{dC}{dt} = -K * C^n \qquad (4.1)$$

Onde:

$\frac{dC}{dt}$ é a taxa de variação da concentração pelo

tempo. K é constante da cinética. C é a

concentração.

n é a ordem da reação.

Entretanto, as constantes k e n não são conhecidas. Para obtê-las, aplica-se o método diferencial. No método diferencial, as derivadas das concentrações no tempo são aproximadas por diferenças finitas, logo:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Sendo:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_i - C_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}$$

Dessa maneira, é possível encontrar as constantes necessárias. Aplica-se, primeiramente, o logaritmo na base 10 no primeiro e no segundo termo da Equação 4.1:

$$\log_{10} -\frac{dC}{dt} = \log_{10} K * C^n \qquad (4.2)$$

$$\log_{10} -\frac{dC}{dt} = \log_{10} K + \log_{10} C^n \qquad (4.3)$$

$$\log_{10} -\frac{dC}{dt} = \log_{10} K + \mathrm{n} * \log_{10} C \quad (4.4)$$

Aproximando para uma equação linear:

$$y = a * x + b \quad (4.5)$$

E correlacionando os termos:

$$y = \log_{10} -\frac{dC}{dt}$$

$$x = \log_{10} C$$

$$a = n$$

$$b = \log_{10} K$$

Para obter o valor de K, é necessário aplicar o primeiro teorema de logaritmo:

$$k = 10^b$$

Aplicando o método apresentado, obtêm-se os coeficientes cinéticos, bem como os gráficos de regressão linear, para todos os casos, apresentados detalhadamente na Seção 5. Com os resultados da cinética das reações foram avaliadas em seguida as melhores condições de remoção do EE2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, para a preparação do meio suporte, foi adotado o teste de perda de massa por calcinação, com base no método realizado por Borges et al, (2016), que resultou em 10,721% de perda de massa, próximo ao valor calculado pelo autor citado, que foi igual a 10,7%.

Os resultados da classificação do CAG em peneiras estão apresentados no Quadro 5.1, sendo que a estimativa de massa de dióxido de titânio imobilizada está entre 5 a 7 gramas em cada batelada, ou seja, 0,5 a 0,7 $g$de TiO_2 por litro de água.

Quadro 5.1 - Massas e classificação granulométrica do meio suporte com catalisador imobilizado.

Etapa 1- Fotólise	
Não utiliza meio suporte nem catalisador.	
Etapa 2- Fotocatálise - CAG +TiO_2+ UV	
Abertura da peneira	**Massa (g)**
2 mm	5,33
1,18mm	32,90
600 µm	6,60
Massa total (g)	**44,80**
Etapa 3- Adsorção em CAG- apenas CAG	
Abertura da peneira	**Massa (g)**
2 mm	5,61
1,18 mm	29,97
600 µm	6,82
Massa total (g)	**42,40**
Etapa 4 -Adsorção em CAG + TiO2 sem UV	
Abertura da peneira	**Massa (g)**
2 mm	1,81
1,18 mm	27,20
600 µm	9,41
Massa total (g)	**38,41**

Fonte: Autor.

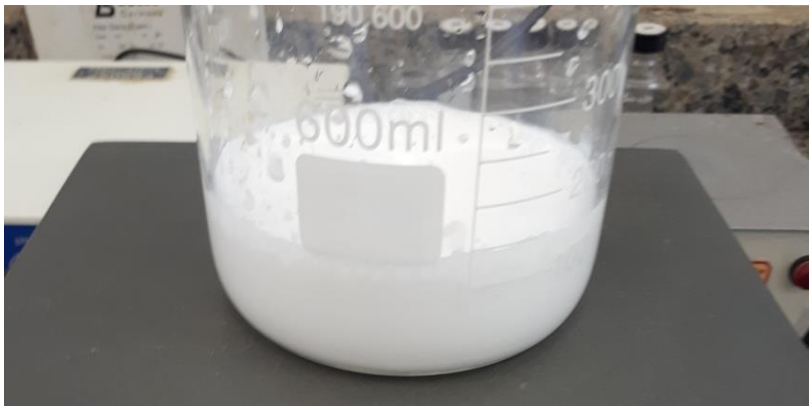
Desse modo, a quantidade média de meio de suporte com dióxido de titânio utilizada em cada etapa, com exceção da fotólise, foi de $41{,}9\ g\ \pm 3{,}23\ g$. Como a proporção de CAG para EE2 é de aproximadamente $840:1$, a diferença de massa calculada pelo desvio padrão (entre as massas) não influencia na eficiência entre as etapas 2, 3 e 4. As figuras 5.1 até a 5.10 apresentam detalhes dos materiais e dos métodos utilizados.

Figura 5.1 - Carvão ativado granular e dióxido de titânio.

Fonte: Autor

A figura 5.1 mostra a massa de CAG (60g) e de Tio_2 (50 g) utilizados na imobilização do catalisador no meio suporte para cada batelada.

Figura 5.2 - Solução 50% TiO2 em água destilada.



Fonte: Autor

A Figura 5.2 mostra o aspecto da solução do catalisador suspenso em água destilada.

Figura 5.3 - Carvão ativado imerso na suspensão de TiO2.

Fonte: Autor

A Figura 5.3 mostra o aspecto do carvão ativado recoberto com a suspensão de dióxido de titânio, antes de passar pelo processo de aquecimento na estufa e mufla.

Figura 5.4 - Classificação granulométrica do meio suporte com TiO2 imobilizado.

Fonte: Autor

A figura 5.4 apresenta as massas de meio de suporte com dióxido de titânio imobilizado no carvão ativado, após a classificação em peneiras. A maior massa ficou retida na peneira de 1,18 mm, pois há redução do tamanho do carvão após a calcinação.

Figura 5.5 - Carvão ativado granular e TiO2 após processo de imobilização.

Fonte: Autor

Percebe-se visualmente, na Figura 5.5 a presença de dióxido de titânio no meio suporte.

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram a mudança do aspecto da água no reator durante os processos que utilizavam dióxido de titânio, percebeu-se a mudança da turbidez da água, cujos valores foram medidos e os resultados apresentados no tópico 5.5.

Figura 5.6 - Aspecto do reator com leito de CAG fluidizado.

Fonte: Autor

Na figura 5.6 observa-se o reator com leito de carvão ativado granular sem ter passado por imobilização do TiO_2, nessa batelada sem o catalisador a turbidez da água não teve aumento significativo.

Já na Figura 5.7 nota-se a cor esbranquiçada da água, aumento de turbidez, devido a erosão sofrida pelo catalisador previamente imobilizado no carvão ativado.

Figura 5.7 - Aspecto do reator com leito de TiO2 imobilizado no CAG e fluidizado.

Fonte: Autor

Figura 5.8 - Vista superior do reator.

Fonte: Autor

Nota-se que no decantador, devido à baixa densidade do CAG, houve acúmulo de material, o que influencia na redução do contato do líquido com o meio de suporte, uma vez que nem toda massa se manteve fluidizada. Na Figura 5.9 percebe-se uma massa considerável de catalisador e meio suporte que ficaram no local.

Figura 5.9 - Vista superior do decantador após o reator ter sido esvaziado.

Fonte: Autor

Figura 5.10 - Vista frontal do reator.

Fonte: Autor

Na Figura 5.10, apresenta-se o reator com as 4 lâmpadas ligadas, fixadas dentro da tubulação de PVC. Nesta imagem o reator continha apenas água e EE2, durante a fotólise.

Os resultados de remoção de EE2 obtidos com as análises cromatográficas e cinéticas são apresentados em seguida, começando pelo processo de fotólise.

5.1 FOTÓLISE

O processo de fotólise apresenta menor eficiência que a fotocatálise, de acordo com diversos estudos como de Silva, et al (2012) e Nasuhoglu et al, (2012), o que é esperado uma vez que a eficiência do processo é resultado apenas da emissão de luz ultravioleta, enquanto a fotocatálise conta com o catalisador que potencializa as reações físico químicas, fornecendo

melhores resultados. O Quadro 5.2 apresenta a concentração (em mgL^{-1}) do EE2 em relação ao tempo.

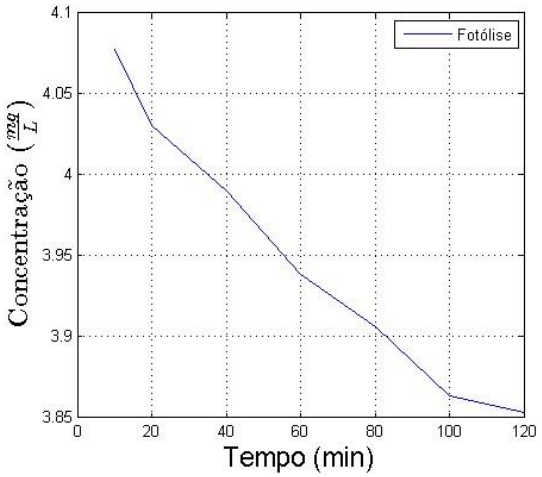
Quadro 5.2 - Tempo de Coleta e Concentração de EE2 (Fotólise).

Fotólise	
Tempo de coleta (min)	Concentração em mgL^{-1}
10	4,07
20	4,03
40	3,99
60	3,94
80	3,91
100	3,86
120	3,85

Fonte: Autor.

Espera-se que exista um decréscimo da concentração, como bem evidenciado na Figura 5.11, porém o método de fotólise se comprovou pouco eficiente, em relação aos demais métodos testados, fornecendo apenas 5% de redução de concentração do EE2 em 120 minutos.

Figura 5.11 - Concentração de EE2 em função do tempo (Fotólise).



Fonte: Autor.

Para a obtenção dos coeficientes cinéticos, adotou-se n=1 e utilizou-se o método de regressão exponencial, para a concentração em função do tempo, sabe-se que:

$$C = a * e^{-K*t} \quad (5.6)$$

Para tanto, aplica-se o método de regressão exponencial, obtendo-se:

$$k_{fotólise} = -5{,}1725 * 10^{-4}$$

$$R^2 = 97{,}14\%$$

5.2 FOTOCATÁLISE

Para o processo de fotocatálise, espera-se uma eficiência maior, como ocorreu neste trabalho. O Quadro 5.3 apresenta a concentração (em mgL^{-1}) do EE2.

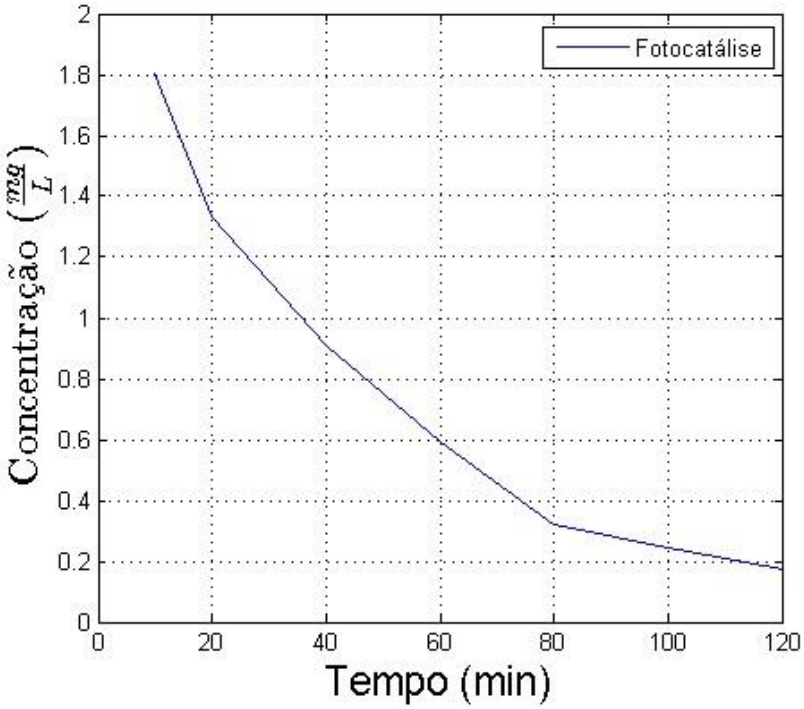
Quadro 5.3 - Tempo de Coleta e Concentração de EE2 (Fotocatálise).

Fotocatálise	
Tempo de coleta (min)	Concentração (mgL^{-1})
10	1,801
20	1,332
40	0,911
60	0,590
80	0,322
100	0,243
120	0,171

Fonte: Autor.

É esperado que exista um decréscimo ainda maior da concentração do EE2 no tempo, como evidenciado na Figura 5.12. No processo de fotocatálise houve uma redução significativa da concentração do EE2 em 120 minutos, chegando a uma eficiência de 87%, mesmo com o aumento da turbidez do efluente em 128,85 NTU.

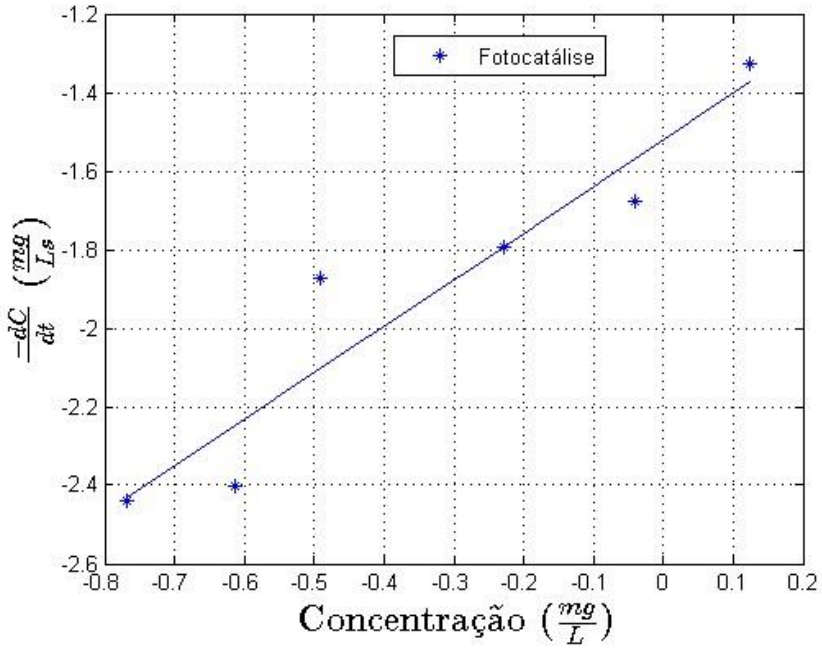
Figura 5.12 - Concentração de EE2 em função do tempo (Fotocatálise).



Fonte: Autor.

Para a obtenção dos coeficientes cinéticos do método da fotocatálise aplicou-se a regressão linear, como apresentado na Figura 5.13.

Figura 5.13 - Regressão linear utilizando o método diferencial para obtenção das constantes k e n (Fotocatálise).



Fonte: Autor.

Os coeficientes obtidos foram:

$$n_{adsorção\ fotocatálise} = 1{,}1852$$

$$K_{adsorção\ fotocatálise} = 0{,}0302$$

$$R^2 = 94{,}98\%$$

5.3 ADSORÇÃO CAG

Para o processo de adsorção no Carvão Ativado Granular também é esperado uma eficiência na redução do hormônio maior que a fotólise. O Quadro 5.4 apresenta a concentração (em mgL^{-1}) do EE2 ao longo do tempo.

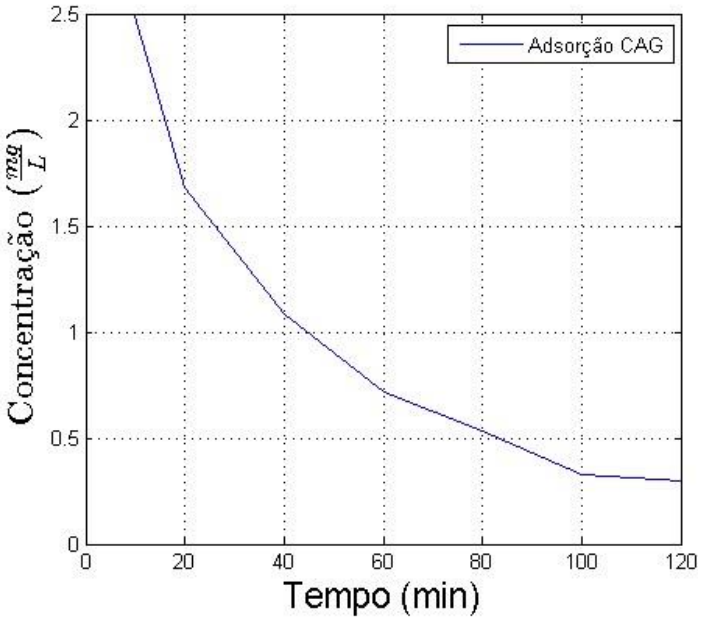
Quadro 5.4 - Tempo de Coleta e Concentração de EE2 (Adsorção em CAG).

Adsorção em CAG	
Tempo de coleta (min)	Concentração (mgL^{-1})
10	2,48662
20	1,68189
40	1,08464
60	0,71982
80	0,53217
100	0,32970
120	0,29473

Fonte: Autor.

É esperado também um decréscimo significativo da concentração do EE2 no tempo, como evidenciado na Figura 5.14. No processo de adsorção no CAG houve uma redução de 82% em 120 minutos. A adsorção do carvão apenas calcinado e não contendo dióxido de titânio imobilizado, não alterou significativamente a turbidez da água do reator, uma vez que aumentou de 1,34 NTU para 5,14 NTU, apenas.

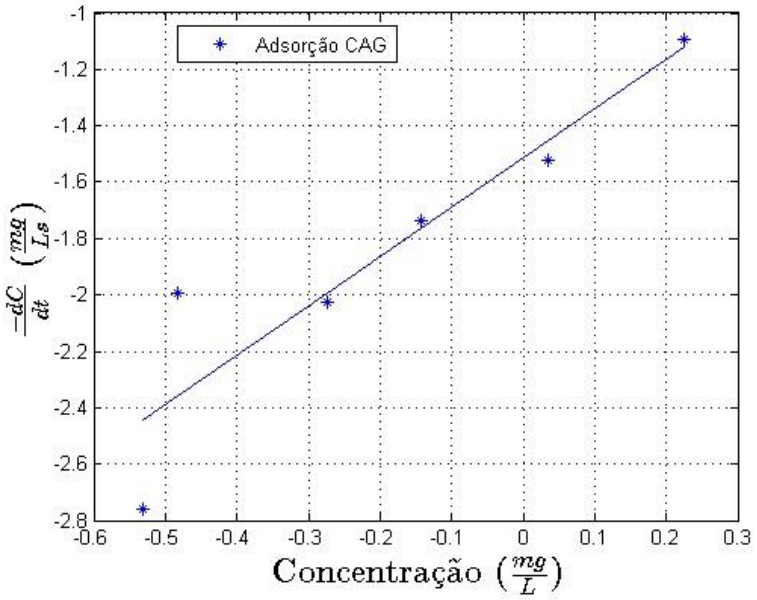
Figura 5.14 - Concentração de EE2 em função do tempo (Adsorção em CAG).



Fonte: Autor.

Para a obtenção dos coeficientes cinéticos do método de adsorção no CAG também se aplicou a regressão linear, como apresentado na Figura 5.15.

Figura 5.15 - Regressão linear utilizando o método diferencial para obtenção das constantes k e n (Adsorção CAG).



Fonte: Autor.

Os coeficientes obtidos foram:

$$n_{adsorção\ CAG} = 1{,}7482$$

$$K_{adsorção\ CAG} = 0{,}0305$$

$$R^2 = 92{,}07\%$$

5.4 ADSORÇÃO CAG + TiO_2

O Quadro 5.5 apresenta a redução da concentração (em mgL^{-1}) do EE2 em função do tempo na batelada de adsorção onde foi utilizado dióxido de titânio imobilizado em CAG.

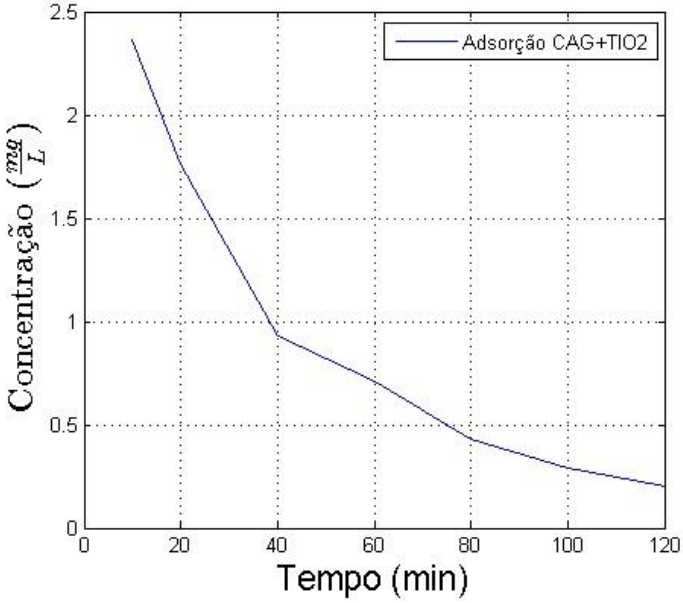
Quadro 5.5 - Tempo de Coleta e Concentração de EE2 (Adsorção CAG + TiO2).

Adsorção em CAG + TiO_2	
Tempo de coleta (min)	Concentração (mgL^{-1})
10	2,36098
20	1,75935
40	0,92777
60	0,71188
80	0,43277
100	0,29267
120	0,19937

Fonte: Autor.

A eficiência da adsorção em CAG + TiO_2 sem ultravioleta foi calculada em 89%, porém os gráficos do EE2 ficaram atípicos, não se sabe o que houve de errado durante o processo de leitura pelo HPLC, como pode ser visualizado nos picos obtidos por cromatografia, como mostrados no apêndice.

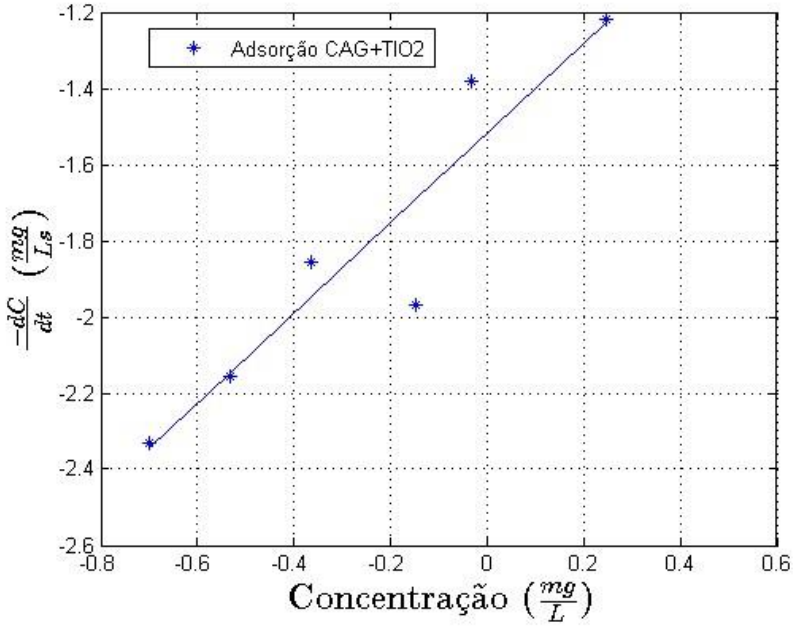
Figura 5.16 - Concentração de EE2 em função do tempo (Adsorção CAG + TiO2).



Fonte: Autor.

Para a obtenção dos coeficientes cinéticos do método de adsorção no CAG com TiO_2 também se aplicou a regressão linear, como apresentado na Figura 5.17.

Figura 5.17 - Regressão linear utilizando o método diferencial para obtenção das constantes K e n (Adsorção CAG + TiO2).



Fonte: Autor.

Os coeficientes obtidos foram:

$$n_{adsorção\ CAG+TIO2} = 1{,}1791$$

$$k_{adsorção\ CAG+TIO2} = 0{,}0304$$

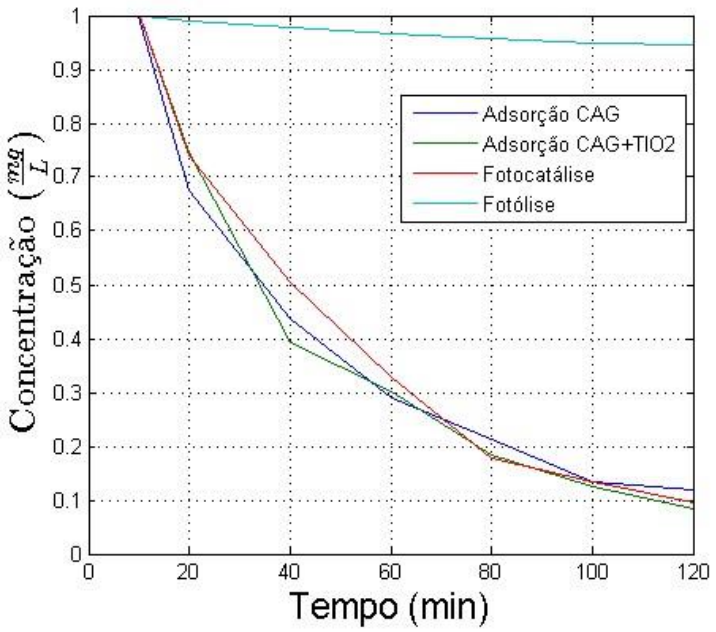
$$R^2 = 93{,}74\%$$

5.5 COMPARAÇÃO

Na Figura 5.18 são apresentadas as curvas de decaimento da concentração de EE2, em relação à concentração inicial, para os tempos de 0 e 120 minutos, de cada processo mencionado. A curva de decaimento da concentração pelo tempo no processo de fotólise condiz com a baixa

redução de 5% e k menor que das outras curvas, enquanto os outros processos reduziram a concentração do EE2 quase para zero.

Figura 5.18 - Comparação entre a cinética das reações.



Fonte: Autor.

As eficiências de remoção de EE2 em cada processo foram muito próximas umas das outras, com um desvio padrão de apenas 4% entre os processos fotocatalítico e de adsorção com e sem dióxido de titânio, como apresentado no Quadro 5.6.

Quadro 5.6 - Comparação dos dados cinéticos de todos os processos analisados.

Processo	Eficiência	K	n	R^2
Fotólise	5%	$-5,17 * 10^{-4}$	1	97,14%
Fotocatálise	87%	0,0302	1,185	94,98%
Adsorção em CAG	82%	0,0305	1,748	92,07%
Adsorção em CAG + TiO_2	89%	0,0304	1,179	93,74%

Fonte: Autor.

LIU, (2003) relatou a decomposição de apenas 20 % de E2 e EE2 ao tratar 1 L de solução contendo 100 $\mu g L^{-1}$ dos hormônios com radiação UV em tubo de quartzo com cerca de 8 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro com 2 mm de espessura de parede de tubos. Enquanto

neste trabalho só foi possível a remoção de 5 % de EE2, em tubo de acrílico, acredita-se que o material do reator tenha reduzido a eficiência de transferência da radiação UV.

Há divergências quanto a eficiência da fotólise, alguns estudos relatam degradação eficiente com radiação UV ou luz solar, vários outros trabalhos consideram negligenciável, mesmo por longos períodos de tratamento, maior que 3 horas (KAVITHA e DEVI, 2014). Neste trabalho, a eficiência ficou muito aquém da eficiência da fotocatálise e da adsorção.

Já o processo de adsorção em carvão ativado é muito eficiente, permitindo remoções da ordem de 40 % em 5 minutos de reação, com tendência a maior remoção com o aumento do tempo de contato, segundo (SNYDER et al., 2007). Normalmente, o tempo de remoção de micropoluentes por CAG é de minutos a horas (FUERHACKER, DÜRAUER e JUNGBAUER, 2001). Também no estudo de estudos de Unruh, (2013) a adsorção do EE2 chegou a 80% em 10 minutos de contato, o que pode justificar o fato das concentrações de EE2 nas amostras coletadas a partir de 10 min em todos os processos terem sido menores que $5 mgL^{-1}$ que foi a concentração inicial do efluente simulado.

Segundo Rosa, (2014), os valores de remoção por adsorção no CAG não sofrem interferência significativa na presença de radiação UV, descartando a possibilidade de efeito catalítico do carvão.

Muitos trabalhos da literatura apresentam grande melhoria na fotocatálise realizada na presença de CAG (OCAMPO-PÉREZ et al., 2011), porém não foi o que aconteceu no trabalho de Rosa (2014), que obteve valores próximos de remoção tanto com o uso do CAG quanto apenas utilizando o TiO_2. O que é compatível com o resultado deste estudo, que utilizando apenas carvão ativado obteve 82 % de remoção, enquanto que utilizando carvão ativado com dióxido de titânio imobilizado, a eficiência subiu apenas para 89% e a fotocatálise, que além do CAG e do TiO_2 utilizou UV, removeu apenas 87% do hormônio estudado com constantes k praticamente iguais, se forem analisadas apenas duas casas decimais, $k = 0{,}03$ em todos os processos, assim como a ordem da reação e o R^2 também são muito próximos.

Esperava-se que a fotocatálise fosse mais eficiente que a adsorção, como relata a literatura (TONG et al., 2012) já que processos oxidativos avançados apresentam maior eficiência quando se trata de poluentes como o EE2. Porém, as eficiências foram muito próximas, e a eficiência da etapa 4 foi maior que da fotocatálise, ainda que apenas 2 %.

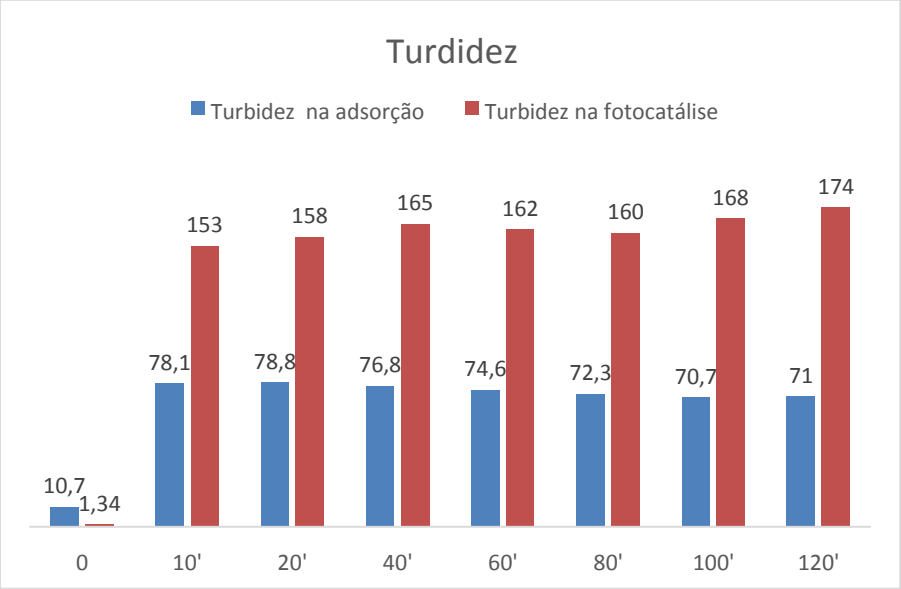
Pode-se concluir que o aumento da turbidez na fotocatálise, em 172,66 NTU como mostrado na figura 5.19, comprometeu a passagem dos raios UV através do efluente reduzindo a fotoativação do catalisador. E ainda, como será apresentado na próxima seção, com as imagens obtidas por MEV, a maior parte do dióxido de titânio imobilizado ficou dentro dos poros do carvão, o que também contribui para a redução da eficiência da fotoativação.

Quadro 5.7 - Aumento da turbidez nos processos que utilizaram TiO2.

Tempo de coleta (min)	Turbidez (NTU) Adsorção - CAG+ TiO2	Turbidez (NTU) Fotocatálise
0	10,7	1,34
10	78,1	153
20	78,8	158
40	76,8	165
60	74,6	162
80	72,3	160
100	70,7	168
120	71	174
Aumento (NTU)	60,3	172,66
Porcentagem de aumento	564%	12885%

Fonte: Autor.

Figura 5.19 - Aumento de turbidez durantes os processos que utilizaram TiO2, ou seja, adsorção e fotocatálise.



Fonte: Autor.

A porcentagem de adsorção de EE2 em carvão vegetal não teve alteração significativa entre a faixa 2 a 9 de pH para o EE2, segundo os estudos de Unruh, (2013). Ainda segundo este autor, no seu trabalho a adsorção do EE2 chegou a 80% em 10 minutos de contato, o que pode justificar as concentrações obtidas com 10 minutos em todos os processos terem sido menores que 5 mgL^{-1} que foi a concentração inicial do efluente simulado. Como o pH utilizado ficou dentro desta faixa, não houve interferência na adsorção.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para verificar a imobilização do dióxido de titânio no carvão ativado granular, logo após o processo de imobilização e após ter sido utilizado por 2 horas nos processos de fotocatálise e de adsorção, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura, pelo laboratório CRTI - da UFG. As amostras foram denominadas:

- Amostra 01 – CAG + TiO_2 Bruto (sem ser utilizado no reator);
- Amostra 02 – CAG + TiO_2 Fotocatálise (amostra coletada logo após a fotocatálise);

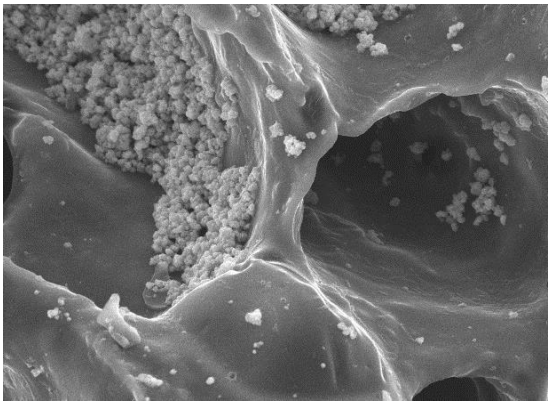
- Amostra 03 – CAG + TiO_2 Adsorção (amostra coletada logo após adsorção).

Segundo o laudo técnico, as amostras foram fixadas em fita adesiva de carbono sobre porta amostras de latão, e recobertas com carbono como material condutor. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM-IT300 operado em alto vácuo, com tensão de aceleração de elétrons de 12 kV e modo de detecção de elétrons secundários (SED). As análises composicionais pontuais foram realizadas pela técnica de EDS, com um detector de raios-X Oxford Instruments X-MaxN acoplado ao microscópio, a partir de imagens adquiridas em modo de detecção de elétrons retroespalhados (BED – C).

As imagens exibidas nas Figuras 5.20 em diante permitem verificar a composição do carvão ativado de origem vegetal. Pode-se verificar também a presença de oxigênio que é importante para o processo de adsorção, e titânio tanto no carvão antes de ser utilizado no reator quanto após ser utilizado. Percebe-se que mesmo com o aumento da turbidez no reator após a fluidização do carvão ativado com dióxido de titânio imobilizado, a perda por erosão não foi total, o catalisador permaneceu tanto na superfície quanto nos poros do carvão.

O fato do dióxido de titânio ter sido adsorvido/imobilizado dentro dos poros é uma possível causa de diminuição da eficiência da fotocatálise, uma vez que dentro dos poros a fotoativação do dióxido de titânio é reduzida ou inviabilizada. E ainda, como foi observado no trabalho de VELASCO et al (2010) sobre a imobilização do TiO_2 em CAG, poder gerar um bloqueio parcial dos poros do CAG, mesmo este possuindo poros grandes e grande área superficial, reduzindo eficiência de adsorção também. A Figura 5.20 mostra Ti dentro dos poros do carvão ativado.

Figura 5.20 - TiO2 dentro dos poros do CAG.



Fonte: CRTI

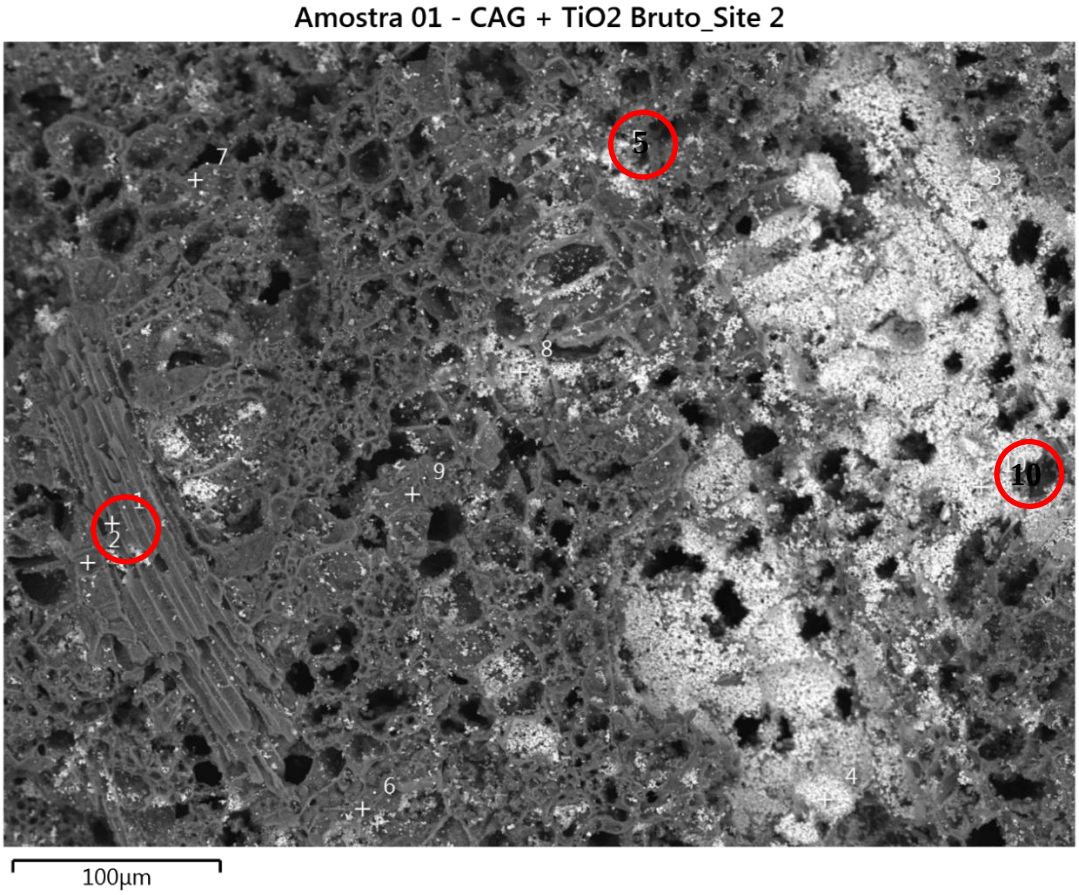
Além da análise qualitativa do MEV neste trabalho, foi estimado a porcentagem de TiO_2 presente nas imagens (sites) das 3 amostras, por meio de segmentação por visão computacional, que segmenta os pixels das imagens, de acordo com um filtro "passa-faixa" na escala de cinza e, sem seguida, conta a quantidade de pixels na faixa determinada. Este método foi realizado para definir o que pode ou não ser o TiO_2, em paralelo com os resultados dos gráficos qualitativos.

Como mencionado, o método de visão computacional utilizado aplica um filtro na imagem de acordo com a faixa de pixel escolhida. Na escala de cinza, o valor 0 representa o pixel totalmente preto, enquanto que 255 representa totalmente branco. Neste caso o filtro aplicado foi de 150 a 255 (faixa onde possui TiO_2), sendo que qualquer pixel que estiver fora da faixa foi substituído por 0. Após aplicação desse filtro, foi implementado um algoritmo de contagem de pixels, para a determinação da porcentagem de TiO_2 em cada imagem. Tanto para a segmentação, quanto para a contagem de histograma foi utilizada a linguagem de programação Python. O Matlab, por fim, foi utilizado para organizar os dados e calcular a porcentagem.

- **Amostra 1 – Site 2**

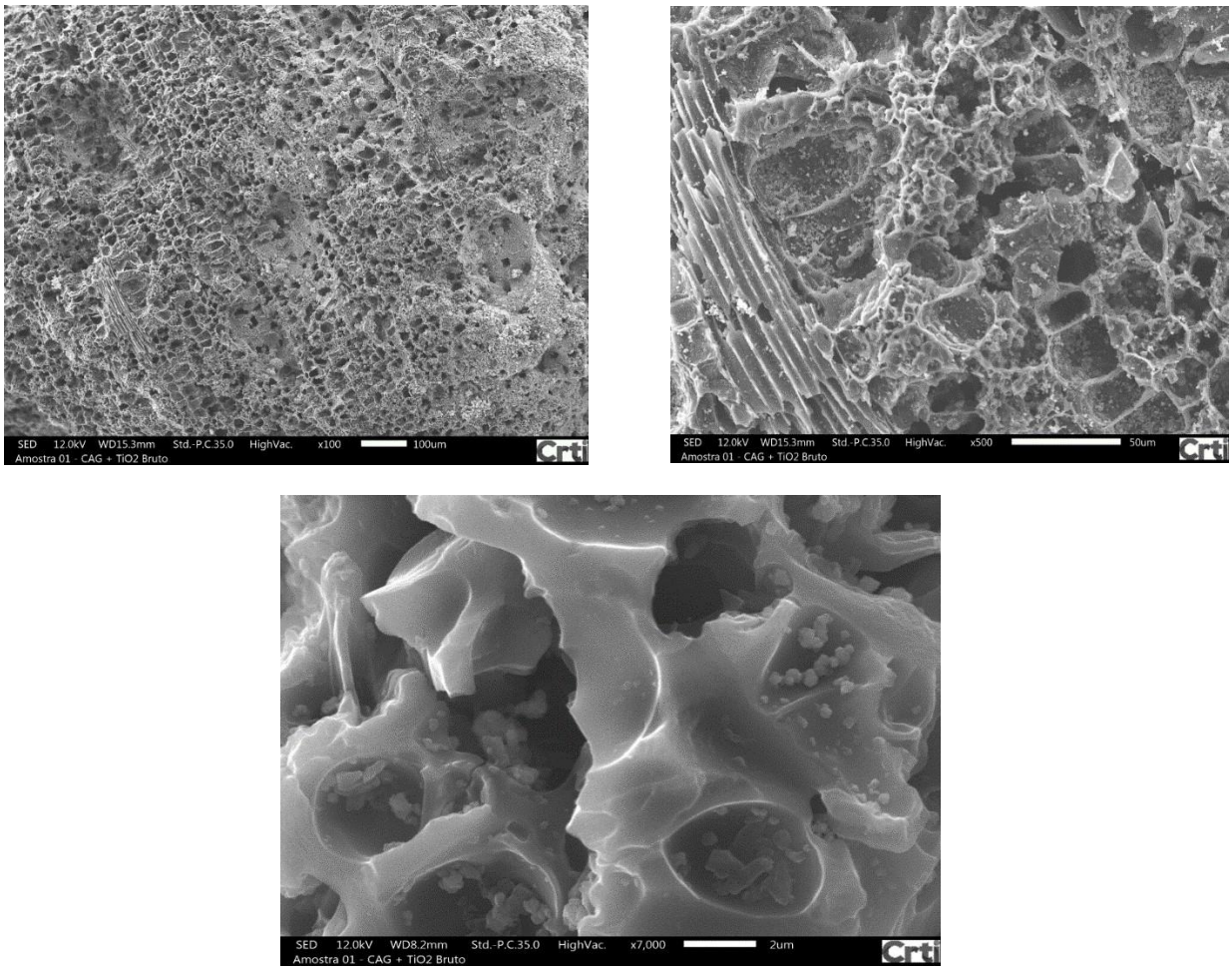
A Figura 5.21 apresenta o site 2 da amostra 1, onde se destacam os pontos analisados qualitativamente (pontos 1, 5 e 10). A Figura 5.22 apresenta as diferentes perspectivas da amostra (com zoom de 100x, 500x e 7000x, respectivamente).

Figura 5.21 - Imagem obtida da Amostra 1 - Site 2: parte da amostra de CAG + TiO2. Imagem com aumento de 250 vezes.



Fonte: CRTI

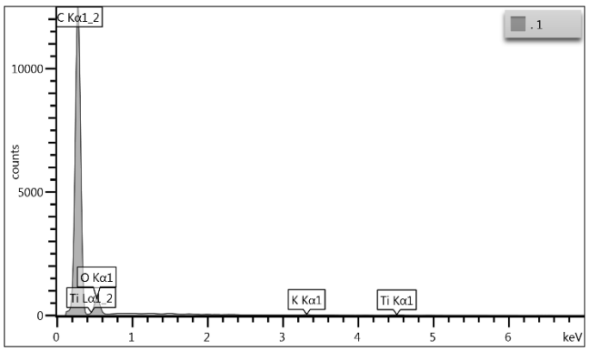
Figura 5.22 - Perspectivas da Amostra 1 - Site 2 (CAG+ TiO2 bruto), com zoom de 100x, 500x e 7000x.



Fonte: CRTI

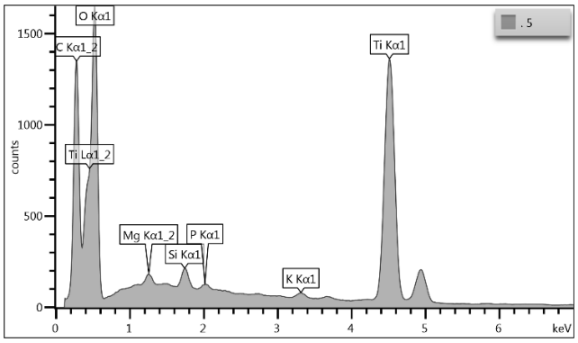
Os pontos 1, 5 e 10 são mostrados nas Figuras 5.23, 5.24 e 5.25, respectivamente. Percebe-se que no Ponto 1, predomina o carbono, no ponto 5 há presença de Ti, enquanto que no ponto 10 prevalece a concentração de Ti.

Figura 5.23 - Análises qualitativas do site 2 da amostra 1 (CAG + TiO2 bruto) no Ponto 1.



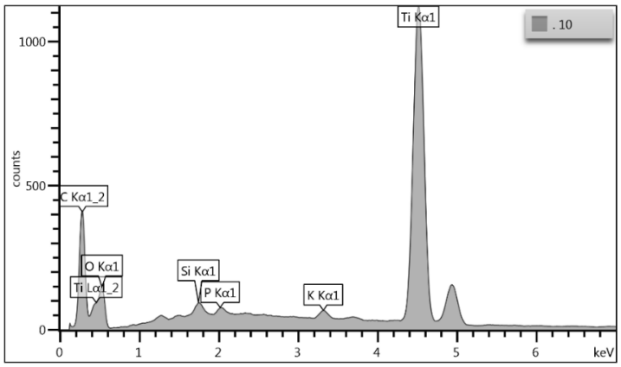
Fonte: CRTI

Figura 5.24 - Análises qualitativas do site 2 da amostra 1 (CAG + TiO2 bruto) no Ponto 5.



Fonte: CRTI

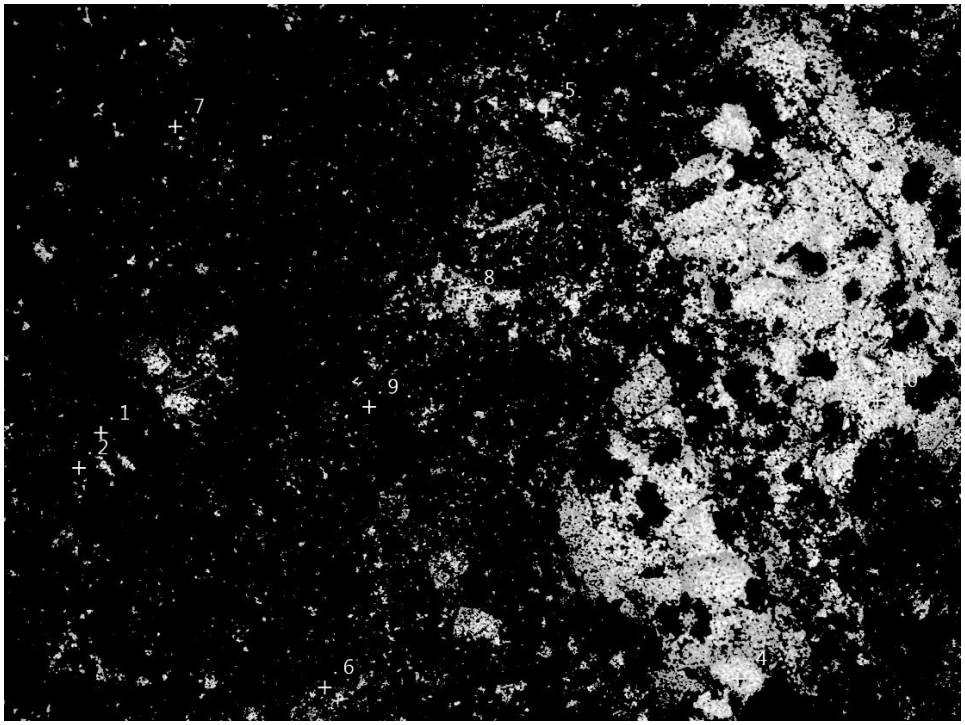
Figura 5.25 - Análises qualitativas do site 2 da amostra 1 (CAG + TiO2 bruto) no Ponto 10.



Fonte: CRTI

Aplicando o método mencionado de visão computacional, obteve-se a Figura 5.26.

Figura 5.26 - Segmentação por visão computacional da Amostra 1 - Site 2.



Fonte: Autor.

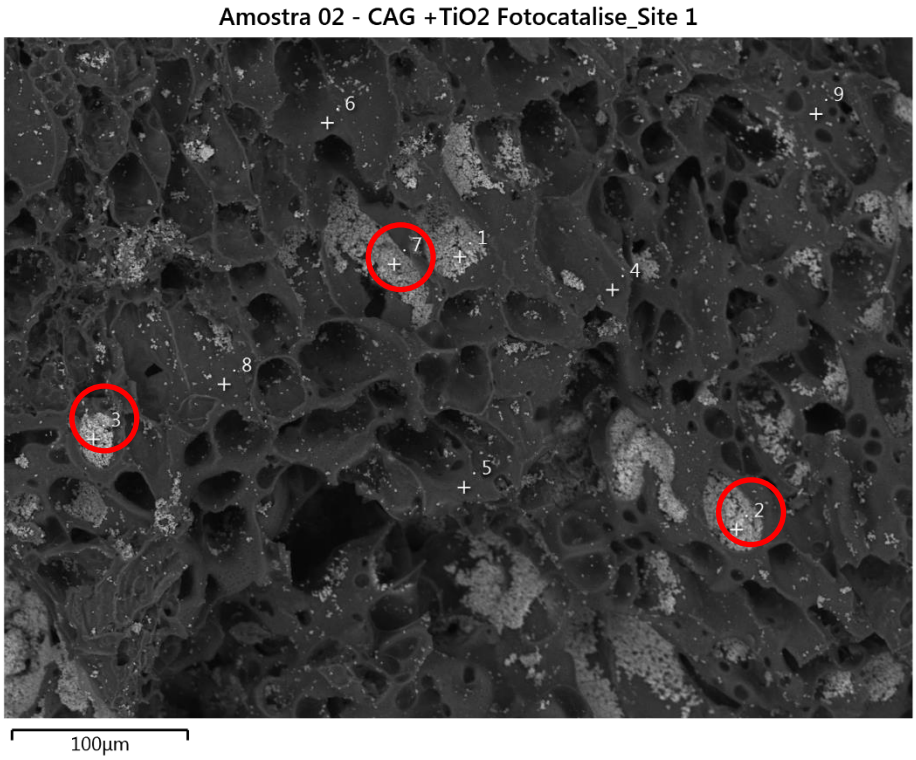
De acordo com o método de visão computacional a porcentagem de Ti da amostra 1 – site 2, que é a amostra sem passar pelo reator, é de 17,4937%.

Como a imobilização não ocorre de forma homogênea em toda a superfície do CAG estimar quantitativamente com precisão é inviável com os métodos existentes, então utilizou-se deste método para estimar a porcentagem de Ti nos sites específicos destacados de cada amostra, não pode-se extrapolar esse quantitativo para a amostra toda (2 g de meio de suporte com dióxido de titânio imobilizado). Mas os resultados comparados ao aumento de turbidez devido a erosão comprovam que realmente o TiO_2 sofreu erosão durante os processos.

- **Amostra 2 – Site 1**

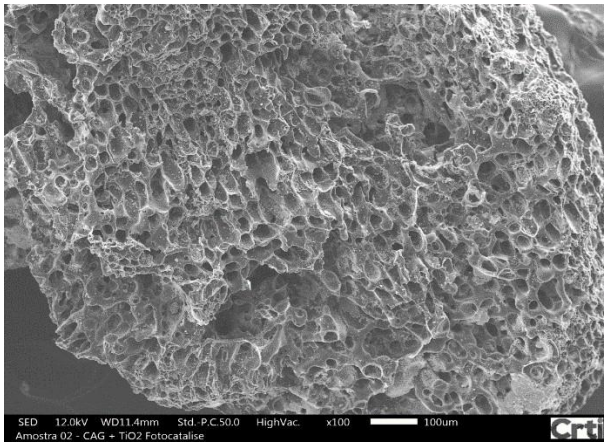
A Figura 5.27 apresenta o site 1 da amostra 2, onde se destacam os pontos analisados qualitativamente (pontos 2, 3 e 7). A Figura 5.28 apresenta as diferentes perspectivas da amostra (com zoom de 100x, 250x e 3000x, respectivamente).

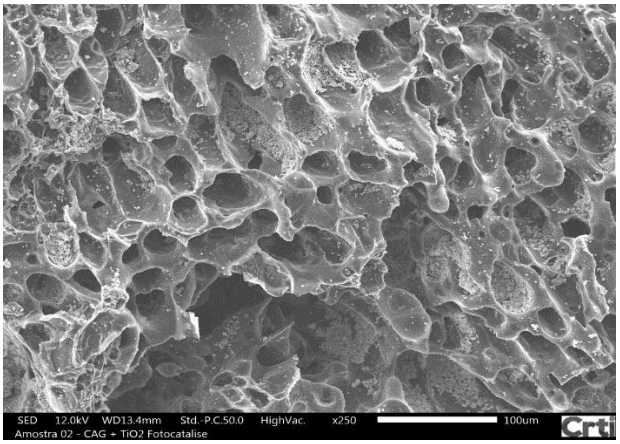
Figura 5.27 - Amostra 2 – Site 1: carvão ativado com TiO2 imobilizado, após processo de fotocatálise, aumento da imagem em 250 vezes.

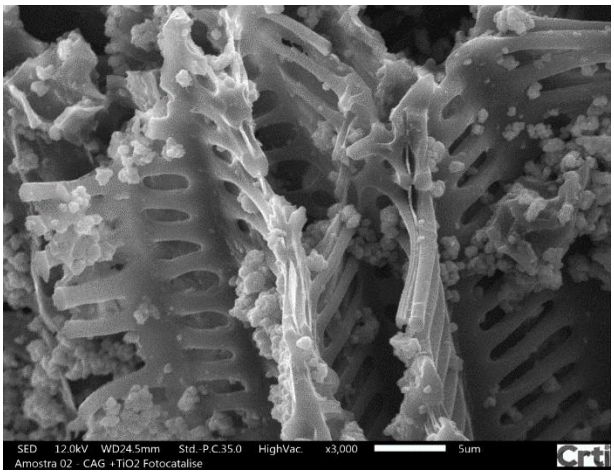


Fonte: CRTI

Figura 5.28 - Perspectivas da Amostra 2 - Site 1, com zoom de 100x, 250x e 3000x.



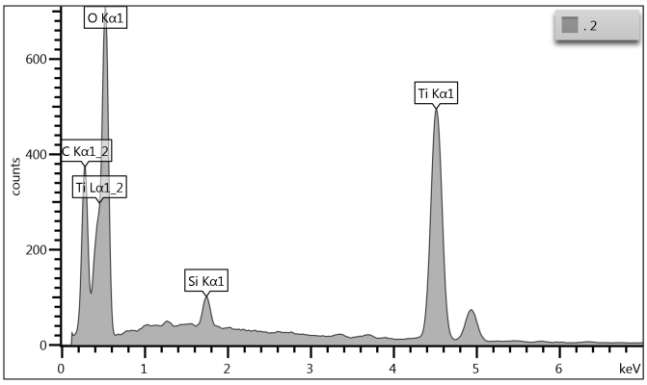




Fonte: CRTI

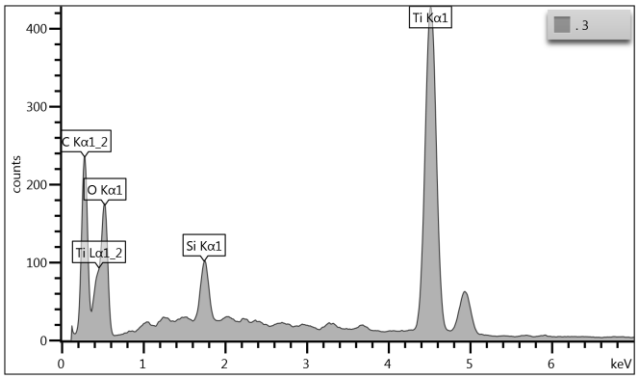
Os pontos 2, 3 e 7 são mostrados nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31, respectivamente.

Figura 5.29 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 2 no Ponto 2.



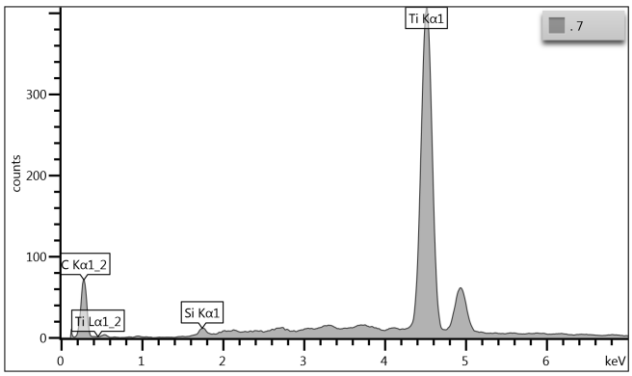
Fonte: CRTI

Figura 5.30 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 2 no Ponto 3.



Fonte: CRTI

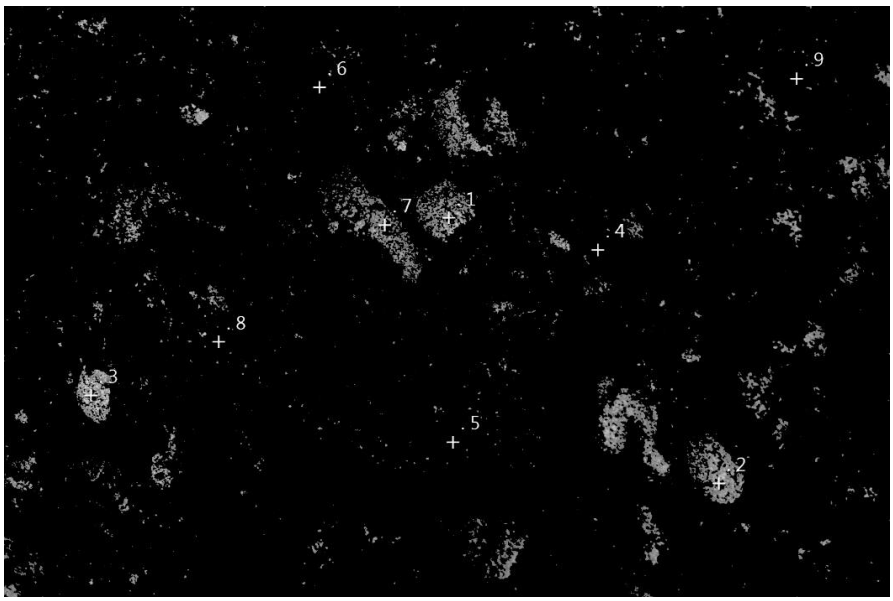
Figura 5.31 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 2 no Ponto 7.



Fonte: CRTI

Aplicando o método mencionado de visão computacional, obteve-se a Figura 5.32.

Figura 5.32 - Segmentação por visão computacional da Amostra 2 - Site 1.



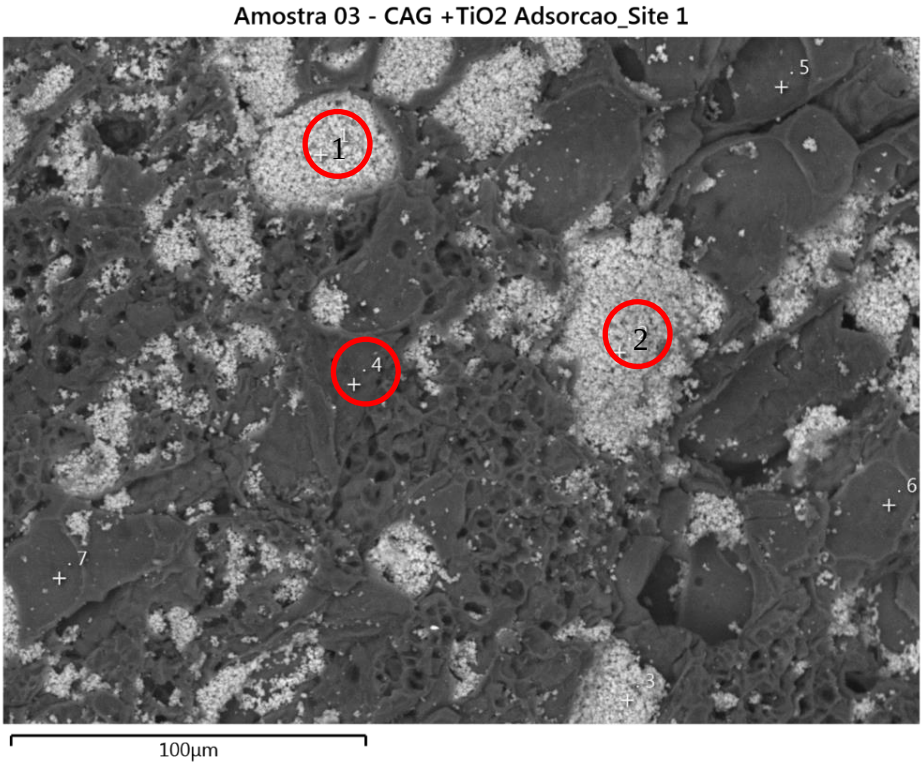
Fonte: CRTI

Nesta imagem da amostra 2, a porcentagem de TiO_2 caiu para 3,87 %, a porcentagem de Ti imobilizada no CAG após o processo de fotocatálise, reduziu, o que confirma a erosão do TiO_2 observada pelo aumento de turbidez durante a fotocatálise.

- **Amostra 3 – Site 1**

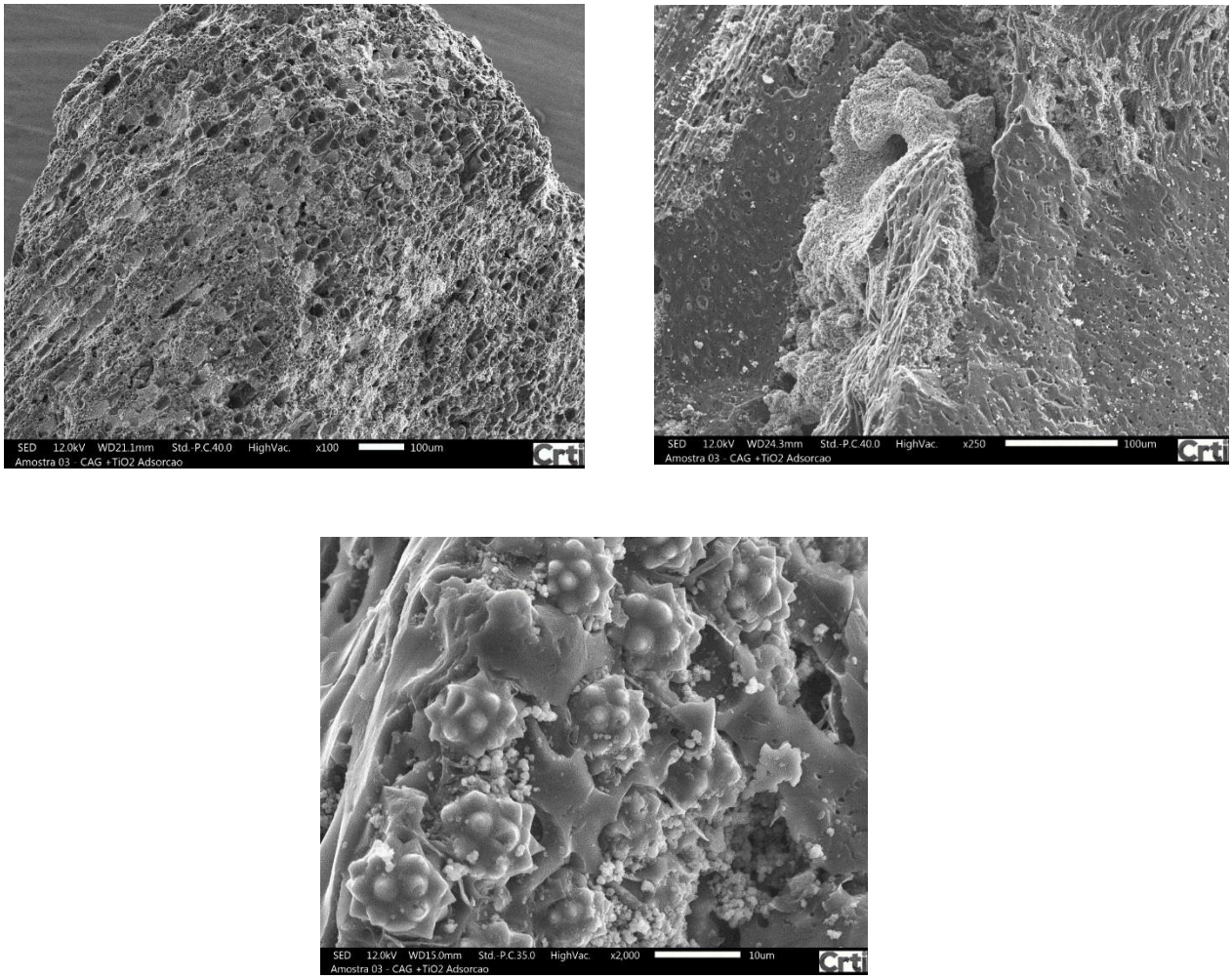
A Figura 5.33 apresenta o site 1 da amostra 3, onde se destacam os pontos analisados qualitativamente (pontos 1, 2 e 4). A Figura 5.34 apresenta as diferentes perspectivas da amostra (com zoom de 100x, 250x e 2000x, respectivamente).

Figura 5.33 - Amostra 3 – Site 1 CAG + TiO2 Adsorção, aumento da imagem em 500 vezes.



Fonte: CRTI

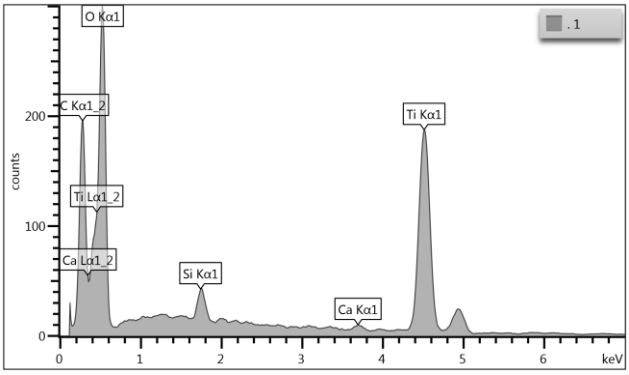
Figura 5.34 - Perspectivas da Amostra 3 - Site 1, com zoom de 100x, 250x e 2000x.



Fonte: CRTI

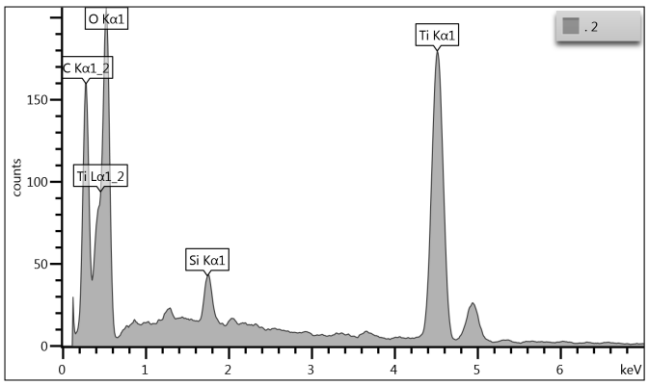
Os pontos 1, 2 e 4 são mostrados nas Figuras 5.35, 5.36 e 5.37, respectivamente.

Figura 5.35 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 3 no Ponto 1.



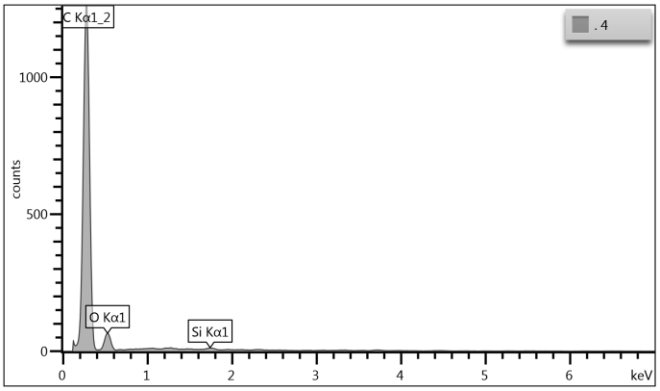
Fonte: CRTI

Figura 5.36 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 3 no Ponto 2.



Fonte: CRTI

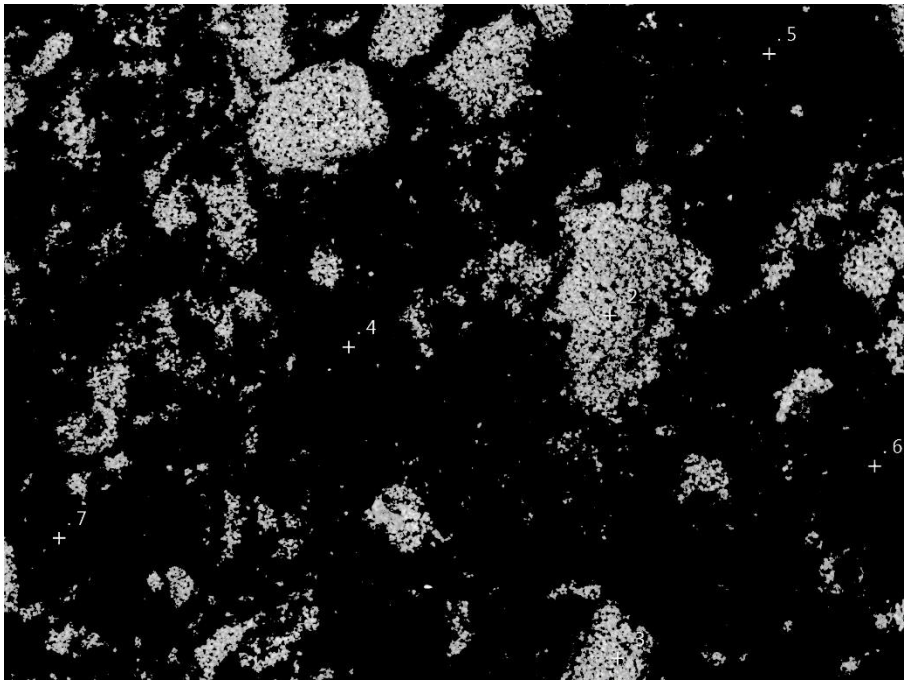
Figura 5.37 - Análises qualitativas do site 1 da amostra 3 no Ponto 4.



Fonte: CRTI

Aplicando o método mencionado de visão computacional, obteve-se a Figura 5.38.

Figura 5.38 - Segmentação por visão computacional da Amostra 3 - Site 1.



Fonte: CRTI

Nesta imagem da amostra 3, a porcentagem de TiO_2 foi de 14,0311 %, a porcentagem foi maior devido a aproximação da imagem ser de 500 vezes, porém, mesmo com uma aproximação maior que permite melhor visualização dos pontos de Ti, a porcentagem foi menor que a apresentada na amostra 1. (CAG+ TiO_2) sem sofrer erosão dentro do reator, que foi de 17%.

6 CONCLUSÕES

Os objetivos deste estudo foram alcançados, uma vez que foram determinadas as eficiências de remoção de EE2 nas 4 etapas (fotólise, fotocatálise, adsorção em CAG com e sem TiO_2 imobilizado) e a cinética das reações, onde foram calculadas as constantes k, n e o R^2 das equações. A eficiência foi de apenas 5% na fotólise, e nos outros processos variou de 82 a 89%, e as constantes k resultaram praticamente no mesmo valor para as 3 últimas etapas que foi de 0,03.

Conclui-se que a fotocatálise e a adsorção, tanto no carvão ativado granular quanto no carvão com dióxido de titânio imobilizado, foram eficientes do ponto de vista de remoção de EE2. A fotólise correspondeu ao esperado, que é de eficiência muito menor que da fotocatálise, como ocorre na maioria dos estudos.

O fato do dióxido de titânio ter sido adsorvido/imobilizado dentro dos poros do CAG é uma possível causa de interferência na eficiência da fotocatálise, uma vez que dentro dos poros a fotoativação do dióxido de titânio é reduzida ou inviabilizada.

O decantador do reator influenciou negativamente o processo, pois significativa massa de meio de suporte ficou represada ali. A fluidização do leito do reator potencializou a erosão do catalisador do meio de suporte o que não é positivo, uma vez que com o grande aumento da turbidez, a eficiência da fotocatálise é reduzida, e ainda se perde o catalisador que fica em suspensão no efluente.

7 SUGESTÕES

Sugere-se testes detalhados de massa de carvão ativado e dióxido de titânio ideais para uma imobilização eficiente deste catalisador, e testes em leito fixo, tendo em vista que a vazão necessária para fluidizar o leito de carvão ativado favoreceu muito a erosão de dióxido de titânio.

Outra verificação importante é quanto ao material do reator, sugere-se utilizar tubo de quartzo, e não de acrílico, para verificar se haverá aumento da eficiência da fotólise e fotocatálise. E também a utilização de cromatografia de massas para avaliação da formação de subprodutos de degradação do EE2.

8 REFERÊNCIAS

ALBARELLI, Juliana Q. et al. Use of Ca–alginate as a novel support for TiO2 immobilization in methylene blue decolorisation. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 4, p. 1081-1087, 2009.

ALBERICI, R. M. e W. F. Jardim. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide **Applied Catalysis B: Environmenta**l n.14, p.55-68, 1997.

AL-SWAIDAN, Hassan M.; AHMAD, Ashfaq. Synthesis and characterization of activated carbon from Saudi Arabian dates tree's fronds wastes. In: 3rd International conference on chemical, biological and environmental engineering. 2011. p. 25-31.

ANDREOZZI, R., V. Caprio, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today** n.53, p.51-59. 1999.

ANIK, Mustafa, and TUBA Cansizoglu. "Dissolution kinetics of WO 3 in acidic solutions**."** **Journal of applied electrochemistry** 36.5- 603-608.2006.

ANPO, M. e M. Takeuchi. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. **Journal of Catalysis**, v.216, p.505–516, 2003.

ASAHI, R., T. Morikawa, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. **Science**, n.293, p.269-271, 2001.

BALLARI, M. M., M. Hunger, et al. NOx photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environme**ntal n.95 p.245-254, 2010.

BARBER, Larry B., et al. "Fate of sulfamethoxazole, 4-nonylphenol, and 17β-estradiol in groundwater contaminated by wastewater treatment plant effluent**." Environmental science & technology 43**.13-4843-4850, 2009.

BARCELÓ, D.; Trends Anal. Chem. 10, 14. 2003.

BATISTA, Paulo dos Santos et al. Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio. 2010.

BILA, D. M.; Dezotti, M.; **Quim. Nova** 26, 523, 2003.

BORGES, Shalimar da Silva et al. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatálise heterogênea. 2016.

Brasil IBGE 2008 Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtm. Acessado em: 01/09/2017.

BRUCATO, A. e L. Rizzuti. Kinetics, catalysis, and reaction engineering - Simplified modeling of radiant fields in heterogeneous photoreactors.1. Case of zero reflectance. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.36, p.4740-4747, 1997.

CABELLO, Paulo Eduardo; SCOGNAMIGLIO, Felipe Petrassi; TERÁN, Francisco JC. Tratamento de vinhaça em reator anaeróbio de leito fluidizado. **Engenharia Ambiental**, v. 6, n. 1, p. 321-338, 2009.

CALDERÓN, Kadiya et al. Comparative analysis of the bacterial diversity in a lab-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) applied to treat urban wastewater under differente operational conditions. **Bioresource technology**, v. 121, p. 119-126, 2012.

CAMACHO_MUÑOZ, D., MARTÍN, J., Santos, J. L., APARICIO, I., & ALONSO, E. An affordable method for the simultaneous determination of the most studied pharmaceutical compounds as wastewater and surface water pollutants. **Journal Of Separation Science**, v. 32, n. 18, p. 3064-3073, 2009.

CAMPBELL, Chris G. et al. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review. **Chemosphere, v.** 65, n. 8, p. 1265-1280, 2006.

CARP, O., C. L. Huisman, et al. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, v.32, p.33 – 177, 2004.

CHANG, Hyun-Shik et al. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 1, p. 112, 2009.

CLARA, Manfred, et al. "Adsorption of bisphenol-A, 17β-estradiole and 17αethinylestradiole to sewage sludge." Chemosphere 56.9-843-851, 2004.

CLESCERI, L.S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20th ed. Washington: APHA, 1999.

COMBALBERT, Sarah, and Guillermina Hernandez-Raquet. "Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure**." Applied microbiology and biotechnology** 86.6 -1671-1692, 2010.

CONAMA, Resolução. 430/2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, 2011

CORONADO, D. R., G. R. Gattorno, et al. Phase-pure TiO2 nanoparticles: Anatase, Brooquite and Rutile. Nanotecnology, v.19, p. 145605, 2008.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide surface. Science Reports, v.48, p.53229. 2004.

DI PAOLA, Agatino, et al. "Surface characterisation of metal ions loaded TiO 2 photocatalysts: structure–activity relationship." Applied Catalysis B: Environmental 48.3. 223-233, 2004.

DIRECTIVE, Dangerous Substance. "Council Directive on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community." Official Journal of the European Union 11 (2006).

ERSEVER, Ilknur et al. Modeling and design of anaerobic fluidized bed reactor with recycling for denitrification of reverse osmosis concentrates. **Chemical Engineering Science**, v. 108, p. 111-122, 2014.

FENT, K. Endocrinically active substances in the environment: findings and problems. In: GIES, A. (Org.). Endocrinically active chemicals in the environment. Berlin: Federal Environmental Agency, p. 69-81, 1996.

FERREIRA, Milena Guedes Maniero. Remoção da atividade estrogênica de 17β-estradiol e de 17α-etinilestradiol pelos processos de ozonização e O3/H2O2. Rio de Janeiro, RJ, Brasil]: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

FIESER, L. F.; FIESER, M. Steroids. New York: VNR, 1959.

FONSECA, Ana Paula, Diana LD Lima, and Valdemar I. Esteves. "Degradation by solar radiation of estrogenic hormones monitored by UV–visible spectroscopy and capillary electrophoresis." **Water, Air, & Soil Pollution** 215.1-4, 441-447, 2011.

FOX, M. A. e M. Dulay. Heterogeneous Photocatalysis. Chemical Reviews, v.93, n.1, p.341357, 1995.

GAO, R., J. Stark, et al. Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO2 nanocrystallite layers. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v.148, p.387–391. 2002.

GHISELLI, G.; Jardim, W. F.; **Quim. Nova** 30, 695, 2007.

GONG, Wei-jia et al. Selection and evaluation of biofilm carrier in anaerobic digestion treatment of cattle manure. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 3572-3578, 2011.

GUISBIER, G., O. V. Overshelde, et al. Teoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO2 nanostructures. **Applied Physics Letters**, v.92, p.103-121. 2008.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LUTZHOFT, H. C. H.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HOLTHAUS, K. I. E.; JOHNSON, S. C.; JURGENS, M. D.; WILLIAMS, R. J.; SMITH, J. J. L.; CARTER, J. E. The potencial for estradiol and ethinylestradiol to sorb to suspended and bed sediments in some English rivers. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 2526-2535, 2002.

HUTZINGER, O. Em The Handbook of Environmental Chemistry; Barceló, D., ed.; Springer-Verlag: Berlin, vol. 1, p. XIII, 2006.

HOFFMANN, M., S. Martin, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v.95, p.69 - 96. 1995.

IBHADON, Alex Omo; FITZPATRICK, Paul. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013.

IQBAL, Muhammad J.; ASHIQ, Muhammad N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 57-66, 2007.

ISECKE, G. B. **Degradação de etinilestradiol por meio de fotocatálise heterogênea e radiação UV.** Dissertação de Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente, EEC/UFG, Goiânia, 87 p., 2015.

JALLOULI, Nabil et al. UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO 2 catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. **Journal of hazardous materials,** v. 304, p. 329-336, 2016.

KIDD, Karen A. et al. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 104, n. 21, p. 8897-8901, 2007.

KIM, J.; KIM, K.; YE, H.; LEE, E.; SHIN, C.; MCCARTY, P. L.; BAE, J. Anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 576–581, 2010.

KIM, Sunmi et al. Association between several persistent organic pollutants and thyroid hormone levels in cord blood serum and bloodspot of the newborn infants of Korea**. PloS one**, v. 10, n. 5, p. e0125213, 2015.

KUSTER, M.; De Alda, M. J. L.; Hernando, M. D.; Petrovic, M.; MartínAlonso, J.; Barceló D.; J. Hydrol. 358, 112, 2008.

KUSTER, M.; Azevedo, D. A.; De Alda, M.J.L.; Aquino Neto, F.R.; Barceló, D.; Environ. Int. 35, 997, 2009.

LA FARRÉ, M.; Pérez, S.; Kantiani, L.; Barceló, D.; Trends Anal. Chem. 27, 991, 2008.

LAI, K. M.; JOHNSON, K. L.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Binding od waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 18, p. 3890-3894, 2000.

LEARY, Rowan; WESTWOOD, Aidan. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO 2 photocatalysis. **Carbon**, v. 49, n. 3, p. 741-772, 2011.

LEE, H. B.; LIU, D. Degradation of 17 β Estradiol and its metabolites by sewage bacteria. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 134, n. 1/4, p. 351-366, 2002.

LINSEBIGLE, A. L., G. Lu, et al. Photocatalysis on TiO2 surface: principles, mechanism and selected results. **Chemical Reviews**, v.95 p.735-758. 1995.

LIU, Bin, Feng Wu, and Nan-sheng Deng. "UV-light induced photodegradation of 17αethynylestradiol in aqueous solutions." **Journal of hazardous materials** 98.1,311316, 2003.

LOPES, L. G. Estudo sobre a ocorrência de estrógenos em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal – SP. 2007. 121 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

LOPES, L. G., et al. "Hormônios estrogênicos no ambiente e eficiência das tecnologias de tratamento para remoção em água e esgoto." **Revista Brasileira de Recursos Hídricos** 13.4 123-131, 2008.

LOPES, L.; Marchi, M. R. R.; Souza, J. B. G.; Moura, J. A.; Lorenzon, C. S.; Cruz, C.; Amaral, J. A.; **Quim. Nova** 33, 639, 2010.

LLORET, L. et al. Continuous operation of a fluidized bed reactor for the removal of estrogens by immobilized laccase on Eupergit supports. **Journal of biotechnology**, v. 162, n. 4, p. 404-406, 2012.

MANESS, P. C., S. Smolinski, et al. Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO2 Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. **Applied and Environmental Microbiology,** v.65, n.9, p.4094-4098, 1999.

MCQUARRIE, James P.; BOLTZ, Joshua P. Moving bed biofilm reactor technology: process applications, design, and performance**. Water Environment Research**, v. 83, n. 6, p. 560575, 2011.

MILLS, A. e S. Le Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.108 p.1-35. 1997.

NASUHOGLU, Deniz; BERK, Dimitrios; YARGEAU, Viviane. Photocatalytic removal of 17α-ethinylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 185, p. 52-60, 2012.

NAZARI, Emad; SUJA, Fatihah. Effects of 17β-estradiol (E2) on aqueous organisms and its treatment problem: a review. **Reviews on environmental health**, v. 31, n. 4, p. 465-491, 2016.

MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. Química nova**, p. 188-197, 2009.

OCAMPO-PÉREZ, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMOS, R. Enhancement of the catalytic activity of TiO2 by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine. Applied Catalysis B, v. 104, p. 177-184, 2011

OLIVEIRA, Haroldo G. et al. Remediation of 17α-ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO2 and TiO2/WO3 electrodes irradiated by a solar simulator. **Water research**, v. 72, n. 305, p. e314, 2015.

OLIVEIRA, Haroldo Gregorio de. "Eletrodos porosos contendo TiO2 e WO3= propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante Rodamina 6G e do hormônio 17 a-etinilestradiol em solução aquosa." 2012.

ORHA, Corina et al. Titanium dioxide-modified activated carbon for advanced drinking water treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, 2016.

PALMISANO, G., V. Augugliaro, et al. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communication**, p.3425-3437. 2007.

PAN, Zhong et al. Photocatalytic degradation of 17α-ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO 2-doped zeolite. **Journal of hazardous materials**, v. 279, p. 17-25, 2014.

PETROVIC, M.; Cruz, H. M. S.; Barceló, D.; **J. Chromatogr**., A 2005, 1067, 1.

PICHAT, P., J. Disdier, et al. Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO2 photocatalysis. **Catalysis Today**, v.63, p.363-369. 2000.

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.

REIS FILHO, Ricardo Wagner; ARAUJO, JC de; VIEIRA, Eny Maria. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

RICHARDSON, S. D.; Anal. Chem. 2005, 77, 3807.

RICHARDSON, S. D.; Ternes, T.; Anal. Chem. 2007, 79, 4295.

RICHARDSON, S. D.; Anal. Chem. 2009, 81, 4645.

RINCÓN, A. G. e C. Pulgarin. Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO2 concentration. Applied Catalysis B: Environmental, v.44, p.263-284. 2003.

ROSA, Suzamar Moura Costa. Preparo, caracterização e uso de nanocompósitos contendo TiO2 e carvão ativado, visando a degradação de estrogênios por fotocatálise heterogênea. Dissertação , 2014.

ROEPKE, Troy A., Mark J. Snyder, and Gary N. Cherr. "Estradiol and endocrine disrupting compounds adversely affect development of sea urchin embryos at environmentally relevant concentrations." **Aquatic Toxicology** 71.2, 155-173, 2005.

SARAVANANE, Raman; MURTHY, D. V. S. Application of anaerobic fluidized bed reactors in wastewater treatment: a review. **Environmental Management and Health**, v. 11, n. 2, p. 97-117, 2000carvão ativado, visando a degradação de estrogênios por fotocatálise heterogênea. 2014.

SCHÄFER, A. I.; NGHIEM, L. D.; WAITE, T. D. Removal of natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 182- 188, 2003.

SCHELL, Lawrence M.; GALLO, Mia V. Relationships of putative endocrine disruptors to human sexual maturation and thyroid activity in youth. **Physiology & behavior**, v. 99, n. 2, p. 246-253, 2010.

SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review. **Environmental Pollution**, v. 165, p. 38-58, 2012.

SILVA, Carla Grazieli Azevedo da et al. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, 2011.

SODRÉ, F. F.; Pescara, I. C.; Montagner, C. C.; Jardim, W. F.; Microchem. J. 2010, 96, 92.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; Jardim, W. F.; Water, Air, Soil Pollut. 2010, 206, 57.

SODRÉ, F. F.; Montagner, M. A. F.; Jardim, W. F.; J. Braz. Soc. Ecotoxicol. 2007, 2, 187.

SOPHYAN, L. Kinetic analysis on photocalitic degradation of gaseous acetaldehyde, ammonia and hydrogen sulfide on nanosized porous TiO2 film. **Science and Techonology on Advaced Materials**, v.8, p.33-39, 2007.

TABORDA, A. V., M. A. Brusa, et al. Photocatalytic degradation of phthalic acid on TiO2 nanoparticles. **Applied Catalysis** A: General, v.208, p.419–426, 2001.

TANAKA, K., K. Padermpole, et al. Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes. **Water Research,** v.34, n.1, p.327 - 333. 2000.

TANIZAKI, T., K. Kadokami, and R. Shinohara. "Catalytic photodegradation of endocrine disrupting chemicals using titanium dioxide photosemiconductor thin films." **Bulletin of environmental contamination and toxicology** 68.5, 732-739, 2002.

TEIXEIRA, CPAB; JARDIM, W. F. **Caderno Temático Volume 3–Processos Oxidativos Avançados**. Universidade de Campinas UNICAMP, 2004.

TONUCCI, Marina Caldeira. Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos. 2014.

UNRUH, Cornelius. Adsorção do hormônio 17a-etinilestradiol com uso de carvão ativado granular. 2013.

USEPA (U.S. Environmental Protection Agency Technology). Transfer Network Clearinghouse for Inventories & Emissions Factors. Disponível em: < https://www3.epa.gov/ttnchie1/ert/ert_info.html>. Acessadora em 02 de Setembro de 2017.

VADJA, A. M. Reproductive disruption of fishes by endocrine active wastewater effluent. 2006. 176 f. Tese (Doutorado em Filosofia) – University of Colorado, Boulder, 2006.

VAIANO, V. et al. From the design to the development of a continuous fixed bed photoreactor for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. **Chemical Engineering Science**, v. 137, p. 152-160, 2015.

VAN DOORSLAER, Xander et al. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: reaction kinetics and role of adsorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3, p. 540-547, 2011.

VELASCO, Leticia F.; PARRA, José B.; ANIA, Conchi O. Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. Applied Surface Science, v. 256, n. 17, p. 52545258, 2010.

VIERA, K. M.; Nascentes, C. C.; Augusti, R.; J. Braz. Chem. Soc. 21, 787, 2010.

VYACHESLAV, N. K. e N. Serprone. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. **Journal of Physical Chemistry** B, v.110, n.50, p.25203-25209, 2006.

XU, Weiguang; WANG, Xian; CAI, Zongwei. Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 790, p. 1-13, 2013.

YOO, Rihye et al. Anaerobic treatment of municipal wastewater with a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor (SAF-MBR) system. **Bioresource technology**, v. 120, p. 133139, 2012.

WANG, Yuming et al. Photocatalytic degradation and reactor modeling of 17αethynylestradiol employing titanium dioxide-incorporated foam concrete. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 5, p. 3508-3517, 2015.

ZHANG, Zhaohan et al. Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17αethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H 2 O 2 technology. **Journal of hazardous materials**, v. 181, n. 1, p. 1127-1133, 2010.

ZHANG, X.; Chen, P.; Wu, F.; Deng, N.; Liu, J.; Fang, T.; Degradation of 17α-ethinyl estradiol in aqueous solution by ozonation". **J. Hazard Mater**. B, 133, 291-298, 2006.

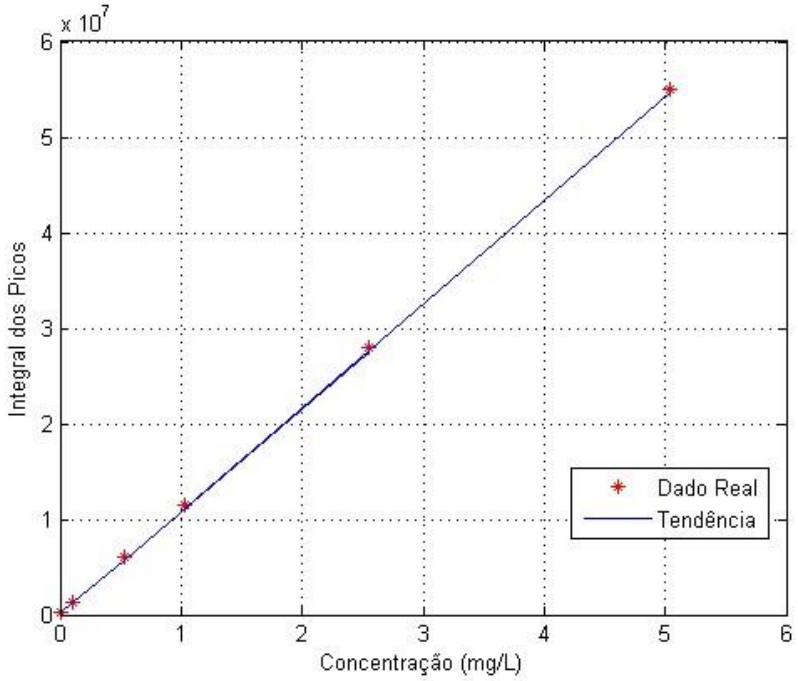
ZHOU, Guiyin et al. A highly efficient polyampholyte hydrogel sorbent based fixed-bed process for heavy metal removal in actual industrial effluent. **Water research**, v. 89, p. 151160, 2016.

9 APÊNDICE

São apresentados a seguir os cromatogramas de remoção de EE2 para os tempos de 10 e 120 minutos, de cada processo. Os cromatogramas são muito semelhantes entre si, já que são de efluente simulado, então optou-se por apresentar os cromatogramas da primeira e da última coleta de cada batelada.

Antes de calcular a concentração das amostras de EE2, é preciso calcular a curva de calibração, utilizando concentrações definidas do padrão para gerar a equação da reta e poder calcular a integral dos cromatogramas gerados e então calcular as concentrações em mgL^{-1}, como mostrado na Figura 9.1.

Figura 9.1 - Curva de calibração do HPLC para o EE2 utilizado.



Fonte: Autor.

Por fim, apresentam-se os cromatogramas das concentrações de EE2 para cada processo, nos instantes 10 e 120 minutos, respectivamente. As Figuras 9.2 e 9.3 apresentam os picos para o processo fotolítico.

Figura 9.2 - Cromatograma de EE2 da amostra de 10 minutos do processo de fotólise.

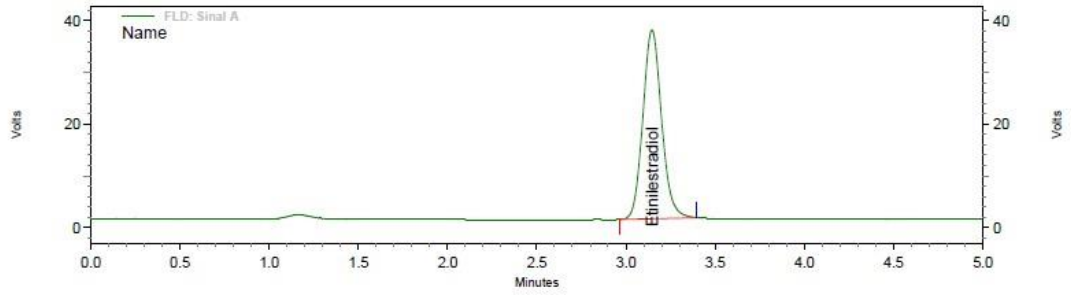
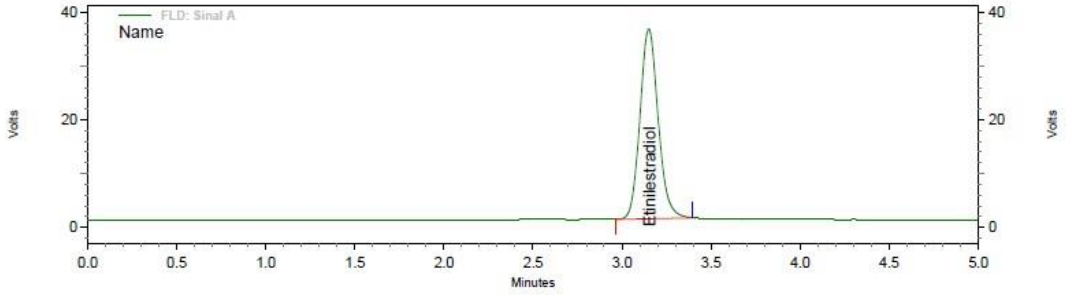


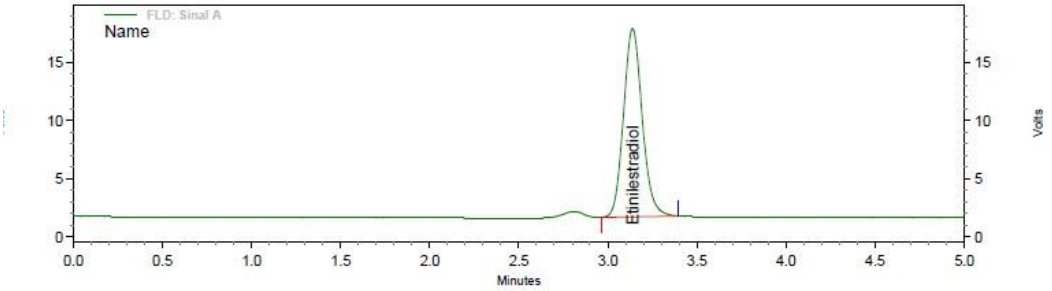
Figura 9.3 - Cromatograma de EE2 da amostra de 120 minutos do processo de fotólise.



Fonte: Autor.

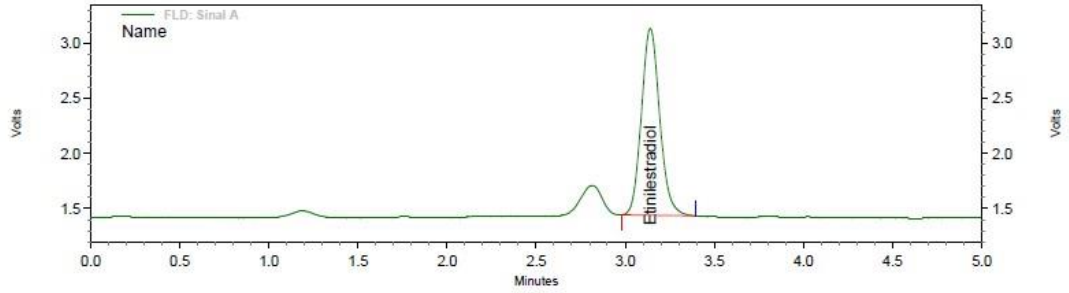
As Figuras 9.4 e 9.5 apresentam os picos para o processo fotocatalítico.

Figura 9.4 - Cromatograma de EE2 da amostra de 10 minutos do processo de fotocatálise.



Fonte: Autor.

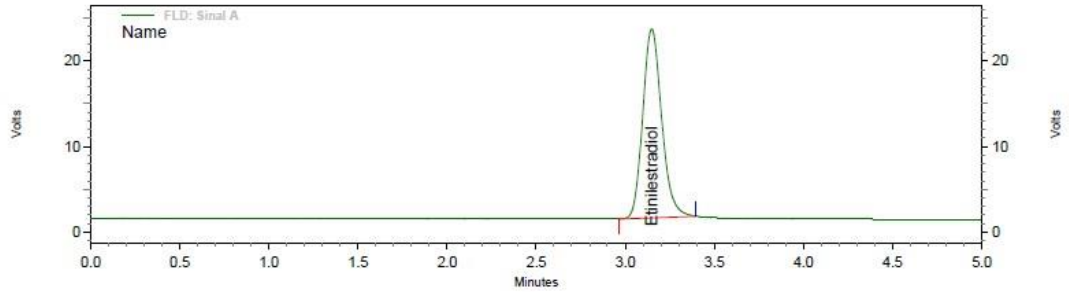
Figura 9.5 - Cromatograma de EE2 da amostra de 120 minutos do processo de fotocatálise.



Fonte: Autor.

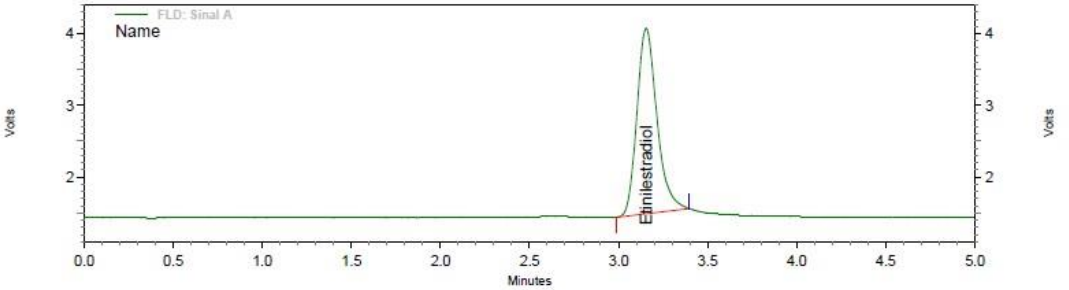
As Figuras 9.6 e 9.7 apresentam os cromatogramas para o processo de adsorção em CAG.

Figura 9.6 - Cromatograma de EE2 da amostra de 10 minutos do processo de adsorção em carvão ativado granular.



Fonte: Autor.

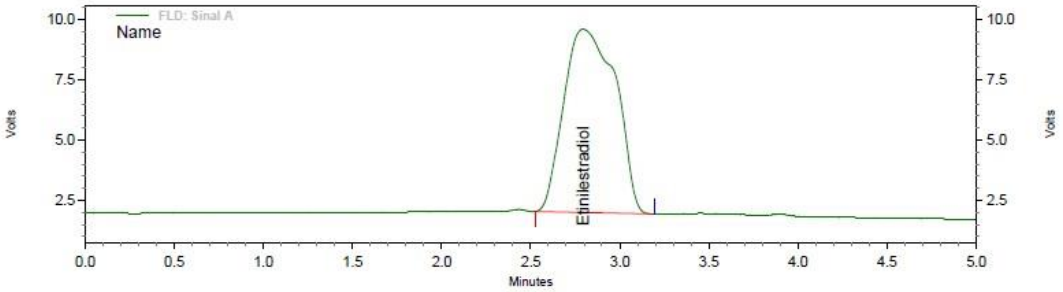
Figura 9.7 - Cromatograma de EE2 da amostra de 120 minutos do processo de adsorção em carvão ativado granular.



Fonte: Autor.

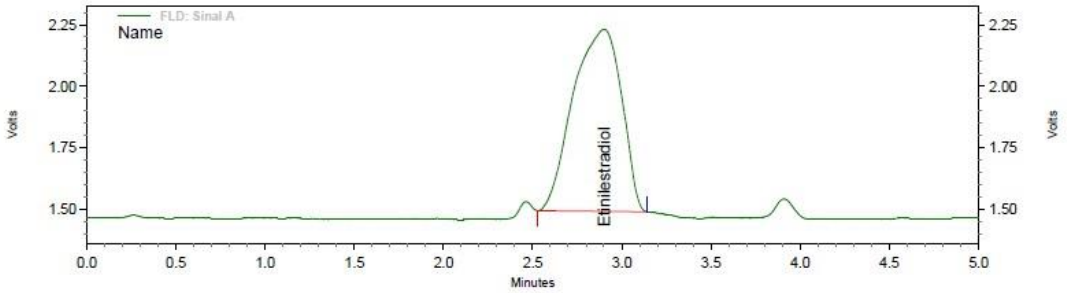
As Figuras 9.8 e 9.9 apresentam os cromatogramas para o processo de adsorção em CAG com dióxido de titânio imobilizado.

Figura 9.8 - Cromatograma de EE2 da amostra de 10 minutos do processo de adsorção em carvão ativado granular com dióxido de titânio imobilizado.



Fonte: Autor.

Figura 9.9 - Cromatograma de EE2 da amostra de 120 minutos do processo de adsorção em carvão ativado granular com dióxido de titânio imobilizado.



Fonte: Autor.