

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

ESTUDO DA POTENCIALIDADE DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E DOS  
PROCESSOS FENTON PARA DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES EM  
ÁGUAS RESIDUÁRIAS (ESGOTO TRATADO)

**Mestranda: Belisa Alcântara Marinho**

Orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora

Área: Tratamento de Resíduos – Química Analítica

**UFPR, 2012**

*Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz Carlos e Edlaine, e à minha querida irmã, Beatriz.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao meu pai e a minha mãe, agradeço pelo amor incondicional, pela educação, pelo carinho, respeito, dedicação e por ter a certeza de que posso sempre contar com vocês para tudo.

- A minha irmã pelo carinho, companheirismo, compreensão, risos e diversão. Sempre será a minha pequena.

- A minha pequena afilhada, Milena, por trazer mais alegria e amor à minha vida.

- A toda a minha família, em especial a bisavó Albina, avó Dalva, tias Tere, Edneia, Edmara, Eliane, Elizangela e Luciane, padrasto Juscelino, madrinha Nair, primos Gisele, Giorgi, Gabriel, Maira, Thayane, Thiago, Daniel, Felipe, João, Eduardo, Maria, Victória e Danielle, por fazerem parte da minha vida e sempre me receberem com os braços abertos e um sorriso sincero no rosto.

- Ao professor Patricio, por tudo. Se Deus me abençoou duas vezes por ter um pai e um padrasto, fui abençoada uma terceira vez por ter um “pai científico”, que tem me orientado com carinho e paciência. Ensinando de forma gentil e brilhante não apenas as maravilhas da Química, mas também as peculiaridades da vida.

- A Elaine Regina Lopez Tiburtius, a minha “mãe científica”, que me ensinou os primeiros passos no laboratório, de forma precisa, gentil, responsável e muito didática. Sempre me incentivando e aconselhando, com certeza contribuiu enormemente para a minha continuidade na carreira científica.

- Ao Marcus Vinicius de Liz e a Lutécia Hiera da Cruz, por me ajudarem sempre durante todo o mestrado, eles são os irmãos mais velhos que eu não tive.

- A professora Noemi Nagata, pelo carinho, empenho e exemplo de profissional, me ensinou muito sobre como ser uma boa professora, durante todo o meu mestrado e em especial durante a orientação na prática de docência.

- A todos os colegas e amigos do Tecnotrater, alunos de doutorado, alunos de mestrado, alunos de iniciação científica, estagiários e agregados, que conheci e convivi ao longo de quatro anos.

- A todos os professores, amigos e colegas do LABQAM, pelo dia a dia e companhia agradável.

- Ao professor Gilberto Abate, pelas inúmeras contribuições, avaliando meu projeto de mestrado, corrigindo meu relatório, fazendo importantes observações no exame de qualificação e pelo aceite para participar da banca de defesa.

- Ao Prof. Marco Tadeu Grassi, que também contribuiu no exame de qualificação e pela prontidão em ajudar sempre que necessário.

- As minhas grandes e eternas amigas, Bruna, Gabriele, Tuca e Renata, pelo carinho, compreensão, pelos momentos de descontração e por ouvirem os meus desabaços. Obrigada por saber que esta amizade será para sempre independente da distância que estivermos.

- As minha amigas nipônicas Midori, Kimie, Shibu e Claudia e também a Larissa, Daniele e Meiry, por me acolherem e sempre me fazerem sorrir, mesmo nas situações mais difíceis.

- Finalmente, agradeço a Deus que me deu força e perseverança para chegar até aqui e colocou todas essas pessoas magníficas no meu caminho.

## LISTA DE FIGURAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 1.</b> Rotas de contaminação ambiental por drogas de uso humano (adaptado de WHO, 2012).....   | <b>19</b> |
| <b>Figura 2.</b> Estrutura química do sulfametoxazol (A) e trimetoprima (B).....   | <b>20</b> |
| <b>Figura 3.</b> Disfunções endócrinas: (a) resposta natural, (b) efeito agonista, (c) efeito antagonista. (Adaptado de GHISELLI e JARDIM, 2007). ....                             | <b>22</b> |
| <b>Figura 4.</b> Estrutura química dos principais hormônios estrógenos.....  | <b>23</b> |
| <b>Figura 5.</b> Percentual dos tipos de tratamento secundário usados no Brasil para o tratamento de esgoto doméstico (IBGE, 2008). ....   | <b>25</b> |
| <b>Figura 6.</b> Representação da ativação de um semiconductor durante a fotocatalise heterogênea (espécie A – aceptora de elétrons; espécie D – doadora de elétrons).....         | <b>28</b> |
| <b>Figura 7.</b> Representação esquemática das principais etapas envolvidas no trabalho. ....  | <b>32</b> |
| <b>Figura 8.</b> Representação do reator fotoquímico de bancada. ....  | <b>33</b> |
| <b>Figura 9.</b> Esquema (A) e vista frontal (B) da unidade de tratamento contínuo operada com radiação artificial. ....   | <b>34</b> |
| <b>Figura 10.</b> Esquema (A) e vista frontal (B) da unidade de tratamento operada com radiação solar. ....  | <b>35</b> |
| <b>Figura 11.</b> Representação esquemática do processo de extração em fase sólida (SPE) para amostras contendo fármacos.....  | <b>36</b> |
| <b>Figura 12.</b> Representação esquemática do processo de extração em fase sólida (SPE) para amostras contendo hormônios.....   | <b>37</b> |
| <b>Figura 13.</b> Cromatogramas obtidos para TMP (A) e SMX (B). Curvas analíticas para TMP e SMZ (C). ....   | <b>39</b> |
| <b>Figura 14.</b> Cromatogramas (HPLC/DAD) obtidos para E1, E2 e EE2 (A). Curvas analíticas de E1, E2 e EE2 (B).....   | <b>40</b> |
| <b>Figura 15.</b> Cromatogramas (HPLC/FLD) obtidos para E2 e EE2 (A). Curvas analíticas de E2 e EE2 (B).....   | <b>41</b> |
| <b>Figura 16.</b> Espectro de absorção dos bulbos de quartzo e vidro. ....   | <b>43</b> |
| <b>Figura 17.</b> Degradação de TMP e SMX (A) e E1, E2 e EE2 (B) por processos de fotólise. ....   | <b>43</b> |
| <b>Figura 18.</b> Representação geométrica do planejamento fatorial utilizado para otimização do sistema TiO <sub>2</sub> /UV-A frente a trimetoprima (A) e 17β-estradiol (B)..... | <b>46</b> |
| <b>Figura 19.</b> Superfície do TiO <sub>2</sub> protonada em pH inferior ao ponto isoelétrico e desprotonada em pH superior ao do ponto isoelétrico. ....                         | <b>46</b> |
| <b>Figura 20.</b> Remoção de TMP e SMX por adsorção e fotocatalise no sistema TiO <sub>2</sub> /UV-A .....   | <b>48</b> |
| <b>Figura 21.</b> Remoção de E1, E2 e EE2 por adsorção e fotocatalise no sistema TiO <sub>2</sub> /UV-A .....  | <b>48</b> |
| <b>Figura 22.</b> Representação geométrica do planejamento fatorial utilizado para otimização do sistema ZnO/UV-A frente a trimetoprima (A) e 17β-estradiol (B).....               | <b>49</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figura 23.</b> Remoção de TMP e SMX por adsorção e fotocatalise no sistema ZnO/UV-A  | <b>50</b> |
| <b>Figura 24.</b> Remoção de E1, E2 e EE2 por adsorção e fotocatalise no sistema ZnO/UV-A   | <b>50</b> |
| <b>Figura 25.</b> Variação da concentração de TMP e SMX durante tratamento por processos Fenton e foto-Fenton   | <b>52</b> |
| <b>Figura 26.</b> Acompanhamento das concentrações de ferro solúvel (A) e de peróxido de hidrogênio (B) durante a degradação de TMP e SMX por processos Fenton  | <b>53</b> |
| <b>Figura 27.</b> Acompanhamento das concentrações de ferro solúvel (A) e de peróxido de hidrogênio (B) durante a degradação de TMP e SMX por processos foto-Fenton   | <b>54</b> |
| <b>Figura 28.</b> Variação da concentração de E1, E2 e EE2 durante tratamento por processos Fenton e foto-Fenton  | <b>55</b> |
| <b>Figura 29.</b> Acompanhamento das concentrações de ferro solúvel (A) e de peróxido de hidrogênio (B) durante a degradação de estrogênios por processos Fenton  | <b>56</b> |
| <b>Figura 30.</b> Acompanhamento das concentrações de ferro solúvel (A) e de peróxido de hidrogênio (B) durante a degradação de estrogênios por processos foto-Fenton   | <b>57</b> |
| <b>Figura 31.</b> Remoção dos fármacos (TMP e SMX, A) e dos estrogênios (E1, E2 e EE2, B) por processos de fotólise e fotocatalise na presença de TiO <sub>2</sub> e ZnO em reator sob contínuo assistido por radiação artificial                                 | <b>59</b> |
| <b>Figura 32.</b> Remoção dos fármacos (TMP e SMX, A) e evolução da concentração de peróxido e formas solúveis de ferro (B) durante estudos de degradação por processos Fenton aplicados em reator contínuo   | <b>61</b> |
| <b>Figura 33.</b> Remoção dos hormônios (E1, E2 e EE2, A) e evolução da concentração de peróxido e formas solúveis de ferro (B) durante estudos de degradação por processos Fenton aplicados em reator contínuo   | <b>62</b> |
| <b>Figura 34.</b> Esquema do perfil de involuta (A) e detalhe da superfície refletora. A foto mostra a concentração de um feixe de luz em diferentes regiões do refletor e a sua concentração no cento da involuta (a seta indica o local da incidência do feixe) | <b>63</b> |
| <b>Figura 35.</b> Remoção dos fármacos (TMP e SMX, A) e dos estrogênios (E1, E2 e EE2, B) por processos de fotólise e fotocatalise na presença de TiO <sub>2</sub> e ZnO em reator em modo contínuo assistido por radiação solar                                  | <b>65</b> |
| <b>Figura 36.</b> Remoção dos fármacos (TMP e SMX, A) e evolução da concentração de peróxido e formas solúveis de ferro (B) durante estudos de degradação por processos Fenton aplicados em reator solar (CPC)  | <b>66</b> |
| <b>Figura 37.</b> Remoção dos estrogênios (E1, E2 e EE2, A) e evolução da concentração de peróxido e formas solúveis de ferro (B) durante estudos de degradação por processos Fenton aplicados em reator solar (CPC)  | <b>67</b> |
| <b>Figura 38.</b> Tratamento de amostra real, contaminada com TMP e SMX, por sistema Fenton, em reator contínuo   | <b>69</b> |
| <b>Figura 39.</b> Tratamento de amostra real, contaminada com E1, E2 e EE2, por sistema Fenton, em reator contínuo  | <b>69</b> |
| <b>Figura 40.</b> Acompanhamento das concentrações de peróxido de hidrogênio e das espécies de ferro durante o tratamento de amostra real, contaminada com fármacos e hormônios   | <b>70</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 41.</b> Tratamento de amostra real, contaminada com TMP e SMX, por sistema Fenton, em reator CPC.....  | <b>71</b> |
| <b>Figura 42.</b> Tratamento de amostra real, contaminada com E1, E2 e EE2, por sistema Fenton, em reator CPC.....   | <b>71</b> |
| <b>Figura 43.</b> Acompanhamento das concentrações de peróxido de hidrogênio e das espécies de ferro durante o tratamento de amostra real, contaminada com fármacos e hormônios..... | <b>72</b> |

## LISTA DE TABELAS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Tabela 1.</b> Doenças causadas por deficiência no saneamento básico (Adaptado de FUNASA, 2010).....   | <b>15</b> |
| <b>Tabela 2.</b> Agentes poluidores presentes no esgoto bruto (adaptado de VON SPERLING, 2005). .....  | <b>16</b> |
| <b>Tabela 3.</b> Parâmetros físico-químicos de relevância ambiental (adaptado de GHISELLI e JARDIM, 2007). .....   | <b>17</b> |
| <b>Tabela 4.</b> Micropoluentes presentes em águas superficiais (VERLIEFDE <i>et al.</i> , 2007; GHISELLI e JARDIM, 2007; ALMEIDA <i>et al.</i> , 2007) .....  | <b>18</b> |
| <b>Tabela 5.</b> Parâmetros físico-químicos trimetoprima e sulfametoxazol (HANSCH <i>et al.</i> , 1995). .....   | <b>21</b> |
| <b>Tabela 6.</b> Excreção diária ( $\mu\text{g}$ ) per capita de estrogênios por humanos (adaptado de BILA e DEZOTTI, 2007) .....  | <b>23</b> |
| <b>Tabela 7.</b> Parâmetros físico-químicos E1, E2 e EE2 (ARAUJO, 2006). .....   | <b>24</b> |
| <b>Tabela 8.</b> Características do esgoto doméstico (adaptado de VON SPERLING, 2005). ..  | <b>25</b> |
| <b>Tabela 9.</b> Tratamento de fármacos e estrogênios por processos oxidativos avançados (Adaptado de KLAVARIOTI <i>et al.</i> , 2009).....  | <b>30</b> |
| <b>Tabela 10.</b> Figuras de mérito para determinação cromatográfica de TMP e SMX em solução padrão aquosa.....  | <b>40</b> |
| <b>Tabela 11.</b> Figuras de mérito para determinação cromatográfica de estrogênios em solução padrão aquosa.....  | <b>41</b> |
| <b>Tabela 12.</b> Figuras de mérito para determinação cromatográfica de estrogênios em solução padrão aquosa.....  | <b>42</b> |
| <b>Tabela 13.</b> Planejamento fatorial $2^2$ com ponto central em triplicata para avaliação do efeito do pH e da massa de fotocatalisador na degradação de trimetoprima e $17\beta$ -estradiol no sistema $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ (tempo de reação: TMP:15 min, E2: 10 min). ..... | <b>45</b> |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA – Agência Nacional das Águas

COT – Carbono Orgânico Total

CPC – Coletor Parabólico Composto

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E1 – Estrona

E2 – 17 $\beta$ -estradiol

EE2 – 17 $\alpha$ -etinilestradiol

EPA – Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental Norte Americana)

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FUNASA – Fundação Nacional de Saúde

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

K<sub>ow</sub> – coeficiente de partição octanol - água

pKa – Logaritmo da constante de acidez

POAs – Processos Oxidativos Avançados

SMX – Sulfametoxazol

SNSA – Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental

TMP – Trimetoprima

UV - Ultravioleta

WHO – World Health Organization (Organização Mundial da Saúde)

## RESUMO

O principal objetivo do trabalho consistiu no estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, principalmente fotocátalise heterogênea e sistemas Fenton, em relação à remediação de águas residuárias, principalmente esgoto tratado por processos convencionais, contendo fármacos (sulfametoxazol e trimetoprima) e estrogênios (Estrona, 17 $\beta$ -estradiol e 17  $\alpha$ -etinilestradiol).

Em escala de bancada, os processos fotocatalíticos mediados por TiO<sub>2</sub> se processaram rapidamente, permitindo a degradação praticamente completa de fármacos e estrogênios em tempos de reação da ordem de 30 min. Os processos assistidos por ZnO apresentaram menor eficiência de degradação, permitindo eficiente remoção dos substratos somente em tratamentos de 60 min.

Também em escala de bancada, os processos Fenton apresentaram uma baixa capacidade de degradação de fármacos e estrogênios, usualmente permitindo remoções da ordem de 50% em tratamentos de 60 min. Os processos assistidos por radiação UV-A mostraram uma elevada capacidade de degradação de fármacos e estrogênios, permitindo a sua completa degradação em tempos de reação de 5 e 15 min, respectivamente.

O uso de reatores de maior porte permitiu verificar uma boa potencialidade dos processos, em relação à remediação de águas contaminadas por fármacos e estrogênios. Dentro deste contexto, destaque deve ser dado aos processos Fenton assistidos por radiação solar, os quais, operados em ciclos consecutivos Fenton e foto-Fenton, permitiram eficiente degradação de fármacos e estrogênios.

Estudos envolvendo a remediação de amostras de esgoto fortificadas com fármacos e estrogênios mostraram resultados similares aos observados em estudos envolvendo soluções aquosas, o que sugere um efeito de matriz pouco significativo e uma aplicabilidade que pode ser aprimorada pela otimização da geometria dos reatores.

Em função destas observações é possível concluir que os processos Fenton apresentam promissora potencialidade na remediação de resíduos contendo micropoluentes, inclusive quando operando em escala maior e em modo contínuo.

## ABSTRACT

The main objective of the work was to study the potential of advanced oxidation processes, especially heterogeneous photocatalysis and Fenton processes, regarding the remediation of wastewater, especially treated urban sewage containing drugs (sulfamethoxazole and trimethoprim) and estrogens (estrone,  $17\beta$ -estradiol and  $17\alpha$ -ethinylestradiol).

On a bench scale, photocatalytic processes mediated by  $\text{TiO}_2$  were quickly processed, allowing almost complete degradation of drugs and estrogens at reaction times of about 30 min. The processes assisted by ZnO showed lower degradation efficiency, allowing efficient removal of the substrates only in treatments of 60 min.

Also in bench scale, Fenton processes showed a low degradation capacity toward drugs and estrogens, usually allowing removal of about 50% in treatments of 60 min. Processes assisted by UV-A radiation showed a high degradation capacity, allowing almost total degradation of drugs and estrogens at reaction times of 5 and 15 min, respectively.

The use of larger and continuous reactors allowed to observe a good capability of the processes in relation to the degradation of drugs and estrogens in aqueous solutions. Within this context, attention should be given to Fenton processes assisted by solar radiation, which operated in consecutive Fenton and photo-Fenton cycles, allowed efficient degradation of pharmaceuticals and estrogens.

Studies involving the remediation of spiked sewage samples showed similar results that those observed in studies involving aqueous solutions, which suggests a negligible matrix effect and an applicability that can be improved by optimizing the geometry of the reactors.

Because of these observations we conclude that the Fenton processes have promising potential for the remediation of wastes containing micropollutants, even when operating on a larger scale and in continuous mode.

## SUMÁRIO

|  |             |
|--|-------------|
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>                                | <b>v</b>    |
| <b>LISTA DE TABELAS.....</b>                                 | <b>viii</b> |
| <b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....</b>                   | <b>ix</b>   |
| <b>RESUMO.....</b>   | <b>x</b>    |
| <b>ABSTRACT .....</b>  | <b>xi</b>   |
| <b>SUMÁRIO.....</b>  | <b>xii</b>  |
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                   | <b>14</b>   |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                        | <b>15</b>   |
| 2.1. ESGOTO E MICROPOLUENTES .....                           | 15          |
| 2.1.1. Compostos com atividade farmacológica (Fármacos)..... | 18          |
| 2.1.2. Estrogênios .....                                     | 21          |
| 2.2. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO .....               | 24          |
| 2.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....                     | 26          |
| 2.3.1. Fotocatálise Heterogênea .....                        | 27          |
| 2.3.2. Processos Fenton.....                                 | 28          |
| <b>3. OBJETIVOS .....</b>                                    | <b>31</b>   |
| <b>4. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                           | <b>32</b>   |
| 4.1. ESTRATÉGIA DE TRABALHO.....                             | 32          |
| 4.2. REAGENTES E INSUMOS .....                               | 32          |
| 4.3. TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA .....    | 33          |
| 4.4. TRATAMENTO EM MODO CONTÍNUO.....                        | 33          |
| 4.5. CONTROLE ANALÍTICO.....                                 | 36          |
| 4.5.1. Fármacos.....   | 36          |
| 4.5.2. Estrogênios .....                                     | 37          |
| 4.5.3. Quantificação de Ferro II e Ferro III .....           | 38          |
| 4.5.4. Determinação Peróxido de Hidrogênio Residual.....     | 38          |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                       | <b>39</b>   |
| 5.1 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA - PARAMETROS DE MÉRITO .....      | 39          |
| 5.1.1 Fármacos.....  | 39          |
| 5.1.2 Hormônios.....   | 40          |
| 5.2 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO POR FOTÓLISE .....                  | 42          |
| 5.3 DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE COM TiO <sub>2</sub> .....   | 44          |
| 5.4. DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE COM ZnO .....               | 49          |
| 5.5 DEGRADAÇÃO POR SISTEMAS FENTON.....                      | 51          |

|   |            |
|---|------------|
| 5.6 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO EM REATORES PILOTO .....    | 58         |
| <b>5.6.1 Reator contínuo com luz artificial</b> ..... | <b>58</b>  |
| <b>5.6.2 Reator Solar – CPC</b> .....                 | <b>62</b>  |
| 5.7 ESTUDOS EM AMOSTRA REAL (ESGOTO).....             | 68         |
| <b>CONCLUSÕES</b> .....                               | <b>733</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b> .....                              | <b>74</b>  |

## 1. INTRODUÇÃO

Com o aumento populacional e a urbanização mal planejada, a coleta, o tratamento e a disposição das águas servidas (esgoto doméstico) se transformou em um problema de grande dimensão. No Brasil, por exemplo, somente 55% dos municípios têm coleta de esgoto, enquanto que destes, apenas 52% apresentam algum tipo de tratamento (IBGE, 2008). Quando disposto de maneira inadequada, o esgoto manifesta um importante potencial poluente nos corpos receptores, sendo responsável por efeitos deletérios de diversas naturezas.

De maneira geral, a elevada biodegradabilidade do esgoto doméstico faz com que grande parte dos parâmetros físico-químicos relevantes possa ser remediada por processos biológicos convencionais, aeróbios ou anaeróbios. Contudo, alguns poluentes emergentes são onipresentes em matrizes deste tipo, usualmente em concentrações de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$  (micropoluentes), não sendo eliminados pelas rotinas de tratamento de esgoto e provocando efeitos nocivos no meio ambiente e na saúde humana e animal.

Dentre os diversos micropoluentes de relevância ambiental, especial atenção tem sido dada aos compostos com atividade farmacológica (ex. antibióticos) e aos hormônios (naturais e sintéticos). Espécies químicas deste tipo aparecem com frequência em amostras de esgoto tratado, principalmente em função da sua eliminação através de resíduos metabólicos e da já comentada baixa eficiência de remoção apresentada pelos sistemas convencionais de tratamento de esgoto.

Pelos motivos antes salientados, o estudo de novos sistemas de tratamento se apresenta relevante, especialmente para complementar os atuais sistemas de tratamento de esgoto e contribuir com a remoção dos micropoluentes antes mencionados. Dentro do contexto das novas tecnologias de tratamento, destaque deve ser dado aos processos oxidativos avançados, os quais, fundamentados na geração do fortemente oxidante radical hidroxila, permitem a degradação de poluentes resistentes a outros tipos de tecnologias, usualmente permitindo a sua completa mineralização.

Assim, a proposta deste trabalho consiste em verificar a potencialidade de processos oxidativos avançados, principalmente fotocátalise heterogênea e sistemas Fenton, em relação à remediação do esgoto tratado por processos convencionais, objetivando a remoção de micropoluentes (fármacos e estrogênios).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. ESGOTO E MICROPOLUENTES

Abastecimento de água, esgotamento sanitário, manejo de águas pluviais e manejo de resíduos sólidos fazem parte de um conjunto de ações que objetivam alcançar níveis crescentes de salubridade ambiental, promovendo melhoria no saneamento básico e nas condições de vida nos meios urbano e rural (SNSA, 2007).

Segundo a lei federal 11445/07, o saneamento básico é um direito universal, devendo ser do acesso de todos. Entretanto, em relação ao esgotamento sanitário, apenas 30% dos municípios brasileiros possuem algum tipo de tratamento de esgoto, sendo que a metade deles apenas fornece tratamento preliminar ou primário, removendo apenas os sólidos grosseiros e sedimentáveis.

Do ponto de vista sanitário, a coleta e o tratamento do esgoto se mostram extremamente relevantes, uma vez que evita o contato da população com vetores, melhorando a higiene pública e o bem estar da população. Na Tabela 1 são apresentadas algumas doenças causadas por deficiências no saneamento básico.

**Tabela 1.** Doenças causadas por deficiência no saneamento básico (Adaptado de FUNASA, 2010).

| <b>Categoria</b>                                 | <b>Doença</b>   |
|--|---|
| Doenças de transmissão feco-oral                 | Diarreias<br>Febres entéricas<br>Hepatite A   |
| Doenças transmitidas por inseto vetor            | Dengue<br>Febre Amarela<br>Leishmaniose<br>Filariose linfática<br>Malária<br>Doença de Chagas   |
| Doenças transmitidas através do contato com água | Esquistossomose<br>Leptospirose   |
| Geo-helmintos e teníase                          | Helmintíases<br>Teníases  |
| Doenças infecciosas intestinais                  | Cólera<br>Febre tifoide e Paratifoide<br>Infecções intestinais bacterianas<br>Amebíases<br>Doenças intestinais por protozoários<br>Doenças intestinais virais e as não especificadas<br>Diarreias e gastroenterites |

Do ponto de vista econômico, a correta destinação do esgoto reduz as despesas no tratamento de doenças e nos processos de potabilização das águas de consumo. Segundo a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA), no ano de 2000 foram gastos mais de 110 milhões de reais pelo sistema único de saúde, apenas para o tratamento de doenças causadas por deficiências no saneamento básico.

Finalmente, do ponto de vista ambiental, estes cuidados auxiliam no controle da poluição dos corpos hídricos e na preservação da vida aquática. Na Tabela 2 estão listados os principais agentes poluidores presentes no esgoto sem tratamento, assim como os problemas ambientais que podem causar.

**Tabela 2.** Agentes poluidores presentes no esgoto bruto (adaptado de VON SPERLING, 2005).

| <b>Agente poluidor</b>             | <b>Parâmetro</b>  | <b>Efeito</b>  |
|------------------------------------|---|--|
| Sólidos em suspensão               | Sólidos em suspensão totais                                 | Problemas estéticos;<br>Depósitos de lodo;<br>Adsorção de poluentes;<br>Proteção de organismos patogênicos                                   |
| Sólidos inorgânicos dissolvidos    | Sólidos dissolvidos totais;<br>Condutividade elétrica       | Salinidade excessiva – prejuízo as plantações (irrigação);<br>Toxicidade a plantas;<br>Problemas de permeabilidade no solo                   |
| Matéria orgânica biodegradável     | Demanda bioquímica de oxigênio                              | Consumo de oxigênio;<br>Mortandade de peixes;<br>Condições sépticas  |
| Nutrientes                         | Nitrogênio;<br>Fósforo                                      | Crescimento excessivo de algas;<br>Toxicidade aos peixes (amônia);<br>Doença em recém-nascidos (nitrato);<br>Poluição das águas subterrâneas |
| Organismos patogênicos             | Coliformes  | Doenças de veiculação hídrica  |
| Matéria orgânica não biodegradável | Pesticidas;<br>Detergentes;<br>Fármacos;<br>Outros          | Toxicidade;<br>Espumas;<br>Redução da transferência de oxigênio;<br>Biodegradabilidade reduzida;<br>Maus odores                              |
| Metais                             | Elementos específicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, etc) | Toxicidade;<br>Inibição do tratamento biológico;<br>Problemas na disposição do lodo;<br>Contaminação das águas subterrâneas                  |

É importante salientar que, mesmo quando tratado por processos que permitem eficiente remoção da matéria orgânica, o esgoto ainda apresenta um longo espectro de contaminantes que não são completamente eliminados durante o seu tratamento, com destaque para micropoluentes orgânicos persistentes (YOON *et al.*, 2010).

A preocupação com os micropoluentes – poluentes que estão presentes no meio ambiente em concentrações da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$  – é relativamente nova, não existindo ainda uma legislação específica. Entretanto, a atenção a estes compostos tem aumentado expressivamente nos últimos anos, em função dos diversos efeitos prejudiciais detectados no meio ambiente, mesmo em organismos expostos a baixas concentrações (BILA e DEZOTTI, 2007).

O efeito tóxico dos micropoluentes não está apenas associado à sua toxicidade intrínseca, mas também envolve diversos parâmetros físico-químicos que determinam a sua dinâmica no meio ambiente. Alguns dos principais parâmetros e os seus significados são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Fatores de relevância ambiental (adaptado de GHISELLI e JARDIM, 2007).

| <b>Parâmetro</b>        | <b>Descrição</b>  |
|-------------------------|---|
| Solubilidade em água    | É a máxima concentração de uma substância que pode ser dissolvida em água, em uma temperatura específica.   |
| Coeficiente de partição | É a razão da concentração de uma substância química entre duas fases.   |
| Hidrofobicidade         | Representado pelo coeficiente de partição entre o octanol e água ( $K_{ow}$ ) ou a sua forma logarítmica ( $\log K_{ow}$ ). Quanto maior o valor, mais hidrofóbica é a substância, ou mais lipossolúvel. Serve como modelo para a distribuição de um contaminante em um ambiente aquático, variando entre o tecido adiposo dos organismos e a água. |
| Biomagnificação         | Bioacumulação é o fenômeno de acumulação de um contaminante em um organismo. Este fenômeno ao longo da cadeia alimentar é a biomagnificação.  |
| Pressão parcial         | É a medida da tendência de evaporação. Está relacionada com a quantidade de uma substância, dissolvida em um ambiente aquático, que pode passar para a atmosfera.   |

O primeiro tratado global sobre poluentes orgânicos persistentes foi resultado da Convenção de Estocolmo, realizada em 2001. Neste tratado foram selecionadas doze substâncias: aldrin, endrin, dieldrin, clordano, DDT, toxafeno, mirex, heptacloro, hexaclorobenzeno, PCB, dioxinas e furanos, que foram banidas (ALMEIDA *et al.*, 2007). Durante toda a primeira década do século XXI a questão dos poluentes orgânicos persistentes foi discutida, gerando uma ampla bibliografia sobre o assunto. Na Tabela 4 estão listadas algumas classes de micropoluentes, as concentrações que normalmente são encontradas na natureza e os efeitos que podem causar. Dentre as diversas classes de micropoluentes é possível destacar antibióticos, como a trimetoprima (TMP) e o sulfametoxazol (SMX) e hormônios estrogênicos, como 17 $\beta$ -estradiol (E2) 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e estrona (E1), que serão discutidos de forma mais aprofundada no decorrer do trabalho.

**Tabela 4.** Micropoluentes presentes em águas superficiais (VERLIEFDE *et al.*, 2007; GHISELLI e JARDIM, 2007; ALMEIDA *et al.*, 2007)

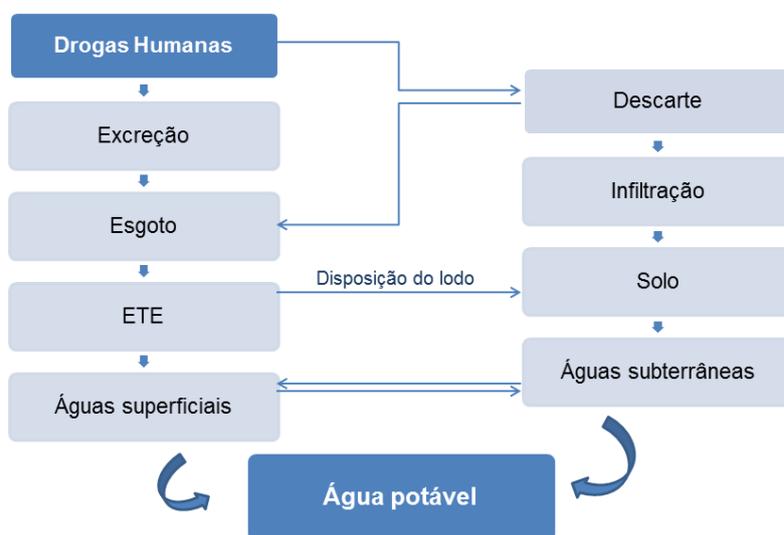
| Composto                           | Concentração detectada no meio ambiente (ng L <sup>-1</sup> ) | Aplicação  | Efeitos nocivos   |
|------------------------------------|---|--|---|
| <b>Hormônios</b>                   |   |  |   |
| 17 $\beta$ -Estradiol (E2)         | 2,3   | Hormônio feminino natural ou sintético (EE2, contraceptivo).   | Desreguladores endócrinos. Associados a câncer de mama, útero e próstata. |
| 17 $\alpha$ -Etinilestradiol (EE2) | 0,4   |  |   |
| Estrona (E1)                       | 21,7  |  |   |
| <b>Compostos industriais</b>       |   | Retardante de chama; Fabricação de plástico, tinta, adesivos, etc; Capacitores, fluidos hidráulicos, lubrificantes, etc. | Desreguladores endócrinos. Associados a diversos tipos de câncer.         |
| Bisfenol A                         | 22.000,0  |  |   |
| Ftalatos                           | 200.000,0   |  |   |
| PCB                                | 20,0  |  |   |
| <b>Pesticidas</b>                  |   | Eliminar ou controlar organismos indesejados na agricultura.   | Desreguladores endócrinos. Associados a diversos tipos de câncer.         |
| Atrazina                           | 400,0   |  |   |
| Simazina                           | 50,0  |  |   |
| DDT                                | 10,0  |  |   |
| <b>Fármacos</b>                    |   | Antibiótico; Antiepiléptico; Anti-inflamatório e analgésico.   | Geração de microrganismos mais resistentes. Efeitos tóxicos.              |
| Sulfametoxazol                     | 90,0  |  |   |
| Carbamazepina                      | 500,0   |  |   |
| Ibuprofeno                         | 120,0   |  |   |

### 2.1.1. Compostos com atividade farmacológica (Fármacos)

Fármacos são compostos sintéticos ou naturais usados para fins terapêuticos em humanos e animais. Eles possuem um ingrediente ativo (ou uma associação de

ingredientes ativos) que atua(m) no problema. O uso de fármacos propicia diversos bens para a sociedade e contribui para o aumento da expectativa de vida (WHO, 2012). Entretanto, nos últimos anos, o aumento populacional e o aumento no consumo dos fármacos têm provocado grande descarga desses compostos ao meio ambiente.

Nos esgotos estão presentes principalmente como resultado da excreção humana (LEMINH *et al.*, 2010). Depois de ingeridos por humanos ou animais, eles são parcialmente convertidos em metabólitos. No entanto, outra parte é excretada, inalterada ou como conjugados, tendo como destino final as ETEs (SUI *et al.*, 2010). Assim, estes compostos têm sido detectados em ETEs e em águas superficiais em níveis de  $\text{ng L}^{-1}$  até  $\text{mg L}^{-1}$  (SIM *et al.*, 2010, PEDROUZO *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2007; MATAMOROS *et al.*, 2006; VANDERFORD *et al.*, 2003). As principais rotas de contaminação do meio ambiente por fármacos de uso humano estão ilustradas na Figura 1.

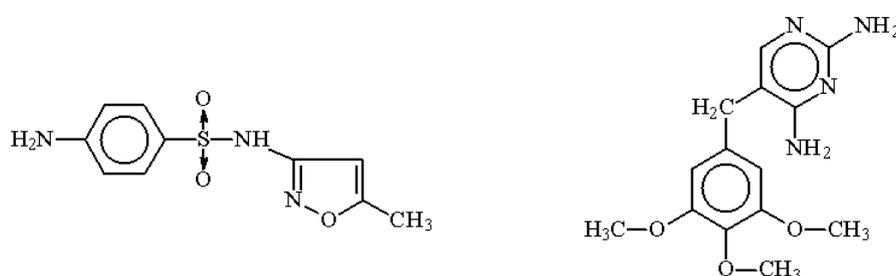


**Figura 1.** Rotas de contaminação ambiental por drogas de uso humano (adaptado de WHO, 2012).

Como os fármacos antes de serem liberados para a comercialização passam por diversos testes, seus efeitos adversos à saúde são geralmente melhor conhecidos do que o de outros tipos de poluentes. O principal problema associado à contaminação por produtos farmacêuticos não está necessariamente representado pelos efeitos agudos, e sim pela sua toxicidade crônica, principalmente para organismos aquáticos submetidos durante o seu ciclo de vida a baixas concentrações do poluente (ZHOU *et al.*, 2009). Um efeito adverso muito frequente da introdução de grandes quantidades de antibióticos no meio ambiente, por exemplo, é a ocorrência de bactérias patogênicas resistentes e recombinantes (SIRTORI *et al.*, 2010; BAQUERO *et al.*, 2008; JUNG *et al.*, 2004;

OHLSEN *et al.*, 2003), em função de alterações irreversíveis e de longo prazo causadas no genoma dos micro-organismos (KLAVARIOTI *et al.*, 2009).

Dentro do contexto dos antibióticos, especial atenção tem sido dada a antibióticos como sulfametoxazol (Figura 2A) e trimetoprima (Figura 2B), os quais, em função de uma ampla gama de indicações (ex. infecções do trato respiratório superior e inferior e infecções do trato urinário e renal e infecções gastrointestinais, DANTAS *et al.*, 2008), apresentam um uso muito disseminado. Hernando e colaboradores (2006) salientam a frequência com que estes antibióticos são encontrados em águas e sedimentos, usualmente em concentrações da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



**Figura 2.** Estrutura química do sulfametoxazol (A) e trimetoprima (B).

O sulfametoxazol é um antibiótico bacteriostático, da classe das sulfonamidas. É um análogo estrutural do ácido para-aminobenzóico (PABA) e inibe de forma competitiva uma enzima bacteriana, a diidropteroato sintetase, que é responsável pela incorporação do PABA ao ácido diidrofólico (ácido fólico) (CÓRDOVA *et al.*, 2003). A Trimetoprima é uma base lipofílica fraca, com ação bacteriostática, estruturalmente relacionada com a pirimetamina. Une-se reversivelmente à enzima bacteriana diidrofolato redutase, inibindo-a (CÓRDOVA *et al.*, 2003; AKAY *et al.*, 2002). Sulfametoxazol-Trimetoprima agem sinergicamente, bloqueando duas enzimas que catalisam estágios sucessivos na biossíntese do ácido folínico no micro-organismo. Este tipo de ação é conhecido como antagonismo metabólico, que nada mais é do que uma inibição competitiva, sendo frequentemente eficaz contra germes que são resistentes a um deles isoladamente.

Nos últimos anos, a presença de antibióticos em esgoto e águas naturais tem sido relatada com bastante frequência (CHA *et al.*, 2006; ABUIN *et al.*, 2006; BENDZ *et al.*, 2005). Drila e colaboradores (2005) ressaltam que o sulfametoxazol é resistente a biodegradação natural, sendo necessário um tratamento mais eficiente. Já a trimetoprima é apenas ligeiramente eliminada por tratamento de lodos ativados e reatores de leito fixo (GÖBEL *et al.*, 2007). Devido aos seus parâmetros físico-químicos (Tabela 5), estes

antibióticos apresentam absorção insignificante na biomassa de lodo (BATT *et al.*, 2006) e podem ser considerados compostos que facilmente entram e se acumulam nos recursos aquáticos (SIRTORI *et al.*, 2010; DANTAS *et al.*, 2008). Dentro deste contexto, são de fundamental importância os estudos que visem eliminar estes compostos dos compartimentos ambientais.

**Tabela 5.** Parâmetros físico-químicos trimetoprima e sulfametoxazol (HANSCH *et al.*, 1995).

| Parâmetro                             | Trimetoprima             | Sulfametoxazol           |
|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Massa molar<br>(g mol <sup>-1</sup> ) | 290,32                   | 253,30                   |
| Solubilidade<br>(25° C)               | 2,334 mg L <sup>-1</sup> | 3,942 mg L <sup>-1</sup> |
| pKa                                   | 3,23                     | 1,85                     |
|                                       | 6,76                     | 5,60                     |
| log K <sub>ow</sub>                   | 0,91                     | 0,89                     |
| Pressão de vapor<br>(mm Hg)           | 7,52 x 10 <sup>-9</sup>  | 1,3 x 10 <sup>-7</sup>   |

### 2.1.2. Estrogênios

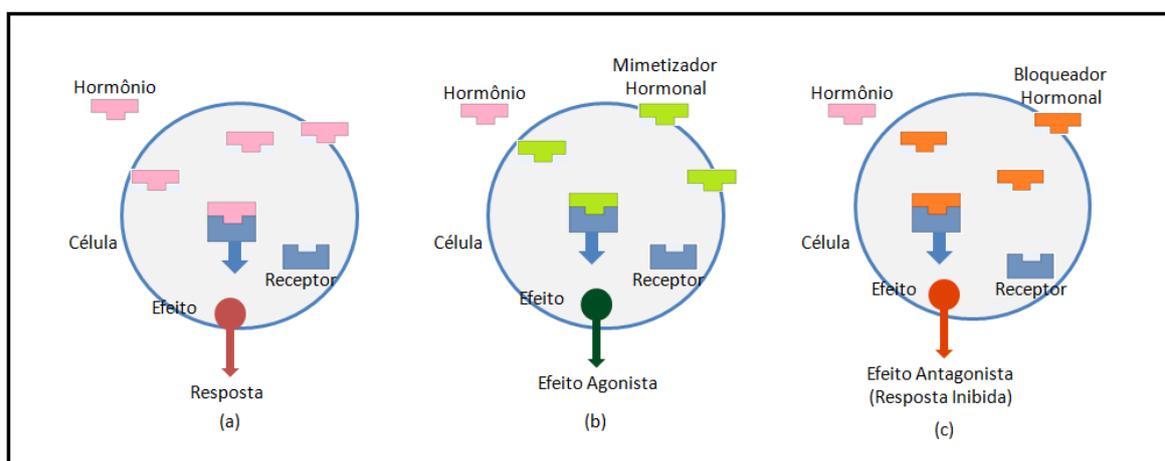
São considerados interferentes endócrinos alguns pesticidas e outras substâncias químicas, naturais ou sintéticas, que podem alterar o normal funcionamento do sistema hormonal humano ou animal, podendo causar uma variedade de problemas no desenvolvimento e reprodução de um organismo ou de sua descendência (EPA, 1997).

Várias são as substâncias que possuem a capacidade de afetar o sistema endócrino, incluindo substâncias sintéticas, como alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policlorados, bisfenol A, fármacos; ou naturais, como estrogênios e fitoestrogênios (THOMAS, 1998; JORGENSEN e SORENSEN, 2000).

A origem da hipótese da ação dos desreguladores endócrinos deve-se a acontecimentos importantes, tais como o aparecimento de câncer no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram DES (dietilestilbestrol) na gravidez, entre os anos de 1940 a 1970 (BILA e DEZOTTI, 2007).

A alteração no sistema endócrino ocorre quando o interferente endócrino interage com os receptores hormonais, modificando a sua resposta natural (Figura 3a). Nesta situação,

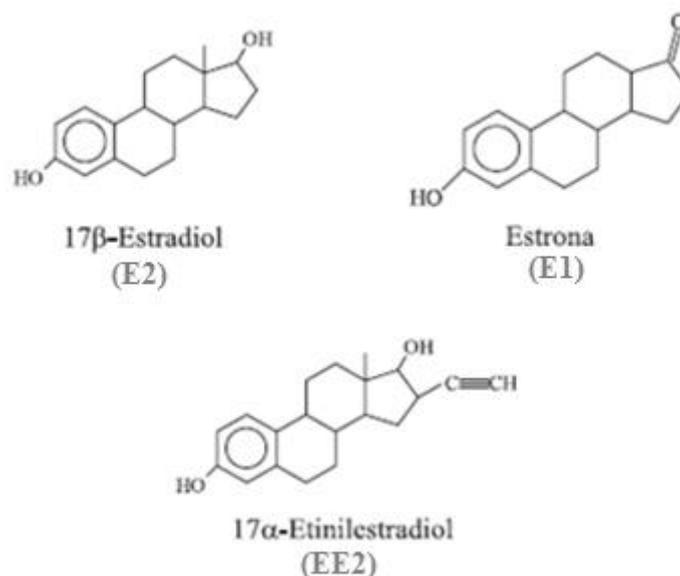
dois processos distintos podem ser desencadeados (Figuras 3b e 3c). A substância química pode se ligar ao receptor hormonal e produzir uma resposta, atuando então como um mimetizador, ou seja, imitando a ação de um determinado hormônio. Este processo é denominado de efeito agonista (Figura 3b). Se a substância química se ligar ao receptor, mas nenhuma resposta for produzida, ela estará agindo como um bloqueador, ou seja, estará impedindo a interação entre um hormônio natural e seu respectivo receptor. Este processo é denominado de efeito antagonista (Figura 3c) (GHISELLI e JARDIM, 2007; LINTELMANN *et al.*, 2003; BIRKETT *et al.*, 2003).



**Figura 3.** Disfunções endócrinas: (a) resposta natural, (b) efeito agonista, (c) efeito antagonista. (Adaptado de GHISELLI e JARDIM, 2007).

Estrogênios como o 17  $\beta$ -estradiol e seu metabólito, estrona, são produzidos naturalmente por mamíferos, principalmente por mulheres em idade fértil. Por sua vez, estrógenos sintéticos, como o 17  $\alpha$ -etinilestradiol, são usados extensivamente como contraceptivos e com propósitos terapêuticos, principalmente para o controle da síndrome da menopausa e do câncer de próstata (REIS FILHO *et al.*, 2006).

Estrogênios, androgênios e progestagênios, tanto naturais quanto sintéticos, são excretados principalmente pela urina, na forma biologicamente inativa, ou seja, como conjugados solúveis em água (principalmente glucoronídeos ou sulfatos) e em menor proporção pelas fezes (na forma livre), apresentando variações com relação à solubilidade em água, taxa de excreção e catabolismo biológico. Sob condições ambientais estes conjugados são rapidamente hidrolisados, levando aos hormônios livres e seus metabólitos (GHISELLI e JARDIM, 2007; LINTELMANN *et al.*, 2003; BIRKETT *et al.*, 2003; SHIMADA *et al.*, 2001). A estrutura química destes estrogênios são apresentadas na Figura 4, enquanto que a quantidade média excretada por humanos é apresentada na Tabela 6.



**Figura 4.** Estrutura química dos principais hormônios estrógenos.

**Tabela 6.** Excreção diária ( $\mu\text{g}$ ) per capita de estrogênios por humanos (adaptado de BILA e DEZOTTI, 2007)

| <b>Categoria</b>                         | <b>E1</b> | <b>E2</b> | <b>EE2</b> |
|--|-----------|-----------|------------|
| Homens                                   | 3,9       | 1,6       | -          |
| Mulheres menstruando                     | 8         | 3,5       | -          |
| Mulheres na menopausa                    | 4         | 2,3       | -          |
| Mulheres grávidas                        | 600       | 259       | -          |
| Mulheres com tratamento anticoncepcional | -         | -         | 35         |

Pesquisas demonstram que os estrogênios estrona e 17β-estradiol são os maiores responsáveis pela atividade estrogênica nos efluentes de ETE (SOLÉ *et al.*, 2003). Contudo, os métodos atuais de tratamento de esgoto, como o processo de lodos ativados, não são totalmente eficazes na degradação dos estrogênios. Além disso, devido às suas características físico-químicas (Tabela 7), eles tentem a se bioacumular nos organismos e se biomagnificar ao longo da cadeia alimentar. Portanto, é de grande relevância no cenário atual o desenvolvimento de métodos eficazes para removê-los do ambiente aquático, de forma que não representem risco à saúde pública (YAPING *et al.*, 2008).

**Tabela 7.** Parâmetros físico-químicos E1, E2 e EE2 (ARAUJO, 2006).

| Parâmetro                             | E1                      | E2                      | EE2                     |
|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Massa molar<br>(g mol <sup>-1</sup> ) | 270,37                  | 272,38                  | 296,40                  |
| Solubilidade<br>(20°C)                | 13 mg L <sup>-1</sup>   | 13 mg L <sup>-1</sup>   | 4,8 mg L <sup>-1</sup>  |
| pKa                                   | 10,77                   | 10,46                   | 10,71                   |
| log K <sub>ow</sub>                   | 3,43                    | 3,94                    | 4,15                    |
| Pressão de vapor<br>(mm Hg)           | 2,3 x 10 <sup>-10</sup> | 2,3 x 10 <sup>-10</sup> | 4,5 x 10 <sup>-11</sup> |

## 2.2. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

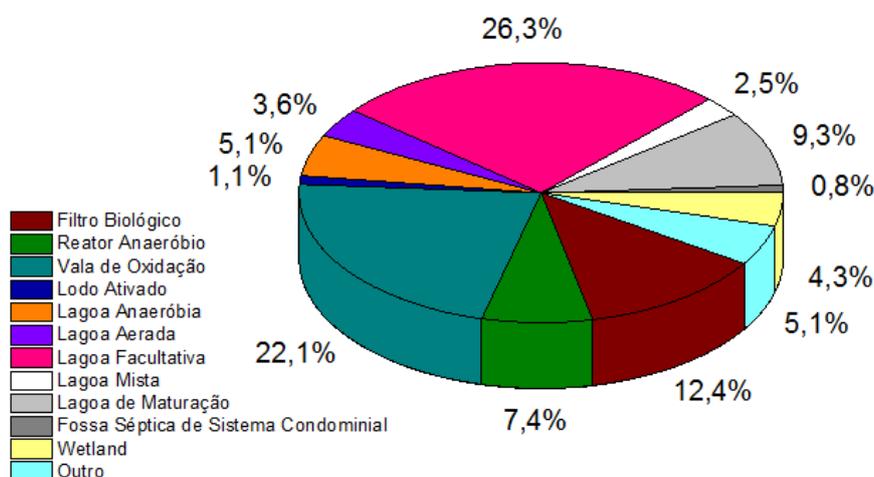
A composição do esgoto é muito variável, sendo altamente depende dos hábitos de consumo de cada comunidade. Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), o esgoto normalmente é constituído por 99,9% de fase líquida e 0,01% de fase sólida, enquanto que 75% da fase sólida corresponde a matéria orgânica em processo de decomposição. O restante corresponde a sólidos grosseiros, patógenos e material não biodegradável. Algumas características do esgoto doméstico estão listadas na Tabela 8.

De maneira geral, os sistemas convencionais de tratamento de esgoto são formados por rotinas de tratamento primário, usualmente por coagulação seguida de decantação ou flotação, tratamento secundário de natureza biológica, representado principalmente por sistemas de vala de oxidação e lagoas facultativas (ver Figura 5) e, menos frequentemente, tratamento terciário, orientado à remoção de poluentes específicos (IBGE, 2008).

Sui e colaboradores (2010) avaliaram a eficiência de remoção de alguns fármacos por tratamentos convencionais. A eficiência de remoção durante o tratamento primário foi baixa, indicando que não há adsorção significativa dos compostos alvos nas partículas removidas nessa fase. Isso acontece porque a maioria dos fármacos possui valores de log K<sub>ow</sub> menores que 3,0, o que implica em baixa propensão à adsorção no material particulado. Durante o tratamento secundário, a faixa de remoção para diferentes compostos variou de 12% a 100%. Paralelamente, vários autores têm afirmado que processos convencionais de tratamento de água e esgoto apresentam escassa utilidade na remoção de estrogênios (ZORITA *et al.*, 2009; KRAUZE *et al.*, 2009, BOLONG *et al.*, 2009; YING *et al.*, 2009).

**Tabela 8.** Características do esgoto doméstico (adaptado de VON SPERLING, 2005).

| Parâmetro        | Descrição  |
|------------------|--|
| Temperatura      | Ligeiramente superior à da água de abastecimento<br>Variação conforme as estações do ano<br>Influencia na atividade microbiana, na solubilidade dos gases, na velocidade das reações químicas e na viscosidade do líquido                  |
| Cor              | Esgoto fresco: ligeiramente cinza<br>Esgoto séptico (anóxico): cinza escuro ou preto   |
| Odor             | Esgoto fresco: odor oleoso, relativamente desagradável<br>Esgoto séptico: odor fétido devido a gás sulfídrico e outro produtos da decomposição   |
| Turbidez         | Causada por uma grande quantidade de sólidos em suspensão  |
| Sólidos Totais   | Orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, sedimentáveis  |
| Matéria Orgânica | Mistura heterogênea de diversos compostos orgânicos. Pode ser medida de forma indireta pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), ou de forma direta por determinação de carbono orgânico total (COT). |
| Nitrogênio Total | O nitrogênio total inclui o nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato. É um nutriente indispensável para o desenvolvimento dos microrganismos no tratamento biológico.  |
| Fósforo Total    | Fósforo na forma orgânica, combinado à matéria orgânica. E na forma inorgânica, como ortofosfatos e polifosfatos.  |
| pH               | Indicador das características ácidas ou básicas do esgoto. Os processos de oxidação biológica normalmente tendem a reduzir o pH.   |
| Alcalinidade     | Indicador da capacidade tampão do meio, devido a presença de bicarbonatos, carbonatos e íons hidroxila.  |
| Cloretos         | Proveniente das águas de abastecimento público e dos dejetos humanos.  |
| Óleos e graxas   | Fração da matéria solúvel em hexanos. As fontes são óleos e gorduras presentes na alimentação humana.  |

**Figura 5.** Percentual dos tipos de tratamento secundário usados no Brasil para o tratamento de esgoto doméstico (IBGE, 2008).

Em função da já comentada baixa eficiência de remoção apresentada pelas rotinas convencionais de tratamento de água e esgoto, novas alternativas têm sido investigadas. A ozonização, por exemplo, é considerada como uma tecnologia promissora na remoção de estrogênios naturais e sintéticos em água potável e efluentes de ETE (HUBER *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2004; ALUM *et al.*, 2004). Os resultados indicam que os estrogênios podem ser rapidamente oxidados com as baixas doses de ozônio que são usadas em estações de tratamento de água potável, alcançando remoções superiores a 97%. Embora a atividade estrogênica possa ser consideravelmente removida, alguns estudos relatam uma estrogenicidade residual, provavelmente devida aos subprodutos de oxidação que ainda possuem atividade estrogênica.

Sistemas biocatalíticos fundamentados no uso de catalisadores inorgânicos que aceleram os processos de biodegradação têm sido utilizados com sucesso na remoção da estrogenicidade. Rudder e colaboradores (2004), por exemplo, relatam remoções de aproximadamente 80% da atividade estrogênica associada ao 17 $\alpha$ -etinilestradiol, utilizando óxidos metálicos (MnO<sub>2</sub>) que, oxidando preliminarmente as moléculas de micropoluentes, favorecem a sua degradação biológica posterior.

O carvão ativado é comumente usado no tratamento de água potável, objetivando a remoção de micropoluentes. Em geral, eficientes taxas de remoção podem ser alcançadas (>99%) no tratamento de águas contaminadas com baixíssimas concentrações iniciais do poluente (BILA e DEZOTTI, 2007).

Estudos desenvolvidos na área de tecnologia de polímeros têm contribuído com um grande número de novos materiais, os quais viabilizam a utilização de processos de ultra-filtração e osmose reversa para o tratamento de micropoluentes (YOON *et al.*, 2007; COMERTON *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2008). Embora a sua eficiência possa ser bastante elevada, a sua aplicabilidade é bastante questionada, em razão dos elevados custos operacionais envolvidos.

Diante deste cenário, estudos que envolvam a oxidação dos micropoluentes parecem ser os mais promissores, com destaque para processos oxidativos avançados (POAs). Em geral, poluentes orgânicos que não são tratáveis por técnicas convencionais, devido à sua alta estabilidade química ou baixa biodegradabilidade, podem ser tratados por POAs, com elevada eficiência de degradação (MICHAEL *et al.*, 2010; KLAVARIOTI *et al.*, 2009; EVEGENIDOU *et al.*, 2007).

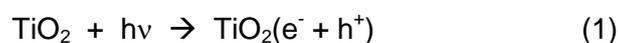
### 2.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são, por definição, processos em que o radical hidroxila (HO•) participa como principal agente oxidante. Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo ( $E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$ ), que promove a completa mineralização de

inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

### 2.3.1. Fotocatálise Heterogênea

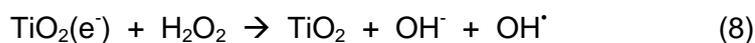
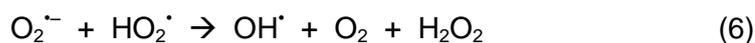
A fotocatalise heterogênea é normalmente viabilizada pela iluminação de uma suspensão contendo um semicondutor, usualmente dióxido de titânio, com energia luminosa superior à energia de *bandgap* (ver representação gráfica na Figura 6). Isto leva à formação de pares elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ , equação 1) que podem migrar para a superfície do fotocatalisador, se recombinar para produzir energia térmica ou participar de reações redox com os compostos que são adsorvidos na superfície do fotocatalisador (MICHAEL *et al.*, 2010).

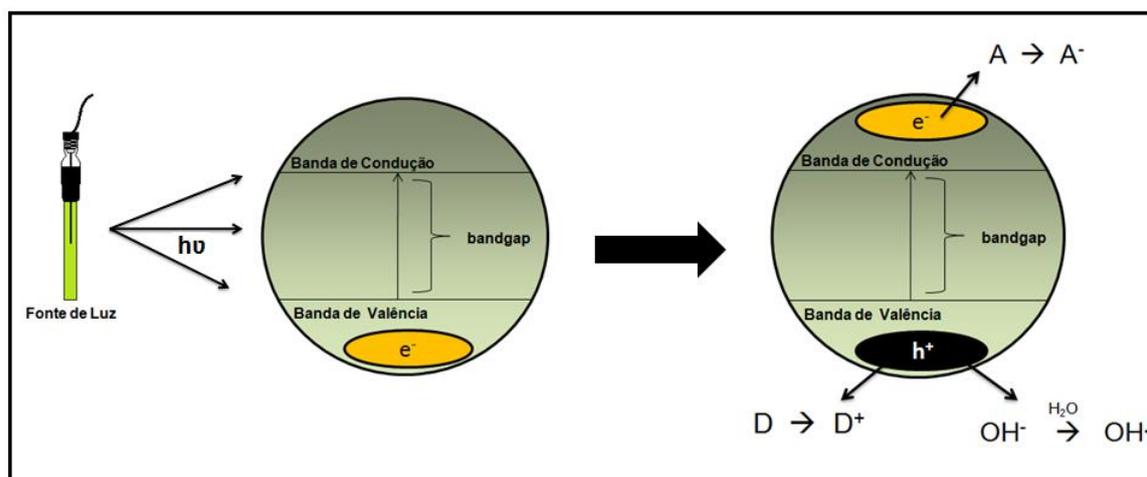


A lacuna produzida apresenta elevado potencial oxidante, o que viabiliza a oxidação de um grande número de poluentes (PIRKANNIEMI *et al.*, 2002; HOFSTADLER *et al.*, 1994). Entretanto, estima-se que a principal reação corresponde à oxidação de moléculas de água ou íon hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor, o que leva à geração de radical hidroxila (Equações 2 e 3) (PIRKANNIEMI *et al.*, 2002; BAIRD, 1997).



Adicionalmente, os elétrons na banda de condução, livres ou presos na superfície, reduzem o  $\text{O}_2$  adsorvido para formar radical superóxido, o que reduz a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna (Equação 4, GRELA *et al.*, 2001). Esta espécie radicalar é bastante ativa, podendo gerar novas formas radicalares, conforme apresentado nas equações 5 a 8 (BAHNEMANN *et al.*, 2007):





**Figura 6.** Representação da ativação de um semicondutor durante a fotocatalise heterogenea (espécie A – aceptora de elétrons; espécie D – doadora de elétrons).

Processos de fotocatalise heterogenea, principalmente envolvendo o uso de dióxido de titânio, têm sido reportados em estudos de degradação de estrógenos em água. Coleman e colaboradores (2004), por exemplo, relatam a rápida remoção da atividade estrógena associada à presença 17- $\beta$ -Estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol, utilizando-se dióxido de titânio imobilizado em vidro. Nakashima e colaboradores (2003) reportam eficiente degradação de 17  $\beta$ -estradiol e estrona em solução aquosa, utilizando-se dióxido de titânio imobilizado em politetrafluoroetileno.

Por sua vez, Sirtori e colaboradores (2010) relatam a completa degradação do antibiótico trimetoprima em cerca de 30 minutos de tratamento, com constante cinética de  $0,22 \text{ min}^{-1}$  e tempo de meia vida de 3,2 minutos, utilizando processos fotocatalíticos envolvendo o uso de dióxido de titânio e luz solar.

### 2.3.2. Processos Fenton

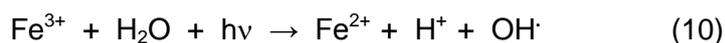
Nos últimos anos, os processos Fenton têm sido extensivamente usados para oxidação de muitas classes de compostos orgânicos, em função da elevada eficiência na geração de radicais hidroxila, por decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelo  $\text{Fe}^{2+}$  em meio ácido (MICHAEL *et al.*, 2010; MALATO *et al.*, 2009). O processo Fenton apresenta importantes vantagens de ordem prática, principalmente em relação ao o uso de reagentes baratos, ambientalmente seguros e de fácil transporte e manuseio (YAPING *et al.*, 2008).

A sua aplicabilidade é bastante ampla, podendo ser empregado para o tratamento de efluentes de plantas industriais do ramo têxtil (OROZCO *et al.*, 2008), papelero (TORRADES *et al.*, 2003, HELMY *et al.*, 2003), farmacêutico (MARTINEZ *et al.*, 2003), revelação de placas de raios-X (STALIKAS *et al.*, 2001), áreas contaminados com

resíduos de combustíveis (TIBURTIUS *et al.*, 2005), microcistina-LR (BANDALA *et al.*, 2004), dentre outros.

As reações Fenton em fase homogênea são eficientes apenas na faixa de pH de 2 a 4, sendo mais eficientes em pH 2,5 a 3. Isto ocorre devido à tendência de formação e precipitação de óxidos de ferro em pH > 4, espécies estas que possuem baixa atividade catalítica (YAPING *et al.*, 2008).

O processo Fenton é fundamentado na produção de radical hidroxila, a partir da reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (equação 9). Quando assistido por radiação ultravioleta ou visível, o sistema apresenta uma eficiência de degradação ainda maior, em razão da fotorredução de íons férricos levar á formação de quantidades adicionais de radical hidroxila (equação 10). Neste caso, além de se ter a geração de dois mols de radical hidroxila para cada mol de peróxido inicialmente decomposto, fecha-se um ciclo catalítico que maximiza a eficiência do sistema (NEYENS *et al.*, 2003).



As reações de Fenton são conhecidas por serem muito eficazes na remoção de diversos poluentes orgânicos presentes na água. A principal vantagem é a completa destruição de contaminantes em compostos inofensivos, como CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos.

Michael e colaboradores (2010) relatam mineralização praticamente completa do antibiótico ofloxacina, em 30 min de tratamento foto-Fenton assistidos por radiação solar, com uma constante cinética de 0,1120 min<sup>-1</sup> e tempo de meia vida de 6,14 minutos. Por sua vez, Tekin e colaboradores (2006) propõem o uso de processos Fenton para aumentar a biodegradabilidade de resíduos da indústria farmacêutica. A eficiência de degradação apresentada pelo sistema Fenton preliminar (40-50%) permitiu a completa remediação do resíduo, utilizando-se um processo biológico sequencial.

Estudos reportados por Yaping e colaboradores (2008) relatam a eficiente degradação de elevadas concentrações de 17 β-estradiol (200-300 μg L<sup>-1</sup>), utilizando-se processos Fenton mediados por óxidos de ferro e assistidos por radiação artificial. Por sua vez, Feng e colaboradores (2005) relatam a eficiente degradação de estrona, também por processos Fenton assistidos por radiação artificial.

Outra grande potencialidade oferecida pelos processos Fenton está representada pela utilização da radiação solar. O uso de luz solar, ao invés de luz artificial, para a reação de foto-Fenton diminui drasticamente o custo do processo e, portanto, dá maior possibilidade para aplicações em escalas maiores (TIBURTIUS, 2008). Contudo, não existem muitos

estudos que investiguem essa potencialidade para aplicações no tratamento de fármacos e estrogênios, portanto este é um seguimento que merece destaque em novos estudos. Na Tabela 9 são apresentados alguns estudos envolvendo o tratamento de fármacos e estrogênios por processos oxidativos avançados.

**Tabela 9.** Tratamento de fármacos e estrogênios por processos oxidativos avançados (Adaptado de KLAVARIOTI *et al.*, 2009)

| Referência                                | Droga alvo<br>Concentração<br>Matriz   | Tipo de POA<br>Condições<br>Escala   | Resultados   |
|---|--|--|--|
| <b>ADAMS<br/><i>et al.</i>, (2002)</b>    | Sulfonamidas e trimetoprima<br><br>Água deionizada e águas superficiais de rio, fortificada com $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto | Ozonização<br><br>$7,1 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{O}_3$ em $\text{pH}=7.5$<br><br>Bancada  | Degradação de 95% em 1,3 minutos para água do rio e ainda mais rápido para água destilada.   |
| <b>GONZALEZ<br/><i>et al.</i>, (2007)</b> | Sulfametoxazol,<br><br>$200 \text{ mg L}^{-1}$<br><br>Água destilada   | Foto-Fenton<br><br>$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/$<br>UV-365 nm<br>em $\text{pH}=2.8$<br><br>Bancada  | Degradação do fármaco e aumento da mineralização com o aumento da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ .   |
| <b>BARAN<br/><i>et al.</i>, (2006)</b>    | Sulfacetamida,<br>sulfathiazol,<br>sulfametoxazol,<br>sulfadiazina<br><br>$0,1 \text{ mM}$<br><br>Água destilada                         | Fotocatálise Heterogênea<br><br>Suspensão de $\text{TiO}_2/$<br>UV-365 nm<br><br>Bancada   | Degradação completa de todas as drogas entre 180 e 300 minutos. Sulfametoxazol é muito mais reativo do que o resto. Intermediários são mais biodegradáveis e menos tóxicos do que os compostos Iniciais.   |
| <b>COLEMAN<br/><i>et al.</i>, (2007)</b>  | $17\alpha$ -Ethinilestradiol,<br>$17\beta$ -estradiol,<br>estriol<br><br>$0,8 \text{ mgL}^{-1}$<br><br>Água destilada                    | Fotocatálise Heterogênea<br><br>$\text{TiO}_2$ Degussa imobilizado /<br>Luz solar ou artificial<br>UV-350nm<br><br>Bancada                         | Degradação segue uma cinética de primeira ordem para os três estrogênios em taxas comparáveis. UVA é mais eficiente do que a irradiação solar. O método de imobilização de catalisadores afeta o desempenho  |
| <b>ZHANG<br/><i>et al.</i>, (2007)</b>    | Estrona,<br>$17\beta$ -estradiol<br><br>$0,1-1 \mu\text{g L}^{-1}$<br><br>Água deionizada  | Fotocatálise Heterogênea<br><br>$\text{TiO}_2$ Degussa em suspensão /<br>UV- 253 nm ou UV-(238 – 579 nm)<br>em $\text{pH} = 2 - 10$<br><br>Bancada | Os estrogênios são igualmente reativos, seguindo uma cinética de primeira ordem. A reação a 253 nm é 3 vezes mais rápida do que em 238-579 nm. A degradação aumenta com o aumento de catalisador e depende também do pH. Substâncias Húmicas facilitam a degradação devido à fotossensibilização |

### 3. OBJETIVOS

O principal objetivo do trabalho está representado pelo estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, principalmente fotocatalise heterogênea e sistemas Fenton, em relação à remediação de águas residuárias, principalmente esgoto tratado por processos convencionais, contendo fármacos e hormônios.

Inicialmente, o trabalho prevê a criação de um protocolo de análise para águas contaminadas com referidos substratos, recorrendo-se a técnicas de extração em fase sólida e cromatografia em fase líquida de alta eficiência.

Em seguida, objetiva-se estudar a degradação dos poluentes selecionados, utilizando-se processos de fotocatalise heterogênea e sistemas Fenton em escala de bancada.

Finalmente, o trabalho objetiva estudar a degradação dos poluentes selecionados, sulfametoxazol e trimetoprima (fármacos) e estrona, 17- $\beta$ -estradiol e 17- $\alpha$ -etinilestradiol (hormônios), em sistemas de tratamento contínuo de maior porte, operados com radiação artificial e solar.

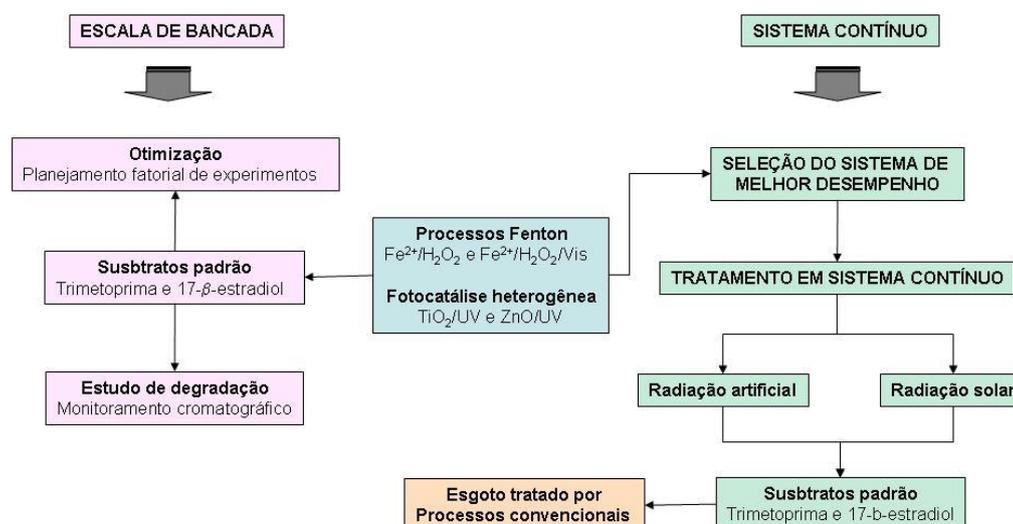
## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. ESTRATÉGIA DE TRABALHO

O trabalho foi dividido em três etapas fundamentais, cada uma das quais é representada no fluxograma da Figura 7. Em primeiro lugar, os processos propostos (fotocatálise heterogênea e sistemas Fenton) foram otimizados e a sua eficiência de degradação avaliada em escala de bancada, utilizando-se trimetoprima e 17- $\beta$ -estradiol como substratos modelo.

Posteriormente, os sistemas de melhor desempenho foram selecionados e aplicados na forma de processos contínuos, utilizando-se reatores assistidos por radiação artificial e solar.

Finalmente, os processos contínuos previamente avaliados foram utilizados em estudos de remediação de esgoto tratado por processos convencionais, objetivando-se a degradação de micropoluentes, particularmente fármacos e estrogênios.



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

### 4.2. REAGENTES E INSUMOS

Os substratos padrão, sulfametoxazol e trimetoprima (All Chemistry do Brasil<sup>®</sup>, 99% de pureza) foram utilizados em solução aquosa em concentrações da ordem de 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 20  $\text{mg L}^{-1}$ . Estrona, 17 $\beta$ -estradiol e 17  $\alpha$ -etinilestradiol (mínimo de 99% de pureza, Sigma-Aldrich) foram utilizados em solução aquosa, em concentrações da ordem de 10 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Nos processos de fotocatalise heterogênea foram utilizados TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, 80% anatase, 20% rutilo, área superficial 50  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e ZnO (Merse, área superficial 4  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ),

na forma de suspensão. Nos processos Fenton foram utilizados sulfato ferroso (ISOFAR) e Peróxido de hidrogênio (Peróxidos do Brasil).

Os solventes utilizados na determinação cromatográfica dos substratos em estudo (ex. metanol e acetonitrila) foram de grau cromatográfico de pureza (JTBaker).

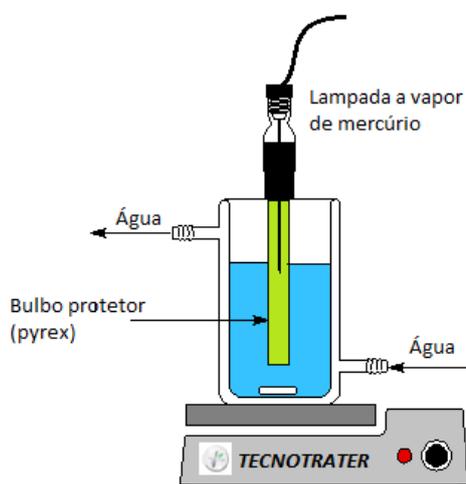
Os demais reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico.

#### 4.3. TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA

Processos de fotocatalise heterogênea e Fenton foram aplicados em escala de bancada, utilizando-se reator fotoquímico de 250 mL equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração por água (Figura 8). A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (radiação UVC) ou vidro Pyrex (radiação UVA).

Neste reator, amostras de 210 mL, em valores otimizados de pH, foram adicionadas de quantidades previamente otimizadas de fotocatalisador, ou  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e irradiadas por tempos de até 60 min.

Amostras foram coletadas em intervalos regulares, filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  (fármacos) ou membrana de fibra de vidro (GFC-52) de 0,60  $\mu\text{m}$  (estrogênios) e submetidas à análise.

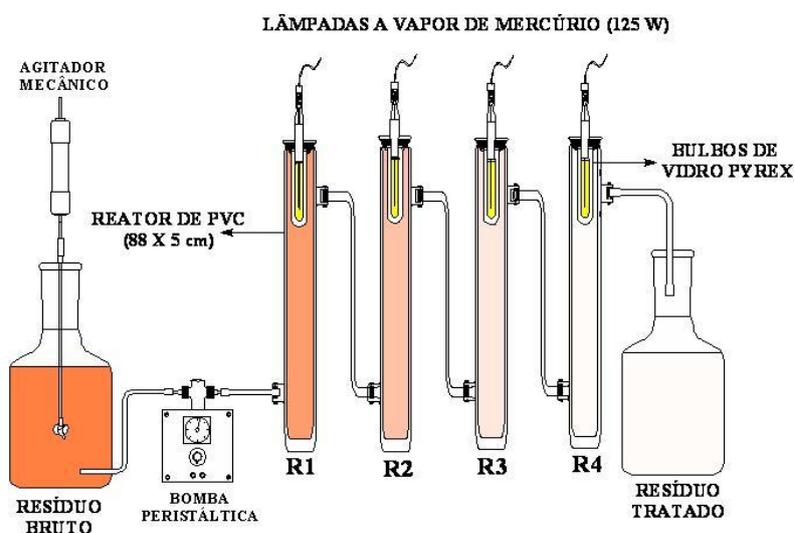


**Figura 8.** Representação do reator fotoquímico de bancada.

#### 4.4. TRATAMENTO EM MODO CONTÍNUO

O sistema operado com radiação artificial (Figura 9) é constituído de 4 reatores fotoquímicos de PVC (88 cm de altura, 5 cm de diâmetro e volume útil de 2,6 L), cada um dos quais é equipado em sua parte superior por um bulbo de vidro Pyrex onde é

acoplada uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W. Os reagentes são adicionados no recipiente do lado direito, utilizando-se um agitador mecânico para homogeneização. Posteriormente, a amostra é passada em fluxo ascendente pelos 4 reatores conectados em série, com o auxílio de uma bomba peristáltica (Provitec, AWG 5000-A) na vazão de, aproximadamente,  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ . Na parte inferior de cada reator foi acoplada uma torneira, por onde são coletadas amostras em intervalos regulares. Estas alíquotas foram filtradas em membrana de acetato de celulose de  $0,45 \mu\text{m}$  (fármacos) ou membrana de fibra de vidro (GFC-52) de  $0,60 \mu\text{m}$  (estrogênios) e submetidas a controle analítico.



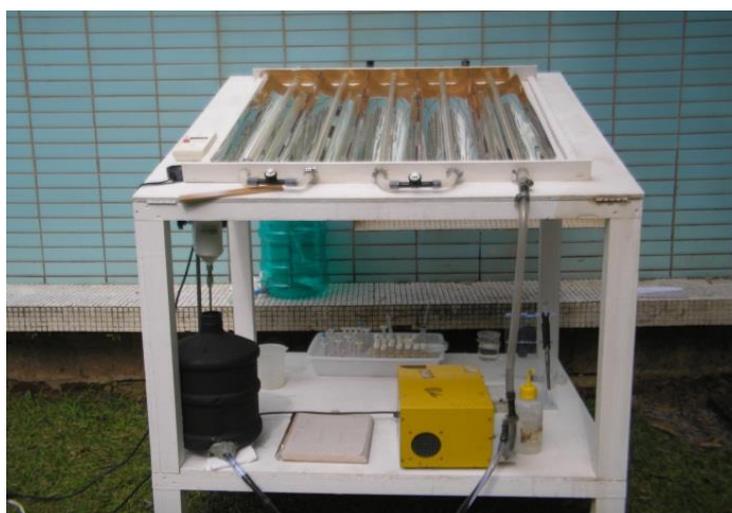
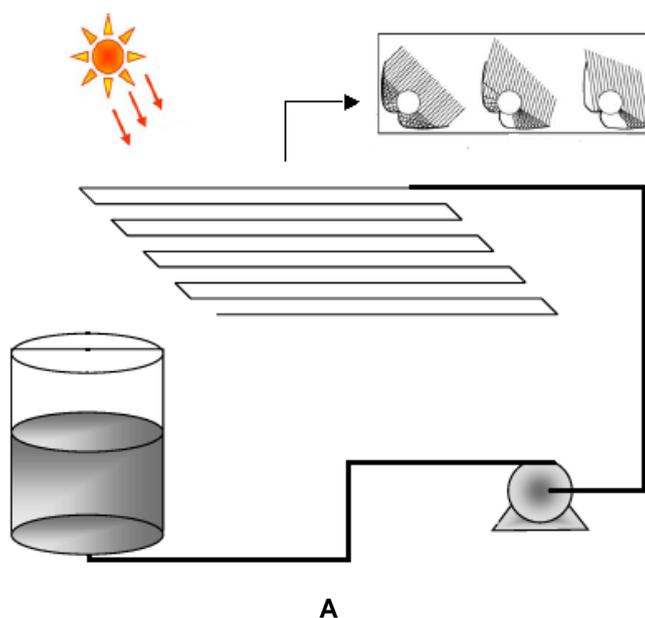
A



B

**Figura 9.** Esquema (A) e vista frontal (B) da unidade de tratamento contínuo operada com radiação artificial.

O sistema operado com radiação solar (Figura 10) é do tipo cilíndrico parabólico composto (CPC), sendo constituído por cinco tubos de vidro borossilicato (diâmetro interno de 2 cm e comprimento de 95 cm) colocados no centro de coletores solares construídos em alumínio de alta refletividade. Os refletores foram fixados em uma base que pode ser ajustada quanto ao ângulo de inclinação, de modo a obter o máximo de aproveitamento da radiação solar. A área do coletor é de aproximadamente 1,25 m<sup>2</sup>, enquanto que o volume iluminado, quando o coletor é completamente exposto ao sol, é de 1,5 L. As amostras podem ser passadas em modo contínuo ou em sistema de recirculação, utilizando-se bomba peristáltica.



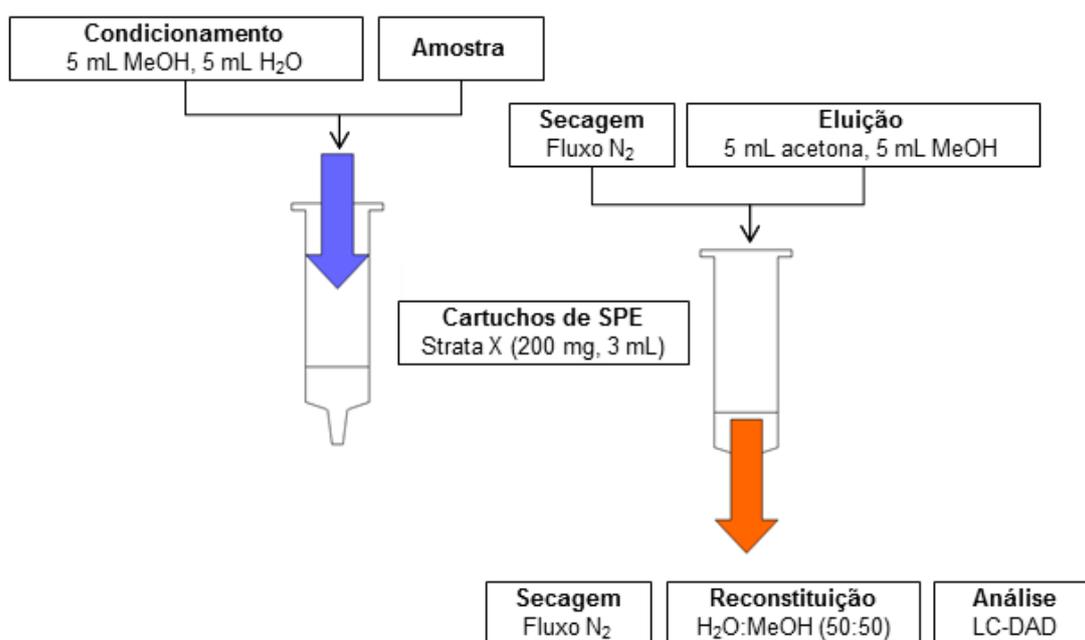
B

**Figura 10.** Esquema (A) e vista frontal (B) da unidade de tratamento operada com radiação solar.

## 4.5. CONTROLE ANALÍTICO

### 4.5.1. Fármacos

Amostras contendo fármacos em concentrações inferiores a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  foram submetidas a uma etapa de pré-concentração por extração em fase sólida, aplicada de acordo com o esquema apresentado na Figura 11, todas as condições descritas foram otimizadas em estudos prévios do grupo. Referido processo foi aplicado em cartuchos Strata X, contendo 0,2 g de fase sorvente de natureza polimérica (estireno divinilbenzeno). O condicionamento foi realizado por passagem sequencial de 5 mL de metanol e 5 mL de água. Posteriormente, amostras de até 200  $\mu\text{L}$  foram passadas pelo cartucho, com vazão aproximada de  $7,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Finalmente, a eluição foi realizada com 5 mL de acetona e 5 mL de metanol. Os extratos foram reunidos, o solvente evaporado sob fluxo de nitrogênio e o resíduo reconstituído em mistura (50:50 v/v) de metanol e água.



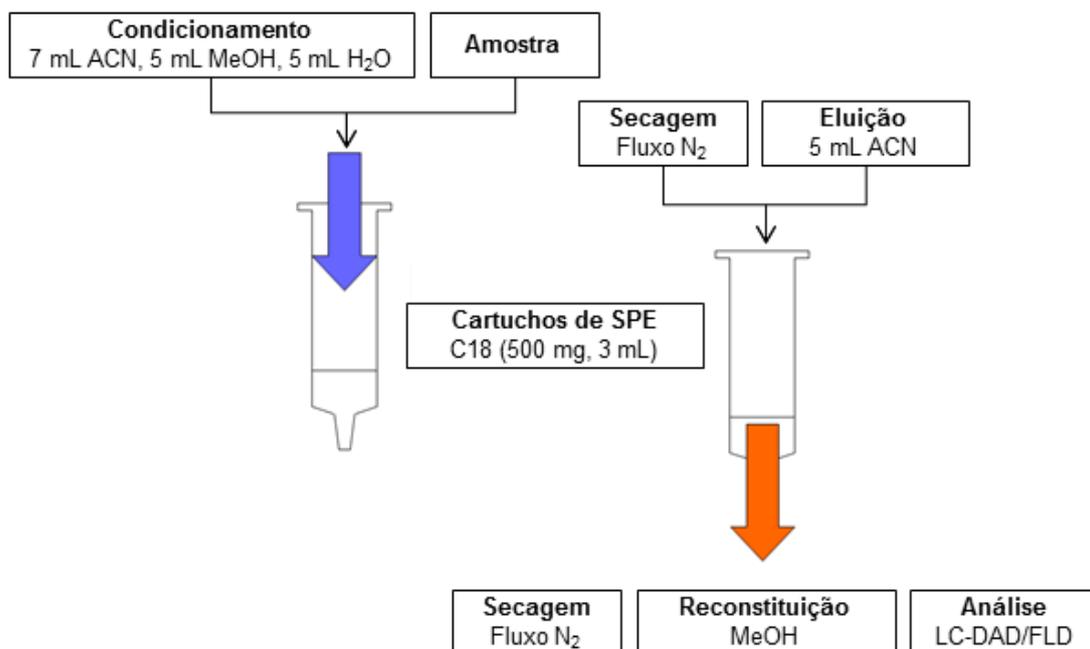
**Figura 11.** Representação esquemática do processo de extração em fase sólida (SPE) para amostras contendo fármacos.

As análises de sulfametoxazol e trimetoprima foram realizadas por cromatografia em fase líquida de alta eficiência, utilizando-se Cromatógrafo Varian 920 LC, equipado com detector UV (DAD), coluna C18 (microsorb-MV100-5, 250 x 4,6 mm), pré coluna C8 da mesma marca e software GALAXIE v 1.9. Como fase móvel foi utilizada uma mistura de acetonitrila (22,2 %), água ultrapura (77,7 %) e trietilamina (0,1 %), com vazão de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Os comprimentos de onda utilizados para detecção da TMP e do SMX foram 220 e

268 nm, respectivamente. Curvas analíticas individuais foram preparadas a partir de padrões puros, na faixa compreendida entre 0,050 a 1,000 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.2. Estrogênios

Amostras contendo estrogênios foram submetidas a processo de extração em fase sólida, utilizando-se cartuchos de octadecil-silano (Thermo, 0,50 g). O processo de condicionamento foi realizado utilizando-se 7,0 mL de acetonitrila, 5,0 mL de metanol e 5,0 mL de água. Posteriormente, amostras de até 200 mL foram passadas pelo cartucho, com vazão  $\leq 4,0$  mL min<sup>-1</sup>. Finalmente, a eluição foi realizada com 2 porções de acetonitrila (2,5 mL). Os extratos foram reunidos, o solvente evaporado sob fluxo de nitrogênio e o resíduo reconstituído em metanol (Figura 12). Todas as condições descritas foram otimizadas em estudos prévios do grupo.



**Figura 12.** Representação esquemática do processo de extração em fase sólida (SPE) para amostras contendo hormônios.

As determinações dos estrogênios foram realizadas através de cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando-se Cromatógrafo Varian 920 LC, equipado com detector UV (DAD) e fluorescência (FLD), coluna C18 (microsorb-MV100-5, 250 x 4,6 mm), pré coluna C8 da mesma marca e software GALAXIE v 1.9. Para o detector DAD o comprimento de onda utilizado para a determinação simultânea dos estrogênios foi de 197 nm. Para o detector FLD os comprimentos de onda de excitação e emissão

foram 282 e 306 nm, respectivamente. Como fase móvel foi utilizada uma mistura de acetonitrila (50%) e água ultrapura (50%), com vazão de  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$  de vazão. Curvas analíticas foram preparadas a partir de padrões puros, na faixa compreendida entre 0,10 e  $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### **4.5.3. Amostras Reais**

As amostras foram coletadas na estação de tratamento de esgoto da SANEPAR, unidade Santa Quitéria (ETE – Santa Quitéria). As coletas foram realizadas após o tratamento na estação, apresentando DQO inferior a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e pH em torno de 7. As referidas amostras foram fortificadas com  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de TMP, SMX, E1, E2 e EE2 e deixadas em repouso por 24 horas, sob refrigeração. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao tratamento escolhido.

#### **4.5.4. Quantificação de Ferro II e Ferro III**

As determinações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foram realizadas por espectroscopia UV-Vis, utilizando metodologia fundamentada na reação de complexação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e o-fenantrolina. O teor de  $\text{Fe}^{2+}$  é determinado diretamente, enquanto que a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina formando um composto intensamente colorido, que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica, elaborada com solução de sulfato ferroso amoniacal  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}]$  na faixa de concentração compreendida entre 0,4 e  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### **4.5.5. Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual**

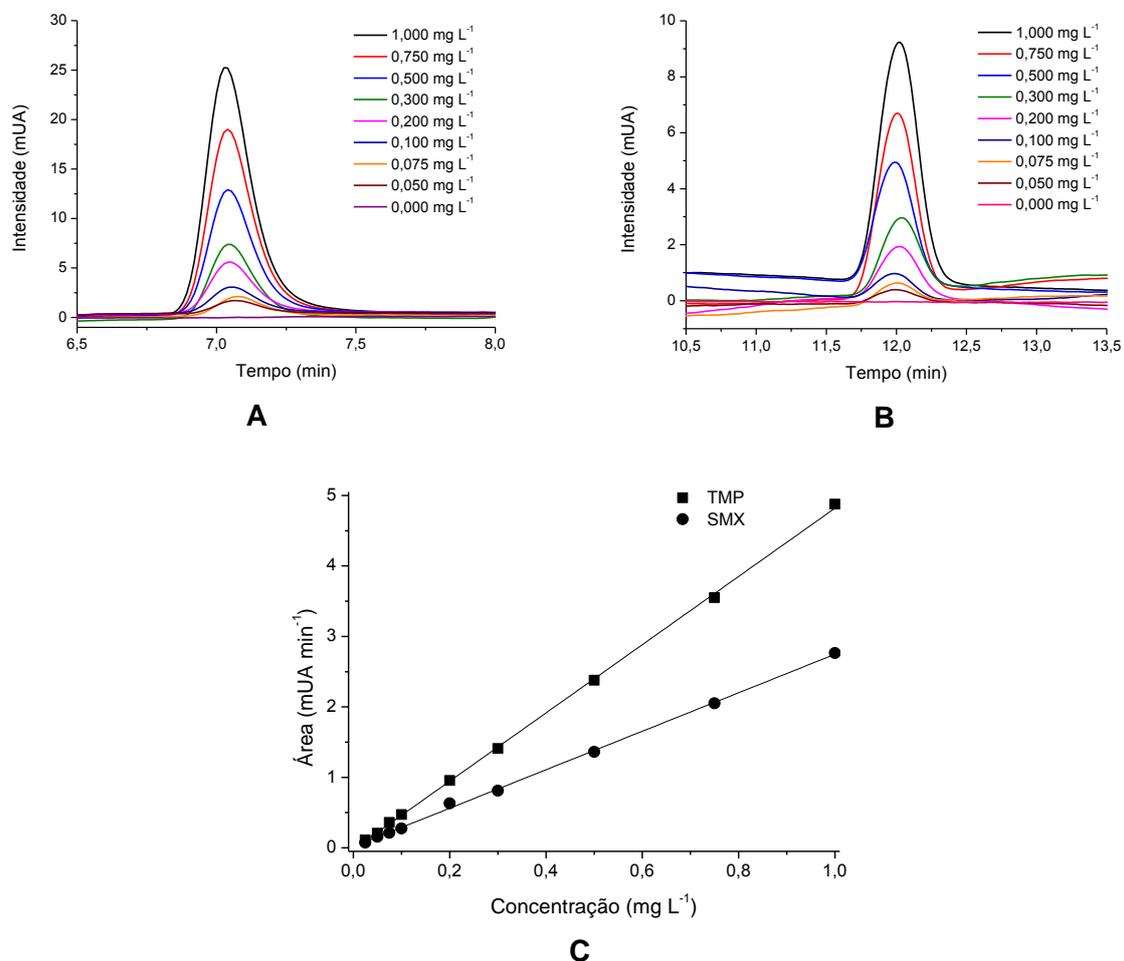
Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados espectrometricamente, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2001). Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração entre 2,50 e  $200 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA - PARÂMETROS DE MÉRITO

#### 5.1.1 Fármacos

Para a determinação de TMP e SMX foi utilizado um método cromatográfico adaptado da farmacopéia brasileira. Foi possível a construção de curvas analíticas de satisfatória linearidade ( $R \geq 0,999$ ), na faixa de concentração compreendida entre 0,05 e 1,00 mg L<sup>-1</sup>, para ambos os fármacos em estudo. Na Figura 13 são apresentados os cromatogramas típicos para as amostras de TMP e SMX, assim como as curvas analíticas. Na Tabela 10 são apresentadas as principais figuras de mérito, calculadas de acordo com Ribani e colaboradores (2004).



**Figura 13.** Cromatogramas obtidos para TMP (A) e SMX (B). Curvas analíticas para TMP e SMZ (C).

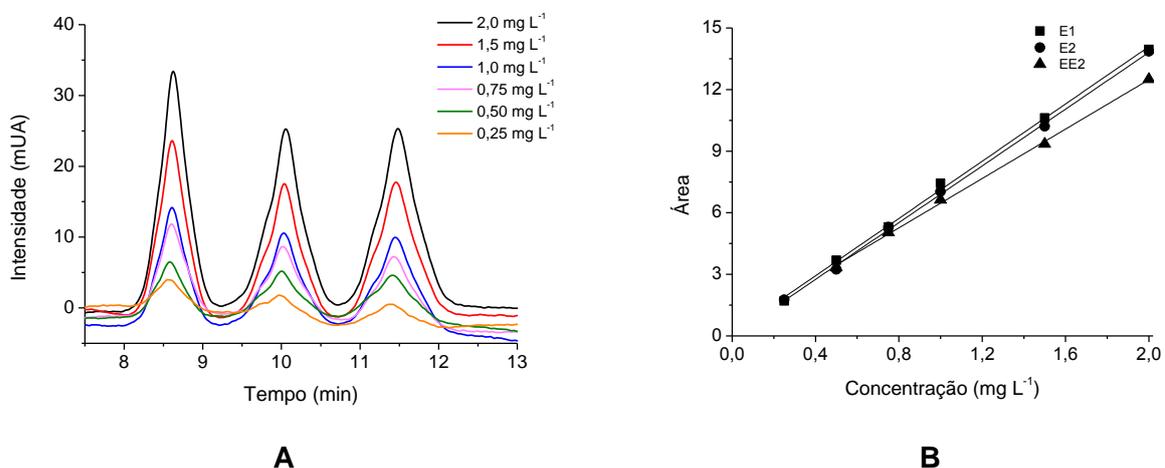
**Tabela 10:** Figuras de mérito para determinação cromatográfica de TMP e SMX em solução padrão aquosa.

|                           | TMP                                | SMX                              |
|---------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Equação                   | $AP = - 0,02359 + 4,84384 C_{TMP}$ | $AP = 0,01545 + 2,73142 C_{SMX}$ |
| R                         | 0,99958                            | 0,99896                          |
| FLT (mg L <sup>-1</sup> ) | 0,050 – 1,000                      | 0,050 – 1,000                    |
| N                         | 8                                  | 8                                |
| LD (mg L <sup>-1</sup> )  | 0,011                              | 0,017                            |
| LQ (mg L <sup>-1</sup> )  | 0,034                              | 0,053                            |

AP: área de pico;  $C_{TMP}$  = concentração de trimetoprima;  $C_{SMX}$  = concentração de sulfametoxazol; FLT: faixa linear de trabalho; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

### 5.1.2 Hormônios

Inicialmente foi estabelecido um método cromatográfico fundamentado em detecção ultravioleta (HPLC/DAD), para determinação conjunta de 17- $\beta$ -estradiol (E2), 17- $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e estrona (E1). O procedimento permitiu uma boa resolução dos substratos em estudo, assim como uma boa linearidade das respectivas curvas analíticas ( $R > 0,99$ ), na faixa de concentração compreendida entre 0,25 e 5,00 mg L<sup>-1</sup> (Figura 14). Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com o proposto por Ribani e colaboradores (2004), sendo obtidos os resultados apresentados na Tabela 11.



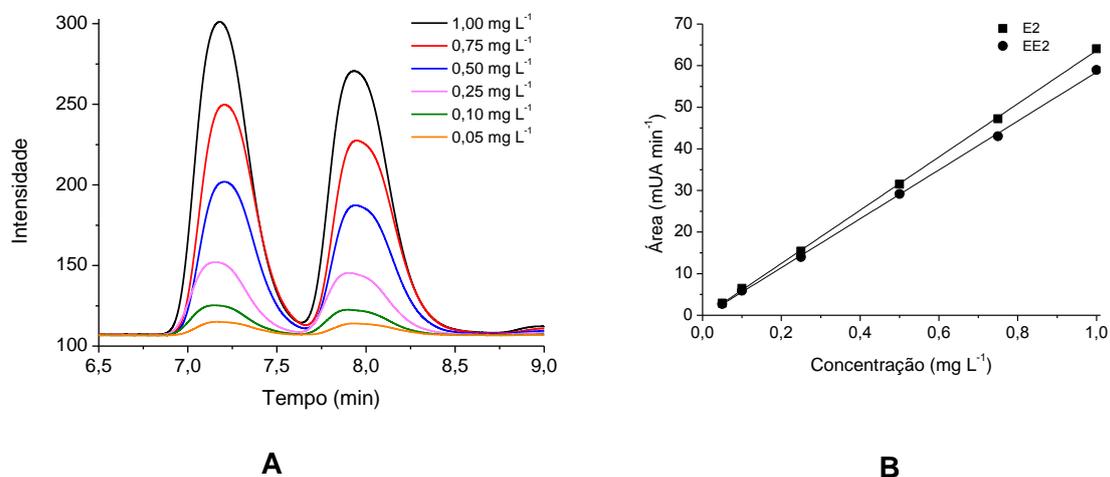
**Figura 14.** Cromatogramas (HPLC/DAD) obtidos para E1, E2 e EE2 (A). Curvas analíticas de E1, E2 e EE2 (B).

**Tabela 11:** Figuras de mérito para determinação cromatográfica de estrogênios em solução padrão aquosa.

|                           | E1                            | E2                              | EE2                             |
|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Equação                   | $AP = 0,1433 + 6,9732 C_{E1}$ | $AP = - 0,0131 + 6,9126 C_{E2}$ | $AP = 0,44965 + 6,01557C_{EE2}$ |
| R                         | 0,99801                       | 0,99875                         | 0,99833                         |
| FLT (mg L <sup>-1</sup> ) | 0,25 – 2,00                   | 0,25 – 2,00                     | 0,50 – 2,00                     |
| N                         | 6                             | 6                               | 5                               |
| LD (mg L <sup>-1</sup> )  | 0,077                         | 0,060                           | 0,086                           |
| LQ (mg L <sup>-1</sup> )  | 0,233                         | 0,184                           | 0,260                           |

AP: área de pico;  $C_{E1}$  = concentração de estrona;  $C_{E2}$  = concentração de 17- $\beta$ -estradiol;  $C_{EE2}$  = concentração de 17- $\alpha$ -etinilestradiol; FLT: faixa linear de trabalho; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

Posteriormente, foi adquirido pelo nosso grupo de trabalho um detector de fluorescência (Agilent 1260) para trabalhar acoplado ao sistema HPLC. Segundo relatos da literatura (COLEMAN et al., 2005a), esse detector apresenta boa sensibilidade para os estrogênios E2, EE2. Assim, também foi desenvolvido um método para determinação de E2 e EE2 por fluorescência. Este método se mostrou muito mais sensível, sendo o coeficiente angular cerca 10 vezes maior do que o obtido anteriormente com o detector UV. Um cromatograma típico e algumas figuras de mérito são mostrados na Figura 15 e na Tabela 12, respectivamente.



**Figura 15.** Cromatogramas (HPLC/FLD) obtidos para E2 e EE2 (A). Curvas analíticas de E2 e EE2 (B).

**Tabela 12:** Figuras de mérito para determinação cromatográfica de estrogênios em solução padrão aquosa.

|                           | E2                              | EE2                              |
|---------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Equação                   | $AP = - 0,2761 + 63,893 C_{E2}$ | $AP = - 0,2570 + 58,667 C_{EE2}$ |
| R                         | 0,9998                          | 0,9996                           |
| FLT (mg L <sup>-1</sup> ) | 0,050 – 1,000                   | 0,050 – 1,000                    |
| N                         | 6                               | 6                                |
| LD (mg L <sup>-1</sup> )  | 0,010                           | 0,015                            |
| LQ (mg L <sup>-1</sup> )  | 0,030                           | 0,045                            |

AP: área de pico;  $C_{E2}$  = concentração de 17- $\beta$ -estradiol;  $C_{EE2}$  = concentração de 17- $\alpha$ -etinilestradiol; FLT: faixa linear de trabalho; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

## 5.2 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO POR FOTÓLISE

De maneira geral, admite-se que nos tratamentos fotocatalíticos a principal via de degradação é mediada por radical hidroxila, agente que surge da interação preliminar entre o semicondutor e a radiação fornecida. Contudo, a incidência de radiação ultravioleta pode ocasionar a degradação dos substratos em estudo (fotólise), o que é particularmente importante no caso de substratos fotossensíveis.

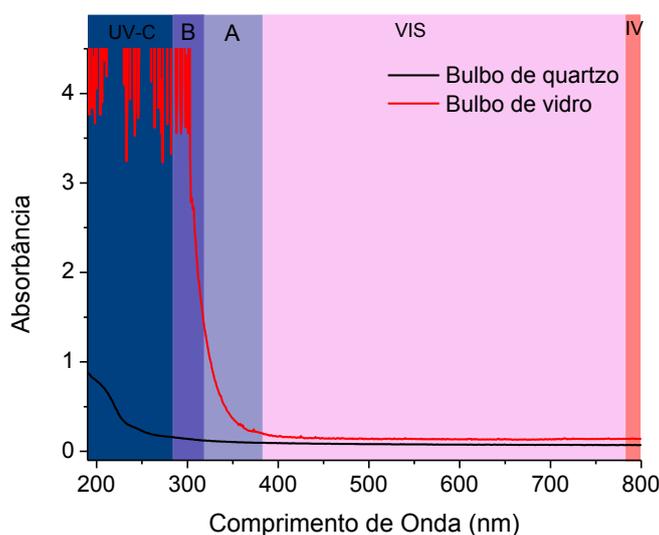
A fim de entender um pouco melhor as reações mediadas pela radiação, estudos de degradação de soluções de TMP e SMX (20 mg L<sup>-1</sup>) e de E1, E2 e EE2 (20  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) foram realizados apenas na presença de radiação, com bulbos de quartzo e vidro para proteção da lâmpada a vapor de mercúrio.

De acordo com os espectros de absorção apresentados na (Figura 16), o quartzo permite o aproveitamento da banda de emissão apresentada pela lâmpada a vapor de mercúrio na região do UV-C (254 nm), o que promove uma rápida degradação fotolítica dos substratos (Figura 17A), sendo que já nos primeiros minutos não é mais possível detectar os analitos, tanto fármacos, como hormônios.

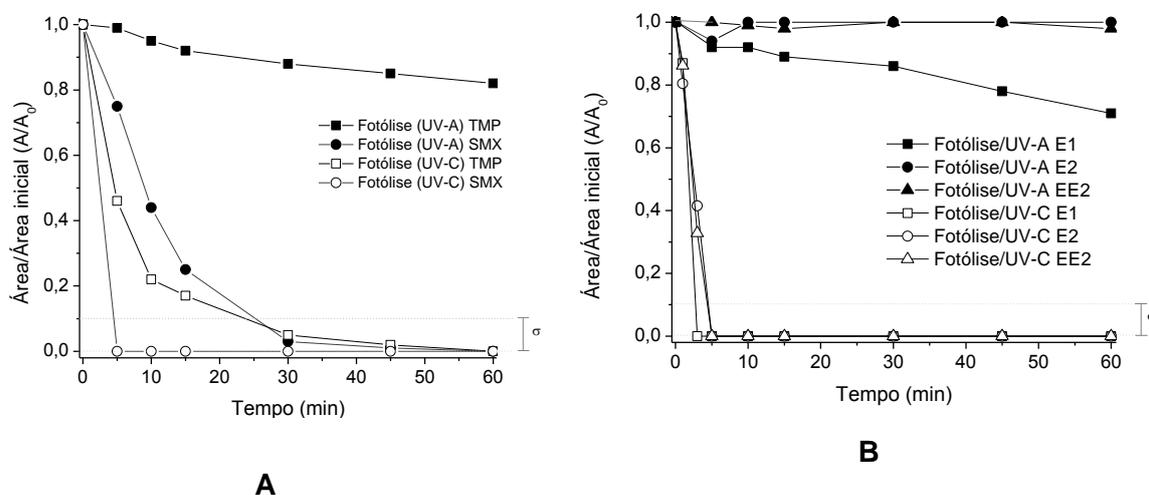
Na presença de um bulbo de vidro a radiação UV-C é filtrada (Figura 16), o que faz com que a degradação dos substratos seja devida à incidência de radiação UV-A, também fornecida pela lâmpada a vapor de mercúrio. Neste caso, a degradação é sensivelmente diminuída (Figura 17B). Por isso, nos estudos seguintes deu-se preferência à utilização apenas de radiação UV-A, em função de estimar melhor os processos oxidativos. Erros de até 10% são esperados para todas as amostras do estudo, levando-se em consideração as etapas de tratamento, pré-concentração e análise cromatográfica.

É importante salientar que, apesar do bulbo protetor de vidro ser capaz de absorver parte da luz responsável pela fotólise, ele não afeta os comprimentos de onda responsáveis pela excitação dos semicondutores, em razão do seu *bandgap* se localizar na região do UV-A (TiO<sub>2</sub> 385 nm e ZnO 410 nm) (FERNANDES *et al.*, 2009, LIU *et al.*,

2005, YOON *et al.*, 2010, SAKTHIVEL *et al.*, 2003), nem dos processos Fenton, que são amplamente realizados com radiação solar (TROVÓ *et al.*, 2009).



**Figura 16.** Espectro de absorção dos bulbos de quartzo e vidro.



**Figura 17.** Degradação de TMP e SMX (A) e E1, E2 e EE2 (B) por processos de fotólise.

Estudos relatam que, embora a fotólise seja capaz de modificar as moléculas de TMP, apenas a incidência da luz não é capaz de substantiva mineralização (ABELLÁN *et al.*, 2009). Isto pode ser facilmente confirmado por meio do monitoramento de carbono orgânico total, parâmetro que, entretanto, não pode ser utilizado, em função de problemas técnicos no equipamento disponível.

Com relação aos hormônios, resultados similares foram obtidos por LIU e colaboradores (2004), que realizaram experimentos de fotólise de E1 e E2 com lâmpadas

UV ( $\lambda = 254$  nm) e policromática ( $\lambda \geq 365$  nm). Nestas condições foi observado 95% de degradação de E1 e 60% de E2, após exposição à lâmpada UV, e 50% de degradação de E1 e nenhuma alteração em E2 após exposição a lâmpada policromática. Propostas de mecanismos apresentadas recentemente (BOURCIER *et al.*, 2010) sugerem que o processo de fotólise não envolve a degradação do grupo fenólico dos estrogênios, porção esta comumente associada com a característica de estrogenicidade dessas moléculas (OHKO *et al.*; 2002). Além disso, MAZELLIER e colaboradores (2008) sugeriram a formação de quinonas, hidroquinonas e derivados aromáticos hidroxilados, após processos de fotólise em E2 e EE2.

### 5.3 DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE COM $\text{TiO}_2$

Inicialmente, o efeito de variáveis operacionais de relevância (massa de fotocatalisador e pH) na eficiência do tratamento fotocatalítico foi investigado, utilizando-se um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central em triplicata (Tabela 13). Os estudos foram realizados na presença do fármaco (TMP:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) e do estrogênio modelo (E2:  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), avaliando-se a taxa de degradação em 15 e 10 min de tratamento, respectivamente.

Para TMP, o valor dos efeitos (Tabela 13) indica pouca influência de ambas as variáveis estudadas na performance do processo, o que implica em eficiências de degradação muito próximas em todas as condições ensaiadas. A representação geométrica apresentada na Figura 18A, entretanto, indica melhores condições de degradação utilizando-se a menor massa de fotocatalisador e o menor valor de pH (experimento 1: 64% de degradação em 15 min de tratamento), condições estas que foram selecionadas para estudos subsequentes.

Embora exista uma aparente tendência de melhoria da eficiência no sentido de menores valores de pH, estudos com valores abaixo de pH 4 não foram realizados, devido à sua discrepância com os valores de pH usualmente apresentados pelo esgoto tratado. Adicionalmente, ensaios realizados com menores massas de fotocatalisador (125 mg) mostraram menores eficiências de degradação do substrato modelo e devido a isso a eficiência do tratamento com menores massa não foram investigados.

Nos estudos envolvendo o estrogênio padrão (E2) foi observado um importante efeito positivo do pH (Tabela 13), o que indica melhoria na eficiência do processo em maiores valores deste parâmetro, praticamente sem efeito significativo da massa de fotocatalisador (Figura 18B). Por estes motivos, a menor massa de fotocatalisador e o maior valor de pH foram selecionados como condições de trabalho, condições estas que permitiram uma taxa de degradação de cerca de 80% em 10 min de tratamento (experimento 2). A eficiência do processo foi também avaliada em pH próximo de 7, em

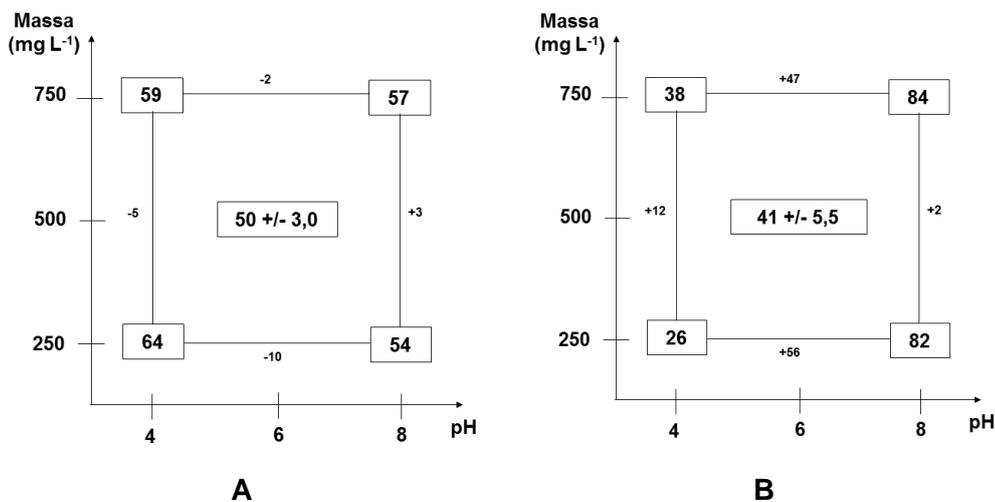
função de ser esta a faixa de pH natural do esgoto tratado. Os resultados foram muito similares aos encontrados em pH 8 (em torno de 80% de degradação em 10 min de tratamento).

Bahnemann e colaboradores (2007) avaliaram a influência do pH na fotodegradação de diversos compostos, encontrando situações em que a eficiência aumenta com o aumento do pH e outras em que o comportamento é exatamente o contrário. Os autores consideram que a existência de interações eletrostáticas entre a superfície do semicondutor, moléculas de solvente, substrato e radicais formados durante o processo de reação tornam difícil a interpretação desse efeito. Geralmente, admite-se que a superfície do  $\text{TiO}_2$  pode ser protonada ou desprotonada em valores de pH inferiores ou superiores ao do ponto isoelétrico ( $\text{pH} \approx 6,5$ ), respectivamente, o que faz com que as suas propriedades superficiais sejam altamente dependentes do pH (Figura 19). Assim, o efeito do pH deve ser analisado conjuntamente com a fórmula estrutural do analito, principalmente no que diz respeito às possibilidades de formação de compostos que se atraiam eletrostaticamente.

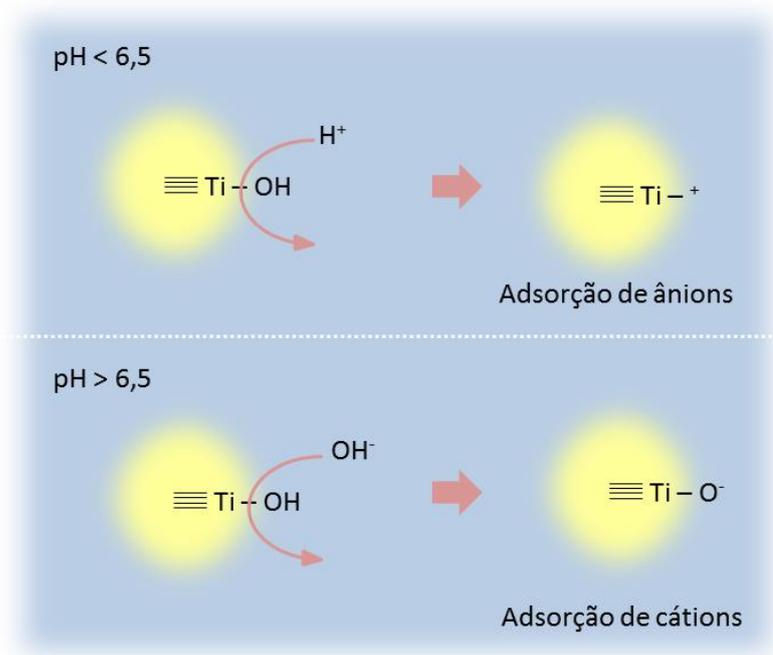
**Tabela 13.** Planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central em triplicata para avaliação do efeito do pH e da massa de fotocatalisador na degradação de trimetoprima e  $17\beta$ -estradiol no sistema  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  (tempo de reação: TMP:15 min, E2: 10 min).

| Variáveis                                       | Nível (-) | Ponto Central (-) | Nível (+) |
|---|-----------|-------------------|-----------|
| pH  | 4         | 6                 | 8         |
| Massa de fotocatalisador ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | 250       | 500               | 750       |
| Experimento                                     | Variáveis |                   |           |
|   | pH        | Massa             |           |
| 1   | -         | -                 |           |
| 2   | +         | -                 |           |
| 3   | -         | +                 |           |
| 4   | +         | +                 |           |
| 5   | 0         | 0                 |           |
| 6   | 0         | 0                 |           |
| 7   | 0         | 0                 |           |

| Variável                | Efeitos    |            |
|-------------------------|------------|------------|
|                         | TMP        | E2         |
| pH                      | -5,4       | 51,1       |
| Massa de $\text{TiO}_2$ | -0,7       | 6,9        |
| pH x Massa              | 4,5        | -4,7       |
| <b>Desvio Médio</b>     | <b>3,0</b> | <b>5,5</b> |



**Figura 18.** Representação geométrica do planejamento fatorial utilizado para otimização do sistema TiO<sub>2</sub>/UV-A frente a trimetoprima (A) e 17β-estradiol (B)



**Figura 19.** Superfície do TiO<sub>2</sub> protonada em pH inferior ao ponto isoelétrico e desprotonada em pH superior ao do ponto isoelétrico.

Dos poucos trabalhos que tratam sobre a degradação fotocatalítica de trimetoprima, nenhum apresenta estudos de otimização de pH. Entretanto, estudos de degradação envolvendo substratos com a função amina (como a trimetoprima) relatam maior eficiência de degradação em pH próximo entre 3,5 e 5,5, em função da superfície

protonada do  $\text{TiO}_2$  interagir fortemente com o par de elétrons não-ligantes do nitrogênio amino (CANLE *et al.*, 2005).

Para espécies orgânicas contendo a função fenólica, como os estrogênios, maiores eficiências de degradação costumam ser observadas em meio alcalino, em razão da maior concentração de íon hidroxila favorecer a geração de radical hidroxila, os quais se dispersariam e atuariam no *bulk* da solução (AHMED *et al.*, 2011).

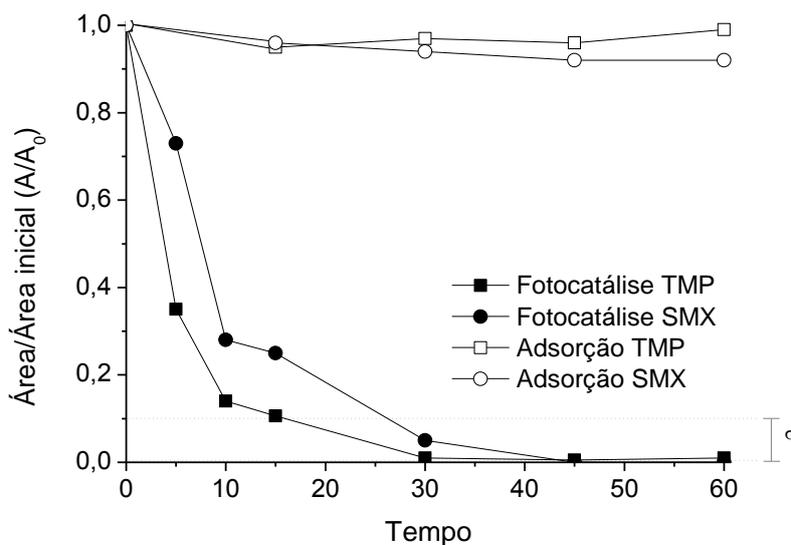
Posteriormente, estudos de degradação foram realizados nas condições previamente selecionadas, envolvendo misturas de trimetoprima e sulfametoxazol (TMP e SMX: 20 mg  $\text{L}^{-1}$ ) e de estrogênios (E1, E2 e EE2: 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Os resultados (Figura 20) demonstram que TMP e o SMX podem ser eficientemente degradados pelo sistema fotocatalítico, com remoção praticamente completa em tempos de reação de 45 min. Nos estudos de degradação envolvendo estrogênios (E1, E2 e EE2; 210 mL, 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), degradações praticamente completas foram observadas em tratamentos fotocatalíticos de apenas 5 min (Figura 21). Flutuações observadas a partir deste tempo de tratamento devem ser uma função de desvios experimentais, principalmente associados ao processo de extração em fase sólida

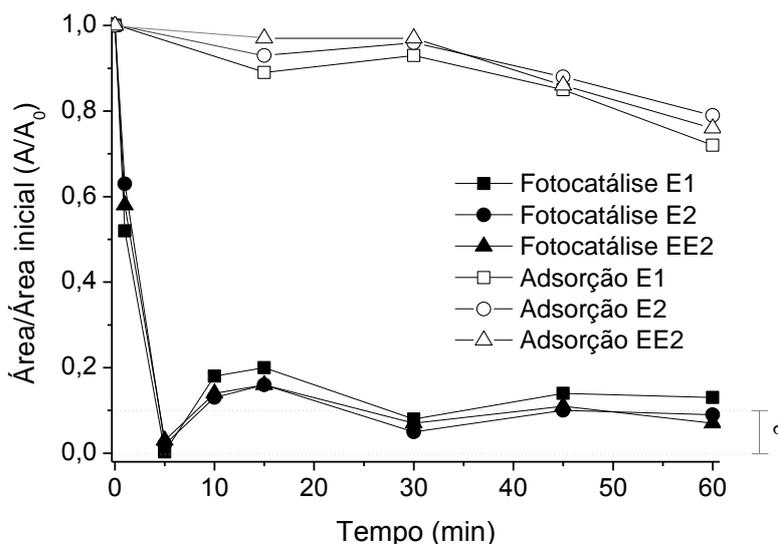
Devido a elevada área superficial do  $\text{TiO}_2$  P25, diversas substâncias podem ficar adsorvidas nas partículas do óxido de titânio e serem retidas na filtragem das amostras, ocorrendo perda por adsorção e não por degradação fotocatalítica. Para verificar a possibilidade da adsorção foram realizados ensaios mantendo em contato as soluções aquosas dos analitos com o fotocatalisador, na ausência de luz e sob agitação magnética. Os resultados (Figuras 20 e 21) indicam que os efeitos de adsorção são relativamente baixos quando comparados com os processos fotocatalíticos, alcançando remoções inferiores a 10% para TMP e SMX e da ordem de 20% para os hormônios em estudo.

Antecedentes da literatura recente relatam eficiente degradação destes substratos por processos fotocatalíticos assistidos por radiação solar. Abellán e colaboradores (2009), por exemplo, relatam mineralizações entre 25 e 35% em estudos de degradação de TMP e SMX por fotocatalise na presença de  $\text{TiO}_2$ . Nas condições em que o trabalho foi desenvolvido o processo de fotólise permitiu degradação apenas parcial dos substratos, com mineralizações da ordem de 5%.

Em estudo mais recente, Sirtori e colaboradores (2010) relataram a completa degradação de TMP (concentração inicial de 20 mg  $\text{L}^{-1}$ ) em tratamentos de aproximadamente 30 min, utilizando  $\text{TiO}_2$  (200 mg  $\text{L}^{-1}$ ) e luz solar. Baran e colaboradores (2006), por sua vez, relatam uma degradação de cerca de 90% do SMX em 100 min de tratamento, utilizando  $\text{TiO}_2$  e processos assistidos por radiação artificial (lâmpada de 40 W).



**Figura 20.** Remoção de TMP e SMX por adsorção e fotocatálise no sistema  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$



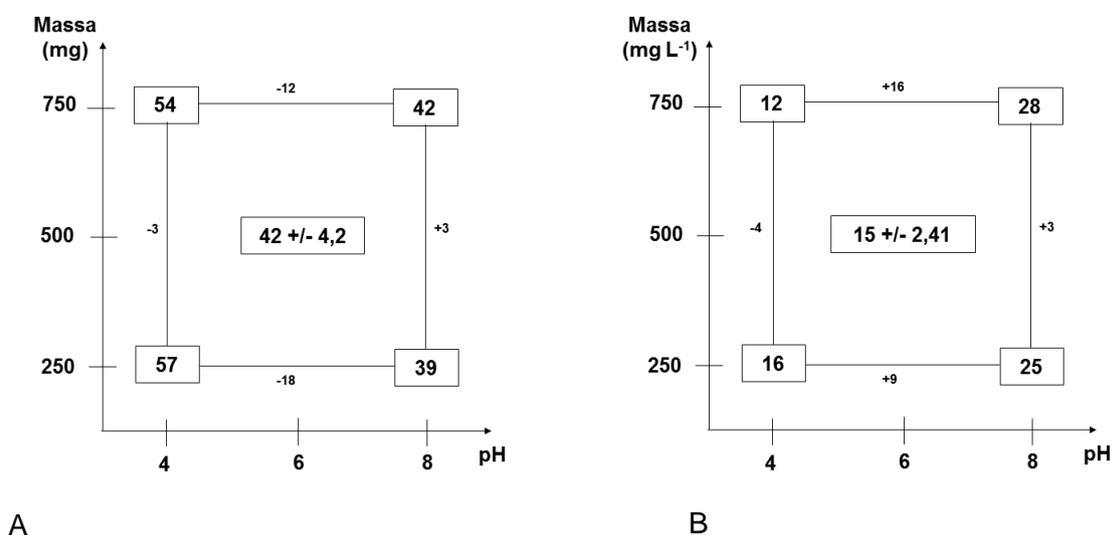
**Figura 21.** Remoção de E1, E2 e EE2 por adsorção e fotocatálise no sistema  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$

Ohko e colaboradores (2002) em seu trabalho envolvendo o uso de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) e radiação externa proveniente de uma lâmpada de Hg-Xe de 200 W ( $\lambda > 365 \text{ nm}$ ), reportaram degradação de 99% de E2 em 30 minutos de reação, assim como um feito negligenciável da fotólise e uma pequena adsorção no período de 1 hora, para o tratamento de 8 mL de solução. Zhang e colaboradores (2007) obtiveram degradação de 45 e 56% para E1 e E2, respectivamente, utilizando uma lâmpada com emissão entre 238 e 57 nm, para um volume de 400 mL de solução com  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  e concentração

dos hormônios variando entre 100 e 1000 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados deste trabalho também evidenciaram que a degradação é independente da concentração inicial dos analitos, fato também observado por Coleman e colaboradores (2000).

#### 5.4. DEGRADAÇÃO POR FOTOCATÁLISE COM ZnO

Assim como nos estudos envolvendo o uso de TiO<sub>2</sub>, os estudos realizados na presença de ZnO foram iniciados por um planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, orientado a avaliar o efeito do pH (4, 6 e 8) e da massa de fotocatalisador (250, 500, 750 mg) na eficiência de degradação frente aos substratos padrão. Para os fármacos, as melhores condições de degradação foram pH 4 e 250 mg L<sup>-1</sup> de suspensão de ZnO (Figura 22A), enquanto que para a degradação dos hormônios a melhor condição foi representada por pH próximo da neutralidade e massa de fotocatalisador equivalente a 750 mg L<sup>-1</sup> (Figura 22B).



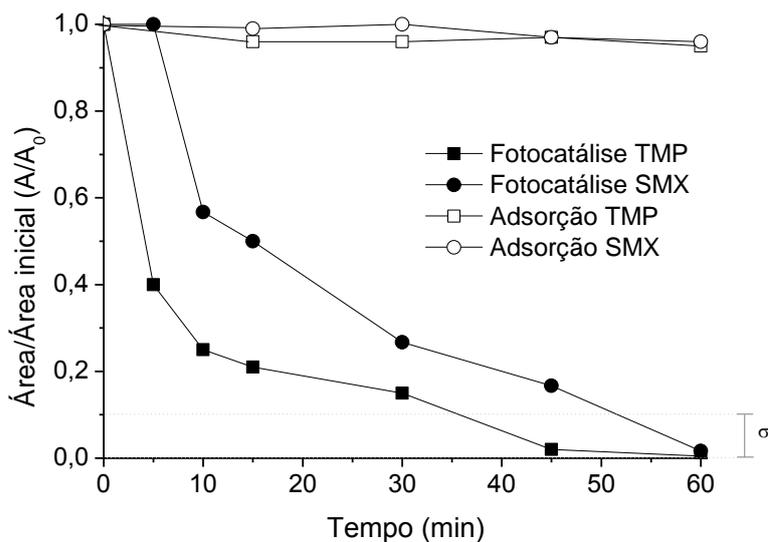
**Figura 22.** Representação geométrica do planejamento fatorial utilizado para otimização do sistema ZnO/UV-A frente a trimetoprima (A) e 17β-estradiol (B)

Estudos de degradação foram realizados nas melhores condições observadas, utilizando-se misturas de TMP e SMX (20 mg L<sup>-1</sup>) e de E1, E2 e EE2 (20 µg L<sup>-1</sup>).

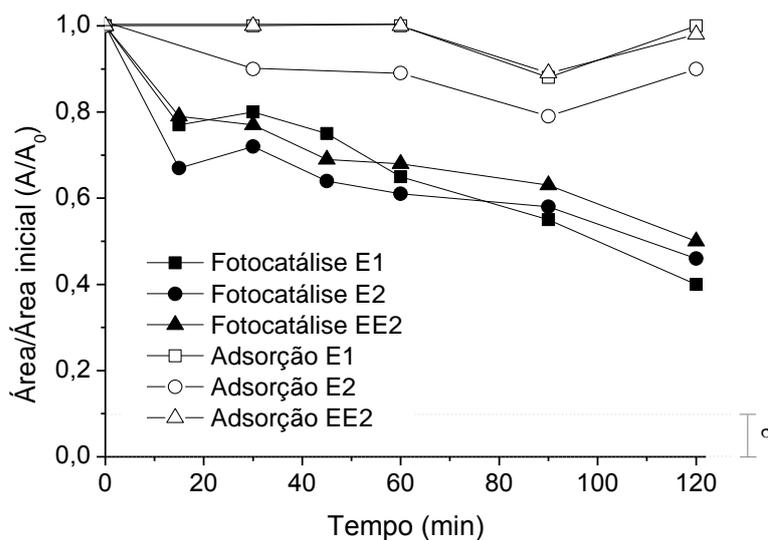
Nos estudos de degradação envolvendo TMP e SMX (Figura 23) foi observada uma cinética de degradação menos favorável do que no caso de TiO<sub>2</sub>, com remoções praticamente completas em tempos de reação da ordem de 60 min. Nas condições de trabalho foram observados efeitos pouco significativos do processo de adsorção.

Nos estudos envolvendo os hormônios E1, E2 e EE2 (Figura 24) a degradação máxima alcançou valores próximos de 60%, mesmo utilizando-se tempos de reação prolongados (120 min). Neste caso, o processo de adsorção foi significativo apenas para EE2, com cerca de 10% de remoção em 120 min de contato. Estes resultados são

provavelmente em função da área superficial do ZnO ser menor do que a do TiO<sub>2</sub>. No caso dos estrogênios a grande diferença de eficiência também pode estar ligado ao fato do ponto isolétrico do ZnO ser em pH  $\approx$  9,5, assim o ZnO só se apresenta na forma desprotonada, que favorece interação com os estrogênios, em pH acima de 9,5. No entanto, estudos com pH acima de 9,5 não foram realizados devido a incoerência com os valores de pH usualmente apresentados pelo esgoto tratado.



**Figura 23.** Remoção de TMP e SMX por adsorção e fotocatalise no sistema ZnO/UV-A



**Figura 24.** Remoção de E1, E2 e EE2 por adsorção e fotocatalise no sistema ZnO/UV-A

Não foram encontrados na literatura estudos recentes que tratem sobre a degradação de estrogênios por fotocatalise assistida por ZnO, nem estudos que comparem a eficiência de processos fotocatalíticos assistidos por radiação UVA.

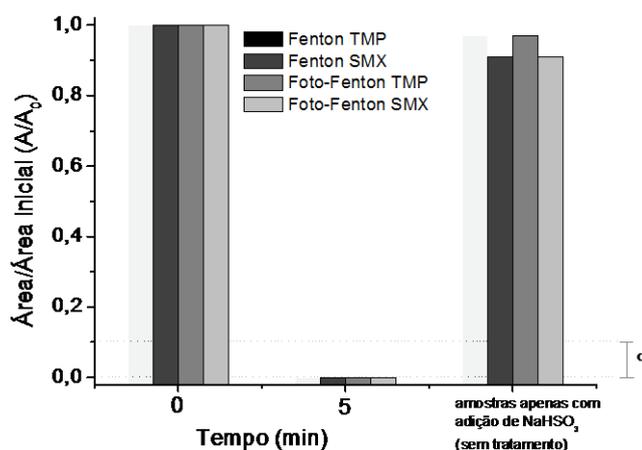
Em geral, os processos envolvendo ZnO são caracterizados pela menor eficiência frente àqueles que envolvem TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. Entretanto, Sakthivel e colaboradores (2003), ao tratar o corante marrom 14 através de fotocatalise assistida por luz solar, observaram descoloração mais eficientes com o uso de ZnO.

## 5.5 DEGRADAÇÃO POR SISTEMAS FENTON

Para os ensaios com sistemas Fenton foram utilizadas as condições otimizadas por planejamento fatorial em estudos prévios do grupo. Estes estudos sugerem que as melhores condições estão representadas por 15 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>, 150 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH 3, independentemente do substrato a ser degradado.

Nos estudos de degradação é usual a coleta de amostras e a sua análise posterior, de acordo com a rotina desenvolvida para cada substrato de interesse. Nos processos Fenton esta operação é complicada, em razão do processo de degradação continuar após a coleta, desde que exista ferro e peróxido em solução. Para contornar este problema, várias alternativas têm sido propostas, com destaque para a precipitação do ferro em elevados valores de pH e a decomposição do peróxido com catalase. Entretanto, a primeira alternativa pode levar a perdas dos substrato de interesse por adsorção no precipitado coloidal, enquanto que o uso de enzimas acrescenta matéria orgânica que dificulta, por exemplo, a determinação de carbono orgânico total. Desta forma, a reação de Fenton foi interrompida pela adição de bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>, 40% m/v), que decompõe o peróxido de hidrogênio de acordo com a reação 11. Este procedimento que não provocou nenhuma alteração significativa na quantificação dos substratos de interesse (ver Figura 25).



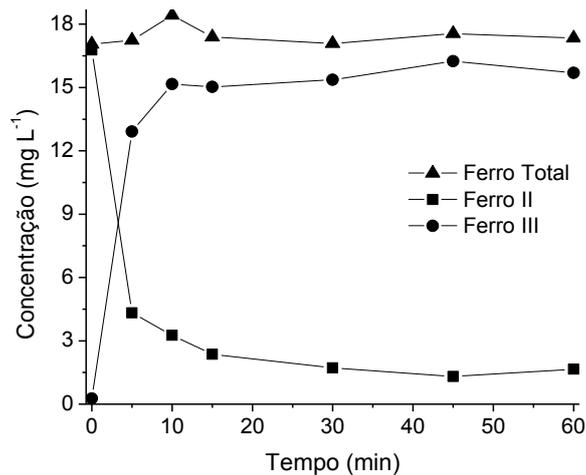


**Figura 25.** Variação da concentração de TMP e SMX durante tratamento por processos Fenton e foto-Fenton

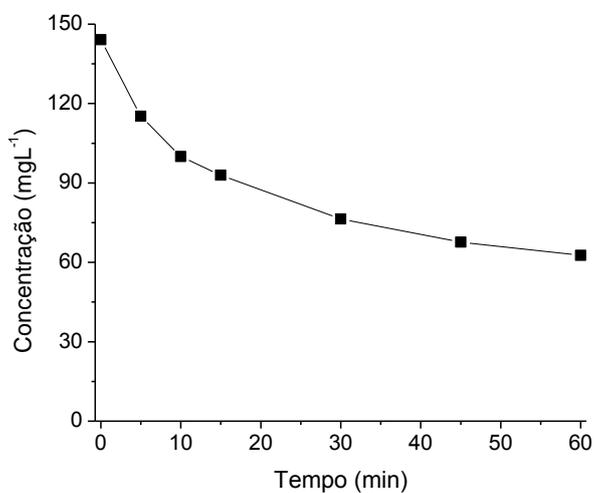
Nos estudos envolvendo TMP e SMX os processos Fenton e foto-Fenton provocaram a rápida de degradação dos substratos, alcançando remoções praticamente completas em 5 min de reação (Figura 25).

O monitoramento das espécies solúveis de ferro durante o processo Fenton confirma a rápida transformação de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$  nos primeiros 10 min de reação e a manutenção de concentrações da ordem de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  até o final do processo (Figura 26A). A concentração de peróxido residual demonstra um comportamento similar, representado por uma decomposição relativamente rápida no início da reação e a manutenção de um residual da ordem de 50% até o fim do monitoramento (Figura 26B).

Este conjunto de resultados ilustra um dos maiores problemas associados ao uso de processos Fenton. Isto é, embora exista uma elevada concentração residual de peróxido a reação praticamente cessa, em razão da presença de baixas concentrações de íon ferroso.



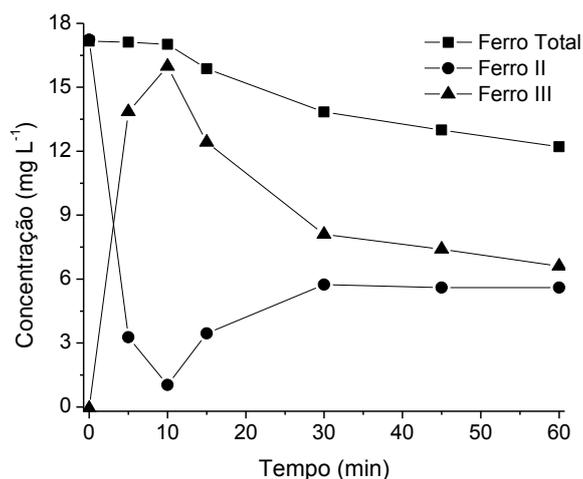
A



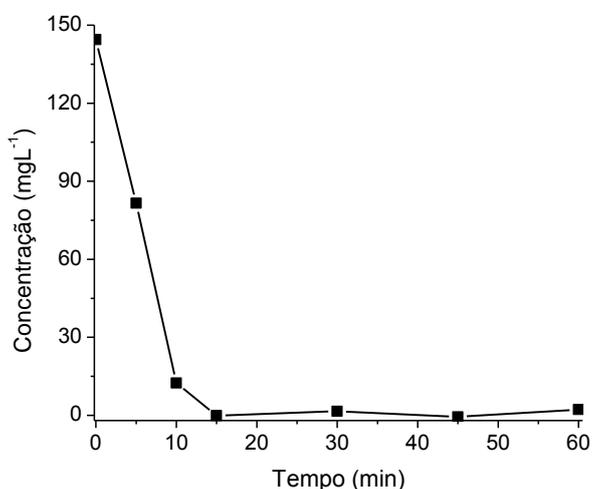
B

**Figura 26.** Acompanhamento das concentrações de ferro solúvel (A) e de peróxido de hidrogênio (B) durante a degradação de TMP e SMX por processos Fenton.

Diferentemente, o processo foto-Fenton se caracteriza por uma regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$ , em função da presença de radiação (Figura 27A), assim como pelo aproveitamento de praticamente todo o peróxido adicionado (Figura 27B), em tempos de reação da ordem de 15 min. De maneira geral, a completa degradação do peróxido implica na formação de quantidades equivalentes de radical hidroxila, o que, também de maneira geral, implica em eficiente mineralização dos substratos.



A



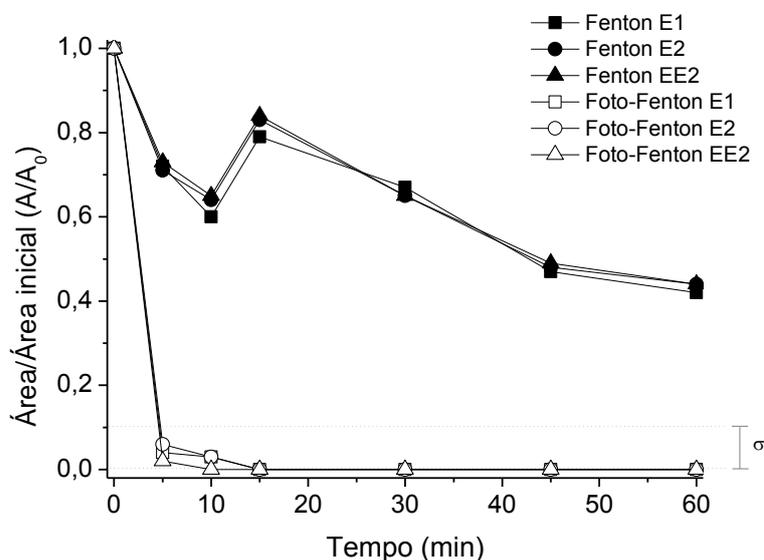
B

**Figura 27.** Acompanhamento das concentrações de ferro solúvel (A) e de peróxido de hidrogênio (B) durante a degradação de TMP e SMX por processos foto-Fenton.

Estes resultados são coerentes com os resultados reportados por Trovó e colaboradores (2009), que realizou estudos de degradação de SMX por sistema foto-Fenton assistidos por radiação solar. Com concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 210 mg L<sup>-1</sup> e concentração de ferro variando entre 2,6 e 10,4 mg L<sup>-1</sup>, foi observada a completa degradação de SMX (concentração inicial 10 mg L<sup>-1</sup>) em tempos de reação inferiores a 16 min, praticamente sem influência da concentração de Fe<sup>2+</sup>.

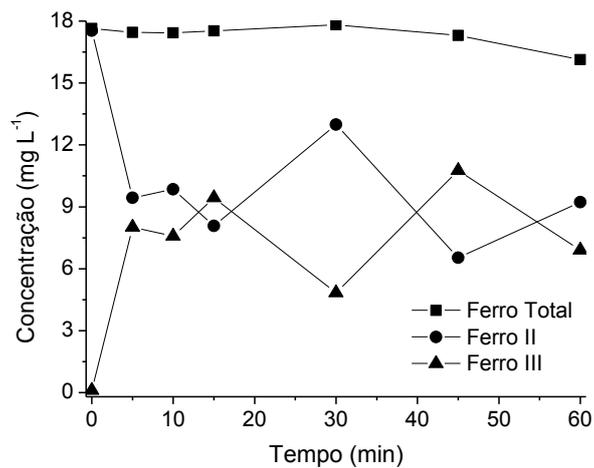
Nos estudos envolvendo estrogênios (E1, E2 e EE2, 20 µg L<sup>-1</sup>) foram observadas diferenças bastante pronunciadas entre os processos Fenton e foto-Fenton (Figura 28). Enquanto o processo foto-assistido permite a remoção praticamente completa dos estrogênios em tratamentos de 15 min, o processo Fenton leva a uma remoção apenas

parcial, observando-se concentrações residuais da ordem de 40% da concentração inicial, em tempos de reação de até 60 min.

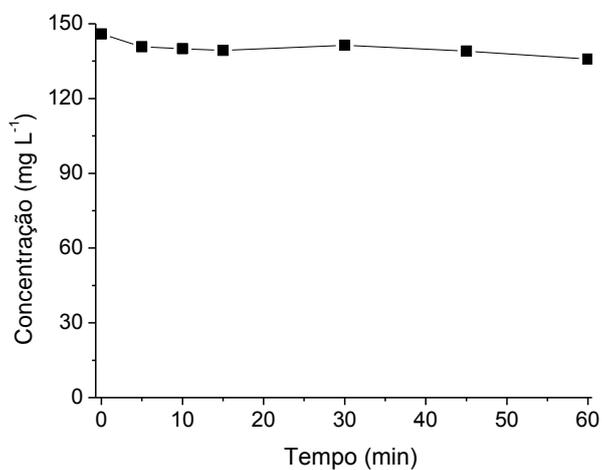


**Figura 28.** Variação da concentração de E1, E2 e EE2 durante tratamento por processos Fenton e foto-Fenton

O acompanhamento das concentrações das espécies solúveis de ferro mostrou resultados anômalos, principalmente no processo Fenton, observando-se concentrações equivalentes de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  a partir de 5 min de reação e até o final do processo (Figura 29A). Por outro lado, praticamente não houve consumo de  $H_2O_2$  (Figura 29B), o que justifica a baixa eficiência de degradação observada.



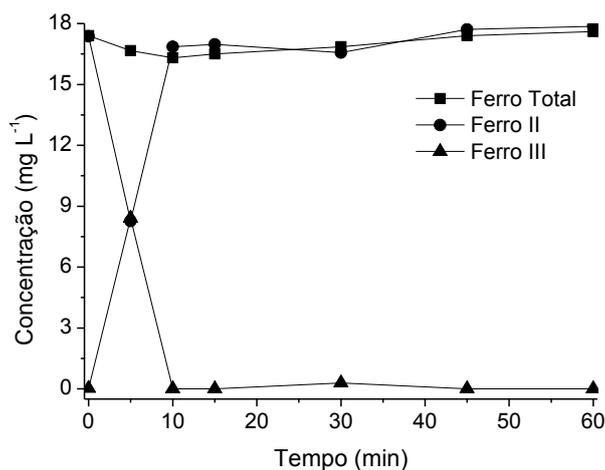
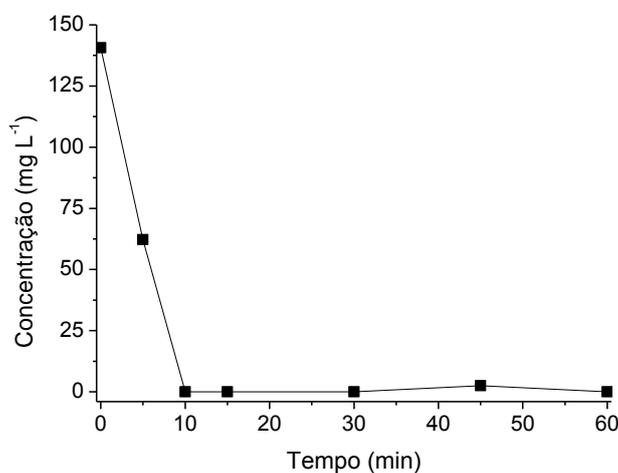
A



B

**Figura 29.** Acompanhamento das concentrações de ferro solúvel (A) e de peróxido de hidrogênio (B) durante a degradação de estrogênios por processos Fenton.

No processo foto-Fenton o  $\text{Fe}^{2+}$  foi rapidamente transformado em  $\text{Fe}^{3+}$  nos primeiros 5 min de reação. Posteriormente, o  $\text{Fe}^{2+}$  foi regenerado, não se observando consumo no decorrer do processo (Figura 30A). Por sua vez, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi rapidamente consumido, alcançando concentrações residuais da ordem de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  a partir de 10 min de reação.

**A****B**

**Figura 30.** Acompanhamento das concentrações de ferro solúvel (A) e de peróxido de hidrogênio (B) durante a degradação de estrogênios por processos foto-Fenton.

Estes resultados contrastam com recentes relatos de Frontistis e colaboradores (2011), que atestam completa degradação do estrogênio EE2 por processos Fenton. Neste caso, os processos foto-assistidos permitiram uma mineralização mais efetiva do substrato. Entretanto, a completa degradação também foi observada em tratamentos no escuro, em tempos de reação da ordem de 10 min.

## 5.6 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO EM REATORES PILOTO

### 5.6.1 Reator contínuo com luz artificial

Neste reator (Figura 9A) foram realizados ensaios de degradação por fotólise, fotocatalise na presença de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  e processos Fenton e foto-Fenton, os quais foram aplicados nas condições previamente otimizadas nos estudos em escala de bancada. Em todos os casos foram tratados 20 L de solução aquosa contendo a mistura de fármacos (TMP e SMX) e estrogênios (E1, E2 e EE2), todos em concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ , utilizando-se uma vazão de aproximadamente  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ . Nestas condições, o tempo de permanência das amostras dentro de cada reator foi de aproximadamente 3 min, o que implicou em um tempo total de tratamento da ordem de 12 min.

Em primeiro lugar, é importante salientar que, nas condições de trabalho, o processo de degradação por fotólise foi inexpressivo, permitindo remoções inferiores a 10% dos fármacos e estrogênios (Figura 31).

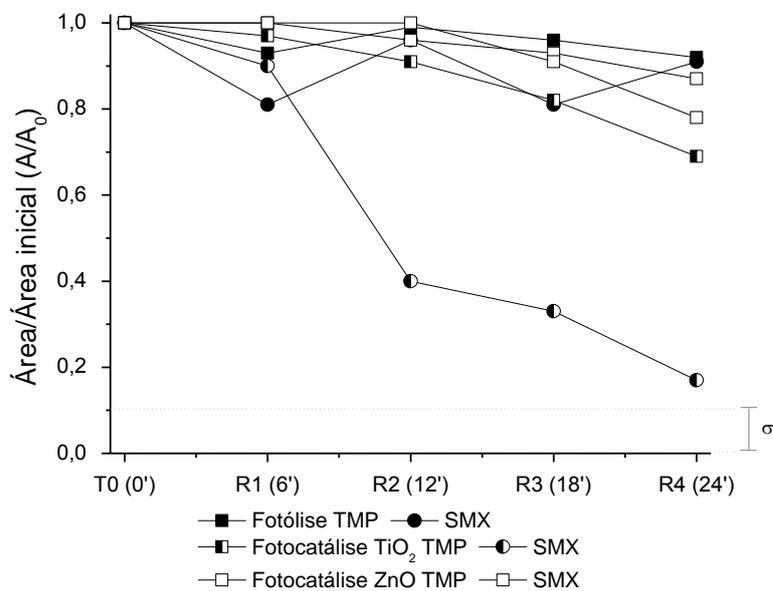
Na presença de  $\text{ZnO}$  a degradação fotocatalítica dos fármacos também foi pouco significativa, alcançando valores máximos da ordem de 20% após passagem pelo último reator (Figura 31A). Nos processos assistidos pelo  $\text{TiO}_2$ , apenas SMX foi degradado de forma eficiente, o que permitiu concentrações residuais da ordem de 10% após um ciclo completo de tratamento.

Provavelmente, a notória diferença observada entre os resultados obtidos em escala de bancada e em sistema contínuo também seja devida às significativas diferenças existentes na geometria e, conseqüentemente, no rendimento fotônico dos sistemas utilizados. Enquanto o reator de bancada permite um aproveitamento máximo da radiação, em razão de iluminar a totalidade da amostra em tratamento, o sistema contínuo permite, apenas, a iluminação da metade superior do reator, em função da localização da lâmpada.

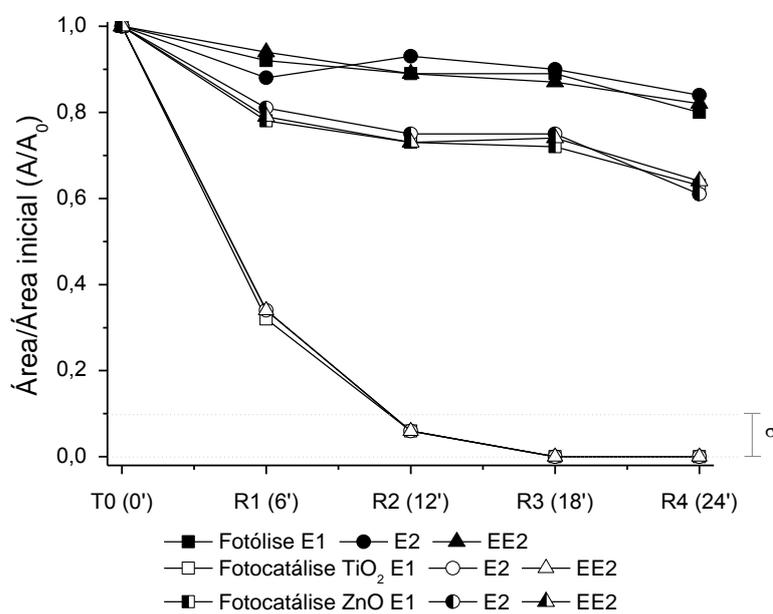
Adicionalmente, baixas concentrações de substrato costumam resultar em menor eficiência de degradação, em razão da não-saturação do sistema. Segundo Malato e colaboradores (2009), as reações de degradação mediadas por  $\text{TiO}_2$  são mais eficientes em concentrações de COT entre 20 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , em razão desta faixa de concentração usualmente permitir a saturação da superfície do fotocatalisador, o que maximiza a eficiência do processo.

Nos estudos de degradação de hormônios foram observados resultados similares àqueles obtidos em escala de bancada. Isto é, pouco significativa degradação pela ação isolada da radiação (degradação máxima de 10% para o E2), deficiente degradação do sistema mediado por  $\text{ZnO}$  (degradação menor que 50%) e elevada eficiência de degradação do sistema fotocatalítico aplicado na presença de  $\text{TiO}_2$ , com remoções

maiores que 95% de todos os hormônios estudados após a passagem pelo segundo reator, o que implica um tempo de reação da ordem de 6 min.



A



B

**Figura 31.** Remoção dos fármacos (TMP e SMX, A) e dos estrogênios (E1, E2 e EE2, B) por processos de fotólise e fotocatalise na presença de TiO<sub>2</sub> e ZnO em reator sob contínuo assistido por radiação artificial.

Nos estudos de degradação por processos foto-Fenton foi constatado que, de maneira geral, grande parte da capacidade de degradação apresentada pelo sistema era devida à degradação dos substratos por processos Fenton, ocorridos no recipiente de amostra bruta, antes da passagem pela região iluminada do reator. Adicionalmente, foi observado que a referida reação se processava por aproximadamente 30 min, após o qual estabilizava, em razão da baixa concentração residual de íon ferroso.

Em função desta constatação, o processo foi aplicado em duas etapas consecutivas. Na primeira, o processo Fenton foi aplicado por um tempo de 30 min (amostra identificada como T30), enquanto que na segunda, o processo foto-Fenton foi aplicado por passagem das amostras pelo reator fotoquímico. Para comparação, foi coletada uma amostra no reservatório de amostra (denominada TF), que ficou submetida apenas ao processo Fenton durante todo o tratamento.

Nos estudos envolvendo a degradação dos fármacos (Figura 32A) foi constatada uma degradação apenas parcial dos substratos pelo processo Fenton preliminar. Na saída do quarto reator fotoquímico (R4) a concentração residual de TMP foi da ordem de 20%, enquanto que a concentração de SMX, de maior resistência frente ao processo, foi da ordem de 60%. Este resultado, entretanto, não foi substancialmente diferente do observado nas amostras submetidas apenas a o processo Fenton (TF), o que implica em baixa eficiência das reações assistidas pela radiação UV-A.

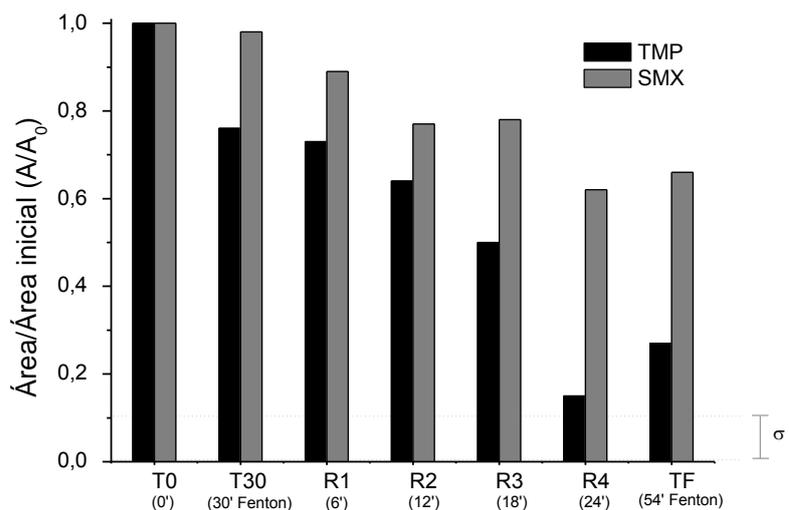
O monitoramento das formas solúveis de ferro (Figura 32B) indica uma rápida diminuição no teor de ferro total durante a aplicação do processo Fenton, o que sugere a sua precipitação ou a sua complexação com subprodutos de degradação (ex. ácido oxálico). A baixa concentração de ferro solúvel explica o escasso consumo de peróxido e, conseqüentemente, a baixa capacidade de degradação apresentada pelo sistema.

Nos estudos de degradação de estrogênios (Figura 33A) os resultados indicam uma degradação parcial da ordem de 70% durante o processo Fenton preliminar, seguida de sistemática degradação durante a passagem pelos reatores fotoquímicos, com remoção total da ordem de 90% após passagem pelo quarto reator (R4). Diferentemente dos resultados envolvendo a degradação dos fármacos, o processo fotoquímico contribuiu de maneira significativa com a degradação de estrogênios, o que é confirmado pela baixa capacidade total apresentada pelo sistema Fenton (TF).

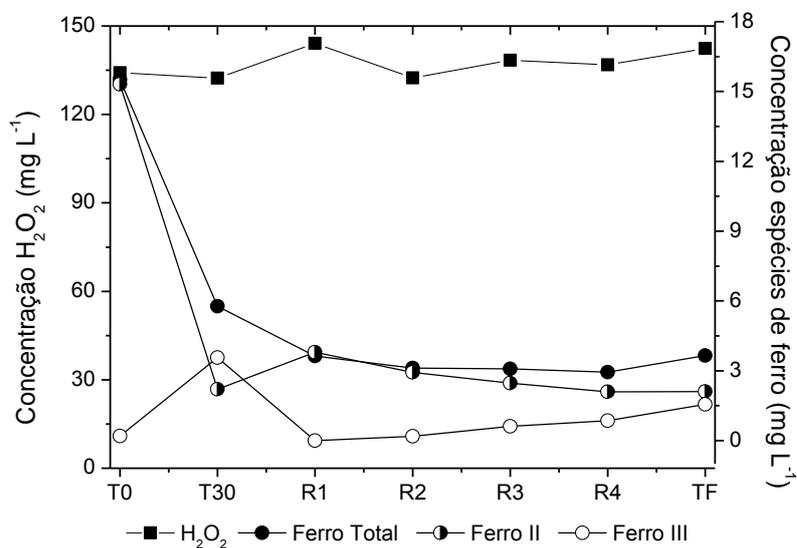
O monitoramento das formas solúveis de ferro (Figura 33B) evidenciou resultados similares aos observados no estudo anterior. Isto é, rápida diminuição no teor de ferro total, o que justifica, novamente, um baixo consumo de peróxido de hidrogênio.

Em estudos anteriores do grupo (JACOBS, 2010), este reator foi utilizado para o tratamento de 50 litros de microcistina-LR ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ . Com a utilização do óxido de titânio foi possível degradar a microcistina-LR até níveis

inferiores ao recomendado pela organização mundial da saúde ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) na passagem pelo primeiro reator, enquanto que ao final do tratamento os níveis chegaram próximos as  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , caracterizando uma degradação de 98%. Nos estudos com ZnO a degradação só permitiu atingir o limite da OMS após a passagens pelos quatro reatores.

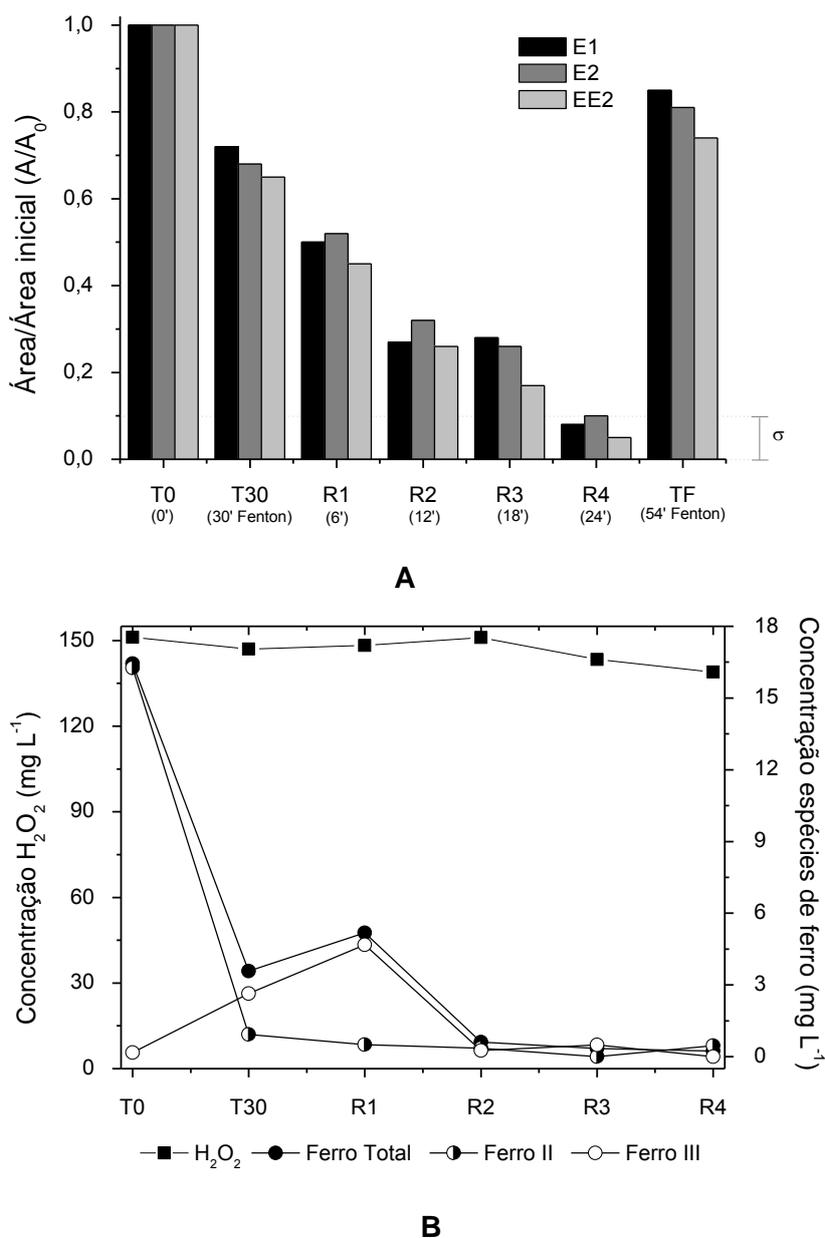


A



B

**Figura 32.** Remoção dos fármacos (TMP e SMX, A) e evolução da concentração de peróxido e formas solúveis de ferro (B) durante estudos de degradação por processos Fenton aplicados em reator contínuo.



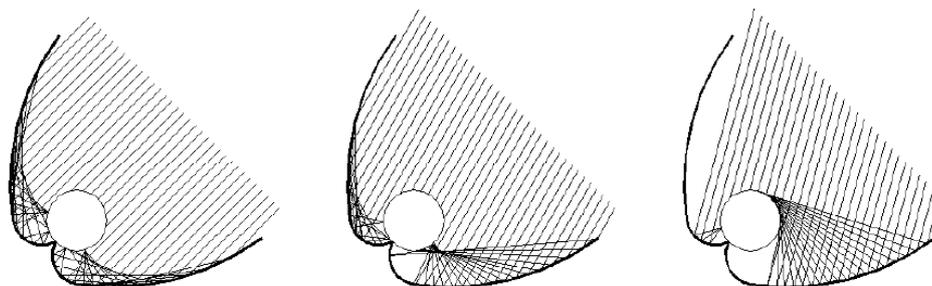
**Figura 33.** Remoção dos hormônios (E1, E2 e EE2, A) e evolução da concentração de peróxido e formas solúveis de ferro (B) durante estudos de degradação por processos Fenton aplicados em reator contínuo.

### 5.6.2 Reator Solar – CPC

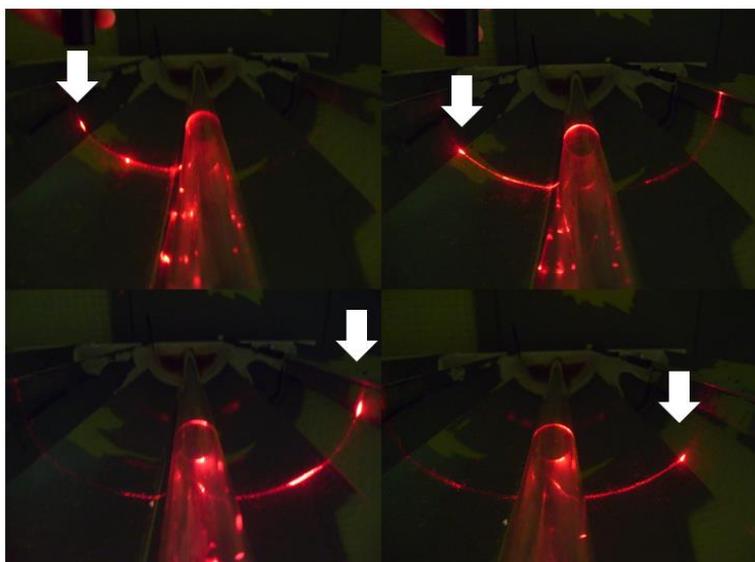
Nos últimos anos, inúmeros trabalhos de degradação fotoquímica assistida por radiação solar têm sido publicados, principalmente em função da elevada eficiência de degradação mostrada pela fotocatalise e os processos foto-Fenton, assim como pela significativa redução do custo associado aos processos irradiados (ROBERT e MALATO, 2002; FERNANDEZ *et al.*, 2005; DURÁN *et al.*; 2008).

Tradicionalmente, os coletores solares são classificados pelo nível de concentração solar que eles podem alcançar. De acordo com esta classificação, os coletores são de baixa, média e alta concentração. Entretanto, esta classificação somente considera a eficiência térmica dos coletores solares, o que, dentro do contexto dos processos foto-assistidos representa um fator secundário. Em geral, estima-se que a coleta de radiação é significativamente favorecida com o uso de coletores parabólicos compostos (CPC), sistemas que de maneira simples e econômica permitem o uso da radiação direta e difusa (CARDONA *et al.*, 2001).

Neste trabalho foi utilizado um reator construído com base no perfil da involuta proposto por Rúbio (2000), Figura 34A, utilizando-se alumínio de alta refletância. Neste sistema (Figura 34B), qualquer feixe de radiação refletida na involuta de alumínio é direcionado ao tubo central por onde circulam os resíduos, maximizando-se o aproveitamento da radiação difusa.



A



B

**Figura 34.** Esquema do perfil de involuta (A) e detalhe da superfície refletora. A foto mostra a concentração de um feixe de luz em diferentes regiões do refletor e a sua concentração no centro da involuta (a seta indica o local da incidência do feixe).

Os estudos foram realizados com 10 L de solução aquosa contendo a mistura de fármacos (TMP e SMX) e estrogênios (E1, E2 e EE2), em concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ . A vazão de alimentação foi de  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ , o que representou um tempo de permanência de cerca de 3 min por ciclo de tratamento. Uma vez que o reator foi operado em modo batelada com recirculação, os resultados são apresentados em termos de concentração residual dos substratos após cada ciclo de tratamento.

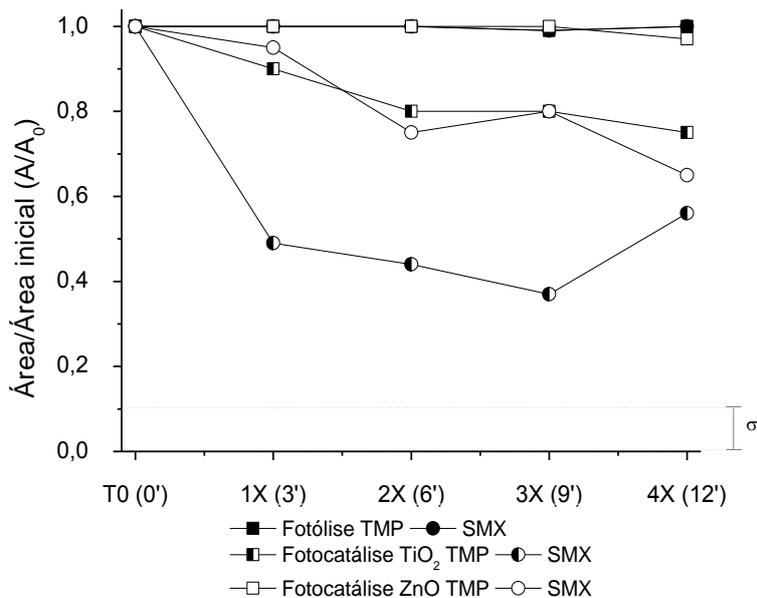
Os ensaios foram realizados em dias claros, entre as 11h30min e 13h30min, registrando-se intensidades de radiação entre  $1,2$  e  $2,4 \text{ mW / cm}^2$  para radiação UV-A (320-390 nm) e da ordem de  $32,5 \mu\text{W / cm}^2$  para radiação UV-C (254 nm).

Nestas condições, a degradação de fármacos (Figura 35A) e estrogênios (Figura 35B) por processos de fotólise é praticamente inexistente, o que é coerente com a baixa intensidade de radiação UV-C registrada.

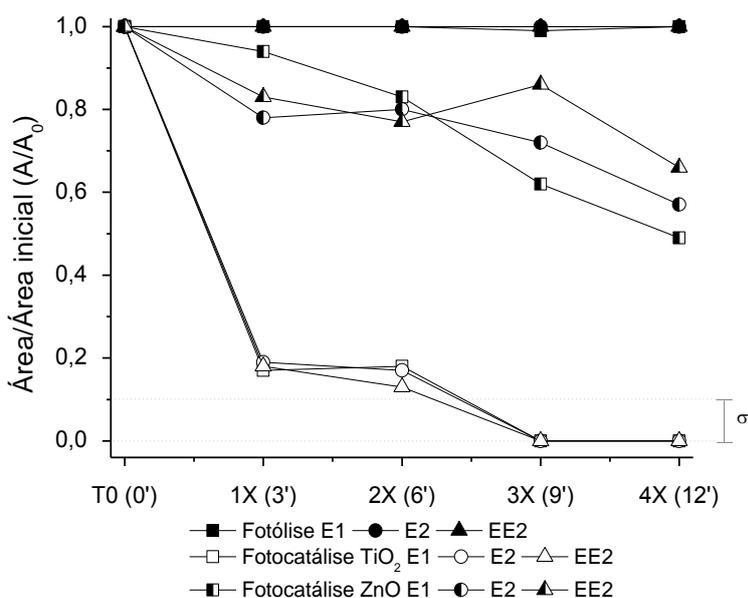
A fotocatalise assistida por ZnO permitiu a obtenção de degradações da ordem de 40% para o fármaco SMX após 4 ciclos de recirculação, enquanto que a degradação de TMP é inferior a 5% (Figura 35A). Nos estudos envolvendo estrogênios (Figura 35B) foi constatada uma eficiência de degradação da ordem de 40% para os três substratos em estudo, também após aplicação de quatro ciclos de recirculação.

Com o uso de  $\text{TiO}_2$  a degradação se processa de forma mais rápida, o que permitiu a remoção de aproximadamente 40% do teor de SMX (Figura 35A) e mais do que 95% do teor de estrogênios (Figura 35B).

Sirtori e colaboradores (2010) realizaram estudos de degradação de TMP em solução aquosa ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), utilizando processos fotocatalíticos com  $\text{TiO}_2$  ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) e um reator fotoquímico do tipo CPC com uma área iluminada de  $3 \text{ m}^2$ . O estudo permitiu constatar a degradação completa de TMP em 29 min de tratamento e uma redução de 64% no teor de carbono orgânico dissolvido em 107 min.



A

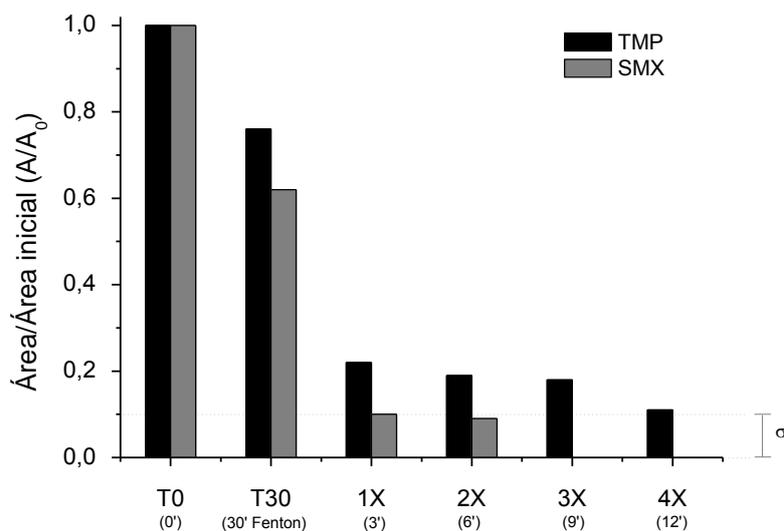


B

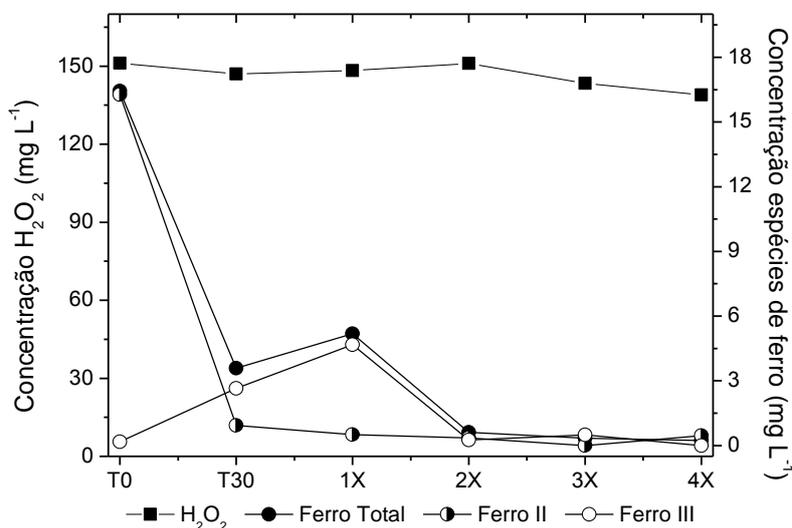
**Figura 35.** Remoção dos fármacos (TMP e SMX, A) e dos estrogênios (E1, E2 e EE2, B) por processos de fotólise e fotocatalise na presença de TiO<sub>2</sub> e ZnO em reator em modo contínuo assistido por radiação solar.

Os ensaios com sistemas Fenton foram conduzidos de forma similar ao procedimento adotado com o reator em modo contínuo de luz artificial, sendo realizada primeiramente a

reação de Fenton (sem luz) por 30 minutos, para então iniciar o tratamento no reator. Os resultados foram melhores para todos os compostos ao comparar com a fotocatalise, neste mesmo reator, e também com os sistemas Fenton no reator em modo contínuo de luz artificial, sendo obtido 90% ou mais de degradação tanto para fármacos quanto para hormônios (Figuras 36 e 37).

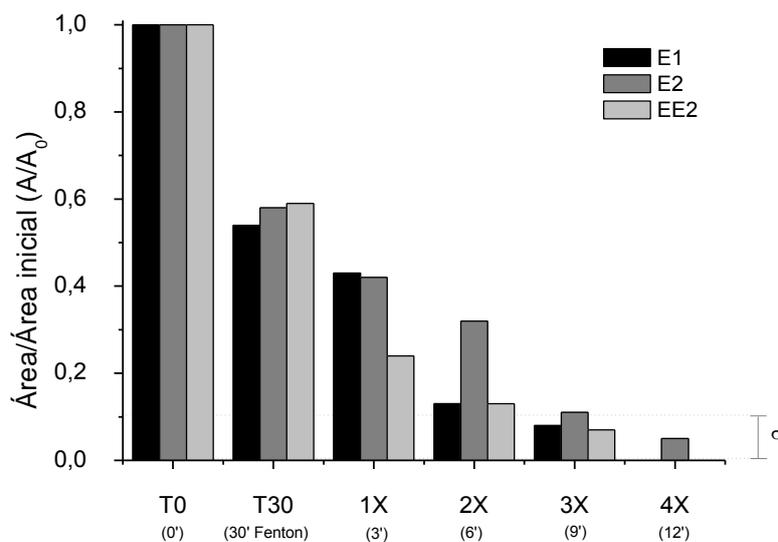


A

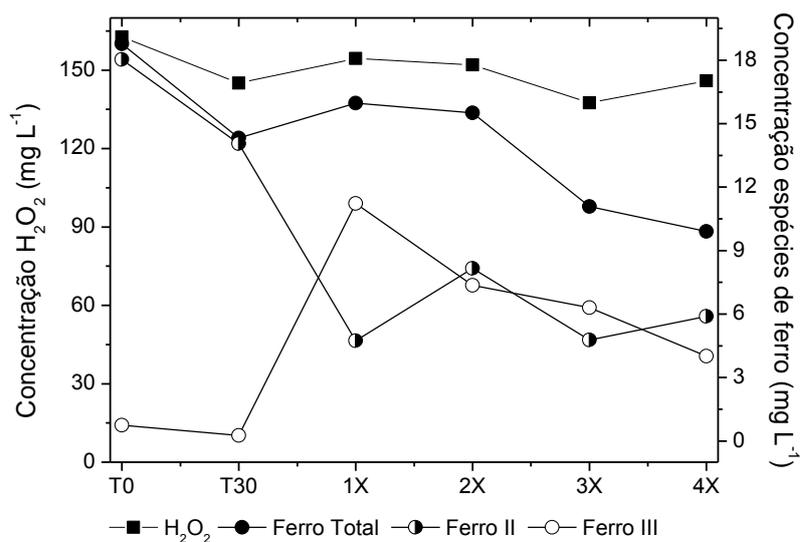


B

**Figura 36.** Remoção dos fármacos (TMP e SMX, A) e evolução da concentração de peróxido e formas solúveis de ferro (B) durante estudos de degradação por processos Fenton aplicados em reator solar (CPC).



A



B

**Figura 37.** Remoção dos estrogênios (E1, E2 e EE2, A) e evolução da concentração de peróxido e formas solúveis de ferro (B) durante estudos de degradação por processos Fenton aplicados em reator solar (CPC).

## 5.7 ESTUDOS EM AMOSTRA REAL (ESGOTO)

A fim de verificar o comportamento dos processos oxidativos avançados frente a amostras reais, foram realizados experimentos simulando um pós-tratamento de águas residuárias, preliminarmente tratadas por uma rotina convencional constituída por processos de desarenação, tratamento secundário em reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF), floculação com polímeros e cloração.

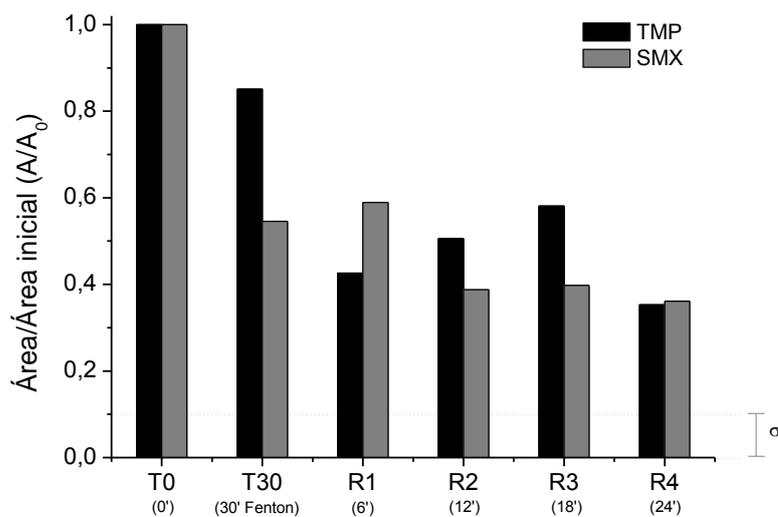
Em função da excelente capacidade de degradação apresentada pelos processos Fenton nos estudos precedentes, os estudos de remediação de resíduos foram realizados com base neste processo, utilizando-se os reatores contínuos assistidos por radiação solar e artificial. Este tipo de estudo é importante, especialmente no caso dos processos oxidativos avançados, porque tanto a presença de matéria orgânica como de espécies inorgânicas pode afetar a eficiência de degradação, em razão do seu efeito sequestrante de radicais hidroxila (BAUTIZ e NOGUEIRA, 2010).

As amostras reais foram fortificadas com  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de TMP, SMX, E1, E2 e EE2 e após repouso de 24 horas, foram submetidas ao mesmo tipo de tratamento realizado com amostras aquosas contendo fármacos e estrogênios, tratamento este formado por uma etapa de 30 min de degradação por processo Fenton, seguida de passagem pelo reator fotoquímico. As amostras foram coletadas em intervalos regulares, filtradas em filtro de fibra de vidro de  $0,65 \mu\text{m}$ , submetidas ao processo de extração em fase sólida e analisadas por cromatografia em fase líquida.

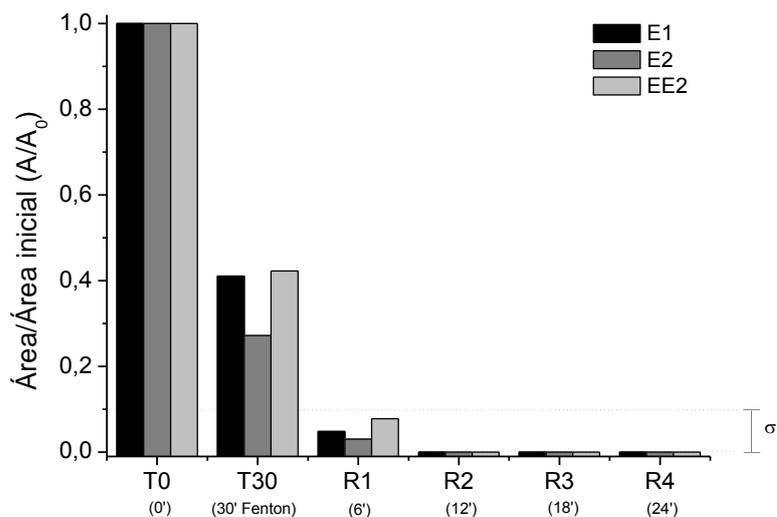
Utilizando-se o reator contínuo assistido por radiação artificial foi possível observar uma degradação parcial dos fármacos durante o processo Fenton preliminar, o que permitiu remoções da ordem de 10% e 40% para TMP e SMX, respectivamente (Figura 38). O processo foto-Fenton posterior contribuiu relativamente pouco com o processo de degradação, permitindo remoções máximas da ordem de 70% para ambos os fármacos, após passagem pelo último reator (R4).

É importante salientar que estudos similares realizados por Nogueira e colaboradores (2010), envolvendo a degradação de lincomicina e diazepam em amostras de águas residuárias, mostram resultados similares de degradação por processos foto-Fenton.

Nos estudos envolvendo a degradação de estrogênios (Figura 39) foi observada uma eficiência de degradação também maior, em relação aos estudos em solução aquosa. Em geral, 60% da concentração inicial de estrogênios pode ser degradada pelo processo Fenton preliminar, enquanto que a remoção praticamente completa é observada após passagem pelo segundo reator fotoquímico.



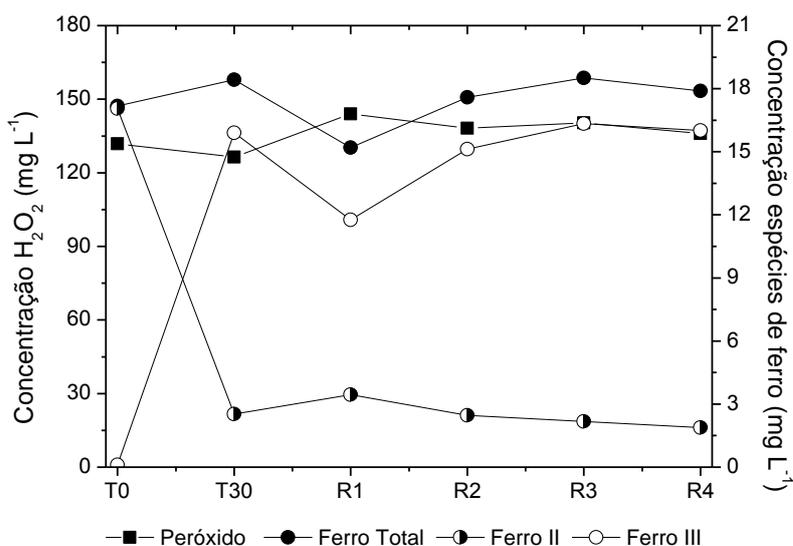
**Figura 38.** Tratamento de amostra real, contaminada com TMP e SMX, por sistema Fenton, em reator contínuo.



**Figura 39.** Tratamento de amostra real, contaminada com E1, E2 e EE2, por sistema Fenton, em reator contínuo.

Em função destes resultados serem mais favoráveis do que os observados nos estudos de degradação envolvendo soluções padrão aquosas dos fármacos (ver Figura 32) e estrogênios (Figura 33), poderia se sugerir um favorável efeito de algum dos componentes da matriz. Entretanto, é necessário esclarecer que, de maneira geral, a recuperação de substratos por processos de SPE é negativamente influenciada pelo efeito de matriz, o que dificulta a elaboração de teorias a este respeito.

A evolução das formas férricas e ferrosas em solução (Figura 40) sugere uma rápida reação durante os primeiros 30 min de processo Fenton, o que provoca uma significativa diminuição na concentração de íon ferroso (concentração residual da ordem de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e o maior consumo de peróxido de hidrogênio (consumo da ordem de 20% da concentração inicial). Após este período o consumo de peróxido é pouco significativo e a concentração de formas ferrosas permanece praticamente constante, o que sugere pouca influência do processo fotoquímico nas condições de trabalho.

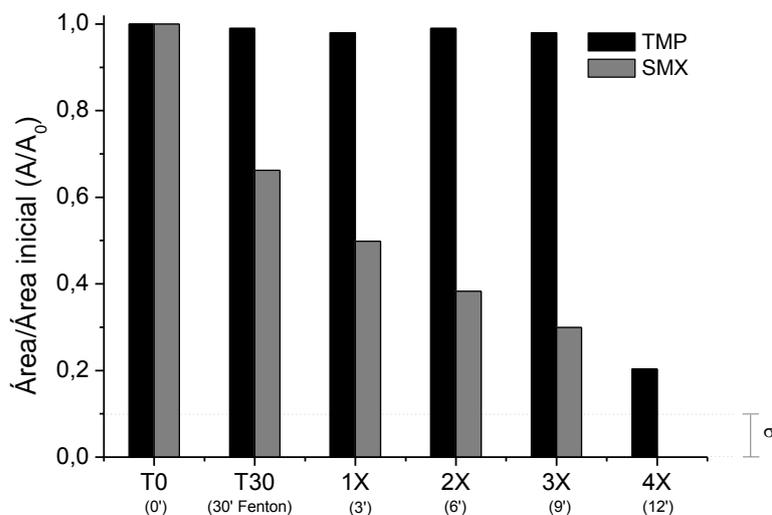


**Figura 40.** Acompanhamento das concentrações de peróxido de hidrogênio e das espécies de ferro durante o tratamento de amostra real, contaminada com fármacos e hormônios.

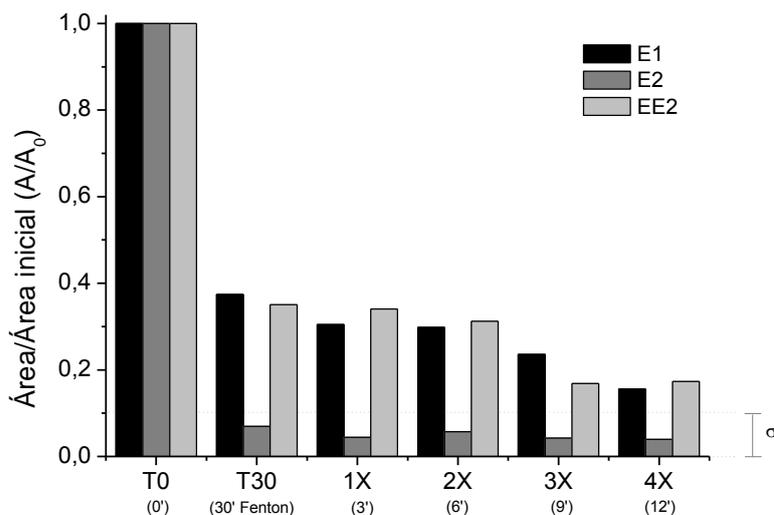
Utilizando-se o reator assistido por radiação solar foi possível observar uma degradação praticamente completa de SMX após quatro ciclos de tratamento, enquanto que TMP, de maior resistência nas condições de trabalho, foi removido em uma extensão próxima a 80% (Figura 41).

Trovó e colaboradores (2008) observaram uma melhora no tratamento dos fármacos amoxicilina, benzaifibrato e paracetamol em águas residuárias, utilizando-se radiação solar, em comparação com luz negra, observando-se também pouco efeito de matriz.

Nos estudos envolvendo a degradação dos hormônios (Figura 42) foi observada uma rápida remoção de E2 pelo processo Fenton preliminar (T30), enquanto que a remoção de E1 e EE2 foi da ordem de 80%, somente após quatro passagens pela unidade fotoquímica.

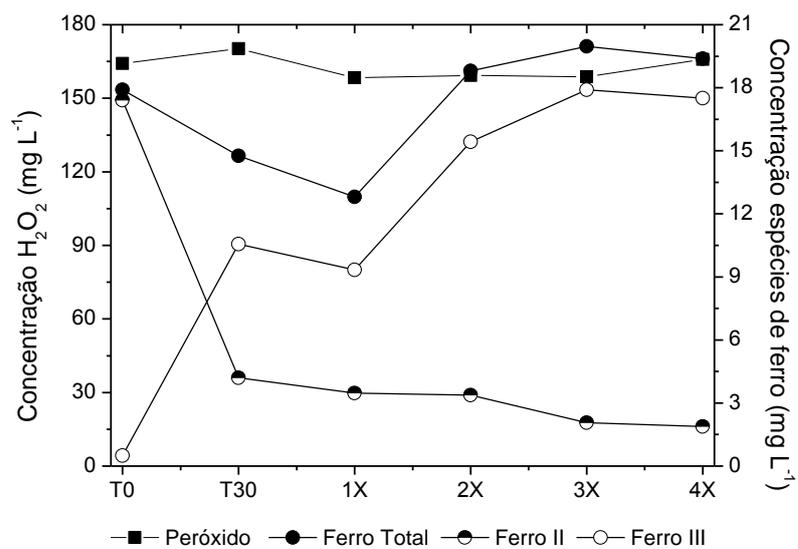


**Figura 41.** Tratamento de amostra real, contaminada com TMP e SMX, por sistema Fenton, em reator CPC.



**Figura 42.** Tratamento de amostra real, contaminada com E1, E2 e EE2, por sistema Fenton, em reator CPC.

O acompanhamento das concentrações de peróxido e de formas solúveis de ferro (Figura 43) seguiu a tendência dos processos Fenton usuais, com pouco consumo de peróxido e rápida transformação do ferro II em ferro III.



**Figura 43.** Acompanhamento das concentrações de peróxido de hidrogênio e das espécies de ferro durante o tratamento de amostra real, contaminada com fármacos e hormônios.

## 6. CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos, foi possível concluir que:

Em escala de bancada, os processos fotocatalíticos mediados por  $\text{TiO}_2$  se processam rapidamente, permitindo a degradação praticamente completa de fármacos e estrogênios em tempos de reação da ordem de 30 min. Os processos assistidos por ZnO apresentaram menor eficiência de degradação, permitindo eficiente remoção dos substratos somente em tratamentos de 60 min.

Também em escala de bancada, os processos Fenton apresentaram uma baixa capacidade de degradação de fármacos e estrogênios, usualmente permitindo remoções da ordem de 50% em tratamentos de 60 min. Os processos assistidos por radiação UV-A mostraram uma elevada capacidade de degradação de fármacos e estrogênios, permitindo a sua completa degradação em tempos de reação de 5 e 15 min, respectivamente.

O uso de reatores de maior porte permitiu verificar uma boa potencialidade dos processos, em relação à remediação de águas contaminadas por fármacos e estrogênios. Dentro deste contexto, destaque deve ser dado aos processos Fenton assistidos por radiação solar, os quais, operados em ciclos consecutivos Fenton e foto-Fenton, permitiram eficiente degradação de fármacos e estrogênios.

Estudos envolvendo a remediação de amostras de esgoto dopadas com fármacos e estrogênios mostraram resultados similares aos observados em estudos envolvendo soluções aquosas, o que sugere um efeito de matriz pouco significativo e uma aplicabilidade que pode ser melhorada, melhorando-se a geometria dos reatores.

Em função destas observações é possível concluir que os processos Fenton apresentam promissora potencialidade na remediação de resíduos contendo micropoluentes, inclusive quando operando em escala maior e em modo contínuo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELLÁN, M. N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Catalysis Today*, 144, **2009**, p. 131-136.
- ABUIN, S.; CODONY, R.; COMPAÑÓ, R.; GRANADOS, M.; PRAT, M. D.; Analysis of macrolide antibiotics in river water by solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1114, **2006**, p. 73-81.
- ADAMS, C.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M.; Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering*, 128, **2002**, p. 253-260.
- AHMED, S.; RASUL, M.G.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92, **2011**, p. 311-330.
- AKAY, C.; OZKAN, S. A.; Simultaneous LC determination of trimethoprim and sulphamethoxazole in pharmaceutical formulations. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 30, **2002**, p. 1207.
- ALMEIDA, F. V.; CENTENO, A. J.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F.; Substâncias tóxicas persistentes (stp) no Brasil. *Química Nova*, 30, **2007**, p. 1976-1985.
- ALUM, A.; YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; ABBASZADEGAN, M.; Oxidation of bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. *Environmental Toxicology*, 19 (3), **2004**, p. 257-264.
- ALVES, C.; FLORES, L. C.; CERQUEIRA, T. S.; TORALLES, M. B. P.; Exposição ambiental a interferentes endócrinos com atividade estrogênica e sua associação com distúrbios puberais em crianças. *Caderno de Saúde Pública*, 23, **2007**, p. 1005-1014.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, **1999**, p. 51-59.
- ARAÚJO, J. C.; Estudo da eficiência do tratamento de efluentes domésticos da cidade de Araraquara-SP na remoção de hormônios sexuais. 2006. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, **2006**.
- BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. M.; Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today*, 124, **2007**, p. 133-148.

- BAIRD, N. C.; Free radical reactions in aqueous solutions: examples from advanced oxidation processes for wastewater and from the chemistry in airborne water droplets. *Journal of Chemical Education*, 74, **1997**, p. 817-819.
- BANDALA, E. R.; MARTINEZ, D.; MARTINEZ, E. DIONYSIOU, D. D.; Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. *Toxicol*, 43, **2004**, p. 829-832.
- BAQUERO, F., MARTINEZ, J.L., CANTON, R.; Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology*, 19, **2008**, p. 260-265.
- BARAN, W.; SOCHACKA, J.; WARDAS, W.; Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. *Chemosphere*, 65, **2006**, p. 1295-1299.
- BATT, A. L.; BRUCE, I. B.; AGA, D. S.; Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharge. *Environmental Pollution*, 142, **2006**, p. 295-302.
- BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. *Catalysis Today*, 151, **2010**, p. 94-99.
- BENDZ, D.; PAXÉUS, N. A.; GINN, T.R.; LOGE, F.J.; Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122, **2005**, p. 195-204.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. *Química Nova*, 30, **2007**, p.651-666.
- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N.; *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, 1st ed., IWA Publishing, Lewis Publishers CRC Press LLC: USA, **2003**.
- BOLONG, N.; ISMAILA, A. F.; SALIMB, M. R.; MATSUURAD, T.; A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239, **2009**, p. 229-246.
- BOURCIER, S.; POISSON, C.; SOUISSI, Y.; KINANI, S.; BOUCHONNET, S.; SABLIER, M. Elucidation of the decomposition pathways of protonated and deprotonated estrone ions: application to the identification of photolysis products, *Rapid Commun Mass Spectrom*, 24, **2010**, p. 2999–3010.
- CANLE, M. L.; SANTABALLA, J. A.; VULLIET, E.; On the mechanism of TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of aniline derivatives. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, **2005**, p. 192–200.

- CARDONA, S. P. P. Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Universidad Del Valle, Colômbia, **2001**.
- CHA, J. M.; YANG, S.; CARLSON, K. H.; Trace determination of  $\beta$ -lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1115, **2006**, p. 46–57.
- COLEMAN, H.M.; EGGINS, B.R.; BYRNE, J.A.; PALMER, F.L.; KING, E. Photocatalytic degradation of  $17\beta$ -estradiol on immobilized  $\text{TiO}_2$ . *Appl Catal B: Environ*, 24, **2000**, p. L1-L5.
- COLEMAN, H. M.; ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P.; EGGINS, B. R.; BYRNE, J.A.; Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. *Water Research*, 38, **2004**, p.3233-3240.
- COLEMAN, H.M.; ABDULLAH, M.I.; EGGINS, B.R.; PALMER, F.L. Photocatalytic degradation of  $17\beta$ -oestradiol, oestriol and  $17\alpha$ -ethinyloestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy. *Appl Catal B: Environ*, 55, **2005a**, p. 23-30.
- COLEMAN, H. M.; VIMONSES, V.; LESLIE, G.; AMAL, R.; Removal of contaminants of concern in water using advanced oxidation techniques. *Water Science and Technology*, 55, **2007**, p. 301-306.
- COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M.; HAO, C. The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *Journal of Membrane Science*, 313, 1-2, **2008**, p. 323-335.
- CÓRDOVA, M. L. F.; BARRALES, P. O.; TORNÉ, G. R.; DÍAZ, A. M.; A flow injection sensor for simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim by using Sephadex SP C-25 for continuous on-line separation and solid phase UV transduction. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 31 **2003**, p. 669-677.
- DANTAS, R. F.; CONTRERAS, S.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 150, **2008**, p. 790-794.
- DRILLIA, P.; DOKIANAKIS, S. N.; FOUNTOULAKIS, M. S.; KORNAROS, M.; STAMATELATOU, K.; LYBERATOS, G.; On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 122, **2005**, p. 259-265.

- DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; AMORES, E.; Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 80, **2008**, p. 42-50.
- EPA – Environmental Protection Agency. Special Report No. EPA/630/R-96/012, Washington D.C., **1997**. Disponível em [www.epa.gov](http://www.epa.gov). Acessado em Setembro de 2010.
- EVGENIDOU, E.; BIZANI, E.; CHRISTOPHORIDIS, C.; FYTIANOS, K.; Heterogeneous photocatalytic degradation of prometryn in aqueous solutions under UV-Vis irradiation. *Chemosphere*, 68, **2007**, p. 1877-1882.
- FENG, X.; DING, S.; TU, J.; WU, F.; DENG, N.; Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system. *Science of The Total Environment*, 345, **2005**, p. 229-237.
- FERNÁNDEZ, P.; BLANCO, J.; SICHEL, C.; MALATO, S.; Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today*, 101, **2005**, p. 345-352.
- FERNANDES, R.; PATEL, N.; DHOLAM, R.; ADAMI, M.; MIOTELLO, A. Low energy ion-beam modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst thin film for visible light absorption. *Surface and Coatings Technology*, 203, **2009**, p. 2579-2583
- FRONTISTIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; HAPESHI, E.; VENIERI, D.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D.; Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. *Chemical Engineering Journal*, 178, **2011**, p. 175-182.
- FUNASA – Fundação Nacional de Saúde. Impactos na saúde e no sistema único de saúde decorrentes de agravos relacionados a um saneamento ambiental inadequado, 2010. Disponível em [www.funasa.gov.br](http://www.funasa.gov.br). Acessado em Julho de 2012.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, 30, 695, **2007**, p. 695-706.
- GÖBEL, A.; MCCARDELL, C. S.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; GIGER, W.; Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372, **2007**, p. 361-371.
- GONZALEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton. Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials*, 146, **2007**, p. 459-464.
- GRELA, M. A., LOEB, B., RESTREPO, G. M., LAGORIO M. G., SAN ROMÁN, E.; Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Capítulo 5 Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos, **2001**.

- HANSCH, C.; HOEKMAN, D.; LEO, A.; ZHANG, L.; LI, P.; The expanding role of quantitative structure-activity relationships (QSAR) in toxicology. *Toxicology Letters*, 79, **1995**, p. 45-53.
- HERNANDO, M.D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D.; Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69, **2006**, p. 334-342.
- HELMY, S.M.; EL RAFIE, S.; GHALY, M. Y.; Bioremediation post-photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment. *Desalination*, 158, **2003**, p. 331-339.
- HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HEISLER, G.; New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO<sub>2</sub> immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. *Environmental Science & Technology*, 28, **1994**, p. 670-674.
- HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G. Y.; VON GUNTEN, U.; Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, 37, **2003**, p. 1016-1024.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, **2008**. Disponível em [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br). Acessado em Setembro de 2010.
- JACOBS, L. C. V.; Estudo da potencialidade dos processos oxidativos avançados na remediação de águas contaminadas por microcistina-LR. Curitiba, **2010**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná.
- JORGENSEN, S. E.; SORENSEN, B. H.; Drugs in the environment. *Chemosphere*, 40, **2000**, p. 691-699.
- JUNG, R.; FISH D.; OBRITSCH, M.; MACLAREN, R.; Surveillance of multi-drug resistant *Pseudomonas aeruginosa* in an urban tertiary-care teaching hospital. *Journal of Hospital Infection*, 57, **2004**, p. 105-111.
- KIM, S. E.; YAMADA, H.; TSUNO, H.; Evaluation of estrogenicity for 17 $\beta$ -estradiol decomposition during ozonation. *Ozone: Science & Engineering*, 26, **2004**, p. 563-571.
- KIM, S. D.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A.; Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research*, 41, **2007**, p. 1013-1021.
- KIM, J.-H.; PARK, P.-K.; LEE, C.-H.; KWON, H.-H. Surface modification of nanofiltration membranes to improve the removal of organic micro-pollutants (EDCs and PhACs) in drinking water treatment: graft polymerization and cross-linking followed by functional group substitution. *Journal of Membrane Science*, 321, 2, **2008**, p. 190-198.

- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D.; Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, **2009**, p. 402-417.
- KRAUSE, H.; SCHWEIGER, B.; SCHUHMACHER, J.; SCHOLL, S.; STEINFELD, U.; Degradation of the endocrine disrupting chemicals (EDCs) carbamazepine, clofibrac acid, and iopromide by corona discharge over water. *Chemosphere*, 75, **2009**, p. 163-168.
- LE-MINH, N.; KHAN, S. J.; DREWES, J. E.; STUETZ, R. M. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research*, 44, **2010**, p. 4295-4323.
- LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZEL, A.; Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 75, **2003**, p. 631-681.
- LIU, B.; LIU, X. Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. *Science of the Total Environment*, 320, **2004**, p. 269–274.
- LIU, Z. L.; CUI, Z. L.; ZHANG, Z. K. The structural defects and UV-VIS spectral characterization of TiO<sub>2</sub> particles doped in the lattice with Cr<sup>3+</sup> cations. *Materials Characterization*, 54, **2005**, p. 123-129.
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, **2009**, p. 1-59.
- MATAMOROS, V.; BAVONA, J. M.; Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental Science and Technology*, 40, **2006**, p. 5811-5816.
- MARTINEZ, N. S. S.; J. F.; SEGURA, X. F.; FERRER, A. S.; Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 101, **2003**, p. 315- 322.
- MAZELLIER, P.; MÉITÉ, L.; LAAT, J. D. Photodegradation of the steroid hormones 17 $\beta$ -estradiol (E2) and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. *Chemosphere*, 73, **2008**, p. 1216–1223.
- MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; FATTA-KASSINOS, D.; Solar Fenton and solar TiO<sub>2</sub> catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. *Water Research*, 44, **2010**, p. 5450-5462.
- NAKASHIMA, T.; OHKO, Y.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A.; Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO<sub>2</sub>-modified polytetrafluoroethylene mesh sheets. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160, **2003**, p. 115-120.

- NEYENS, E.; BAEYENS, J.; A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, **2003**, p. 33-50.
- OHLSSEN, K.; TERNES, T.; WERNER, G.; WALLNER, U.; LÖFFLER, D.; ZIEBUHR, W.; WITTE, W.; HACKER, J.; Impact of antibiotics on conjugational resistance gene transfer in *Staphylococcus aureus* in sewage. *Environmental Microbiology*, 5, **2003**, p. 711-716.
- OHKO, Y.; IUCHI, K.I.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; NAKASHIMA, T.; IGUCHI, T.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. 17 $\beta$ -Estradiol degradation by TiO<sub>2</sub> photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. *Environ Sci Technol*, 36, **2002**, p. 4175-7181
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*. v. 24, **2001**, n.2, p.188-190.
- OROZCO, S. L.; BANDALA, E. R.; ARANCIBIA-BULNES, C. A.; SERRANO, B.; SUAREZ-PARRA, R.; HERNANDES-PEREZ, I.; Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198, **2008**, p. 144-149.
- PEDROUZO, M.; REVERTE, S.; BORRULL, F.; POCURULL, E.; MARCE, R. M.; Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using high-performance liquid chromatography-(electrospray)-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 30, **2007**, p. 297-303.
- PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M.; Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48, **2002**, p. 1047-1060.
- REIS FILHO, R.W.; COUTINHO, A. J.; VIEIRA, E.M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. *Química Nova*, 29, **2006**, p. 817-822.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27, **2004**, p. 771-780.
- ROBERT, D.; MALATO, S.; Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *The Science of the Total Environment*, 291, **2002**, p. 85-97.
- ROSENFELDT, E. J.; CHEN, P. J.; KULLMAN, S.; LINDEN, K. G.; Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *Science of the Total Environment*, 377, **2007**, p. 105-113.
- RUBIO, M. I. M. Descontaminación de Aguas de Lavado de Envase de Plaguicidas Mediante Fotocatálisis Solar. Almería, 2000. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências Químicas) – Universidad de Almería, **2000**.

- RUDDER, J.; WIELE, T. V.; DHOOGHE, W.; COMBAIRE, F.; VERSTRAETE, W.; Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2). *Water Research*, 38, **2004**, p. 184-192.
- SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKAR, M. V.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77, **2003**, p. 65-82.
- SHIMADA, K.; MITAMURA, K.; HIGASHI, T.; Gas chromatography and high-performance liquid chromatography of natural steroids. *Journal of Chromatography*, 935, **2001**, p. 141-172.
- SIM, W. J.; LEE, J. W.; OH, J. E.; Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. *Environmental Pollution*, 158, **2010**, p. 1938-1947.
- SIRTORI, C.; AGÜERA, A.; GERNJAK, W.; MALATO, S.; Effect of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. *Water Research*, 44, **2010**, p. 2735-2744.
- SNSA – Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Lei Nacional de Saneamento Básico: perspectivas para as políticas e gestão dos serviços públicos. Volume II: Conceitos, características e interfaces dos serviços públicos de saneamento básico, 2007. Disponível em [www.pmss.gov.br](http://www.pmss.gov.br). Acessado em Julho de 2012.
- SOLÉ, M.; RALDUA, D.; BARCELÓ, D.; PORTE, C.; Long-termed exposure effects in vitellogenin, sex hormones, and biotransformation enzymes in female carp in relation to a sewage treatment works. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, **2003**, p. 373-380.
- STALIKAS, C. D.; LUNAR, L.; RUBIO, S.; PEREZ-BENDITO, D; Degradation of medical X-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes. *Water Research*, 35, **2001**, p. 3845-3856.
- SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G.; FAN, K.; Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, 44, **2010**, p. 417-426.
- TEKIN, H.; BILKAY, O.; ATABERK, S. S.; BALTA, T. H.; CERIBASI, I. H.; DILEK, S. F.; DILEK, F. B.; YETIS, U.; Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136, **2006**, p. 258-265.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P; EMMEL, A.; Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 126, **2005**, p. 86-90.

- TIBURTIUS, E. R. L. Desenvolvimento de Processos Oxidativos Avançados Fundamentados em Sistemas Fenton para Remediação de Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo. Curitiba, **2008**. Tese de Doutorado (Doutorado de Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná.
- THOMAS, J. A.; Drugs and chemicals that affect the endocrine system. *International Journal of Toxicology*, 17, **1998**, p. 129-138.
- TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J.; Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53, **2003**, p. 1211- 1220.
- TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P.; Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process - Application to sewage treatment plant effluente. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198, **2008**, p. 215-220.
- TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S.; Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water Research* 43, **2009**, 3922 – 3931.
- VANDERFORD, B. J.; PEARSON, R. A.; REXING, D. J.; SNYDER, S. A.; Analysis of endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care products in water using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 75, **2003**, p. 6265-6274.
- VERLIEFDE, A.; CORNELISSEN, E.; AMY, G.; VAN DER BRUGGEN, B.; DIJK, H. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environmental Pollution*, 146, **2007**, p. 281-289.
- VON SPERLING, M.; Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto. 3<sup>o</sup> ed., Belo Horizonte, **2005**.
- WHO – World Health Organization. Pharmaceuticals in drinking-water, **2012**. Disponível em [http://www.who.int/about/licensing/copyright\\_form/en/index.html](http://www.who.int/about/licensing/copyright_form/en/index.html). Acessado em Julho de 2012.
- XU, B.; MAO, D.; LUO, Y.; XU, L.; Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water-sediment system of a natural river. *Bioresource Technology*, 102, **2011**, p. 7069-7076.
- YAPING, Z.; JIANGYONG, H.; Photo-Fenton degradation of 17b-estradiol in presence of  $\alpha$ -FeOOHR and  $H_2O_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 78, **2008**, p. 250-258.
- YING, G.G.; KOOKANA, R.S.; KUMAR, A.; Mortimer, M.; Occurrence and implications of estrogens and xenoestrogens in sewage effluents and receiving waters from South East Queensland. *Science of the Total Environment*, 407, **2009**, p. 5147-5155.

- YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; YOON, J.; Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 202, **2007**, p. 16-23.
- YOON, Y.; RYU, J.; OH, J.; CHOI, B. G.; SNYDER, S. A.; Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of the Total Environment*, 408, **2010**, p. 636-643.
- ZHANG, Y.; ZHOU, J. L.; NING, B.; Photodegradation of estrone and 17 $\beta$ -estradiol in water. *Water Research*, 41, **2007**, p. 19-26.
- ZHOU, J. L.; ZHANG, Z. L.; BANKS, E.; GROVER, D.; JIANG, J. Q.; Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Materials*, 166, **2009**, p. 655-661.
- ZORITA, S.; MÅRTENSSON, L.; MATHIASSEN, L.; Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the Total Environment*.407, **2009**, p. 2760-2770.