

Andreza de França Alamino

Degradação simultânea de bisfenol A e carbamazepina em efluente  
de estação de tratamento de esgoto por processo foto-Fenton

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química, Universidade Estadual Paulista,  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Química

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

A318d Alamino, Andreza de França  
Degradação simultânea de bisfenol A e carbamazepina em  
efluente de estação de tratamento de esgoto por processo foto-  
Fenton / Andreza de França Alamino. – Araraquara : [s.n.], 2016  
71 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

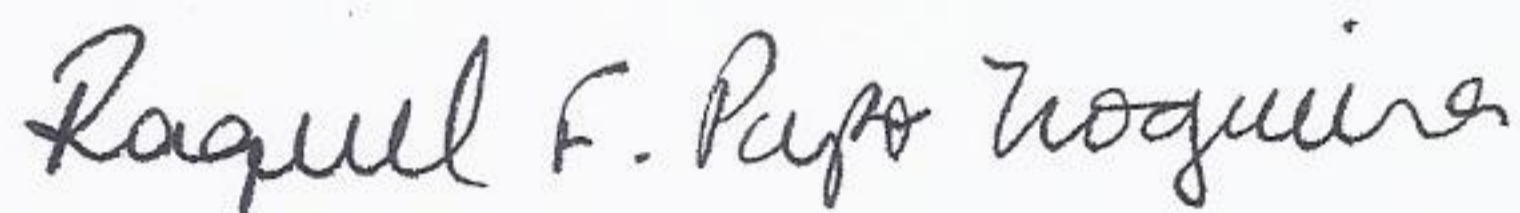
1. Contaminantes emergentes na água. 2. Esgotos.  
3. Fotodegradação. 4. Reações de radicais livres. 5. Cromatografia  
líquida de alta eficiência. I. Título.

ANDREZA DE FRANÇA ALAMINO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 19 de agosto de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Fernandes Pupo Nogueira (Orientadora)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Edilene Cristina Ferreira  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel  
Escola de Engenharia / USP / São Carlos - SP

## DADOS CURRICULARES

### IDENTIFICAÇÃO

Nome: Andreza de França Alamino

Naturalidade: Araraquara – SP

Nascimento: 24/10/1988

Endereço eletrônico: andreza.alamino@hotmail.com

### FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciatura em Química

2009 - 2013: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química de Araraquara, São Paulo, Brasil.

Mestrado em Química

2014 – 2016: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química de Araraquara, São Paulo, Brasil. Área de concentração: Química Analítica. Conceito CAPES 7.

### ATUAÇÃO PROFISSIONAL/ACADÊMICA RELEVANTE

04/2009 - 01/2010: Monitora bolsista do projeto de extensão cultural da UNESP no Centro de Ciências de Araraquara (CCA), financiada pelo banco Santander.

02/2010 - 08/2010: Auxiliar docente na rede particular COC Araraquara.

03/2011 - 09/2011: Auxiliar docente na rede particular Anglo Araraquara.

10/2011 - 12/2012: Bolsista de Iniciação Científica, financiada pelo CNPq: atividades na área de síntese e caracterização de compostos de coordenação, sob orientação do Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro - Departamento de Química Inorgânica IQ/Car.

03/2013 - 12/2013: Bolsista de extensão BAAE II, financiado pela PROEX: atividades na área de conscientização de descarte inadequado de medicamentos, sob orientação da Profa. Dra. Helena Redigolo Pezza - Departamento de Química Analítica IQ/Car.

05/2015 - até o momento: Atuação como analista no projeto de prestação de serviços “Análise diária do teor de mercaptanas em gás natural”, para empresa Gás Brasileiro/Petrobrás, com interveniência da FACTE.

#### PRINCIPAIS CURSOS COMPLEMENTARES

VII Evento de Educação em Química (EVEQ) – Materiais Didáticos e suas Aplicações e Avaliações;

VIII Evento de Educação em Química (EVEQ) – Os Instrumentos de Avaliação no Ensino de Química;

XV Evento Nacional de Educação em Química (ENEQ) – A Formação do Professor de Química e os Desafios da Sala de Aula;

XVI Evento Nacional de Educação em Química (ENEQ) – O Ensino de Química: Consolidação dos Avanços e Perspectivas Futuras;

XXXIX Semana da Química – Tendência e Aplicações de uma Ciência Multifacetada; - XL Semana da Química – A Química Promovendo Qualidade de Vida.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por toda força, amparo e saúde a mim concedidos.

À minha querida orientadora, Raquel, por ter me feito amadurecer tanto, por ter confiado em mim e principalmente por estar tão disponível para me ajudar desde uma dúvida teórica até uma prática em laboratório.

À minha grande amiga Lucy, por todas as reflexões, influência na execução do meu trabalho, por me ouvir tanto e por sempre me dar chocolate.

Às minhas filhas de 4 patas Sophie e Amora por toda a felicidade que me trazem.

Ao Marcelo, meu namorado e companheiro de todas as horas, pela compreensão, pelos desabafos, pela ajuda desde a formatação de um gráfico até o preparo de soluções e principalmente por preparar os meus lanches aos domingos e leva-los até a universidade.

À minha amiga Camila, pela parceria desde a graduação, pelos desabafos e pelas longas apresentações por skype.

À minha mãe pela ajuda financeira e por sempre confiar em mim.

Ao meu pai pelo apoio emocional.

Aos meus irmãos de quatro patas Tuca, Mini e Max, por serem tão alegres.

A todos os meus amigos de grupo, Dany e Bia por toda ajuda do primeiro experimentos até o último, pelas companhias nas noites de laboratório, pelas longas conversas incentivadoras e todo conhecimento que me passaram, vocês foram essenciais. André, por sempre estar disposto a ajudar a todos quando algo quebrava, desde o reator até a célula do detector de fluorescência. João, por ser o nosso pós doc mais experiente, nos passando tanto ensinamento, explicando tantas coisas e olha que não eram somente de POA. A Sayde e ao Hernan por toda ajuda no laboratório, pelos ensinamentos em espanhol e por ter nos aproximado tanto da cultura colombiana. A Jéssica, ao Ailton e ao Victor, que já tomaram rumos

diferentes e a recém-chegada Igrayne, apesar de terem ficado tão pouco tempo compartilharam muitas risadas e emoções dessa vida acadêmica.

Aos meus amigos Fernandinho, Guilherme e Amanda, por toda ajuda, paciência e disponibilidade para comigo.

Ao Juliano e ao Flavio que me ajudaram nos espectros de fluorescência do bisfenol A.

À Claudinha e à Natalia, pela ajuda nas coletas e por me passarem tanta teoria.

À professora Mary por ter confiado em mim e juntamente com a FACTER e a Gás Brasiliano me concederem uma bolsa. Obrigada também à Claudia, minha parceira de trabalho no NDCOM.

A todas as pessoas que de alguma forma influenciaram para que eu chegasse até aqui.

A todos os meus amigos que sempre me apoiaram e que sentem orgulho de mim.

A todos os funcionários do Instituto de Química.

À banca, tanto da defesa como da qualificação, por todas as contribuições.

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

*Madre Teresa de Calcuta*

*“A tarefa não é tanto ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém pensou sobre algo que todos veem.”*

*Arthur Schopenhauer*



## RESUMO

O presente trabalho aborda a degradação simultânea de dois contaminantes emergentes, o plastificante bisfenol A (BPA) e o fármaco carbamazepina (CBZ), aplicando-se processos oxidativos avançados (POA), particularmente o processo foto-Fenton. Durante os ensaios de degradação, o BPA e a CBZ foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em uma única análise, utilizando dois detectores acoplados em série, o detector de fluorescência (FLU) para o BPA e detector de arranjo de diodos (DAD) para a CBZ. Foi necessária a otimização das condições do método cromatográfico, tais como, composição da fase móvel, 50% etanol-água, vazão,  $0,500 \text{ mL min}^{-1}$ , comprimento de onda de excitação e emissão para o BPA, 277 e 300 nm nesta ordem, e absorção para a CBZ de 286 nm ou 211 nm. Após a construção da curva analítica foram determinados os parâmetros analíticos como: linearidade, limites de detecção e quantificação. Os ensaios de degradação foram efetuados em duas matrizes distintas, água e efluente de estação de tratamento de esgoto, coletado antes do lançamento nos rios, objetivando desenvolver um método de degradação em baixas concentrações em amostras reais. Pela complexidade da matriz foi necessário fazer o “clean up” das amostras por extração em fase sólida (EFS) nas alíquotas retiradas durante as degradações no efluente. A faixa de recuperação da EFS foi avaliada em três níveis e atingiu de 82 a 84% para o BPA e de 92 a 99% para a CBZ. A velocidade de degradação tanto de BPA como de CBZ foi influenciada pela matriz, pois foi maior em água do que no efluente. O tempo de degradação em água foi de 60 minutos e em efluente de 90 minutos. A degradação de BPA atingiu 88% em água e 77% em efluente, enquanto que de CBZ atingiu 95% em água e 61% em efluente. A remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) nas amostras de efluente foi avaliada, porém as concentrações de Fe(III) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas,  $12,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$  nesta ordem, não foram suficientes para degradar a matéria orgânica do efluente, mas foram suficientes para a degradação dos compostos alvos na concentração de  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Palavras-chave: Bisfenol A. Carbamazepina. Foto-Fenton. Efluente de estação de tratamento de esgoto.

**ABSTRACT**

This work addresses the simultaneous degradation of two emerging contaminants, the plasticizer bisphenol A (BPA) and the drug carbamazepine (CBZ), applying advanced oxidation processes (AOP), particularly the photo-Fenton process. During the degradation testing, BPA and CBZ were determined by high-performance liquid chromatography (HPLC) on a single analysis using two detectors coupled in series, the fluorescence detector (FLU) for BPA and diode array detector (DAD) for CBZ. The optimization of the conditions of the chromatographic method was necessary, such as, composition of the mobile phase, 50% ethanol-water, flow rate  $0.500 \text{ mL min}^{-1}$ , wavelength of excitation and emission for the BPA 277 and 300 nm, respectively, and wavelength of absorption for CBZ 286 nm and 211 nm. After the construction of the analytical curve the analytical parameters were determined such as, linearity, limits of detection and quantification. Degradation tests were conducted in two matrixes, water and wastewater from sewage treatment plant (STP) that was collected before the discharge into rivers, aiming to develop a method for degradation of low concentrations in real samples. Due to the complexity of the matrix a procedure clean up was necessary using solid phase extraction (SPE) of the samples withdrawn during wastewater degradation. The recovery range evaluated at three levels achieved 82-84% for BPA, and 92 to 99% for CBZ. The degradation rate of both BPA and CBZ was affected by the matrix as it was higher in water than in the STP wastewater. The degradation time in water was 60 minutes and 90 minutes in effluent. The degradation of BPA achieved 88% in water and 77% in STP wastewater, while 95% of CBZ was degraded in water and 61% when CBZ was present in STP wastewater. The removal of dissolved organic carbon (DOC) from the effluent samples was evaluated, but the concentrations of Fe(III) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  used,  $12,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  and  $300 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  in this order, were not sufficient to degrade the effluent organic matter, but was sufficient for the degradation of target compounds at a concentration of  $250 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

Keywords: Bisphenol A. Carbamazepine. Photo-Fenton. Sewage treatment plant effluent.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da molécula 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano (bisfenol A).	19
Figura 2 - Estrutura da molécula 5H-Dibenzo[b,f]azepina-5-carboxamida (carbamazepina).	21
Figura 3 - Fluxograma da rota percorrida por alguns tipos de contaminantes em águas de ETE, ETDI e ETA. Fonte: AQUINO et al., 2013.	22
Figura 4 - Imagens da coleta de efluente na estação de tratamento de esgotos de Araraquara (Rodovia SP 255 às margens do Ribeirão das Cruzes).	29
Figura 5 - Representação esquemática do reator de fluxo ascendente.	30
Figura 6 - Espectro de absorção de BPA (a) e de CBZ (b) na concentração 10,0 mg L <sup>-1</sup> em solução aquosa de etanol 50%.	36
Figura 7 - Espectro de fluorescência solução de 1,00 mg L <sup>-1</sup> BPA em 50% etanol-água.	36
Figura 8 - Cromatograma de solução 0,900 mg L <sup>-1</sup> de BPA com os seguintes parâmetros: vazão de 1,00 mL min <sup>-1</sup> ; volume de injeção de 20,0 µL; temperatura de 50 °C; fase móvel etanol/água (60:40); eluição isocrática; detector de FLU.	38
Figura 9 - Cromatograma de solução 2,00 mg L <sup>-1</sup> de BPA com os seguintes parâmetros: vazão de 0,500 mL min <sup>-1</sup> ; volume de injeção de 20 µL; temperatura de 50 °C; fase móvel etanol/água 50%; eluição isocrática; detector de FLU; ganho de 16 vezes.	39
Figura 10 - Cromatograma da mistura de BPA e CBZ, 2,00 mg L <sup>-1</sup> , com os seguintes parâmetros: vazão de 0,500 mL min <sup>-1</sup> ; volume de injeção de 20 µL; temperatura de 50 °C; fase móvel etanol/água 50%; eluição isocrática; detector de DAD 211nm.	40
Figura 11 - Curva analítica em 50% etanol-água para A) BPA (FLU); B) CBZ <sub>211</sub> (DAD) e C) CBZ <sub>286</sub> (DAD).	41
Figura 12 - Gráfico de linearidade em 50% etanol-água para A) BPA (FLU); B) CBZ <sub>211</sub> (DAD) e C) CBZ <sub>286</sub> (DAD).	42
Figura 13 - Curva analítica em água para: A) BPA (FLU); B) CBZ <sub>111</sub> (DAD) e C) CBZ <sub>286</sub> (DAD).	43

- Figura 14 - Gráfico de linearidade em água para: A) BPA (FLU); B) CBZ<sub>211</sub> (DAD) e C) CBZ<sub>286</sub> (DAD). 44
- Figura 15 - Degradação simultânea de BPA e CBZ por processo foto-Fenton. Concentrações iniciais: BPA = CBZ = 1,00 mg L<sup>-1</sup>; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = 0,0120 mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,600 mmol L<sup>-1</sup>; pH = 2,55 (± 0,08). 49
- Figura 16 - Comparação dos filtros utilizados na filtração de amostras contendo 1,00 mg L<sup>-1</sup> de CBZ e BPA. SF: Sem Filtrar; PTFE: politetrafluoretileno; NY: polyamida; PVDF: difluoreto de polivinilideno; N: novo; U: usado. 50
- Figura 17 - Comparação dos filtros utilizados na filtração de amostras contendo 1,00 mg L<sup>-1</sup> de CBZ e BPA. SF: Sem Filtrar; NY: polyamida; PTFE: politetrafluoretileno hidrofóbico; PTFE H: politetrafluoretileno hidrofílico; PVDF: difluoreto de polivinilideno; N: novo. 51
- Figura 18 - Curvas de degradação em diferentes as condições de foto-Fenton. A) BPA. B) CBZ; C<sub>inicial</sub> BPA e CBZ = 1,00 mg L<sup>-1</sup>; radiação UV presente e pH 2,55 (± 0,08). Exp. 1: —■— H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,00 mmol L<sup>-1</sup>; Fe (III) 0,100 mmol L<sup>-1</sup>; sem radiação. Exp. 2: —●— H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,00 mmol L<sup>-1</sup>; Fe (III) 0,100 mmol L<sup>-1</sup>; pH 3,45. Exp. 3: —▲— H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,00 mmol L<sup>-1</sup>; Fe (III) 0,200 mmol L<sup>-1</sup>. Exp. 4: —▼— H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,00 mmol L<sup>-1</sup>; Fe (III) 0,06 mmol L<sup>-1</sup>. 52
- Figura 19 - Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante degradação simultânea de 1,00 mg L<sup>-1</sup> de BPA e CBZ; 5,00 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,200 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup>; pH 2,55 (± 0,08). 54
- Figura 20 - Cromatogramas de degradação A) FLU em 0 e 70 minutos; B) DAD em 0 e 70 minutos. 54
- Figura 21 - Experimento controle sem radiação, com as concentrações iniciais; pH = 2,55 (± 0,08); CBZ = BPA = 1,00 mg L<sup>-1</sup>; Fe (III) = 0,0120 mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,600 mmol L<sup>-1</sup> ausência de radiação UV. 55
- Figura 22 - Degradação de CBZ e BPA nas condições: 1,00 mg L<sup>-1</sup> de BPA e CBZ; 1,25 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,0500 mmol L<sup>-1</sup> de Fe (III); pH 2,55 (± 0,08) e radiação UV presente. 57
- Figura 23 - Controle reator e reação de Fenton, concentrações iniciais: CBZ = BPA = 1 mg L<sup>-1</sup>; 1,25 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,0500 mmol L<sup>-1</sup> de Fe (II); pH 2,55 (± 0,08) e radiação UV ausente. 58
- Figura 24 - Degradação simultânea de BPA e CBZ em água. Concentrações iniciais: BPA = CBZ = 250 µg L<sup>-1</sup>; Fe (III) = 0,0120 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,300 mmol; pH 2,55 (± 0,08) e radiação UV presente. 59

- Figura 25 - Degradações de BPA e CBZ com análise imediata das amostras sem adição de catalase, com as concentrações iniciais: BPA = CBZ = 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Fe (III) = 0,0120 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,300 mmol  $\text{L}^{-1}$ ; pH 2,55 ( $\pm$  0,08) e radiação UV presente. 60
- Figura 26 - Degradação de A) BPA e B) CBZ; com as concentrações iniciais de: BPA = CBZ = 250  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 2,55 ( $\pm$  0,08) Fe (III) = 0,0120 mmol  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,300 mmol  $\text{L}^{-1}$ . UV: —■— somente radiação UV.  $\text{H}_2\text{O}_2$ : —●—  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,300 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Ausência de UV: —▲— Fe (III) = 0,0120 mmol  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,300 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Foto-Fenton: —▼— Fe (III) = 0,0120 mmol  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,300 mmol  $\text{L}^{-1}$  e radiação UV. 61
- Figura 27 - Degradação de BPA e CBZ em efluente de estação de tratamento de esgoto, com as concentrações iniciais de: BPA = CBZ = 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Fe (III) = 0,012 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,30 mmol; pH = 2,6; Radiação UV. 63
- Figura 28 - Cromatogramas de degradação obtidos em 0 e 90 minutos por A) FLU e B) DAD. 64
- Figura 29 - Avaliação cinética das degradações em água e em efluente A) BPA; B) CBZ. 64

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Eficiência de tratamentos de esgoto para remoção de CE.	23
Tabela 2 - Testes de variações das condições cromatográficas.	38
Tabela 3 - Equação da curva analítica em 50% etanol-água, coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o bisfenol A e carbamazepina.	40
Tabela 4 - Equação da curva analítica em água, coeficiente de determinação (R <sup>2</sup> ), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o bisfenol A e carbamazepina.	43
Tabela 5 - Recuperação de BPA e CBZ após extração em fase sólida.	46
Tabela 6 - Teste da eficiência da catalase.	48
Tabela 7 - Porcentagem de degradação de BPA e CBA após 60 min em diferentes condições de reação.	52
Tabela 8 - Análise de carbono orgânico e inorgânico do efluente em ppm.	61
Tabela 9 - Determinação de DOC durante degradação de BPA e CBZ em amostra de efluente de ETE.	62
Tabela 10 - Dados da cinética das degradações.	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPA	Bisfenol A
CBZ	Carbamazepina
CE	Contaminantes emergentes
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
DAD	Detector arranjo de diodos
ETA	Estação de tratamento de água
ETDI	Estação de tratamento de efluentes industriais
EFS	Extração em fase sólida
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FLU	Fluorescência
IE	Interferentes endócrinos
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
PA	Polyamida (nylon)
POA	Processos oxidativos avançados
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
PTFE	Politetrafluoretileno (teflon)



PVDF      Difluoreto de polivinilideno

UV        Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>1.1 Contaminantes Emergentes (CE)</b> .....	<b>18</b>
<b>1.2 Bisfenol A</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3 Carbamazepina</b> .....	<b>20</b>
<b>1.4 Percurso</b> .....	<b>22</b>
<b>1.5 Processos Oxidativos avançados</b> .....	<b>24</b>
<b>1.5.1 Fenton</b> .....	<b>24</b>
<b>1.5.2 Foto-Fenton</b> .....	<b>25</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>26</b>
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>26</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>26</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1 Reagentes</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2 Preparo das soluções padrões de BPA e CBZ</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2.1 Preparo das soluções estoque em água com dissolução prévia em etanol</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2.2 Preparo das soluções estoque em água</b> .....	<b>28</b>
<b>3.3 Coleta de amostra de efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)</b> .	<b>28</b>
<b>3.4 Sistema de fotodegradação em reator em fluxo</b> .....	<b>30</b>
<b>3.5 Interrupção da degradação em água com a enzima catalase bovina</b> .....	<b>31</b>
<b>3.6 Interrupção da degradação em efluente e tratamento de amostra - Extração em fase sólida (EFS)</b> .....	<b>32</b>
<b>3.7 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)</b> .....	<b>32</b>
<b>3.8 Quantificação de peróxido de hidrogênio</b> .....	<b>33</b>
<b>3.8.1 Preparo da solução de metavanadato de amônio (<math>NH_4VO_3</math>)</b> .....	<b>34</b>
<b>3.9 Carbono orgânico total</b> .....	<b>34</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1 Desenvolvimento analítico</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1.1 Caracterização espectrofotométrica e fluorimétrica dos contaminantes estudados</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</b> .....	<b>37</b>
4.1.2.1. Efeito do solvente na curva analítica .....	42
<b>4.1.3. Extração em fase sólida</b> .....	<b>45</b>

<b>4.2 Ensaio de degradação .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.1 Ensaio de degradação com o preparo das soluções em água e etanol ..</b>	<b>46</b>
4.2.1.1 Avaliação da eficiência da enzima catalase bovina.....	47
4.2.1.2 Ensaio preliminar de degradação .....	48
4.2.1.3 Teste dos filtros .....	49
4.2.1.4 Degradação simultânea em diferentes condições de degradação .....	52
<b>4.2.2 Ensaio de degradação com o preparo das soluções em água .....</b>	<b>56</b>
4.2.2.1 Degradação simultânea de BPA e CBZ em baixa concentração .....	58
<b>4.2.3 Degradação simultânea de BPA e CBZ em amostra de efluente de ETE ..</b>	<b>61</b>
<b>4.2.3 Cinética de degradação .....</b>	<b>64</b>
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>66</b>

## **1 INTRODUÇÃO**

Muito se discute sobre águas para abastecimento público devido à poluição aquática que vem sendo causada ao longo de décadas e que tem afetado a biota aquática, associada ao lançamento de esgoto não tratado ou tratado inadequadamente. Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), em 2014, a coleta total de esgoto no Brasil foi de 49,8% sendo que desses somente 70,9% são tratados (BRASIL, 2016).

Diante deste cenário, a ONU publicou uma declaração sobre qualidade da água no Dia Mundial da Água, de 22 de março de 2010, onde cita que “A cada dia, milhões de toneladas de esgoto tratado inadequadamente, resíduos industriais e agrícolas são despejados nas águas em todo o mundo”, enfatizando assim que a qualidade da água não se trata apenas de uma questão regional e sim de um problema global (UN-WATER, 2010, tradução nossa).

### **1.1 Contaminantes Emergentes (CE)**

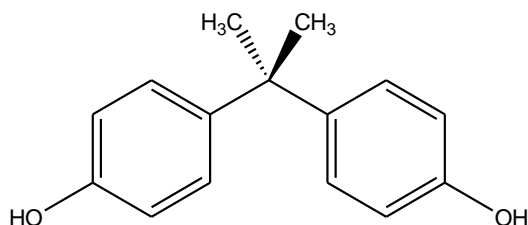
Existem diversos tipos de substâncias, denominadas contaminantes emergentes, encontradas no ambiente aquático como, por exemplo, ftalatos, bifenilas policloradas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, bisfenol A, produtos farmacêuticos, desinfetantes e hormônios (DEBLONDE, LEGUILLE e HARTEMANN, 2011).

O receio em relação a esses contaminantes se deve ao fato de não serem usualmente monitorados e não possuírem legislações regulatórias. São encontrados em baixas concentrações, mas apresentam risco potencial à saúde humana e ao ambiente (FAWELL and ONG, 2012). São exemplos desses potenciais contaminantes o plastificante e retardador de chama bisfenol A (BPA) e o fármaco carbamazepina (CBZ), quês foram estudados neste trabalho, sobre os quais podem ser destacados problemas ambientais e riscos à saúde humana.

Alguns CE's como retardadores de chama, plastificantes, fragrâncias, fármacos e produtos de higiene pessoal podem ter persistência e potencial de bioacumulação semelhante aos poluentes orgânicos persistentes (POPs) (DAUGHTON; TERNES, 1999; DREWES et al., 2003).

## 1.2 Bisfenol A

O BPA (Figura 1) é considerado um interferente endócrino por modificar o equilíbrio do sistema endócrino, rompendo a sequência natural dos mecanismos de autorregulação. Atualmente segundo o Programa Internacional de Segurança Química (International Programme on Chemical Safety, IPCS), interferentes endócrinos (IE) são substâncias ou misturas presentes no ambiente capazes de interferir no sistema endócrino, causando efeitos adversos em um organismo saudável ou ainda em seus descendentes (FONTENELE et al., 2010).



**Figura 1** - Estrutura da molécula 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano (bisfenol A).

O BPA pode provocar várias complicações aos indivíduos, pois afeta o sistema endócrino, aumentando ou reduzindo as concentrações de hormônios sexuais, o que pode acarretar danos como infertilidade, modificações de órgãos sexuais, endometriose, câncer, entre outros (ROCHESTER et al., 2013). O BPA é uma das substâncias químicas predominantes nos produtos comercializados na atualidade. Somente em 2003 cerca de dois milhões de toneladas do produto foram produzidas e o aumento anual na sua demanda é de 6 a 10%. Cerca de 95% do BPA produzido na indústria é utilizado na fabricação de plásticos, sendo 71% em

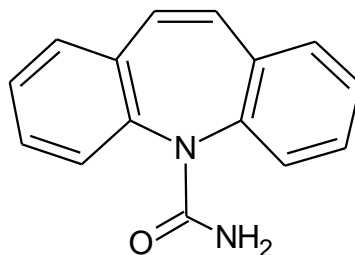
policarbonato e 29% em resinas epóxi. É utilizado como um intermediário em plásticos, tintas, materiais de enchimento além de aditivo para retardadores de chama, fluídos de freio e papéis térmicos. Estando presentes em selantes dentários, cremes, resinas epóxi, tubulações de ar-condicionado, garrafas plásticas (policarbonato) e mamadeiras. Por precaução, muitos países proibiram que mamadeiras contivessem BPA em sua composição, no Brasil, pela Resolução RDC n. 41/2011 a ANVISA proibiu a importação e a fabricação de mamadeiras contendo BPA desde janeiro de 2012, porém, para as demais aplicações, o uso do composto é liberado. (FONTENELE et al., 2010; ANVISA, 2011; CAREGHINI et al., 2015).

Acredita-se que a exposição do Homem ao BPA ocorre principalmente pela alimentação, pois o BPA pode migrar do policarbonato, quando exposto a elevadas temperaturas, para mantimentos acondicionados em recipientes plásticos. Devido à alta produção industrial e persistência é frequentemente encontrado no ambiente (BERNARDO et al., 2015).

O BPA está presente em amostras de urina humana de todos os grupos etários, incluindo bebês, crianças e adultos. As crianças apresentam os mais altos níveis medidos de BPA urinário em comparação com adultos de todas as faixas etárias, provavelmente pelo modo de alimentação efetuada com recipientes que contenham BPA em sua composição, pela temperatura em que a alimentação é feita - normalmente ocorre o aquecimento que contribui para a liberação do BPA - e pelo hábito comum entre as crianças de até dois anos de inserir objetos na boca. Todo o BPA excretado é escoado para as estações de tratamento de esgoto (EPA, 2010).

### **1.3 Carbamazepina**

A carbamazepina (Figura 2) é um dos fármacos mais utilizados no tratamento de epilepsia e foi considerada, juntamente com outros fármacos (diclofenaco, propranolol, ibuprofeno, etc) um melhor indicador químico de contaminação por esgoto do que a cafeína, devido à sua restrição às origens antropogênicas e por apresentar baixa degradabilidade (SOUSA et al., 2014).



**Figura 2** - Estrutura da molécula 5H-Dibenzo[b,f]azepina-5-carboxamida (carbamazepina).

Relatos na literatura mostram que a exposição de alguns tipos de moluscos a esse fármaco induz o estresse oxidativo, que é o desequilíbrio entre compostos oxidantes e antioxidantes, gerando excesso de radicais livres ou modificando a velocidade de remoção desses (ALMEIDA et al., 2014).

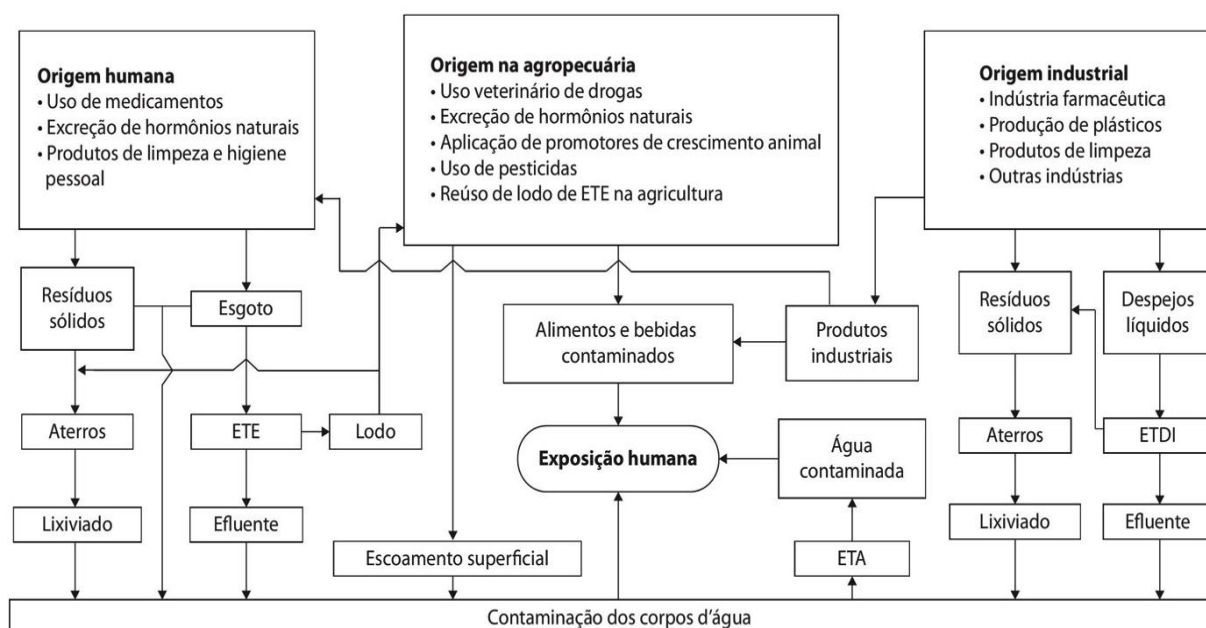
As possíveis consequências da exposição ao processo de estresse oxidativo por longos períodos tem relevantes implicações sendo responsável por numerosas enfermidades crônicas não transmissíveis, entre elas a aterosclerose (tipo específico de artereosclerose), diabetes, obesidade, transtornos neurodegenerativos (Parkinson) e até câncer (BARBOSA et al., 2010). Além disso, a bioacumulação de CBZ deve ser levada em consideração, uma vez que este fármaco pode ser transferido ao longo da cadeia alimentar e afetar organismos não-alvo (ALMEIDA et al., 2014).

Estes compostos, CBZ e BPA, apesar de serem encontrados em baixas concentrações no ambiente aquático,  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{ng L}^{-1}$ , podem oferecer riscos à biota por serem descartados continuamente, por apresentarem alta bioacumulação, persistência, e toxicidade variando conforme a fixação em diferentes matrizes (BERETTA et al., 2014).



### 1.4 Percurso dos contaminantes no ambiente

A rota de contaminantes de origem humana, agrícola e industrial pode ser simplificada de acordo com o fluxograma (Figura 3) descrito por (AQUINO et al., 2013).



ETE e ETDI: Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA: Estação de Tratamento de Água

**Figura 3** - Fluxograma da rota percorrida por alguns tipos de contaminantes em águas de ETE, ETDI e ETA. **Fonte:** AQUINO et al., 2013.

Os processos utilizados nas estações de tratamento de água (ETA), de esgoto (ETE) e de efluentes industriais (ETDI), não são eficientes para a remoção desses contaminantes. Podem fazer parte desses processos etapas que promovem apenas uma transferência de fase, como no caso dos processos físicos, e etapas de processos biológicos que não conseguem remover uma porcentagem significativa dos mesmos. A remoção de fármacos, por exemplo, em tratamentos primários de esgoto, atinge no máximo 60% de eficiência (GAMA, 2012).

Alguns exemplos da ocorrência desses compostos e a remoção em alguns tipos de tratamentos estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** - Eficiência de tratamentos de esgoto para remoção de CE.

Composto	Afluente de ETE ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Efluente de ETE ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	Sistema de tratamento	Remoção (%)	Referências
BPA	1,28	0,18	NC	85,94	Lee et al., 2005
	0,416-2,050	0,035-0,086	lodo ativado e filtros biológicos	50-80*	Hordern et al, 2009
	0,088-11,8	0,006-4,09	Sedimentação primária, tratamento com nitrogênio e/ou fósforo	71	Deblonde et al., 2011
	0,72-3,4	0,14-0,98	Lodo ativado	>80	Gomez et al., 2007
CBZ	2,4	2,2	Tanque de aeração seguido por lagoa de sedimentação	7	Ternes, 1998
	0,40	0,36	NC	10	Petrovic et al.,2006
	0,240	0,290	Lodo ativado e bioreator de membranas	0	Radjenovic et al., 2007
	0,950-2,593	0,826-3,117	lodo ativado e filtro biológico	<50*	Kasprzyk-Hordern et al, 2009
	0,0819-1,68	0,042-2,1	Sedimentação primária, tratamento com nitrogênio e/ou fósforo	-5,7	Deblonde et al., 2011
	0,12-0,31	0,11-0,23	Lodo ativado	<20	Gomez et al., 2007

NC – Não consta

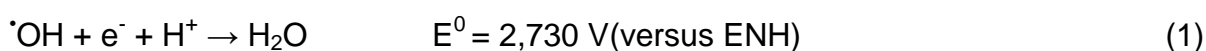
\* Após tratamento secundário

O aumento da concentração de CBZ, na remoção de -5,7%, pode ser explicada, pois ao ser identificada antes de entrar na estação de tratamento, essa substância está conjugada a outro composto, sendo assim, ela não consegue ser diferenciada, porém, após passar pelo processo de tratamento pode ser identificada como CBZ.

Observa-se que a faixa de remoção é bastante variada dependendo do composto e do tipo de tratamento. No caso de BPA, o lodo ativado pode remover até 80%, o mesmo tratamento remove menos de 20% de CBZ. Apesar das baixas concentrações remanescentes, esses compostos podem ter potencial risco à saúde.

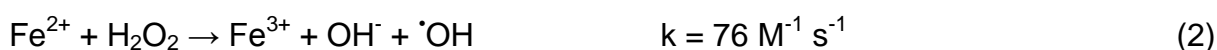
## 1.5 Processos Oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) fundamentam-se na geração de espécie radicalar altamente reativa, como o radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), que apresenta um alto potencial padrão de redução (Eq. 1). Esses radicais atacam estruturas orgânicas sem seletividade, levando à degradação e, em alguns casos, à total mineralização dos poluentes (NOGUEIRA et al., 2007). Por isso, os POA têm sido uma opção promissora para a remoção de CE.



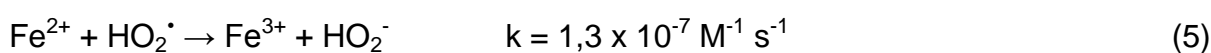
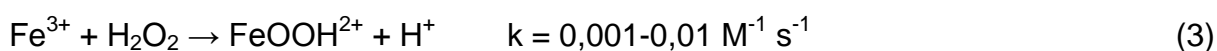
### 1.5.1 Fenton

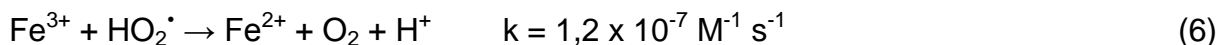
A oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio em meio ácido foi observada pela primeira vez por Henry J. Fenton no final do século XIX (FENTON, 1894). Na reação de Fenton (Eq. 2) a geração do radical hidroxila é proveniente do oxidante peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), cuja decomposição é catalisada por Fe(II) (HABER; WEISS, 1934).



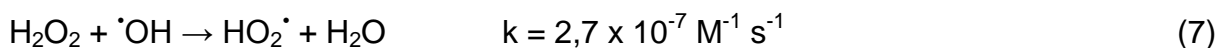
Do ponto de vista termodinâmico, este processo é muito interessante, visto que a geração desses compostos tão reativos ocorre sem a necessidade de alta temperatura ou pressão.

Os íons férricos são importantes para a reação de Fenton, pois, mesmo em velocidade menor do que os íons ferrosos, reagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando um ciclo de geração de Fe(II)/Fe(III), reações de 3 a 6 (NOGUEIRA et al., 2007).





A reação de Fenton pode ser limitada pelo excesso de peróxido de hidrogênio, pois este pode atuar como sequestrante de radical hidroxila formando radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) (Eq. 7), prejudicando o processo de degradação, em virtude do  $\text{HO}_2^\cdot$  apresentar potencial padrão de redução menor do que o  $^\cdot\text{OH}$ .



Outra limitação está relacionada à estreita faixa de pH, que resulta em máxima eficiência, com pH entre 2,50 a 3,00. Um pH acima de 3,00 leva à precipitação do hidróxido de Fe(III), diminuindo a interação com o peróxido de hidrogênio e conseqüentemente a produção de  $^\cdot\text{OH}$ . Em um pH inferior a 2,50, as altas concentrações do íon hidrônio sequestram radicais hidroxila (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 2000).

### 1.5.2 Foto-Fenton

Denomina-se foto-Fenton quando a reação de Fenton é combinada com irradiação (solar ou artificial), tendo a reação irradiada maior eficiência do que a sem radiação (PIGNATELLO, 1992). Isso ocorre porque íons férricos existem na forma de aquo/hidroxo complexos quando em solução aquosa (Eq. 8), cuja proporção é dependente do pH. A incidência de radiação nestes complexos pode promover um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, resultando na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante aumentando a eficiência da oxidação pela regeneração do Fe(II) que dá continuidade à reação de Fenton reagindo com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ainda pela fotólise desses complexos pode formar o radical hidroxila (Eq. 9) (FAUST e HOIGNE, 1990).



## **2 OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar a degradação simultânea dos microcontaminantes Bisfenol A e Carbamazepina, presentes em amostras de efluente de estação de tratamento de esgotos pelo processo oxidativo avançado foto-Fenton.

### **2.2 Objetivos específicos:**

- Desenvolvimento do método cromatográfico para quantificação de BPA e CBZ durante degradação em água e amostra de efluente, por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada aos detectores de arranjo de diodos e de fluorescência;
- Avaliação dos procedimentos de “clean up” da amostra de efluente por extração em fase sólida;
- Avaliação da cinética de degradação de BPA e CBZ em água e em amostra de efluente de ETE.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes

Os padrões dos microcontaminantes Bisfenol A (BPA) - Sigma-Aldrich - 99% de pureza e Carbamazepina - Fio Cruz - 99,7% de pureza foram utilizados nos experimentos de degradação como compostos alvos a serem degradados e para a construção de curvas analíticas com a finalidade de quantificação. Nitrato Férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) - Mallinkrodt e peróxido de hidrogênio 29% (m/m) - (Synth), previamente padronizado, foram utilizados no processo Fenton. Ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, ambos da Chemis, foram utilizados para ajuste de pH. Para cessar a reação de Fenton, utilizou-se a enzima catalase bovina, 2300 unidades  $\text{mg}^{-1}$  - Sigma-Aldrich. Para medir o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , utilizou-se solução de metavanadato de amônio - Vetec, previamente solubilizada em ácido sulfúrico concentrado. Etanol e Metanol de grau HPLC – SHARLAU foram os solventes orgânicos utilizados.

#### 3.2 Preparo das soluções padrões de BPA e CBZ

O preparo das soluções padrões foi feito separadamente para cada composto e de duas maneiras distintas, uma delas com dissolução prévia em solvente orgânico e posterior diluição em água e a outra somente em água.

##### 3.2.1 Preparo das soluções estoque em água com dissolução prévia em etanol

A solubilidade em água do BPA está descrita na literatura como sendo  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, não foi possível solubilizar totalmente 33,2 mg de BPA em 500 mL de água imediatamente. A CBZ é pouco solúvel em água e solúvel em

alcoóis, acetona e propilenoglicol (Merck Index). Por essas razões, optou-se pela solubilização de cada padrão, separadamente, em água com dissolução prévia em etanol.

Foram preparadas para as degradações as soluções estoque  $1,28 \text{ g L}^{-1}$  em 100% de etanol para a CBZ e  $0,420 \text{ g L}^{-1}$  em 10% de etanol para o BPA, para que nas degradações a porcentagem de etanol nas soluções fosse no máximo 0,10%, pois o aumento de matéria orgânica interfere nas degradações. Para estudo da parte analítica as soluções foram preparadas na mesma proporção da fase móvel etanol-água 50%.

### **3.2.2 Preparo das soluções estoque em água**

Para preparo da solução BPA  $43,2 \text{ mg L}^{-1}$ , foi necessário pesar a massa de BPA, completar o balão com água e deixar sob agitação magnética por 8 horas.

A CBZ tem baixa solubilidade em água, porém, em meio ácido ela apresenta maior solubilidade, pois o grupo amida é protonado, adquirindo uma carga positiva, sendo assim melhor solvatada pelas moléculas de água. Sendo assim, pesou-se  $13,1 \text{ mg}$  de CBZ adicionou-se  $3,50 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M ( $\text{H}_2\text{SO}_4=0,0140 \text{ mol L}^{-1}$ ), completou-se balão de  $250 \text{ mL}$  com água e deixou-se sob agitação por 2 horas para obtenção de solução estoque  $52,4 \text{ mg L}^{-1}$  de CBZ, com pH aproximadamente 2,00.

### **3.3 Coleta de amostra de efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)**

A ETE em que foi coletada a amostra de efluente é da cidade de Araraquara, com uma população de aproximadamente 208.662 habitantes (INSTITUTO..., 2016). Segundo o Departamento Autônomo de Água e Esgoto<sup>1</sup> da cidade, a rede de esgoto atende mais de 98% dos estabelecimentos municipais, sendo que 100% do esgoto recolhido é tratado. O efluente foi coletado pouco antes de ser descartado no rio, ou

<sup>1</sup> Departamento Autônomo de Água e Esgoto. Disponível em: <[www.daaeararaquara.com.br](http://www.daaeararaquara.com.br)> menu Instalações > Tratamento de esgotos. Acesso em: 01 jul. 2016.



seja, após ter passado por todo processo de tratamento, que para esta ETE é feito por lagoa de aeração e lagoa de sedimentação.

Amostra de efluente foi coletada, seguindo as normas de coleta de efluente da ABNT/NBR – 9898 de 1987. Primeiramente, com o auxílio de um galão de plástico cortado, preso com uma corda (Figura 4), condicionou-se com o efluente e em seguida a amostra foi transferida para frasco de vidro âmbar de 4,00 L com tampa, que também foi previamente condicionado. Após a coleta, os frascos foram transportados até o laboratório em uma caixa térmica, sob refrigeração a 4 °C (gelo reciclável) e protegidas da luz. No laboratório, o efluente foi armazenado sob refrigeração.



**Figura 4** - Imagens da coleta de efluente na estação de tratamento de esgotos de Araraquara (Rodovia SP 255 às margens do Ribeirão das Cruzes).

### 3.4 Sistema de fotodegradação em reator em fluxo

O experimento de degradação foi feito em um reator de bancada com fluxo ascendente previamente descrito (NOGUEIRA E GUIMARÃES, 2000). Este consiste de um tubo de vidro de 3,80 cm de diâmetro interno e 42,0 cm de altura com uma lâmpada de luz negra de 15 W de potência e com máximo de emissão em 365 nm, inserida em seu interior. Foi utilizada uma bomba peristáltica (Masterflex 7518-12) na vazão de aproximadamente  $120,0 \text{ mL min}^{-1}$  para o bombeamento e recirculação da solução entre o reservatório e o reator (Figura 5).

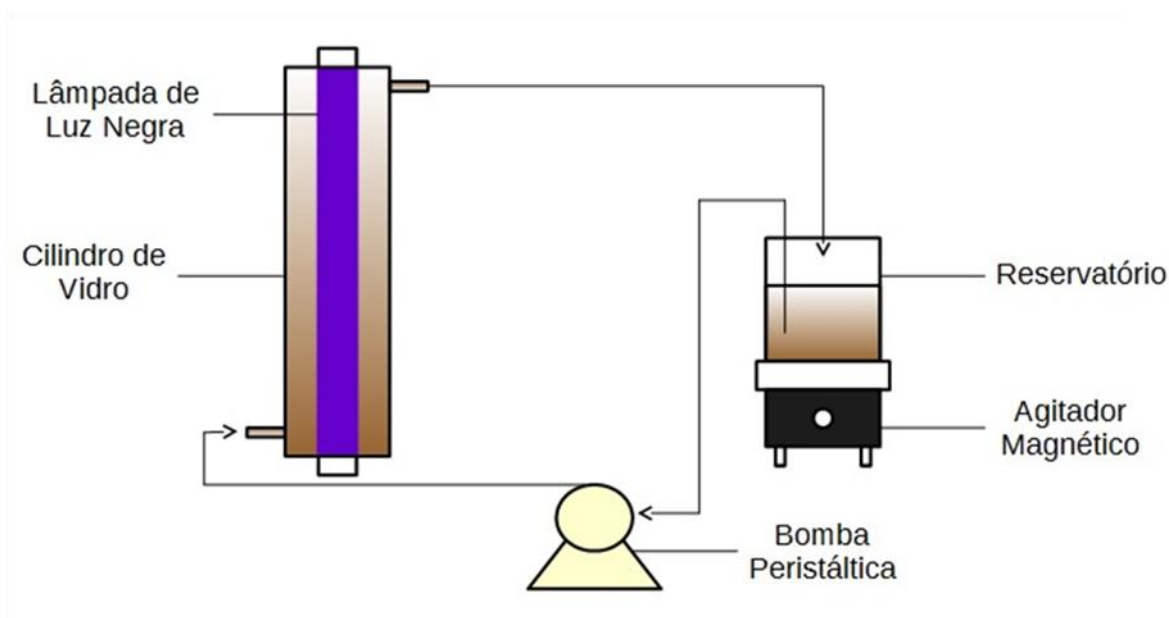


Figura 5 - Representação esquemática do reator de fluxo ascendente.

O volume de solução tratado foi de 500 mL, porém o volume útil do reator é de 270 mL, portanto, o de irradiação não corresponde ao tempo total do experimento. Para este trabalho, os resultados foram expressos em função do tempo de experimento, contudo, é possível calcular o tempo de irradiação, pela Equação 10:

$$tempo_{irradiação} = tempo_{experimento} \times \frac{Volume_{irradiado}}{Volume_{total}} \quad (10)$$

As soluções para degradação (500 mL) fortificadas com os contaminantes foram preparadas pela diluição das soluções estoque, preparadas em água ou em etanol-água, para a obtenção de concentrações 1,00 mg L<sup>-1</sup> ou 250 µg L<sup>-1</sup>. No efluente da ETE de Araraquara, a fortificação foi feita apenas na concentração de 250 µg L<sup>-1</sup> de cada contaminante.

Após o preparo da solução contendo BPA e CBZ, o pH foi ajustado para 2,55 (± 0,08) e em seguida adicionou-se solução de Fe(III). Depois da homogeneização, uma alíquota foi retirada para análise por CLAE, que corresponde ao tempo zero, pois o tempo começou a ser cronometrado somente a partir da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que ocorreu logo em seguida. Posteriormente o reator foi preenchimento completamente com a solução e somente após isso a lâmpada foi ligada. A solução foi mantida sob agitação magnética e o pH monitorado constantemente. Alíquotas foram retiradas em tempos pré determinados para monitorar a degradação dos compostos.

### **3.5 Interrupção da degradação em água com a enzima catalase bovina**

Como as análises cromatográficas não podem ser efetuadas imediatamente após a retirada do meio reacional, devido ao tempo de cada corrida cromatográfica, foi necessária a interrupção da reação, pois a reação de Fenton ocorre na ausência de luz. Utilizou-se a enzima catalase bovina para consumo total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e conseqüentemente, a interrupção da reação. A catalase possui 2300 unidades mg<sup>-1</sup>, sendo que cada unidade decompõe 1,00 µmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por minuto.

Para as degradações em água, foram retiradas alíquotas de 5,00 mL do reservatório para análise, com auxílio de uma micro pipeta, e o pH foi ajustado entre 6,00 e 8,00 com NaOH 0,200 mol L<sup>-1</sup>. Excesso de três vezes mais catalase (80,0 µL de catalase 0,0400 g L<sup>-1</sup>) foi adicionado, para garantir total eliminação do peróxido residual rapidamente. Em seguida, as amostras foram mantidas sob agitação por 10 minutos e filtradas com o auxílio de uma seringa de vidro acoplada a um filtro de

politetrafluoretileno (PTFE) de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade. Posteriormente as amostras foram analisadas por CLAE.

### **3.6 Interrupção da degradação em efluente e tratamento de amostra - Extração em fase sólida (EFS)**

Para as degradações em efluente, foram retiradas alíquotas de 5,00 mL do reservatório e foi feita a extração em fase sólida antes das análises cromatográficas.

A EFS foi efetuada com o auxílio de um SPE VACUUM MANIFOLD (PHENOMENEX) aho-6023, bomba a vácuo (TECNAL) TE-058 e cartuchos de extração em fase sólida C18 (Agilent) 200 mg e 3,00 mL.

Os cartuchos foram condicionados com 5,00 mL de metanol, seguidos 5,00 mL de água e 5,00 mL de solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,00 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH  $2,55 \pm 0,08$ ). Em seguida o volume de 5,00 mL da amostra foi percolado pelo cartucho e a eluição foi feita com 5,00 mL de metanol, método modificado de SODRÉ, et. al, 2007. Procedeu-se então a secagem com  $\text{N}_2$ , resuspensão em 5,00 mL da fase móvel (EtOH:H<sub>2</sub>O – 50%), filtração com filtro de PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade e injeção no cromatógrafo líquido de alta eficiência.

### **3.7 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**

O etanol foi utilizado como solvente orgânico na fase móvel ao invés do usual metanol, pois cada vez mais estudos comprovam sua alta eficiência e maior utilização na cromatografia que aplica os princípios da química verde, por ter menor impacto ambiental e ao analista (RIBEIRO, 1999 e FUNARI et al., 2014).

O decaimento da concentração dos contaminantes foi monitorado em um cromatógrafo Shimadzu LC-20AT em fase reversa com detector de arranjo de diodos (SPD-M20A) e de fluorescência (FL-20A). O método de separação foi otimizado para permitir a quantificação simultânea dos contaminantes durante processo de degradação. Utilizou-se uma coluna cromatográfica C18 SHIMADZU

(250 mm x 4,60 mm x 5,00  $\mu\text{m}$ ) com pré coluna de mesma fase estacionária, etanol-água 50% como fase móvel em modo isocrático.

Os dois compostos BPA e CBZ foram identificados e quantificados na mesma corrida cromatográfica, sendo que o BPA foi detectado pelo detector de fluorescência (FLU) e a CBZ pelo detector arranjo de diodos (DAD). As condições cromatográficas utilizadas foram:

- Tempo de análise de 20 minutos;
- Vazão 0,500 mL min<sup>-1</sup>;
- Temperatura do forno 50 °C;
- Fase móvel em modo isocrático Etanol:H<sub>2</sub>O 50%;
- Condições do detector de DAD –  $\lambda$  211 ou 286 nm;
- Condições do detector de FLU –  $\lambda_{\text{exc}}$  277 nm e  $\lambda_{\text{emi}}$  300 nm.

### 3.8 Quantificação de peróxido de hidrogênio

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem fundamental importância na degradação, pois é o agente oxidante, que se totalmente consumido pode cessar a reação, sendo necessária sua reposição. Com a finalidade de verificar esse consumo em alguns experimentos, alíquotas foram retiradas durante a degradação para monitoramento espectrofotométrico (SHIMADZU UV mini-1240) pela geração de peroxovanádio na reação com metavanadato de amônio (Eq. 11) (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005):



Adicionou-se 1,00 mL de solução 0,0600 mol L<sup>-1</sup> de metavanadato de amônio a 5,00 mL das alíquotas retiradas, em seguida o volume foi completado com água para 10,0 mL, a absorbância foi lida em 450 nm e de acordo com curva analítica previamente construída, foi determinada a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### **3.8.1 Preparo da solução de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )**

Pesou-se 1,7552 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , em seguida adicionou-se 7,50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Essa solução foi mantida sob agitação e aquecimento até a completa solubilização. Assim que a solução atingiu a temperatura ambiente foi transferida para um balão de 250 mL e completou-se com  $\text{H}_2\text{O}$  até o menisco.

## **3.9 Carbono orgânico total**

O carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD) no efluente foram medidos utilizando um analisador de carbono (TOC-5000A-Shimadzu). COD foi monitorado durante a degradação no efluente, a fim de verificar a mineralização do efluente, que é a conversão do carbono orgânico em  $\text{CO}_2$ . Foram retiradas alíquotas de 5,00 mL da solução que foram filtradas em filtro PTFE para a determinação de COD. O COT e o COD encontrado nas amostras inclui apenas a matéria orgânica do efluente, pois a concentração de carbono dos compostos alvo e dos intermediários gerados durante a degradação estão abaixo do limite de quantificação do equipamento ( $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

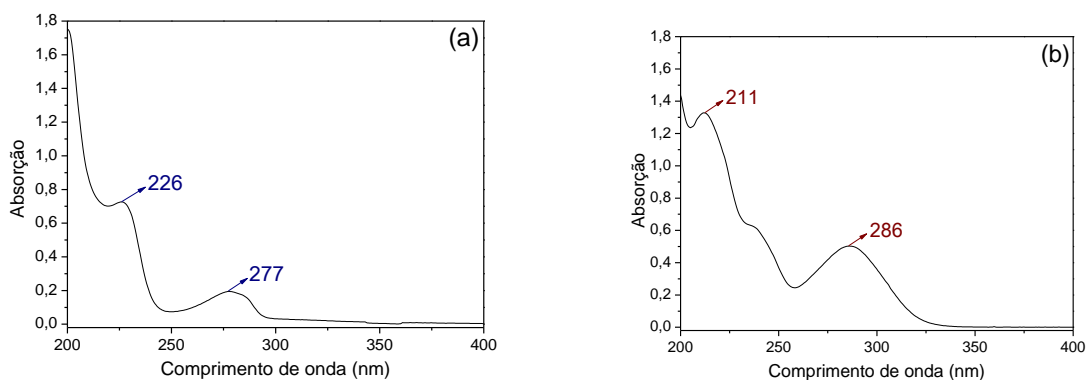
### 4.1 Desenvolvimento analítico

#### 4.1.1 Caracterização espectrofotométrica e fluorimétrica dos contaminantes estudados

Inicialmente foi necessária a escolha dos detectores, isso se deu baseando-se na disponibilidade do laboratório e também nas características e resposta dos analitos, com a finalidade de atingir um baixo limite de detecção (LD) e quantificação (LQ).

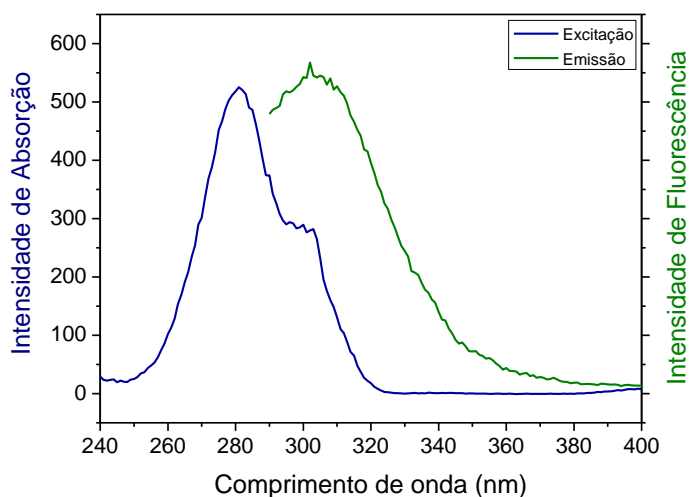
Para os compostos fluorescentes, como é o caso do BPA, o detector de FLU, por ter maior sensibilidade do que o DAD, permite atingir LD da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . No caso da CBZ, por não apresentar fluorescência nas condições trabalhadas, apenas em pH baixos, foi utilizado o DAD.

Após preparação de soluções com concentração de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  de BPA e de CBZ em 50% de etanol e 50% de água, foram registrados os espectros de absorção no UV-Vis. Os espectros mostram que os comprimentos de onda de máxima absorção do BPA são de 226 nm e 277 nm e para a CBZ de 211 nm e 286 nm (Figura 6).



**Figura 6** - Espectro de absorção de BPA (a) e de CBZ (b) na concentração  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  em solução aquosa de etanol 50%.

Os espectros de absorção no UV-Vis foram necessários para saber quais comprimentos de onda seriam utilizados posteriormente na detecção dos compostos pelos detectores de FLU, DAD. Para o BPA também foi feita outra análise, a espectroscopia de fluorescência, que foi realizada no Espectrofluorímetro RF-1501 da Shimadzu, com lâmpada de xenônio (Figura 7), com o objetivo de determinar a faixa do comprimento de onda de emissão e excitação do composto, testando os diferentes comprimentos de onda de absorção registrados nos espectros de UV-Vis.



**Figura 7** - Espectro de fluorescência solução de  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$  BPA em 50% etanol-água.



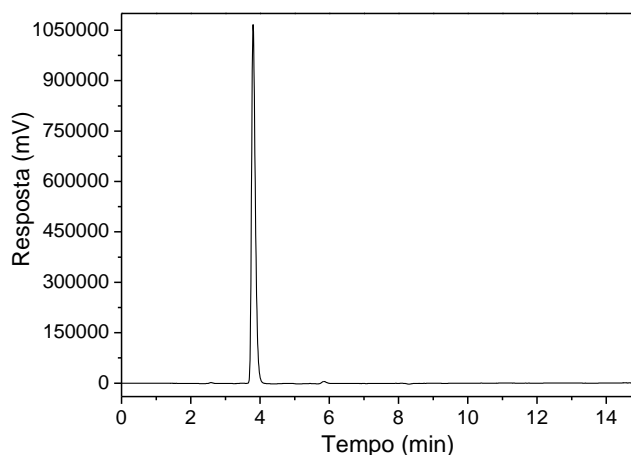
Após essas análises, para a detecção do BPA por FLU foi adotado o comprimento de onda de excitação de 277 nm e emissão em 300 nm.

Para a CBZ a princípio a detecção foi feita pelo DAD em 211 nm (CBZ<sub>211</sub>) e posteriormente foi decidido que o comprimento de onda seria de 286 nm (CBZ<sub>286</sub>), uma vez que o comprimento de 211 nm é muito próximo ao limite de transparência do etanol que é de 205 nm, que deve ser evitada e também porque no efluente poderia haver muitas substâncias desconhecidas que podem absorver em 211 nm e conseqüentemente interfeririam na análise (SADEK, 2002).

Com os comprimentos de onda do BPA e da CBZ definidos, as amostras foram submetidas à análise cromatográfica.

#### **4.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**

Preparou-se solução estoque de BPA 40,0 mg L<sup>-1</sup> em etanol-água nas mesmas proporções da fase móvel, que foi testada nas proporções 60:40 e 50:50 em diferentes vazões. Inicialmente optou-se por trabalhar apenas com o BPA, pela maior sensibilidade do detector de FLU, verificando o tempo de retenção e a resposta cromatográfica. A partir da diluição da solução estoque de BPA obteve-se uma solução de 0,900 mg L<sup>-1</sup>, que foi analisada por CLAE, nas seguintes condições: vazão de 1,00 mL min<sup>-1</sup>, volume de injeção de 20,0 µL, temperatura de 50 °C e fase móvel etanol/água (60:40), com eluição isocrática. O resultado pode ser observado no cromatograma da Figura 8, com o tempo de retenção de 3,8 minutos.



**Figura 8** - Cromatograma de solução  $0,900 \text{ mg L}^{-1}$  de BPA com os seguintes parâmetros: vazão de  $1,00 \text{ mL min}^{-1}$ ; volume de injeção de  $20,0 \text{ }\mu\text{L}$ ; temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; fase móvel etanol/água (60:40); eluição isocrática; detector de FLU.

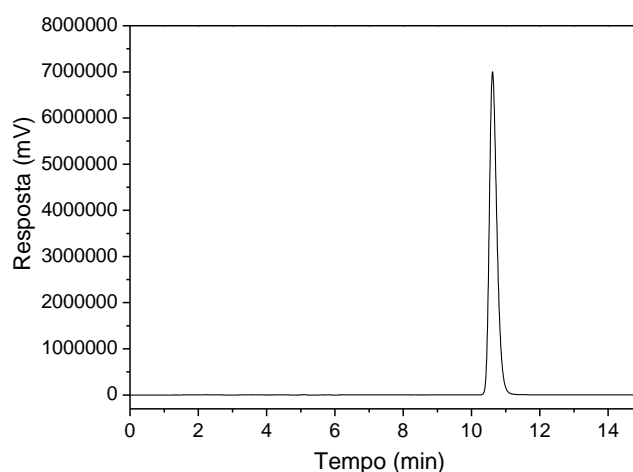
Considerando que o intuito da análise é quantificar BPA em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  durante a degradação e que esta pode gerar produtos com tempos de retenção menores, pois o tempo de permanência, ou seja, a interação em uma coluna de c18 será maior quanto menor for a polaridade do composto, foram efetuados vários testes (Tabela 2), modificando-se a proporção da fase móvel para 50:50, variando-se a vazão, a sensibilidade e ganho do equipamento com o objetivo de aumentar o tempo de retenção mantendo-se alta eficiência cromatográfica.

**Tabela 2** - Testes de variações das condições cromatográficas.

Teste	Proporção (EtOH/H <sub>2</sub> O)	Vazão ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Sensibilidade	Ganho	Tempo de retenção (minutos)	Área
1	50:50	0,600	Média	4X	7,70	20673924
2	50:50	0,500	Média	4X	10,5	27181359
3	50:50	0,500	Alta	4X	10,5	*
4	50:50	0,500	Média	16X	10,6	107850097

\* O valor ultrapassou o limite máximo da escala.

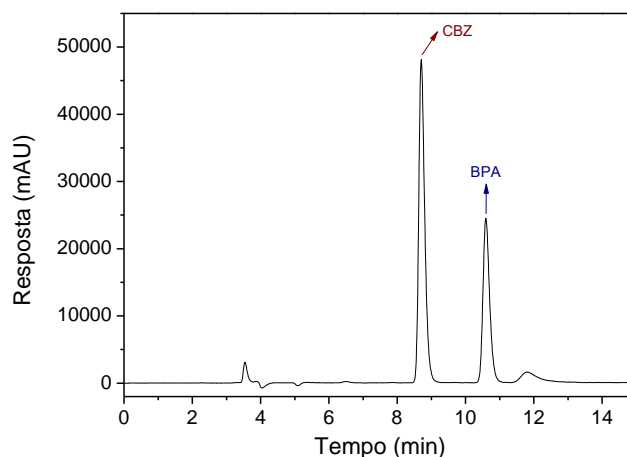
Optou-se pelas condições do teste 4, diminuir a força de eluição para aumentar o tempo de retenção, diminuindo-se a vazão para  $0,500 \text{ mL min}^{-1}$  e alterando a sensibilidade média e ganho para 16 vezes, pois foram os parâmetros que apresentaram maior área e picos cromatográficos bem definidos (Figura 9).



**Figura 9** - Cromatograma de solução  $2,00 \text{ mg L}^{-1}$  de BPA com os seguintes parâmetros: vazão de  $0,500 \text{ mL min}^{-1}$ ; volume de injeção de  $20 \mu\text{L}$ ; temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; fase móvel etanol/água 50%; eluição isocrática; detector de FLU; ganho de 16 vezes.

Definidas as condições cromatográficas para a determinação do BPA, foi adicionada a CBZ a fim de permitir a quantificação de ambos os contaminantes em uma única análise.

Foi efetuada uma análise cromatográfica com uma mistura dos dois padrões na concentração de  $2,00 \text{ mg L}^{-1}$  em etanol-água 50%, com os dois detectores (FLU e DAD). O cromatograma com o detector DAD demonstra uma boa separação destes compostos com tempo de retenção de BPA, 10,6 min, e 8,7 min para a CBZ (Figura 10).

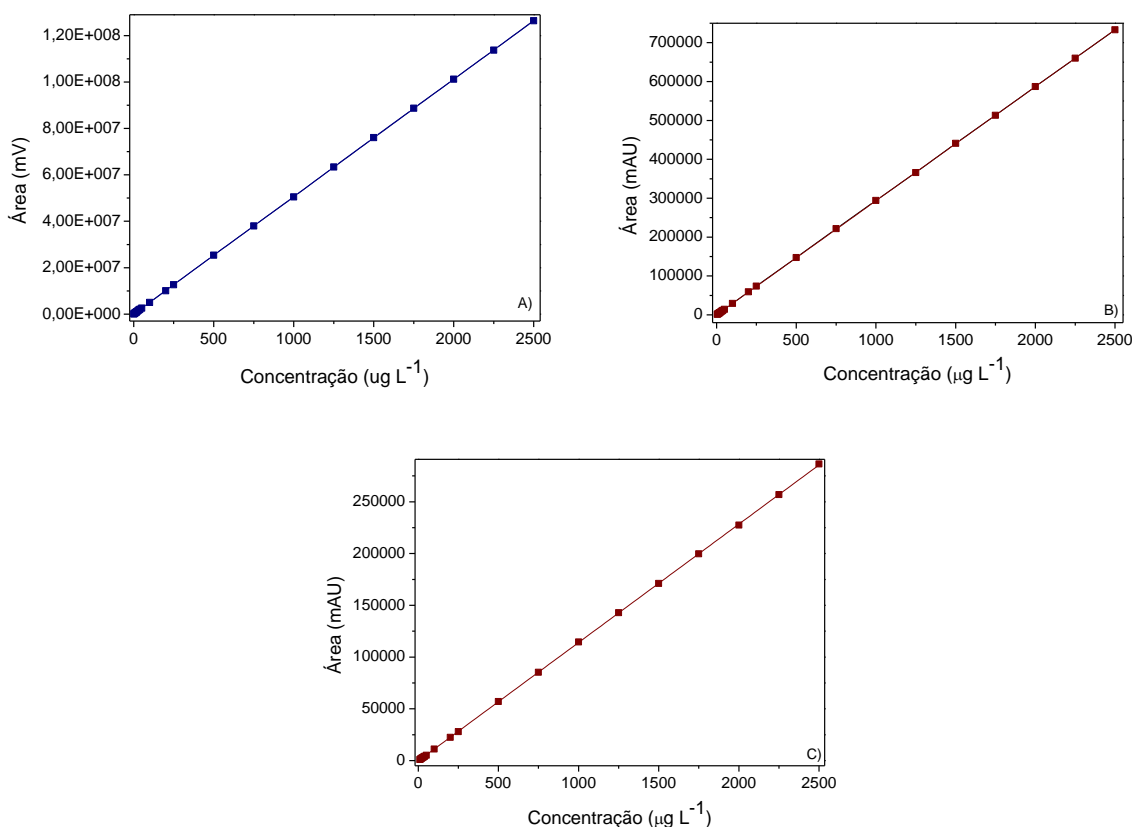


**Figura 10** - Cromatograma da mistura de BPA e CBZ,  $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ , com os seguintes parâmetros: vazão de  $0,500 \text{ mL min}^{-1}$ ; volume de injeção de  $20 \text{ }\mu\text{L}$ ; temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; fase móvel etanol/água 50%; eluição isocrática; detector de DAD 211nm.

Após desenvolvimento do método, foram construídas curvas analíticas (Figura 11) nas mesmas proporções da fase móvel e calculados os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), intervalo de linearidade, os limites de detecção e quantificação (Tabela 3). As curvas para o BPA,  $\text{CBZ}_{211}$  e  $\text{CBZ}_{286}$  foram feitas com 28, 24 e 21 pontos respectivamente, em duplicatas.

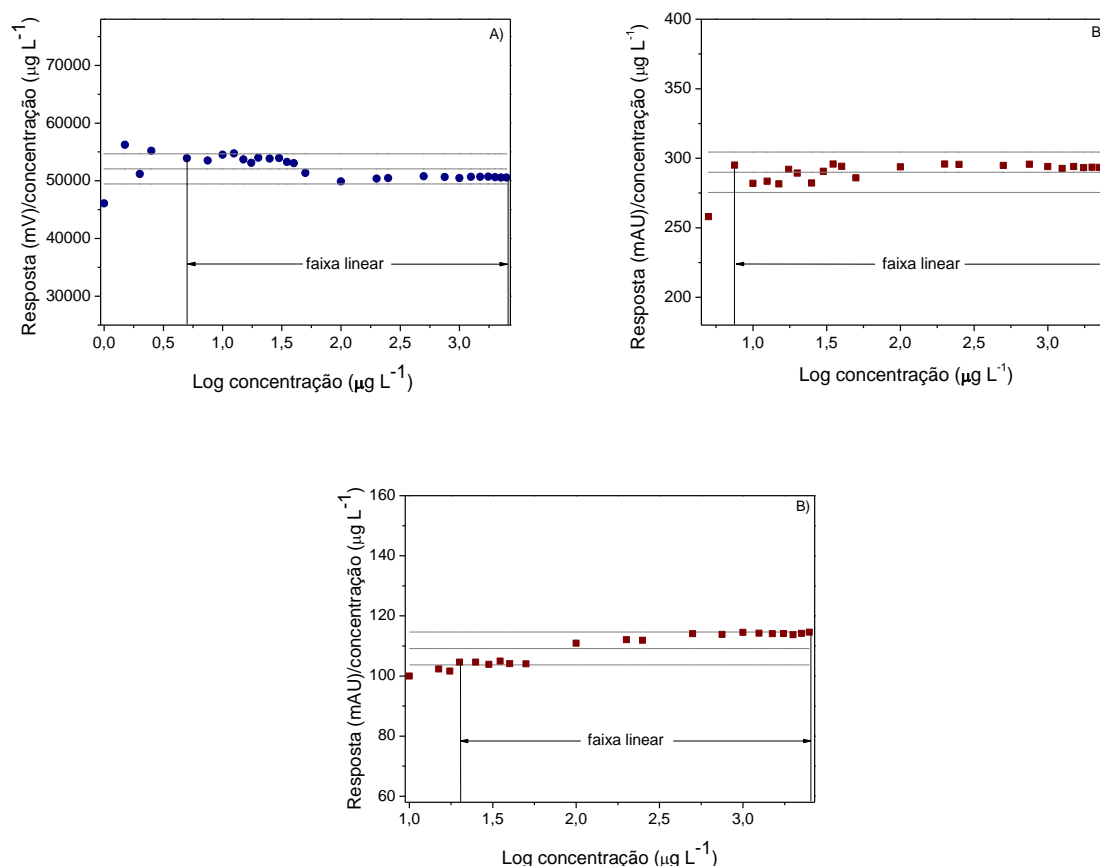
**Tabela 3** - Equação da curva analítica em 50% etanol-água, coeficiente de determinação ( $R^2$ ), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o bisfenol A e carbamazepina.

	Equação da curva analítica	Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
BPA	$y = 36976,27636 + 50587,36627x$	1,000	5,0 – 2500	4,6	15
$\text{CBZ}_{211}$	$y = 87,96787 + 293,4084x$	0,99999	7,5 – 2500	6,1	19
$\text{CBZ}_{286}$	$y = -317,69381 + 114,36814x$	0,99999	20,0 – 2500	9,1	30



**Figura 11** - Curva analítica em 50% etanol-água para A) BPA (FLU); B) CBZ<sub>211</sub> (DAD) e C) CBZ<sub>286</sub> (DAD).

Os limites de detecção e quantificação foram calculados segundo Ribani e colaboradores (2004), multiplicando-se 3 e 10 vezes respectivamente, o desvio padrão (SD) do coeficiente linear, dividido pela inclinação da reta. A linearidade, que corresponde à capacidade do método em fornecer resultados proporcionais à concentração do analito em questão, dentro de uma determinada faixa de trabalho, foi calculada a partir da representação gráfica da relação do sinal analítico/concentração versus log da concentração (Figura 12), tendo como resultado a faixa de trabalho para o BPA no detector de FLU de 5,0 a 2500  $\mu\text{g L}^{-1}$ , no DAD para a CBZ<sub>211</sub> de 7,5 a 2500  $\mu\text{g L}^{-1}$  e para a CBZ<sub>286</sub> de 20 a 2500  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



**Figura 12** - Gráfico de linearidade em 50% etanol-água para A) BPA (FLU); B) CBZ<sub>211</sub> (DAD) e C) CBZ<sub>286</sub> (DAD).

Os resultados satisfatórios mostraram que apesar de serem determinados em detectores diferentes, tanto o BPA quanto a CBZ obtiveram valores próximos de LD e LQ.

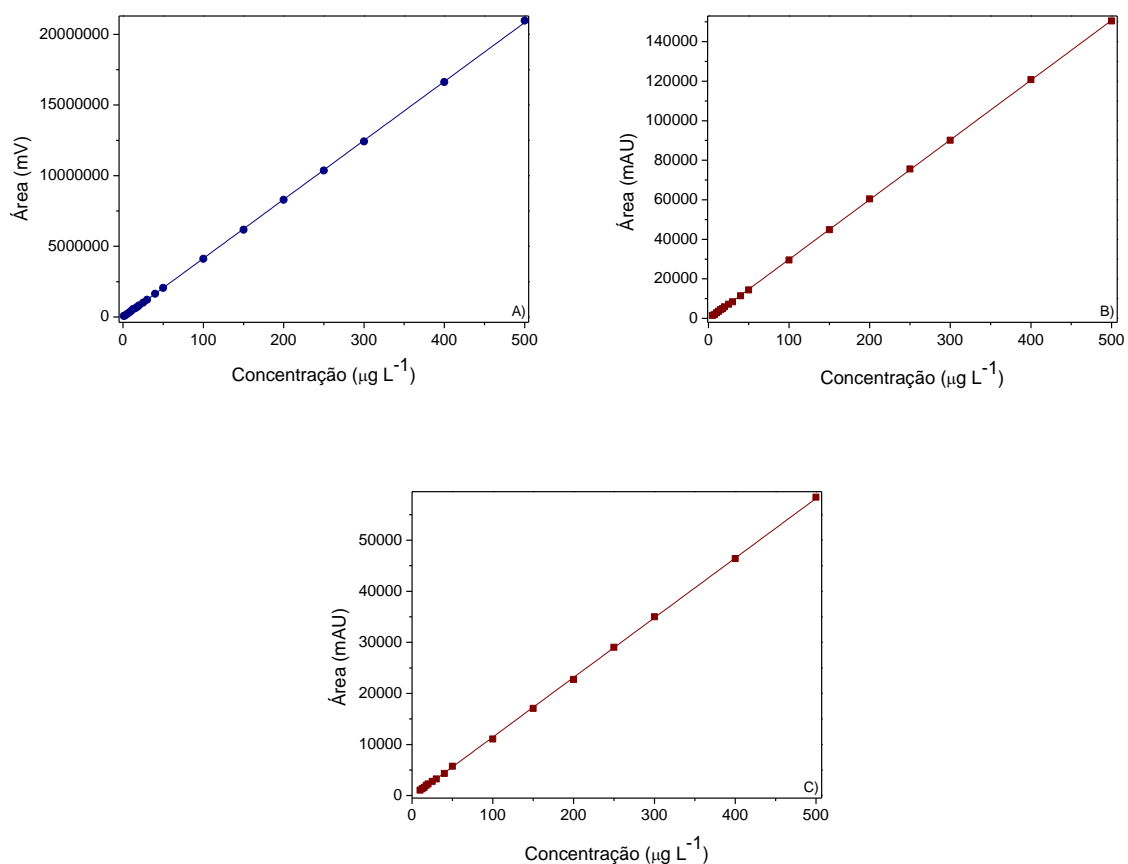
#### 4.1.2.1. Efeito do solvente na curva analítica

Como as soluções foram preparadas em 50% etanol-água e 100% em água, foi necessário avaliar o efeito do solvente nas análises, pois pode haver uma alteração na resposta instrumental. O estudo de efeito matriz é imprescindível quando se deseja trabalhar com uma curva de calibração do analito em solvente, ou seja, com uma curva de calibração não realizada na matriz (BRASIL, 2011).

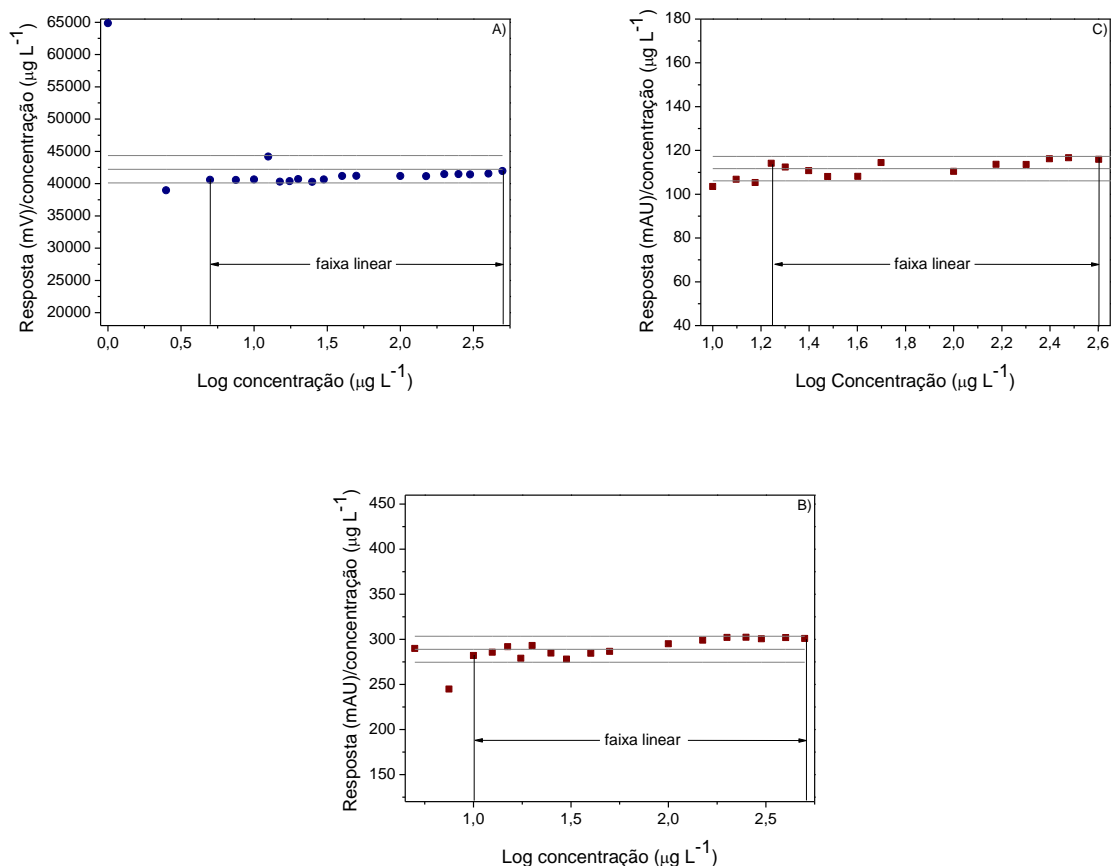
Isto posto, foram construídas curvas analíticas somente em água (Figura 13) e calculados os  $R^2$ , intervalo de linearidade (Figura 14) e os valores de LD e LQ (Tabela 4). As curvas para o BPA, CBZ<sub>211</sub> e CBZ<sub>286</sub> foram feitas com 20, 18 e 16 pontos respectivamente, em triplicata.

**Tabela 4** - Equação da curva analítica em água, coeficiente de determinação ( $R^2$ ), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o bisfenol A e carbamazepina.

	Equação da curva analítica	Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	Faixa linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
BPA	$y = - 23266,74725 + 41719,63106x$	0,99994	5,0 – 500	3,3	11
CBZ <sub>211</sub>	$y = - 381,3138 + 302,29761x$	0,99987	10 – 500	2,7	9,1
CBZ <sub>286</sub>	$y = - 236,15085 + 116,82865x$	0,99996	18 – 500	5,4	18



**Figura 13** - Curva analítica em água para: A) BPA (FLU); B) CBZ<sub>211</sub> (DAD) e C) CBZ<sub>286</sub> (DAD).



**Figura 14** - Gráfico de linearidade em água para: A) BPA (FLU); B) CBZ<sub>211</sub> (DAD) e C) CBZ<sub>286</sub> (DAD).

Segundo Economou et al. (2009), a Equação 12 pode ser utilizada para quantificar o efeito matriz.

$$\% \text{ de efeito matriz} = 100 \times \left(1 - \frac{M_m}{M_s}\right) \quad (12)$$

Sendo:

$M_m$  a inclinação da curva obtida pela análise cromatográfica das soluções padrão preparadas em 100% água;

$M_s$  a inclinação da curva obtida pela análise cromatográfica das soluções padrão preparadas em 50% etanol-água.

Os resultados entre -10 e +10%, não indicam efeito matriz significante, no entanto, resultados fora deste intervalo, indicam que há necessidade de utilizar a



curva na matriz para que os resultados quantitativos sejam confiáveis (TOLEDONETTO et al., 2012)

As porcentagens de efeito do solvente para o BPA, CBZ<sub>211</sub> e CBZ<sub>286</sub> foram 19, -3,0 e -2,2, respectivamente. Portanto, para as soluções de BPA preparadas somente em água, a curva utilizada foi a de 100% de água.

#### **4.1.3. Extração em fase sólida**

Algumas matrizes, por serem muito complexas, como é o caso de efluentes de ETE, podem conter substâncias interferentes que prejudicam o processo de análise. Em razão disso, essas amostras necessitam de um “clean-up”, que é fundamental não só para eliminar compostos provenientes da matriz presentes no extrato, mas também para eliminar compostos que poderiam até mesmo deteriorar e conseqüentemente diminuir a vida útil dos equipamentos utilizados para as análises (LANÇAS, 2004). Neste trabalho esse preparo de amostra foi realizado por EFS, para que BPA e a CBZ pudessem ser quantificados por CLAE durante as degradações em efluente de ETE.

Para validação do método de EFS, recomenda-se fazer os testes de fortificação e recuperação em três níveis de concentração, uma mais baixa, uma intermediária e uma mais alta, pois a recuperação tende a variar de acordo com a concentração empregada, especialmente em concentrações mais baixas. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até  $\pm 20\%$  (RIBANI et al., 2004). Os resultados dos três níveis de fortificação em triplicata para a EFS do BPA e da CBZ estão em conformidade com as recomendações (Tabela 5).

**Tabela 5** - Recuperação de BPA e CBZ após extração em fase sólida.

BPA adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	BPA média* ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
35,0	29,4 $\pm$ 0,7	83,9
150	123 $\pm$ 1	81,7
270	223 $\pm$ 2	82,5
CBZ adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	CBZ média* ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação%
35,0	32,3 $\pm$ 0,7	92,3
150	144 $\pm$ 1	96,3
270	267 $\pm$ 4	98,9

\* Média de 3 replicatas

Os resultados obtidos foram satisfatórios e as porcentagens de recuperação estão dentro do intervalo aceitável.

## 4.2 Ensaio de degradação

Os ensaios de degradação foram efetuados com soluções preparadas contendo uma pequena porcentagem de etanol e posteriormente com soluções sem etanol.

### 4.2.1 Ensaio de degradação com o preparo das soluções em água e etanol

Como já mencionado, alguns ensaios iniciais foram efetuados com as soluções de BPA e CBZ preparadas em etanol e água, devido à dificuldade de dissolução dos compostos em água, principalmente da CBZ.

#### 4.2.1.1 Avaliação da eficiência da enzima catalase bovina

A enzima catalase bovina decompõe o peróxido de hidrogênio, que é o reagente limitante da reação de foto-Fenton, portanto, a fim de cessar as degradações nos tempos pré-determinados para quantificação de BPA e CBZ, foi adicionada solução de catalase, que reage com peróxido residual e, portanto cessa a reação. Isso se deu pelo fato de que as amostras retiradas em cada tempo não poderiam ser analisadas imediatamente, pois o tempo de análise é superior ao período de retirada das amostras do meio reacional.

Para que se pudesse usar a catalase, foi necessário verificar a eficiência da mesma. Este teste foi efetuado com a retirada de quatro alíquotas durante degradação de BPA e CBZ, duas delas no tempo de 10 minutos de degradação e duas no tempo de 60 minutos (Tabela 6). As condições iniciais foram de 1,00 mg L<sup>-1</sup> de BPA e CBZ, 5,00 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,100 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup>. Uma das alíquotas de cada tempo foi filtrada e analisada por CLAE imediatamente, e na outra alíquota foi ajustado o pH, entre 6,00 e 8,00, para adição da catalase, que foi deixada sob agitação por 10 minutos e em seguida foi filtrada e injetada. As amostras com catalase foram armazenadas na geladeira durante o tempo de espera para as próximas injeções.

**Tabela 6** - Teste da eficiência da catalase.

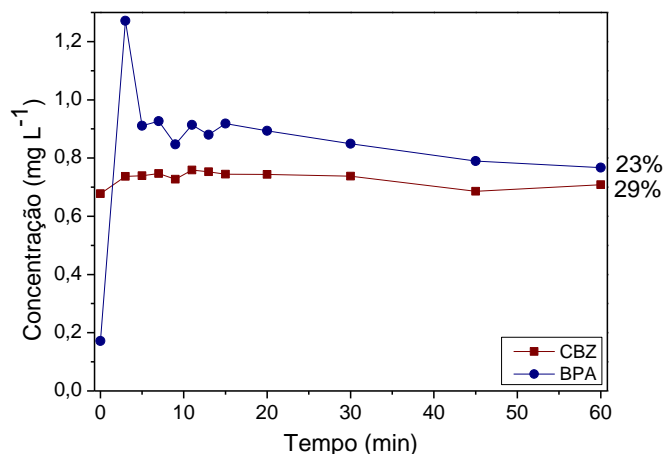
Tempo de Experimento (minutos)	Adição da enzima	Tempo de armazenagem (horas)	BPA (mg L <sup>-1</sup> )	CBZ (mg L <sup>-1</sup> )
10 min	Não	0	0,81	0,97
	Sim	0	0,79	0,95
	Sim	2	0,79	0,95
	Sim	4	0,79	0,95
	Sim	6	0,77	0,94
	Sim	12	0,77	0,95
	Sim	24	0,77	0,94
	Sim	48	0,76	0,95
60 min	Não	0	0,57	0,85
	Sim	0	0,58	0,85
	Sim	2	0,58	0,85
	Sim	4	0,57	0,85
	Sim	6	0,56	0,85
	Sim	12	0,56	0,85
	Sim	24	0,54	0,85
	Sim	48	0,53	0,85

Constatou-se que a concentração da CBZ praticamente não variou durante a armazenagem, já para o BPA ocorreu uma pequena variação após 4 horas de armazenamento. A partir destes resultados, adotou-se o procedimento de armazenar as amostras por no máximo 4 horas até as análises por CLAE para garantir a representatividade da amostra com o tempo de degradação.

#### 4.2.1.2 Ensaio preliminar de degradação

Foi preparada uma solução contendo BPA e CBZ na concentração de 1,00 mg L<sup>-1</sup> de cada composto. O pH da solução foi ajustado para o valor de 2,55 (± 0,08) e as concentrações iniciais de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram 0,0120 mmol L<sup>-1</sup> e 0,600 mmol L<sup>-1</sup> respectivamente. Nestas condições, a degradação de CBZ na

mistura atingiu 29% em 60 min enquanto que BPA atingiu 23% no mesmo tempo (Figura 15).



**Figura 15** - Degradação simultânea de BPA e CBZ por processo foto-Fenton. Concentrações iniciais: BPA = CBZ = 1,00 mg L<sup>-1</sup>; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = 0,0120 mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,600 mmol L<sup>-1</sup>; pH = 2,55 (± 0,08).

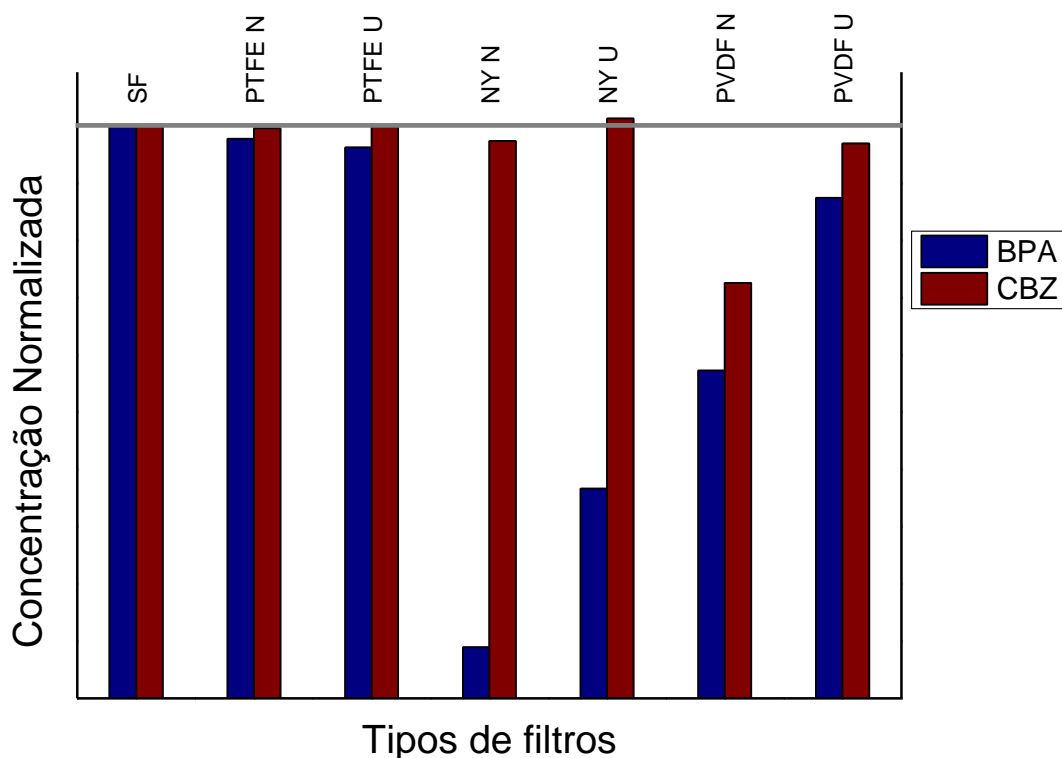
Como foi adicionado 1,00 mg L<sup>-1</sup> dos contaminantes, pode-se notar que os compostos têm a concentração diminuída no tempo zero e aumentada em 3 minutos. Essas variações podem ser devido à adsorção no reator, ou ainda, no filtro de PVDF utilizado. Por isso, foram feitos testes com outros filtros, com a finalidade de verificar a causa desse comportamento.

#### 4.2.1.3 Teste dos filtros

Para verificar possível retenção dos contaminantes no filtro, soluções 1,00 mg L<sup>-1</sup> de BPA e CBZ foram filtradas e analisadas por CLAE. A seleção dos filtros se deu após a verificação da disponibilidade e da compatibilidade dos solventes utilizados (etanol e água).

Foram testadas alíquotas sem filtrar e filtradas em três diferentes tipos de filtros: PTFE (politetrafluoretileno - teflon), NY (polyamida - nylon) e PVDF (difluoreto

de polivinilideno), todos com poros de 0,45  $\mu\text{m}$ , utilizando cada filtro duas vezes em sequência, sendo que os filtros foram lavados, com água, entre as filtrações e condicionados com a solução. Foi comparada a área obtida após cada filtração com a área obtida da solução sem filtração (Figura 16).

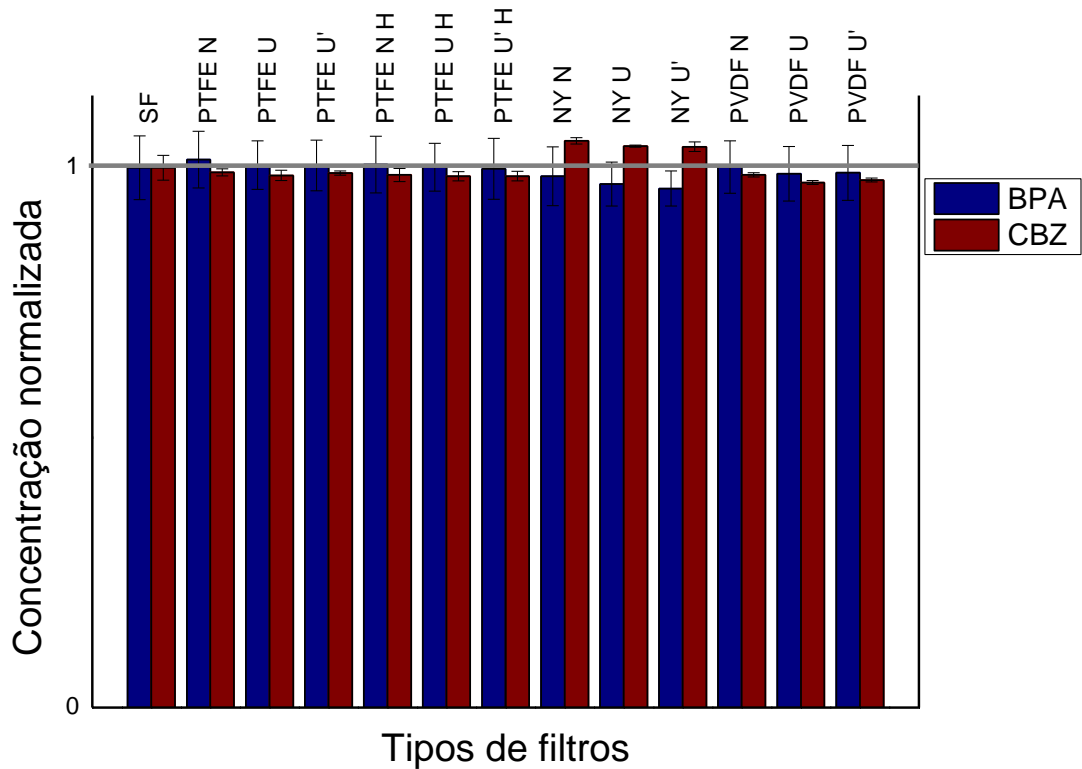


**Figura 16** - Comparação dos filtros utilizados na filtração de amostras contendo 1,00  $\text{mg L}^{-1}$  de CBZ e BPA. SF: Sem Filtrar; PTFE: politetrafluoretileno; NY: polyamida; PVDF: difluoreto de polivinilideno; N: novo; U: usado.

Os resultados mostram que houve retenção nos filtros de NY e de PVDF nas filtrações e que não houve variação significativa na filtração com os filtros de PTFE. O que poderia comprovar a retenção no teste preliminar de degradação.

Em outro experimento similar (Figura 17), porém em triplicata, solução de 1,00  $\text{mg L}^{-1}$  de BPA e CBZ foram analisadas antes e após filtração em quatro tipos diferentes de filtros: PTFE hidrofílico e hidrofóbico, NY e PVDF, todos com poros de

0,45 µm, utilizando-se cada filtro três vezes em sequência, sendo que os filtros foram lavados, com água, entre as filtrações e condicionados com a solução.



**Figura 17** - Comparação dos filtros utilizados na filtração de amostras contendo 1,00 mg L<sup>-1</sup> de CBZ e BPA. SF: Sem Filtrar; NY: polyamida; PTFE: politetrafluoretileno hidrofóbico; PTFE H: politetrafluoretileno hidrofílico; PVDF: difluoreto de polivinilideno; N: novo.

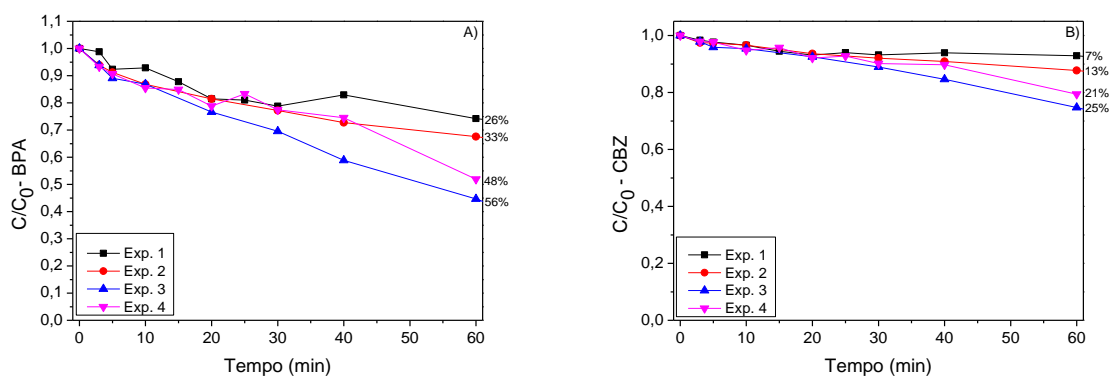
Diferentemente do primeiro teste, os resultados mostraram que não há diferença significativa na filtração com os diferentes filtros, e optou-se por utilizar os filtros de PTFE nos experimentos subsequentes, pois eles não tiveram variações significativas nos dois testes.

#### 4.2.1.4 Degradação simultânea em diferentes condições de degradação

Foram efetuados alguns experimentos de degradação simultânea em água, fortificada com  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$  de cada contaminante, BPA e CBZ (soluções estoques continham etanol), variando-se os parâmetros que influenciam as reações de foto-Fenton, como concentrações dos reagentes, pH e radiação, para verificar as melhores condições. As variações podem ser observadas na Tabela 7 e os resultados estão compilados nos gráficos (Figura 18).

**Tabela 7** - Porcentagem de degradação de BPA e CBZ após 60 min em diferentes condições de reação.

Exp.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	Fe (III) (mmol L <sup>-1</sup> )	Proporção H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe (III)	pH	Radiação UV	Tempo (min)	BPA (%)	CBZ (%)
1	5,00	0,100	50	2,55	Ausente	60	26	7
2	3,00	0,100	30	3,45	Presente	60	33	13
3	5,00	0,200	25	2,55	Presente	60	56	25
4	3,00	0,0600	50	2,55	Presente	60	48	21



**Figura 18** - Curvas de degradação em diferentes as condições de foto-Fenton. A) BPA. B) CBZ;  $C_{\text{inicial}}$  BPA e CBZ =  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ ; radiação UV presente e pH 2,55 ( $\pm 0,08$ ). Exp. 1:  $\blacksquare$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,00 mmol L<sup>-1</sup>; Fe (III) 0,100 mmol L<sup>-1</sup>; sem radiação. Exp. 2:  $\bullet$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,00 mmol L<sup>-1</sup>; Fe (III) 0,100 mmol L<sup>-1</sup>; pH 3,45. Exp. 3:  $\blacktriangle$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5,00 mmol L<sup>-1</sup>; Fe (III) 0,200 mmol L<sup>-1</sup>. Exp. 4:  $\blacktriangledown$  H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,00 mmol L<sup>-1</sup>; Fe (III) 0,06 mmol L<sup>-1</sup>.

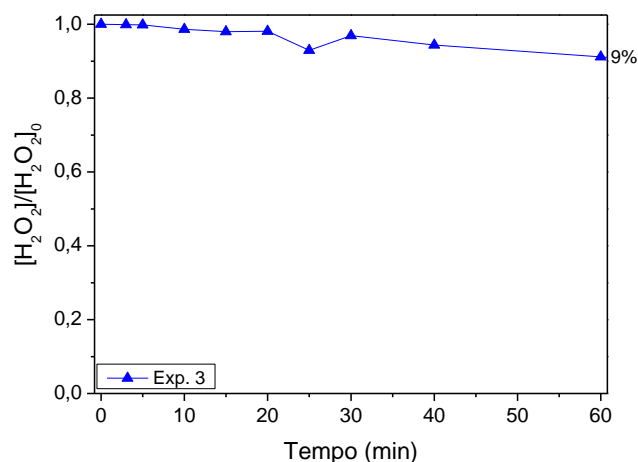
No experimento 1, mesmo com ausência de radiação, o BPA degradou 34% e a CBZ 9%. Correlacionado o experimento 1 com 4, apesar de terem a mesma



proporção de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$ , no mesmo tempo de reação, 60 minutos, a presença de radiação no experimento 4 contribui para praticamente dobrar a porcentagem de degradação de BPA e triplicar a de CBZ, pois é ela a responsável para redução de  $\text{Fe(III)}$  a  $\text{Fe(II)}$ , dando início à reação de Fenton.

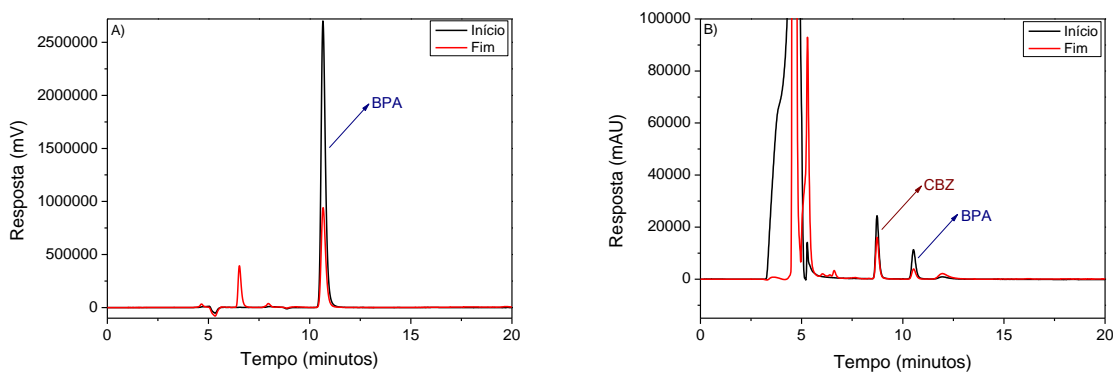
Os experimentos 4 e 2 apesar de terem diferentes proporções  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$ , 50 e 30 respectivamente e também valores de pH distintos entre si, de 2,6 e 3,4, respectivamente, tem mesma concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no entanto, o experimento 4 tem a degradação quase 1,5 vezes maior do que o experimento 2, tanto para o BPA quanto para CBZ, isso se deve provavelmente ao fato de que a faixa de pH ótimo para as reações de foto-Fenton está entre 2,5 e 3. É importante salientar que em todos os experimentos não houve variação significativa do pH final da solução. ( $\pm 0,1$ )

As variações nas condições entre os experimentos 4 e 3 mostram que apesar de terem o mesmo pH e presença de radiação UV, as maiores concentrações, tanto de  $\text{Fe(III)}$  como de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (experimento 3) contribuem para elevar a porcentagem de degradação de BPA e CBZ, o que leva à conclusão de que aumento das concentrações dos reagentes de Fenton é importante para a degradação desses compostos. O consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante a degradação neste experimento foi monitorado, para verificar se era um limitante da reação. Caso fosse completamente consumido, deveria ser repostado, porém apenas 11% foram consumidos após 70 min (Figura 19).



**Figura 19** - Consumo de  $H_2O_2$  durante degradação simultânea de  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$  de BPA e CBZ;  $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ ;  $0,200 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $Fe^{3+}$ ; pH 2,55 ( $\pm 0,08$ ).

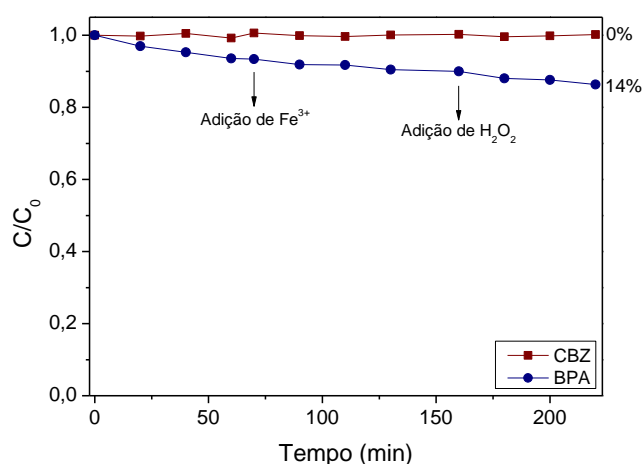
Apesar de um baixo consumo de  $H_2O_2$ , 56% de BPA e 25% de CBZ foram degradados em 60 minutos. Comparado-se os cromatogramas de degradação de cada contaminante, BPA e CBZ nos detectores de FLU e DAD respectivamente, nos tempos 0 e 70 minutos, início e fim da reação, verifica-se além da diminuição dos picos cromatográficos dos contaminantes o surgimento de novos picos nos tempos 6,5 e 8,0 minutos no FLU e entre 3,4 e 6,8 minutos no DAD que são referentes à produtos de degradação destes contaminantes (Figura 20).



**Figura 20** - Cromatogramas de degradação A) FLU em 0 e 70 minutos; B) DAD em 0 e 70 minutos.

Para tentar explicar porque a concentração de BPA era reduzida duas vezes mais do que a de CBZ, foi feito um experimento controle para avaliar possível retenção do BPA nas mangueiras do reator, que são de tygon e possuem em sua composição PVC (cloreto de polivinila) e podem conter BPA como plastificante. A presença de plastificante, provavelmente BPA, como um dos constituintes da mangueira indica a hipótese de possíveis interações entre eles (Bernardo et. al. 2015).

O experimento controle foi conduzido sem radiação e com ajuste do pH para 2,55 ( $\pm 0,08$ ) (Figura 21). Durante 70 minutos a solução contendo os contaminantes foi recirculada pelo reator e somente após este tempo foi adicionado solução de Fe(III) e em 160 minutos foi adicionado  $H_2O_2$ .



**Figura 21** - Experimento controle sem radiação, com as concentrações iniciais; pH = 2,55 ( $\pm 0,08$ ); CBZ = BPA = 1,00 mg L<sup>-1</sup>; Fe (III) = 0,0120 mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,600 mmol L<sup>-1</sup> ausência de radiação UV.

Como o objetivo não era degradar, as concentrações de Fe(III) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionadas foram baixas. Foi observado que não houve variação da concentração de CBZ durante todo o tempo do experimento, o que indica que não ocorreu retenção no reator, nem degradação nestas condições. Quanto ao BPA, sua concentração diminuiu 7% em 70 minutos de recirculação no reator na ausência de Fe(III) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que indica uma pequena retenção nos componentes do reator, que não foi influenciada pela adição de solução de ferro e peróxido uma vez que houve um decaimento linear de sua concentração atingindo, 10% em 160 minutos e 14%

em 220 minutos, favorecendo a hipótese de retenção de BPA nos componentes do reator.

Outra suposição foi de que a degradação foi prejudicada, tanto para o BPA, quanto para a CBZ, pela presença do solvente orgânico, etanol, que é solúvel em água e está disponível no meio reacional. Esse solvente pode sequestrar radical hidroxila, já que este ataca substâncias orgânicas sem seletividade. Portanto, adotou-se outro procedimento para os experimentos de degradação, excluindo o etanol na preparação da solução, com a finalidade de verificar alterações nas porcentagens de degradação, nas mesmas condições.

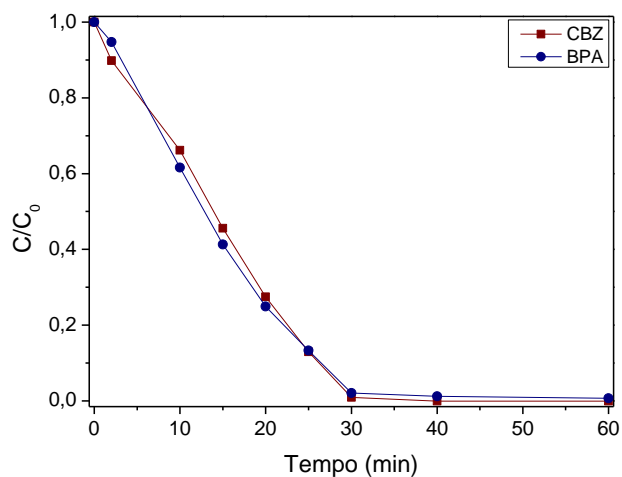
#### 4.2.2 Ensaio de degradação com o preparo das soluções em água

Considerando a hipótese de que o etanol estaria influenciando negativamente nas degradações, as soluções de BPA e CBZ foram preparadas sem adição de etanol, como consta no item 3.2.2. A partir de então, os experimentos subsequentes foram todos realizados com soluções de BPA e CBZ preparadas somente em água.

Tendo em vista as melhores condições de degradação estudadas até o momento e a retirada do etanol como solvente no preparo das soluções, foi efetuado um novo experimento, nas seguintes condições: 1,00 mg L<sup>-1</sup> de BPA e de CBZ; 5,00 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,200 mmol L<sup>-1</sup> de Fe (III). Porém, em 3 minutos a concentração de BPA e de CBZ, já estava abaixo do limite de detecção (3,3 e 2,7 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente), pois os dois compostos haviam sido degradados. O consumo de peróxido de hidrogênio também foi avaliado e o resultado foi de 27% em 60 minutos. Com isso, é possível afirmar que o etanol realmente estava prejudicando as degradações, pois o parâmetro modificado foi apenas a presença do etanol.

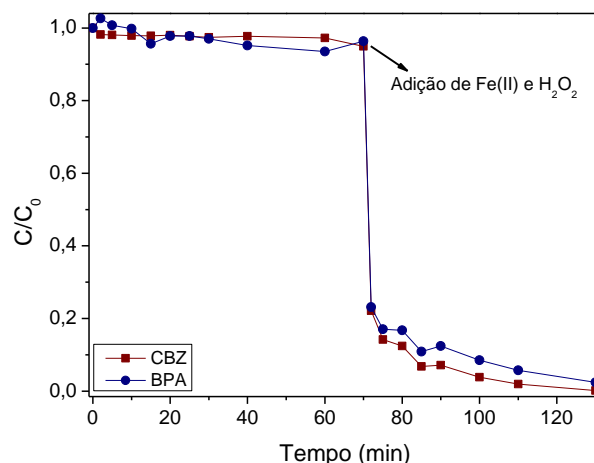
Objetivando estudar não só a degradação dos contaminantes, mas também o comportamento dos mesmos, um novo experimento foi feito, com a concentração dos reagentes de foto-Fenton reduzida em 4 vezes e mantendo a concentração dos compostos alvos em 1,00 mg L<sup>-1</sup> (Figura 22). Em 30 minutos a degradação dos

compostos foi de 98% do BPA e 99% da CBZ, tendo os compostos um comportamento muito similar, completamente diferente de quando havia etanol em solução.



**Figura 22** - Degradação de CBZ e BPA nas condições: 1,00 mg L<sup>-1</sup> de BPA e CBZ; 1,25 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,0500 mmol L<sup>-1</sup> de Fe (III); pH 2,55 (± 0,08) e radiação UV presente.

Com o intuito de verificar possível retenção no reator, realizou-se outro experimento controle (Figura 23), iniciado com solução aquosa 1,00 mg L<sup>-1</sup> de BPA e CBZ com ajuste de pH para 2,55 (± 0,08), que ficou recirculando no reator por 70 minutos, após esse tempo, foi adicionado Fe(II) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 23** - Controle reator e reação de Fenton, concentrações iniciais: CBZ = BPA = 1 mg L<sup>-1</sup>; 1,25 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0,0500 mmol L<sup>-1</sup> de Fe (II); pH 2,55 (± 0,08) e radiação UV ausente.

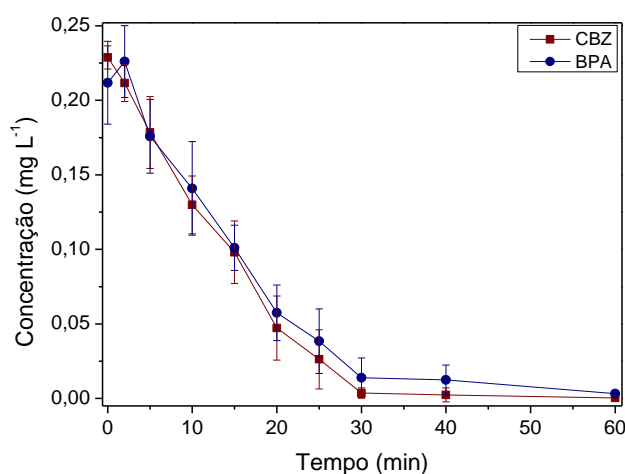
Os resultados mostram que praticamente não houve variação de concentração de BPA e CBZ somente com a recirculação dos compostos no reator, indicando que não houve retenção no reator, como havia ocorrido no experimento contendo etanol na solução (Figura 21). Porém, após a adição de Fe(II) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70 min) a concentração tanto de BPA como de CBZ diminuiu rapidamente como consequência da reação de Fenton atingindo quase 100% de degradação após 130 min.

#### 4.2.2.1 Degradação simultânea de BPA e CBZ em baixa concentração

A literatura tem relatado que BPA e CBZ não são eliminados com eficiência nos processos biológicos de tratamento de esgoto, os quais são encontrados na faixa de ng L<sup>-1</sup> a µg L<sup>-1</sup> nos efluentes (Tabela 1). Sendo assim, a concentração de BPA e CBZ utilizada nas degradações, que até o momento era de 1,00 mg L<sup>-1</sup>, foi reduzida em 4 vezes, bem como a concentração de Fe (III) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para que se mantivessem as proporções. Apesar de a concentração de 250 µg L<sup>-1</sup> ainda ser bastante superior à encontrada nestas amostras, menores concentrações não puderam ser estudadas

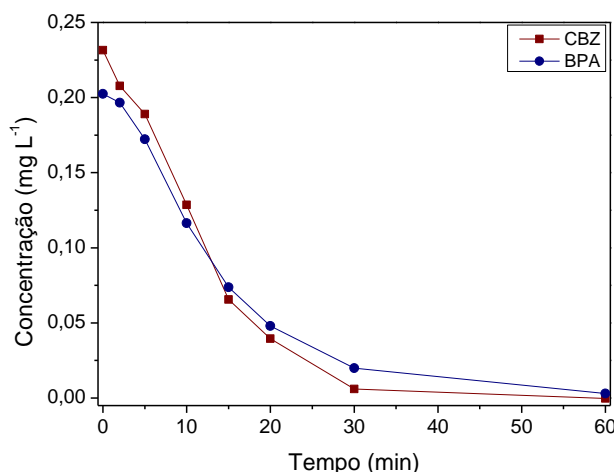
devido às limitações analíticas para a detecção destes compostos (sendo os LD do BPA e da CBZ, 3,3 e 2,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente).

A degradação nesta condição com menores concentrações, realizada em triplicata (Figura 24), resultou muito semelhante à anterior (Figura 22) atingindo 93 e 98 % de degradação para o BPA e para a CBZ, respectivamente, em 30 minutos a reação.



**Figura 24** - Degradação simultânea de BPA e CBZ em água. Concentrações iniciais: BPA = CBZ = 250  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Fe (III) = 0,0120 mmol;  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,300 mmol; pH 2,55 ( $\pm$  0,08) e radiação UV presente.

Para avaliar se a catalase também era eficiente para cessar as degradações feitas com solução estoque de padrão em água, ou seja, sem etanol, foram feitos três experimentos nas mesmas concentrações do anterior (Figura 24), porém sem adicionar a catalase. Para esse experimento foram realizadas 3 degradações: durante a primeira degradação foram retiradas amostras para análise em 0, 2 e 15 min, para a segunda degradação, nos tempos 5 e 20 min e para a terceira nos tempos de 10, 30 e 60 min (Figura 25).

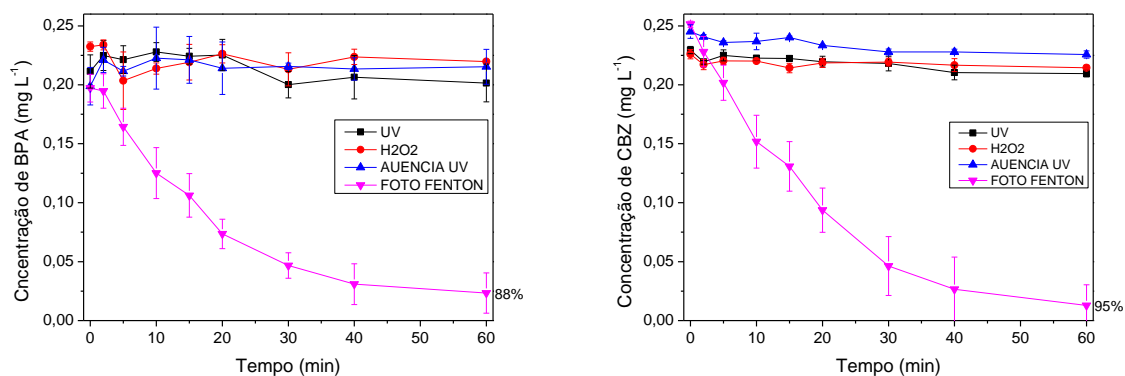


**Figura 25** - Degradações de BPA e CBZ com análise imediata das amostras sem adição de catalase, com as concentrações iniciais: BPA = CBZ =  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ ; Fe (III) =  $0,0120 \text{ mmol}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  =  $0,300 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH 2,55 ( $\pm 0,08$ ) e radiação UV presente.

Observa-se o mesmo comportamento da degradação, com resultados bastante próximos aos obtidos anteriormente (Figura 24), provando que a catalase está sendo eficiente para interrupção da degradação também nas soluções sem etanol.

Determinadas as concentrações de trabalho para o BPA, CBZ, Fe (III) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foram feitos alguns experimentos controles em triplicata (Figura 26), para avaliar a influência dos reagentes envolvidos no processo foto-Fenton, pois estes podem promover diversas reações que levam à formação de radicais hidroxilas em menor proporção, quando comparado com a reação principal de Fenton.





**Figura 26** - Degradação de A) BPA e B) CBZ; com as concentrações iniciais de: BPA = CBZ = 250 µg L<sup>-1</sup> e 2,55 (± 0,08) Fe (III) = 0,0120 mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,300 mmol L<sup>-1</sup>. UV: —■— somente radiação UV. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: —●— H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,300 mmol L<sup>-1</sup>. Ausência de UV: —▲— Fe (III) = 0,0120 mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,300 mmol L<sup>-1</sup>. Foto-Fenton: —▼— Fe (III) = 0,0120 mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,300 mmol L<sup>-1</sup> e radiação UV.

Os experimentos controles nestas concentrações não mostraram variações significativas das concentrações de BPA e CBZ sob irradiação UV, na presença de somente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e na ausência de irradiação indicando que a rápida diminuição da concentração dos contaminantes deve-se à degradação pelo processo foto-Fenton.

#### 4.2.3 Degradação simultânea de BPA e CBZ em amostra de efluente de ETE

Do efluente coletado, de pH 7,00, foi medido o COT e o COD e os resultados mostram uma concentração relativamente alta de carbono inorgânico e baixa de material orgânico particulado, uma vez que os valores após filtração foram próximos aos da amostra sem filtrar (Tabela 8).

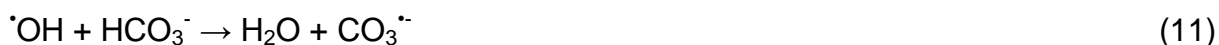
**Tabela 8** - Análise de carbono orgânico e inorgânico do efluente em mg L<sup>-1</sup>.

	Carbono Total	Carbono Inorgânico	Carbono Orgânico Total
Sem Filtrar	73,35	51,77	21,58
Filtrado	69,04	49,33	19,71*

\* Carbono Orgânico Dissolvido.

Os ensaios de degradação foram feitos com a amostra de efluente sem filtrar. No entanto, as amostras retiradas durante a degradação foram filtradas, antes de serem analisadas.

Como o carbono inorgânico era elevado, para diminuí-lo, ajustou-se o pH para 2,6 e a amostra permaneceu 1 hora e 40 minutos sob agitação para eliminação de carbonato e bicarbonato, uma vez que em meio ácido os carbonatos formam  $\text{CO}_2$ . A eliminação do carbonato e bicarbonato é necessária, pois eles podem prejudicar a degradação, porque sequestram radical hidroxila e geram radicais menos oxidantes Eq 11 e 12.



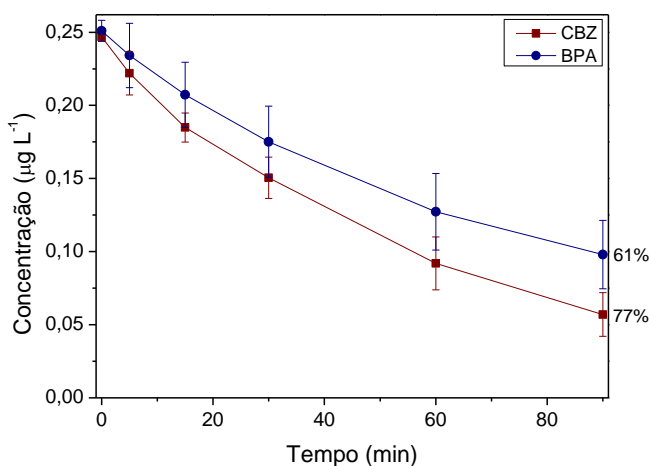
Após fortificar o efluente com  $250 \mu\text{g L}^{-1}$  de BPA e CBZ, foi feita a degradação nas mesmas condições do experimento anterior, em duplicata, utilizando EFS para cessar a reação e fazer “clean up” das alíquotas retiradas nos tempos pré determinados. Em um dos experimentos, nos mesmos tempos que alíquotas foram retiradas e analisadas por CLAE, alíquotas foram retiradas, filtradas e determinada a concentração de COD durante toda a degradação (Tabela 9).

**Tabela 9** - Determinação de COD durante degradação de BPA e CBZ em amostra de efluente de ETE.

Tempo (min)	CT	CI	COD
0	14,34	0,466	13,87
5	14,56	0,287	14,27
15	14,78	0,223	14,53
30	15,60	0,148	15,45
60	16,62	0,129	16,49
90	18,01	0,138	17,87

O aumento da concentração de carbono orgânico dissolvido pode ser referente às substâncias que ao decorrer da degradação tenham solubilizado. As concentrações dos reagentes de Fenton utilizadas não foram suficientes para

degradar a matéria orgânica do efluente, pois esse efluente já passou por processo biológico e os compostos que ainda permaneceram podem ser recalcitrantes. Mas, ainda assim, a porcentagem de degradação de BPA foi de 61% e de CBZ de 77% em 90 minutos (Figura 27).



**Figura 27** - Degradação de BPA e CBZ em efluente de estação de tratamento de esgoto, com as concentrações iniciais de: BPA = CBZ = 250 µg L<sup>-1</sup>; Fe (III) = 0,012 mmol; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,30 mmol; pH = 2,6; Radiação UV.

Comparado-se os cromatogramas de degradação de cada contaminante, BPA e CBZ nos detectores de FLU e DAD respectivamente, nos tempos 0 e 90 minutos, início e fim da reação, verifica-se além da diminuição dos picos cromatográficos dos contaminantes o surgimento de novos picos nas faixas de 4,3 a 6,5 minutos no FLU e 4,1 a 6,2 minutos no DAD, que se referem a produtos de degradação destes contaminantes (Figura 28).

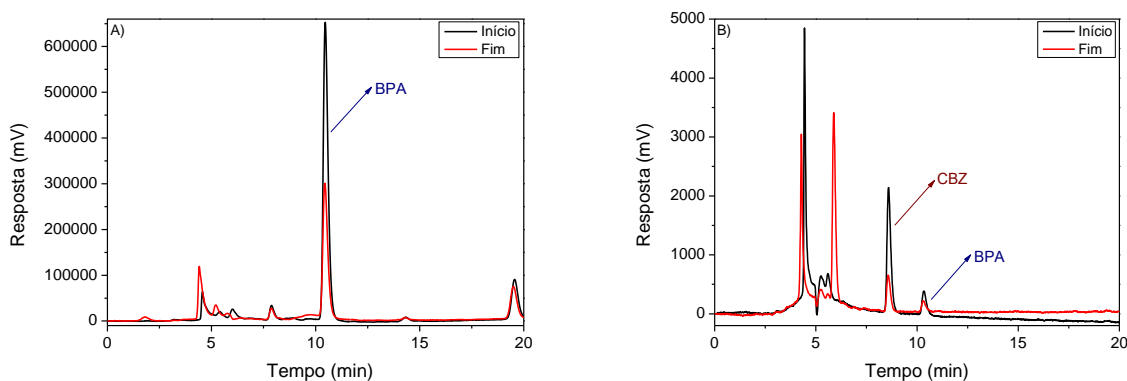


Figura 28 - Cromatogramas de degradação obtidos em 0 e 90 minutos por A) FLU e B) DAD.

### 4.2.3 Cinética de degradação

Segundo SKOUMAL et al. (2006), reações de degradação envolvendo oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio, possuem a concentração do agente de degradação ( $\bullet\text{OH}$ ) constante com relação ao composto a ser degradado, BPA e CBZ, o que leva a uma cinética dependente apenas da concentração dos contaminantes, comportando-se como pseudo-primeira ordem, o que foi comprovado pelas curvas de  $\ln C/C_0$  em função do tempo (cinéticas de primeira ordem), sendo  $C$  a concentração no tempo  $t$  e  $C_0$  a concentração inicial (Figura 29).

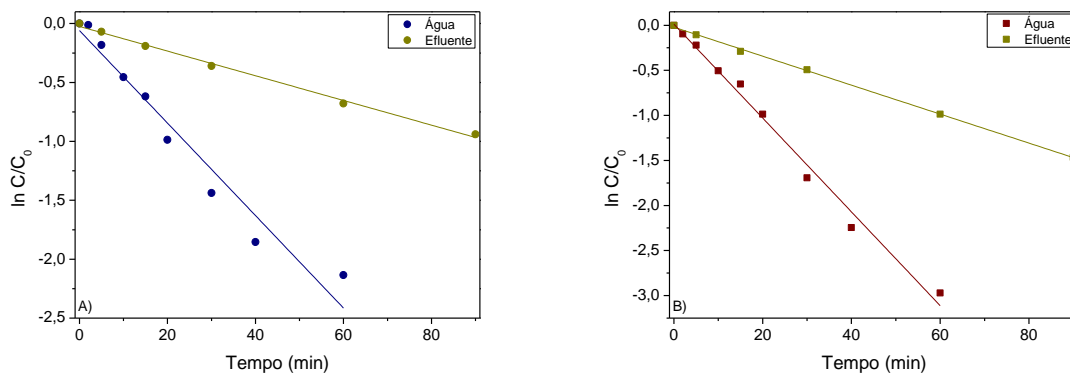


Figura 29 - Avaliação cinética das degradações em água e em efluente A) BPA; B) CBZ.

A partir da regressão linear foi possível obter a constante cinética de pseudo primeira ordem ( $k$ ) e o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) a partir da Equação 13 (Tabela 10):

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (13)$$

**Tabela 10** - Dados da cinética das degradações.

Experimento	BPA			CBZ		
	$k$	$t_{\frac{1}{2}}$ (min)	$R^2$	$k$	$t_{\frac{1}{2}}$ (min)	$R^2$
Em água purificada	0,0392	17,66	0,9519	0,0521	13,31	0,9886
Em efluente	0,0105	66,20	0,9953	0,0161	43,11	0,9990

O tempo de meia vida possibilita a obtenção de uma boa estimativa do tempo necessário para que o contaminante seja degradado. Comparando-se a degradação entre os compostos, apesar de serem próximos, observa-se que o  $t_{1/2}$  da CBZ foi menor do que o do BPA, tanto na degradação em água como no efluente. Comparando-se as matrizes, água e efluente, o  $t_{1/2}$  foi quase 4 vezes e 3 vezes menor para a CBZ e para o BPA, respectivamente, na degradação em água, que também apresentou maiores porcentagens de degradação do que no efluente, no mesmo tempo. Esta diferença deve-se à complexidade do efluente, que pode conter diversos tipos de substâncias que prejudicam a oxidação.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a degradação de dois compostos simultaneamente, o BPA e a CBZ. Esses compostos foram escolhidos por serem classificados como contaminantes emergentes, tendo um potencial risco à saúde, mas não possuem legislação regulatória e por serem frequentemente encontrados no meio ambiente pela alta produção e recalcitrância.

A determinação desses compostos foi feita por CLAE utilizando dois detectores acoplados em série, o detector de FLU para o BPA e DAD para a CBZ. Apesar de o detector de FLU apresentar maior sensibilidade, os LD e LQ para os dois compostos foram próximos.

Como a CBZ é pouco solúvel em água, a escolha de preparar as soluções estoque dos dois compostos em etanol-água, prejudicou as degradações, pois o etanol é sequestrante de radical hidroxila. Porém, isso foi resolvido preparando solução acidificada de CBZ.

Nos ensaios de degradação em água, que continham etanol, a CBZ degradou duas vezes menos do que o BPA. Porém, quando o etanol foi excluído do preparo das soluções observou-se um comportamento diferente, em que a CBZ apresentou degradação semelhante à do BPA e as porcentagens de degradação foram superiores quando as soluções não continham etanol.

O método de degradação desenvolvido para baixas concentrações ( $250 \mu\text{g L}^{-1}$ ) de BPA e CBZ, utilizando  $0,012 \text{ mmol L}^{-1}$  de Fe (III) e  $0,30 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi eficiente tanto para água purificada quanto para o efluente de ETE. Após 90 minutos de tratamento as concentrações remanescentes de BPA e CBZ no efluente foram  $81,4 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $46,4 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente. Em água essas concentrações ficaram abaixo do limite de detecção após 60 minutos.

Para interromper as degradações em água foi utilizada a enzima catalase bovina, que pelos testes realizados, foi eficiente em sua função. A EFS empregada foi eficiente para “clean up” da amostra e também para cessar a reação nas degradações em efluente de ETE, com altas porcentagens de recuperação.

Considerando a cinética das degradações com soluções estoque preparadas em água, nas diferentes matrizes, água e efluente, apesar de o tempo de meia vida dos contaminantes ser mais elevado na matriz real, devido ao conteúdo de matéria orgânica do efluente, nas duas matrizes altas porcentagens de degradação foram atingidas tanto para o BPA, quanto para a CBZ.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução - RDC nº 41, de 16 de setembro de 2011**. Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em amadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providências. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041\\_16\\_09\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html)>. Acesso em: 20 jul. 2016.
- ALMEIDA, A.; CALISTO, V.; ESTEVES, V. I.; SCHNEIDER, R. J.; SOARES, A. M. V. M.; FIGUEIRA, E.; FREITAS, R. Presence of the pharmaceutical drug carbamazepine in coastal systems: effects on bivalves. **Aquatic Toxicology**, v. 156, p. 74-87, 2014.
- AQUINO, S. F. de; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.
- BARBOSA, K. B. F.; COSTA, N. M. B.; ALFENAS, R. de C. G.; PAULA, S. O. de; MINIM, V. P. R.; BRESSAN, J. Estresse oxidativo: conceito, implicações e fatores modulatórios. **Revista de Nutrição**, v. 23, n. 4, p. 629-643, jul./ago. 2010.
- BERETTA, M.; BRITTO, V.; TAVARES, T. M.; SILVA, S. M. T.; PLETSCH, A. L. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 7, p. 1278-1286, 2014.
- BERNARDO, P. E. M.; NAVAS, S. A.; MURATA, L. T. F.; ALCÂNTARA, M. R. da S. de. Bisfenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade – uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 74, n. 1, p. 1-11, 2015.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação animal e medicamentos veterinários**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Laboratorio/Guia-de-validacao-controle-de-qualidade-analitica.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Laboratorio/Guia-de-validacao-controle-de-qualidade-analitica.pdf)>. Acesso em: 25 jul. 2016.
- BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental –. **Sistema nacional de informações sobre saneamento: diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2014**. Brasília, DF, 2016. 212 p.
- CAREGHINI, A.; MASTORGIO, A. F.; SAPONARO, S.; SEZENNA, E. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 8, p. 5711-5741, Apr. 2015.
- DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, p. 907-938, 1999.



DEBLONDE, T.; LEGUILLE, C. C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442-448, 2011.

DREWES, J. E.; HEBERER, T.; RAUCH, T.; REDDERSEN, K. Fate of pharmaceuticals during ground water recharge. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v. 23, n. 3, p. 64-72, 2003.

ECONOMOU, A.; BOTITSI, H.; ANTONIOU, S.; TSIPI, D. Determination of multi-class pesticides in wines by solidphase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 5856-5867, 2009.

FAUST, B. C.; HOIGNE J. Photolysis of Fe(III)-hidroxy complexes as souces of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment, Part A**, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.

FAWELL, J.; ONG, C. N. Emerging contaminants and the implications for drinking water. **International Journal of Water Resources Development**, v. 28, n. 2, p. 247-263, 2012.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemical Society**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FONTENELE, E. G. P.; MARTINS, M. R. A.; QUIDUTE, A. R. P.; MONTENEGRO JÚNIOR, R. M. Contaminantes ambientais e os interferentes endócrinos. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 54, n. 1, p. 6-16, 2010.

FUNARI, C. S.; CARNEIRO, R. L.; ANDRADE, A. M.; HILDER, E. F.; CAVALHEIRO, A. J. Green chromatographic fingerprinting: an environmentally friendly approach for the development of separation methods for fingerprinting complex matrices. **Journal of Separation Science**, v. 37, p. 37-44, 2014.

GAMA, M. R. Processos Fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. **Revista de Virtual Química**, v. 4, n. 6, p. 777-787, 2012.

GOMEZ, M. J.; MARTINEZ BUENO, M. J.; LACORTE, S.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 993-1002, 2007.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London, Series A**, v. 147, n. 861, p. 332-351, 1934.

HORDERN, B. K.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, p. 363-380, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Infográfico**: dados gerais do município. Brasília, DF. Araraquara. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/painel/painel.php?codmun=350320>>. Acesso em: 02 ago. 2016.

LANÇAS, F. M. Introdução. In: \_\_\_\_\_. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: RiMa, 2004. Cap. 1, p. 1-17.

LEE, H.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1094, p. 122-129, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fento e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PETROVIC, M.; GROS, M.; BARCELÓ, D. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. **Jornal of Chromatography A**, v. 1124, p. 68-81, 2006.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.

RADJEVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. **Analytical & Bioanalytical Chemistry**, v. 387, p. 1365-1377, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, R. L. V. **Uso de etanol como modificador orgânico de fase móvel para cromatografia líquida de alta eficiência**. 1999. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

ROCHESTER, J. R. Bisphenol A and human health: a review of the literature. **Reproductive Toxicology**, v. 42, p. 132-155, 2013.

SADEK, P. C. Physical and chemical solvent properties. In: \_\_\_\_\_. **The HPLC solvent guide**. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 2002. Chap. 1, p. 1-44.

SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Mineralization of paracetamol by ozonization catalyzed with  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and UVA light. **Applied Catalysis, B: Environmental**, v. 66, p. 228-240, 2006.

SOUSA, D. N. R.; MOZETO, A. A.; CARNEIRO, R. L.; FADINI, P. S. Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 484, p. 19-26, 2014.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TOLEDO NETTO, P.; TEIXEIRA JÚNIOR, O. J.; CAMARGO, J. L. V. de; RIBEIRO, L. M.; MARCHI, M. R. de. A rapid, environmentally friendly, and reliable method for pesticide analysis in high-fat samples. **Talanta**, v. 101, p. 322-329, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Biomonitoring: Bisphenol A (BPA)**. Disponível em: <<http://www2.epa.gov/ace/biomonitoring-bisphenol-bpa>>. Acesso em: 20 ago. 2015.

UN-WATER. **UN-Water statement on water quality: World Water Day, March 22, 2010**. Geneva, 2010. Disponível em: <[http://www.unwater.org/downloads/unw\\_wwd\\_statement1.pdf](http://www.unwater.org/downloads/unw_wwd_statement1.pdf)> Acesso em: 05 out. 2015.