



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE PRINCÍPIO ATIVO DE  
ANTICONCEPCIONAL FEMININO VIA PERSULFATO DE SÓDIO  
ATIVADO POR UV**

Autor: Alan Gomes da Câmara

Orientador: Humberto Neves Maia de Oliveira

Coorientador: Osvaldo Chiavone Filho

**NATAL**

**2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ALAN GOMES DA CÂMARA**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE PRINCÍPIO ATIVO DE  
ANTICONCEPCIONAL FEMININO VIA PERSULFATO DE  
SÓDIO ATIVADO POR UV**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Humberto Neves Maia Oliveira

Coorientador: Osvaldo Chiavone Filho

**NATAL**

**2016**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ALAN GOMES DA CÂMARA**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE PRINCÍPIO ATIVO DE  
ANTICONCEPCIONAL FEMININO VIA PERSULFATO DE  
SÓDIO ATIVADO POR UV**

**Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira  
Orientador**

---

**Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho  
Coorientador**

---

**Dra. Celyna Káritas Oliveira da Silva**

Este trabalho é dedicado a Deus,  
minha família e aos amigos que  
sempre estiveram comigo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por permitir que eu chegasse até aqui, guiando meus passos e minhas decisões.

À minha família, especialmente a minha mãe Francisca e ao meu pai (*in memoriam*), meus irmãos, Wilton e Fagner e aos demais familiares que nunca deixaram que nada tirasse meu foco e tomaram para si todas as dificuldades para não me deixar desanimar.

À memória minha avó de coração, Rosa Soares, e seus filhos Silvio e Maria Soares, que juntamente com os demais foram de fundamental importância para que eu me tornasse o que hoje sou.

Agradeço ao meu orientador, professor Humberto, pela paciência e calma em meus momentos de desespero. À minha amiga e orientadora, Celyna, por sempre acreditar em meu potencial e por sua positividade, além de ser a melhor solucionadora de problemas que conheço, me mostrando que mesmo no momento onde tudo dava errado havia uma coisa boa à ser aprendida. Ao professor Eduardo Lins e ao Professor Osvaldo Chiavone pelas grandes oportunidades, ao meu amigo e primeiro mentor, o professor Ricardo Paulo, pelo grande apoio desde o início desta luta. Aos técnicos do laboratório pelo auxílio e prontidão, Thyrone, Paulino e Cristiane.

Aos meus amigos, que me acompanharam desde o início da graduação e iniciação científica, pelo companheirismo, lealdade e pelos “puxões de orelha”. Alessandra, Silvia, Edlin, Lívia, Láysa, Iêda, Ana Karoline, Taniele e Patrícia.

À pessoa que mais ouviu minhas lamúrias e meus planos de futuro, Martha Keyla, minha companheira. Um futuro brilhante nos espera, nossa vida se inicia agora, vamos viver, *Carpe diem*.

“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 Calcutá

## RESUMO

Atualmente, muitos estudos relacionados aos efeitos da contaminação de corpos d'água por poluentes emergentes estão sendo desenvolvidos. Resíduos de hormônios estão cada vez mais presentes em efluentes domésticos devido, muitas vezes, a ingestão e posterior excreção de medicamentos utilizados como reguladores das funções endócrinas e reprodutivas. Os tratamentos convencionais aplicados aos efluentes domésticos, nas estações de tratamento, são ineficientes, devido principalmente à falta de informações e de técnicas de detecção e caracterização destes poluentes, que mesmo em concentrações baixíssimas, são capazes de promover efeitos nocivos aos ecossistemas onde são lançados. Os Processos oxidativos avançados, são processos em que radicais oxidantes são produzidos, a fim de reagir e degradar a matéria. Estes tipos de processos são amplamente utilizados para o tratamento de contaminantes orgânicos, pois apresentam alta eficiência na degradação. Os ensaios foram realizados em um reator fotoquímico composto por duas lâmpadas fluorescentes de luz negra, de 40 W de potência cada. Os resultados obtidos apresentam degradação superior aos 90% do EE2 em um tempo de reação de 30 minutos, utilizando 20 g/L de oxidante em pH 4.

**Palavras-chave:** Etinilestradiol, Fotoquímica, oxidação, degradação, persulfato.

## ABSTRACT

Currently, many studies related to the effects of water bodies contamination by emerging pollutants are being developed. Mainly due to lack of information for the detection and characterization techniques of these pollutants, conventional treatment techniques are not efficient, requiring additional steps to the treatment. Advanced oxidation processes are treatment techniques in which radicals are produced in order to react and to degrade the pollutant. This work studies the oxidation process of the emerging pollutant 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) using UV activated persulfate. Experiments were carried out in a photochemical reactor using two 40 W fluorescent black light. Results indicate more than 90% of EE2 degradation using 20 g / L of oxidant at pH 4 in 20 min of reaction.

**Keywords:** Ethinylestradiol.photochemistry.oxidation.degradation.persulfate.

## ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivos .....	3
1.2 Objetivos Específicos.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1 17 $\alpha$ – Ethinilestradiol.....	4
2.1.1 Estrutura Química .....	4
2.1.2 Propriedades Físico-químicas .....	4
2.1.3 Classificação Toxicológica .....	5
2.1.4 Consumo de EE2 .....	5
2.1.5 Principais Efeitos Nocivos à Saúde Humana .....	6
2.1.6 Principais rotas de contaminação do EE2 no meio ambiente .....	7
2.2 Processos de Tratamento de Efluentes Industriais .....	8
2.2.2 Processos Oxidativos Avançados .....	8
2.3 Persulfato de Sódio Ativado por Irradiação UV .....	10
2.4 Reator Parabólico Com Luz Negra .....	12
2.5 Extração em Fase Sólida .....	13
3 METODOLOGIA .....	16
3.1 Materiais Utilizados .....	16
3.2 Solução de Contaminante .....	17
3.3 Solução de Trabalho .....	17
3.4 Procedimento Experimental .....	18
3.4.1 Método Analítico .....	19
4 RESULTADOS .....	20
4.1 Planejamento Experimental .....	20
4.2 Resultados Obtidos .....	20
5 CONCLUSÕES .....	25
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	26

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação toxicológica aguda segundo seu DL50. ....	5
Tabela 2 -Possíveis efeitos do EE2 na saúde humana com uso em terapias de reposição hormonal e como contraceptivo. ....	6
Tabela 3 - Tipos de processos oxidativos avançados .....	9
Tabela 4 - Oxidantes mais utilizados e respectivas reações .....	1010
Tabela 5 - Equipamentos e reagentes utilizados .....	16
Tabela 6 – Tempo reacional .....	18
Tabela 7 – Condições adotadas para o cromatógrafo líquido .....	19
Tabela 8 – Níveis das variáveis em estudo .....	20
Tabela 9 – Resultados obtidos com os ensaios de degradação .....	21

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Estrutura do 17 $\alpha$ – Etinilestradiol e (b) do 17 $\beta$ - Estradiol .....	4
Figura 2 - Possíveis rotas dos poluentes emergentes no meio ambiente.....	7
Figura 3 - Formula estrutural da molécula do persulfato de sódio.....	11
Figura 4 - Esquema do sistema utilizado nos experimentos de degradação .....	12
Figura 5 - Fotografia de um dos módulos reacionais do reator parabólico.....	13
Figura 6 - Etapas envolvidas na SPE: condicionamento do sorvente, adição da amostra, remoção dos interferentes e eluição do analíto .....	13
Figura 7 - Fluxograma do processo.....	17
Figura 8 – Superfície de contorno relacionando a concentração de poluente e do oxidante com a eficiência da degradação do processo .....	23
Figura 9 – Superfície de contorno relacionando o pH do meio e a concentração do oxidante com a eficiência de degradação do processo.....	23
Figura 10 – Superfície de contorno relacionando o pH do meio e a concentração de poluente com a eficiência de degradação do processo.....	24
Figura 11 – Degradação do hormônio EE2 em função do tempo para o processo em diversas condições.....	24

## LISTA DE ABREVIACÕES

Acetonitrila .....	ACN
cido Desoxirribonucleico .....	DNA
Desreguladores Endócrinos .....	DE
Dose Letal Mediana .....	DL50
Escheria Coli .....	E. Coli
Estaco de Tratamento de Esgoto .....	ETE
Estradiol .....	E2
High Pressure Liquid Cromatography .....	HPLC
Interferente endócrino .....	IE
Nonifenol .....	NP
Partes por Milhão .....	ppm
Planejamento Fatorial de Composto Central .....	CCD
Poluente Emergente .....	PE
Processos Oxidativos Avançados .....	POA
Solid Phase Extraction .....	SPE
Vitelogenina .....	VTG
17-Etinilestradiol .....	EE2

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias médico-farmacêuticas tem trazido grandes avanços para os tratamentos de doenças ou deficiências endócrinas, além desse fim tais tecnologias podem ser empregadas em defensivos agrícolas, aditivos alimentares, produto de higiene pessoal entre outros. Estas tecnologias trouxeram grandes benefícios no que se refere a qualidade de vida dos seres humanos, entretanto, possuem grande potencial de poluição quando lançados no meio ambiente (SILVA, 2015). A presença de resíduos de fármacos e agentes desreguladores endócrinos no meio ambiente tem recebido considerável atenção nos últimos anos, devido principalmente a sua detecção em resíduos sanitários domésticos e sistemas de abastecimento de água (MASTERS et al. 2004). Devido as suas características químicas e sua potencial capacidade poluidora, o tratamento é de fundamental importância.

Os poluentes emergentes, nova classe de contaminantes, estão sendo alvo de estudo mundial por apresentarem potencial ameaça ao ambiente, à saúde humana, e devido a entrada contínua no meio ambiente. Os PE ainda não possuem valores orientadores e nem métodos analíticos regulamentados pelos órgãos ambientais (DEBLONDE, 2011). Este grupo de contaminantes apresenta mais de 40.000 substâncias que incluem fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios sintéticos e naturais, pesticidas e plastificantes (CETESB, 2013).

Os fármacos tais como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, anti-inflamatórios, entre outros, têm sido encontrados em todo o mundo em águas superficiais e subterrâneas (HEBERER et al., 2001). As principais fontes desses contaminantes são as águas superficiais, os esgotos domésticos e industriais, os sedimentos marinhos, o solo e o lodo biológico de Estações de tratamento de Esgotos – ETE's (BILA et al., 2007).

A persistência apresentada pelos estrógenos deve-se ao fato de sua continua introdução em ambientes de vida aquática, por meio da disposição inadequada de esgoto sanitário, industrial e pelo uso de lodo ativado nas ETE's. (QIUJIN et al., 2009; Lin et al., 2013). Esses hormônios encontram o seu caminho para a superfície e as águas subterrâneas, através de instalações de tratamento de esgotos, e através do escoamento superficial e lixiviação de terras agrícolas. Águas residuais provenientes de fontes industriais, tais como instalações de produção de hormônio sintético, também contribuem para a carga de hormônio no ambiente (NAGPAL & MEAYS, 2009).

Apesar de existirem diversos tipos de desreguladores endócrinos, alguns deles se destacam por serem encontrados com maior frequência no meio ambiente, apresentar-se em diversas fontes de contaminação e por aparecer em maiores concentrações como: nonilfenol (4-NP), estradiol (E2) e 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol (EE2) (PÁDUA, 2009).

O estrogênio sintético EE2, é amplamente utilizado na medicina, em terapias de reposição e métodos contraceptivos, pois afetam o sistema endócrino de peixes em concentrações de 1 ngL<sup>-1</sup>, podendo ser encontrados no ambiente em concentrações da ordem de  $\mu$ gL<sup>-1</sup> a ngL<sup>-1</sup> (BILA E DEZOTTI, 2007). Entre os estrógenos que vem sendo lançados diariamente no esgoto, o EE2 utilizado em pílulas contraceptivas, é considerado o hormônio mais persistente no ambiente (TERNES *et al.*, 1999), apresentando um tempo de meia-vida de cerca de 14 dias no meio aquático e é, portanto, relativamente persistente em comparação a estrógenos naturais (Shore *et al.*, 1993). Mulheres que fazem uso de contraceptivos orais excretam cerca de 10  $\mu$ g de EE2 por dia (JOHNSON *et al.*, 2000; BHANDARI *et al.*, 2015). EE2 não é completamente removido durante o tratamento convencional das águas residuais, levando à contaminação das águas superficiais (BHANDARI *et al.*, 2015).

O EE2 tem o potencial de afetar adversamente as vias hormonais sensíveis que regulam as funções reprodutivas. Em organismos aquáticos, por exemplo, os efeitos adversos podem ser expressos em termos de redução da produção de vitelogenina, perturbação o desenvolvimento de diferenciação sexual, altera característica sexuais secundárias, reduz a fecundidade (LÄNGE *et al.*, 2001), afeta a produção de ovos, além de promover a feminização de peixes machos (NAGPAL & MEAYS, 2009). No Brasil, o EE2 foi detectado em esgoto doméstico a concentração 0,006  $\mu$ g/L (TERNES, 1999). Há provas inequívocas de que produtos químicos desreguladores endócrinos podem prejudicar a reprodução e efeitos a longo prazo sobre as populações de peixes selvagem (JOBLIN *et al.*, 2002; KIDD *et al.*, 2007). O sucesso reprodutivo na maioria das espécies de peixes depende, em parte, na sua capacidade de executar comportamento cortejamento correto. Com a modificação dos padrões de comportamento é possível que ocorra mudança na competição reprodutiva das espécies, mudando assim a dinâmica da população (KIME, 1998). Em uma série de espécies de peixes, o comportamento de corte masculino tem se mostrado sensível (BAASTRUP; HENRIKSEN., 2015).

As maiorias destes micropoluentes não são totalmente removidas com os métodos atuais de tratamento de água e são facilmente detectados em água potável, deste modo novos métodos

para degradação/remoção estão sendo aplicados no tratamento destes. Entre eles, os processos de oxidação avançados são meios bastante eficazes para degradar micropoluentes durante tratamento de água potável (IKEHATA *et al*, 2006; JIN *et al*, 2012).

Os processos oxidativos avançados tem se mostrado eficientes no tratamento de contaminantes orgânicos dispostos em meio aquoso, devido a sua característica de geração de radicais capazes de interagir com os contaminantes até sua posterior degradação. O tratamento abordado neste trabalho baseia-se na degradação do hormônio sintético 17 $\alpha$  – Etinilestradiol por radicais sulfatos advindos da ativação por irradiação ultravioleta do oxidante persulfato de sódio.

## 1.1 Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo estudar e avaliar a eficiência do processo de oxidação por persulfato de sódio ativado por irradiação ultravioleta na degradação do poluente emergente 17  $\alpha$  – Etinilestradiol presente em meio aquoso, bem como, buscar a otimização das condições experimentais (oxidante, concentração de contaminante e pH do meio).

## 1.2 Objetivos específicos

- a) A obtenção do modelo estatístico do processo por meio do emprego de um planejamento experimental fatorial 2<sup>3</sup> com triplicata no ponto central.
- b) Obter a otimização do processo a partir de um planejamento composto central (CCD), com 3 níveis de variáveis.

O capítulo 1 aborda a introdução e os principais objetivos do trabalho.

O capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica sobre as principais características do processo abordado neste trabalho, tratando da fundamentação teórica envolvida no processo.

No capítulo 3, a metodologia utilizada para promover os experimentos é apresentada, desde os materiais e métodos até a análise final.

No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos com os experimentos, bem como suas respectivas discussões.

O capítulo 5 apresenta a conclusão e finalização do trabalho.

O capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas nas quais o texto foi baseado.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

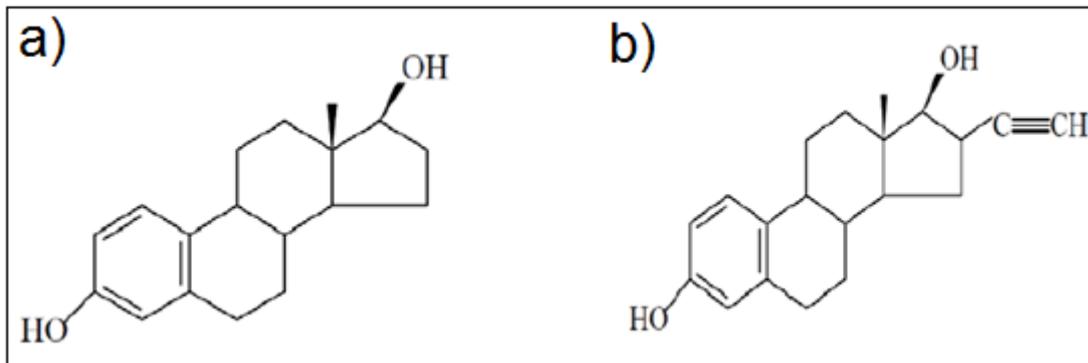
### 2.1 17 $\alpha$ – Etilnilestradiol

Neste capítulo o principal foco se manterá no poluente modelo adotado nos experimentos de degradação deste trabalho.

#### 2.1.1 Estrutura Química

A fórmula molecular do EE2 é  $C_{20}H_{24}O_2$ , e sua estrutura química, apresentada na Figura 1, é bastante semelhante a do hormônio natural 17 $\beta$  – estradiol, ambos apresentando três anéis de seis carbonos (sendo um deles aromático e ligado a uma hidroxila, se caracterizando como anel fenólico) e um anel de 5 carbonos, ligado a uma hidroxila. As estruturas químicas dos compostos citados anteriormente estão apresentadas na Figura 1.

**Figura 1** – (a) Estrutura do 17 $\beta$  - Estradiol e (b) do 17 $\alpha$  – Etilnilestradiol



Fonte: O autor

A presença do anel fenólico promove a atividade biológica, ou seja, proporciona a atividade estrogênica apresentada pelo EE2.

#### 2.1.2 Propriedades Físico-químicas

O EE2 é um fármaco sintético de alta lipofilia, de relativamente baixa solubilidade em água, da ordem de 4 a 4,5 ppm, com boa adsorção por via oral, capaz de se ligar fortemente a proteínas circulantes e apresentando excreção pela urina e fezes no ser humano, grande parte da forma conjugada e inativa com glicuronídeos e sulfatos (YING et al., 2002; LAI et al., 2000).

### 2.1.3 Classificação Toxicológica

Em relação a sua toxicidade aguda, é relatado um DL<sub>50</sub> para esta substância, que é a dose necessária para promover a morte de 50% dos indivíduos expostos ao fármaco, é de 2952 mg.Kg<sup>-1</sup> em camundongos (GOLDENTHAL, 1971), sendo classificada como ligeiramente tóxica em exposição aguda via oral. A Tabela 1 apresenta a classificação da toxicidade aguda com base na DL<sub>50</sub>.

**Tabela 1** - Classificação toxicológica aguda segundo seu DL<sub>50</sub>.

Classificação	DL 50 (em ratos, por via oral)
Extremamente tóxico	< 1 mg.Kg <sup>-1</sup>
Altamente tóxico	1 - 50 mg.Kg <sup>-1</sup>
Moderadamente tóxico	50 - 500 mg.Kg <sup>-1</sup>
Ligeiramente tóxico	0,5 - 5 g.Kg <sup>-1</sup>
Praticamente não tóxico	5 - 15 g.Kg <sup>-1</sup>
Relativamente não tóxico	15 g.Kg <sup>-1</sup>

Fonte: Hodge e Stermes, 1949

As concentrações detectadas de EE2 em afluentes, são geralmente associadas a disposição de efluentes de estações de tratamento sanitário de águas residuais, pois, hipoteticamente, as bactérias, sobretudo *E. Coli*, poderiam desfazer a reação de conjugação, isto promoveria a regeneração do EE2 à sua forma ativa (COLEMAN et al., 2004). A conjugação glicurônica do EE2 gera um produto menos persistente no ambiente, apresentando uma degradação biológica mais facilitada que conjugações sulfatadas (D'ASCENZO et al., 2003).

Na espécie humana, o EE2 apresenta biodisponibilidade por via oral de cerca de 40%, o tempo de meia vida biológica de 7,7 horas e meia vida de eliminação de 13 a 27 horas (KANARKOWSKI et al., 1988; GOEBELSMANN, 1986).

### 2.1.4 Consumo de EE2

O EE2 é normalmente utilizado em doses entre 10 a 50 mg em medicamentos anticoncepcionais orais e seus outros usos clínicos incluem o tratamento de sintomas da perimenopausa, da obstrução mamária pós-parto, no sangramento uterino, na terapia hormonal para mulheres com hipogonadismo, e na terapia paliativa para carcinoma maligno de próstata e mama (IARC, 2012).

Cerca de 881 milhões de unidades farmacêuticas contendo EE2 foram vendidas no mundo em 2006, 129 milhões da América Latina (IARC, 2012).

### 2.1.5 Principais Efeitos Nocivos à Saúde Humana

Dentre os efeitos nocivos do EE2 à saúde humana, podemos citar o efeito carcinogênico apresentado pelos estrógenos. Como ainda há poucos estudos relacionados totalmente elucidados, foi proposto por HARDMAN E LIMBIRD (2005), três mecanismos para explicar este tipo de ação.

- a) O aumento dos defeitos espontâneos da replicação do DNA ocasionados pela indução da proliferação celular ocasionada pelo uso dos estrógenos.
- b) Após a mutação, os estrógenos promovem a proliferação dos clones destas células.
- c) Ocorre a geração de espécies reativas de oxigênio, capazes de gerar danos nas bases do DNA, pela transformação de estronas em quinonas e semiquinonas.

A Tabela 2 apresenta, segundo a literatura, os possíveis efeitos do EE2 na saúde humana, quando utilizado em terapias de reposição hormonal e como contraceptivo.

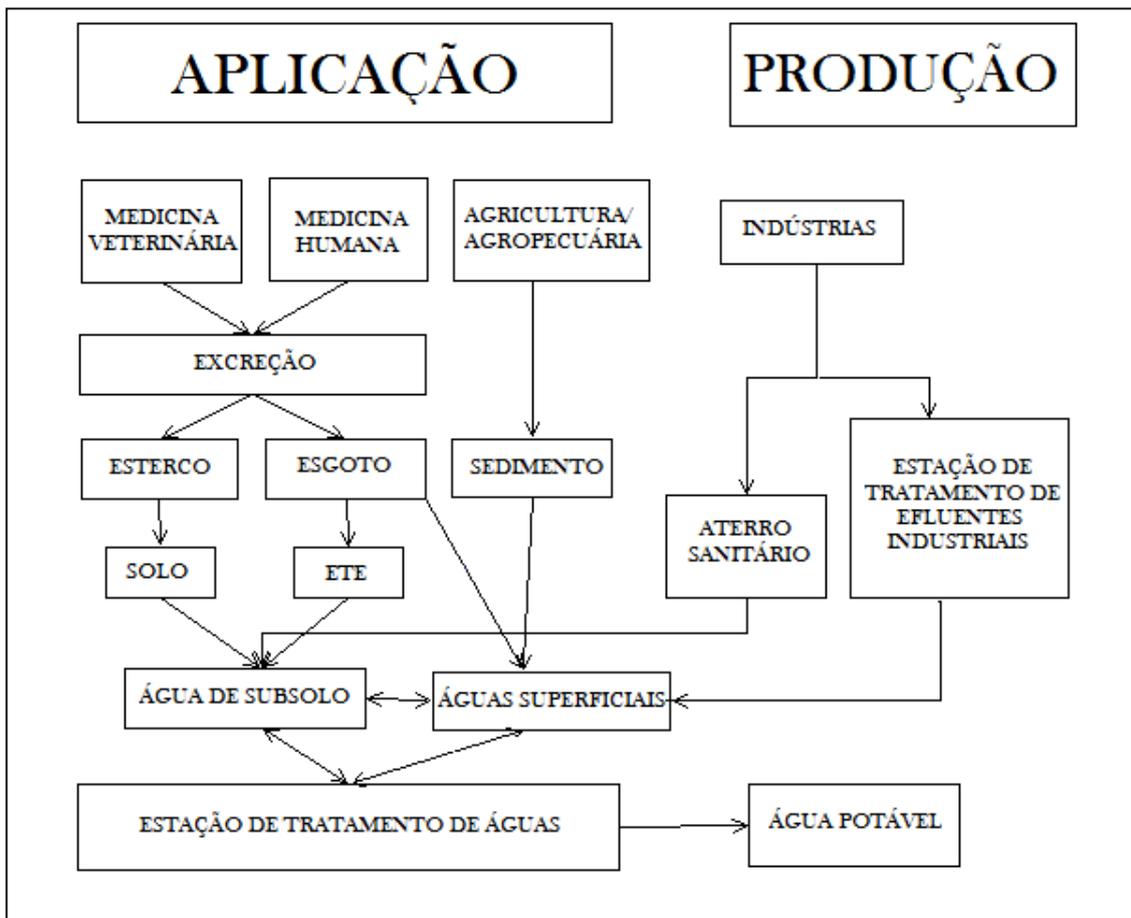
**Tabela 2** -Possíveis efeitos do EE2 na saúde humana com uso em terapias de reposição hormonal e como contraceptivo.

Ação	Tipo de estudo	Tamanho amostral	Fonte
Náuseas, hipersensibilidade das mamas (Associação: EE2+desogestrel)	Ensaio clínico	10.672	FOTHERBY, 1992
Aumento da incidência de cálculos biliares	Revisão sistemática	-	UHLER et al., 2000
Menor sensibilidade à glicose (Associação: EE2 + drospirenona)	Ensaio clínico	80	OELKERS et al., 1995
aumento da pressão arterial (Associação: EE2 + Progestogênio)	Estudo Epidemiológico	68.297	CHASAN-TABER, 1996
Ação protrombótica e elevação dos riscos de tromboembolismo Venoso	Revisão sistemática	-	OUYANG et al., 2006

### 2.1.6 Principais rotas de contaminação do EE2 no meio ambiente

As rotas de contaminação dos IE's no ainda é pouco conhecida (ARAÚJO, 2014) principalmente pela escassez de métodos analíticos sensíveis e eficientes na detecção destes compostos, que em sua grande maioria se encontram em concentrações da ordem de ppb, em matrizes ambientais. A Figura 2 apresenta um esquema que sugere possíveis caminhos para os interferentes endócrinos quando descartados no meio ambiente.

**Figura 2** - Possíveis rotas dos poluentes emergentes no meio ambiente



Fonte: Billa e Dezotti (2003)

Os interferentes endócrinos podem ser encontrados, também, em cinzas provenientes dos processos de incineração, em lodo biológico, utilizados nas ETE's e em resíduos de aterros sanitários. Uma quantidade considerável de produtos industrializados potencialmente danosos é disposta diretamente no solo ou em aterros sanitários (BILA e DEZOTTI, 2007).

## **2.2 Processos de Tratamento de Efluentes Industriais**

### **2.2.1 Processos Oxidativos Convencionais**

Os processos oxidativos convencionais são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos, devido principalmente a sua alta eficiência de degradação. Dentre os processos oxidativos, um dos mais utilizados para o tratamento de efluentes é a incineração, onde a matéria orgânica é oxidada por meio da exposição à altas temperaturas, geralmente acima dos 850 °C, entretanto, segundo TEIXEIRA et al. (2004), o tratamento de efluentes líquidos por meio da incineração apresenta desvantagens devido a alta demanda energética necessária para a vaporização da fase líquida, neste caso, como a queima abrange todo o material orgânico e não apenas o contaminante, há possibilidade de formação de produtos ainda mais tóxicos do que o contaminante inicialmente tratado.

Alternativamente temos o tratamento por meio de microorganismos, esta técnica é amplamente utilizada para o tratamento de resíduos, desde industriais até os domésticos, devido principalmente ao baixo custo. Dentre os microorganismos, as bactérias são os tipos mais comumente empregados. Os produtos obtidos podem ser o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O quando os microorganismos são aeróbios e CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> quando são anaeróbios. São geralmente empregados, em sistemas aeróbios, lagoas aeradas, filtros biológicos e lodo ativado. Apresenta como desvantagem a extensa área necessária para a sua implantação. Em sistemas anaeróbios, são empregadas lagoas anaeróbios, tanques sépticos, filtros anaeróbios e reatores. Apresenta como desvantagem, a necessidade do controle de temperatura e a lenta taxa de crescimento das bactérias produtoras de metano, aumentando o tempo do processo, além disso, temos a necessidade de um sistema de compressão ou de queima para o metano formado.

### **2.2.2 Processos Oxidativos Avançados**

Os processos oxidativos avançados (POA) baseiam – se em reações com liberação de um radical com alto poder de oxidação. Devido a este potencial elevado, eles são amplamente utilizados para promover a degradação de compostos orgânicos persistentes no meio. A ação destes radicais se dá, de forma não seletiva, sendo assim, grande parte da matéria é eficientemente degradada. Ao término do processo de oxidação, os produtos obtidos são, na maioria das vezes, menos tóxicos do que as matérias de origem, e em alguns casos esses processos promovem a total mineralização, ou seja, a formação de dióxido de carbono e água.

**Tabela 3** - Tipos de processos oxidativos avançados

Não – fotoquímicos	Fotoquímicos
Processos Homogêneos	
Ozonização em meio alcalino (O <sub>3</sub> /HO <sub>2</sub> )	Fotólise direta da água com vácuo (UVV)
Ozonização com peróxido de hidrogênio (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Fenton (Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	UV/O <sub>3</sub>
Oxidação eletroquímica	UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Descarga eletrohidráulica - ultrasson	Foto - Fenton (Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV)
Oxidação úmida	Persulfato/UV
Oxidação com água supercrítica	
Processos Heterogêneos	
Oxidação úmida catalítica	Foto-catálise heterogênea: ZnO/UV, Sn <sub>2</sub> /UV, TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV

Os POAs são classificados em quatro tipos (TCHOBANOGLOUS et al., 2003):

- Degradação primária: Mudança estrutural do composto inicial;
- Degradação aceitável: Mudança estrutural no composto original numa extensão em que haja redução da toxicidade;
- Degradação final (mineralização): Conversão de carbono orgânico em inorgânico, CO<sub>2</sub>;
- Degradação inaceitável: Mudança estrutural no composto original resultando no aumento da toxicidade.

A Tabela 4 apresenta uma visão geral dos principais agentes oxidantes, as semi – reações de redução envolvidas e os respectivos potenciais de oxidação de cada espécie oxidante.

**Tabela 4** - Oxidantes mais utilizados e respectivas reações

Oxidante	Reação	Potencial ( V )
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	$H_2O_2 + H^+ + e^- \rightarrow OH + H_2O$	1,78
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + catalisador	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + OH^-$	2,8
Ozônio (O <sub>3</sub> )	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + 2H_2O$	2,07
	$O_3 + OH^- \rightarrow O_2 + 2HO_2^\bullet$	
Persulfato (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
	$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} \text{ (ou calor)} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+}$	
Persulfato ativado (SO <sub>4</sub> <sup>-•</sup> )	$2SO_4^\bullet + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + 2OH^\bullet$	2,6
Permanganato (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$	1,68

Fonte: Adaptado de Mota (2010)

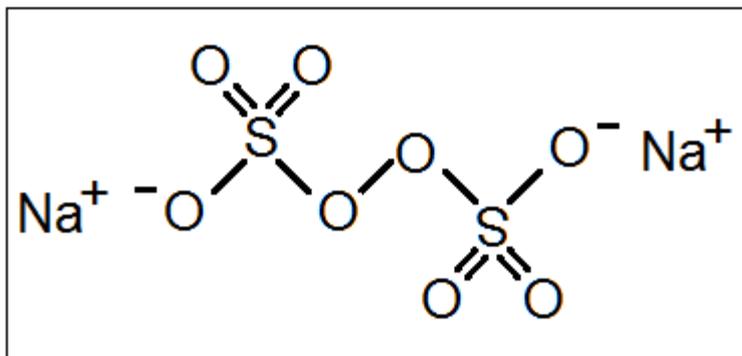
Para que a técnica de oxidação química seja viável em relação às outras técnicas é imprescindível que haja o controle das condições específicas do meio.

### 2.3 Persulfato de Sódio Ativado por Irradiação UV

O Persulfato é o mais recente oxidante a ser utilizado na oxidação química in-situ. Os sais de persulfato dissociam-se em soluções aquosas para liberar o ânion persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>). O S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> é um oxidante forte e pode reagir com muitos contaminantes ambientais, e pode ainda ser catalisado com vários reagentes para formar o radical sulfato (SO<sup>4•</sup>), um antioxidante mais poderoso. A catálise de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a SO<sup>4•</sup> pode ser obtida a uma temperatura moderada (35 a 40 °C), com ferro (II), através da radiação ultravioleta, com compostos básicos, ou seja, pH elevado, ou com água.

O persulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) é uma das formas mais utilizadas na oxidação química in-situ. O persulfato é mais estável que o peróxido de hidrogênio e o ozônio quando no subsolo, podendo persistir por mais tempo. Estas características promovem maior interesse em estudos voltados à utilização do persulfato como fonte geradora de radicais oxidantes para degradação de matéria orgânica. A Figura 3 apresenta a formula estrutural da molécula do persulfato de sódio.

**Figura 3** - Formula estrutural da molécula do persulfato de sódio



Fonte: O autor

A ativação desse oxidante pode ser dada por vários métodos: luz UV, calor, ferro quelado, meio alcalino, peróxido de hidrogênio e ozônio. Essa ativação permite a formação do radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), de potencial redox de 2,6 V, ou seja, mais alto do que o potencial do íon persulfato (2,1 V), portanto a reatividade do radical é maior (SILVA, 2014). Este oxidante apresenta vantagens e desvantagens.

Vantagens:

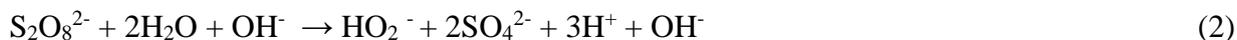
- O persulfato é mais estável do que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e que o  $\text{O}_3$  e os radicais intermediários,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , são mais estáveis que os radicais OH. Isto conduz uma menor transferência de massa e limitações no transporte;
- O persulfato apresenta diversificadas formas de ativação, podendo ocorrer, por pH, irradiação ultravioleta, aquecimento e metais.

Desvantagens:

- A oxidação química in-situ que envolve o persulfato ainda é uma tecnologia emergente, com poucos estudos referentes aos seus usos em escala de campo;
- É necessário o emprego de catalisadores para que haja a formação do radical sulfato;
- O persulfato é relativamente mais caro que outros oxidantes, como o permanganato e o peróxido de hidrogênio;

O tratamento utilizado neste trabalho trata-se de um processo foto-oxidativo, promovido pela ação dos radicais sulfato que são obtidos a partir da ativação do íon persulfato pela interação com a radiação ultravioleta da lâmpada presente no reator fotoquímico.

As Reações que promovem a liberação do radical sulfato estão mostradas a seguir:



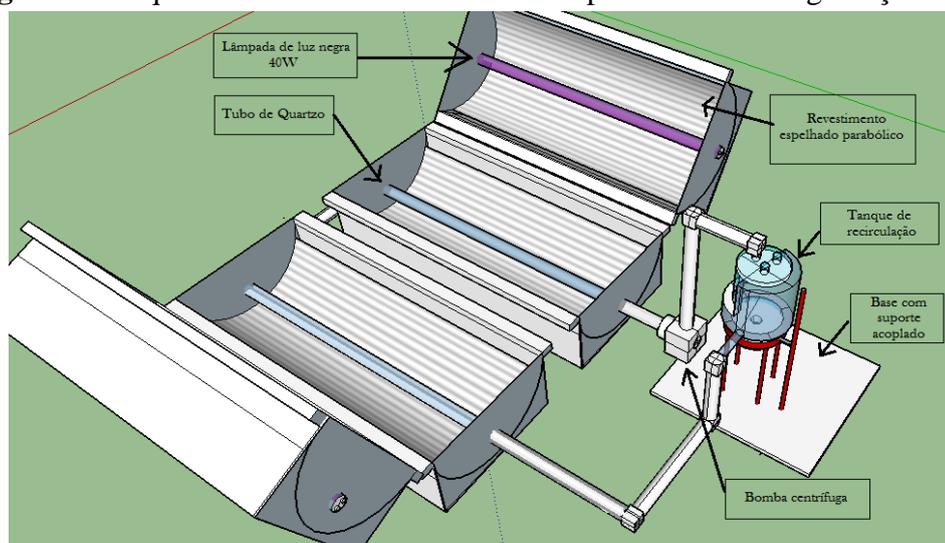
## 2.4 Reator Parabólico Com Luz Negra

O reator utilizado foi proposto, construído e estudado por MOTA (2010), trata-se de um reator parabólico. A eficiência do reator foi comprovada com a comparação do mesmo com outro reator fotoquímico, denominado reator multi-lâmpadas, projetado pelo mesmo autor em sua tese de mestrado (MOTA, 2005). A eficiência do reator parabólico se deve, principalmente, a dois fatores: a geometria do reator e o material utilizado em sua confecção.

Os refletores do reator foram fabricados utilizando alumínio, este metal apresenta maior refletância quando comparado a outros materiais usualmente utilizados, como o aço inox. O tubo de quartzo permite maior incidência dos fótons, devido a sua maior transmitância. A curta distância entre a fonte luminosa, lâmpada de luz negra, proporciona uma maior irradiância.

O reator é composto por dois módulos reacionais, cada um com uma lâmpada de luz negra com potência de 40 W. Para promover o fluxo de líquido dentro do sistema, foi utilizada uma bomba de baixa potência, o mesmo modelo utilizado usualmente em máquinas de lavar. E para a retirada das amostras foi utilizado um tanque de mistura com uma saída de líquido.

**Figura 4** - Esquema do sistema utilizado nos experimentos de degradação



Fonte: O autor

**Figura 5** - Fotografia de um dos módulos reacionais do reator parabólico



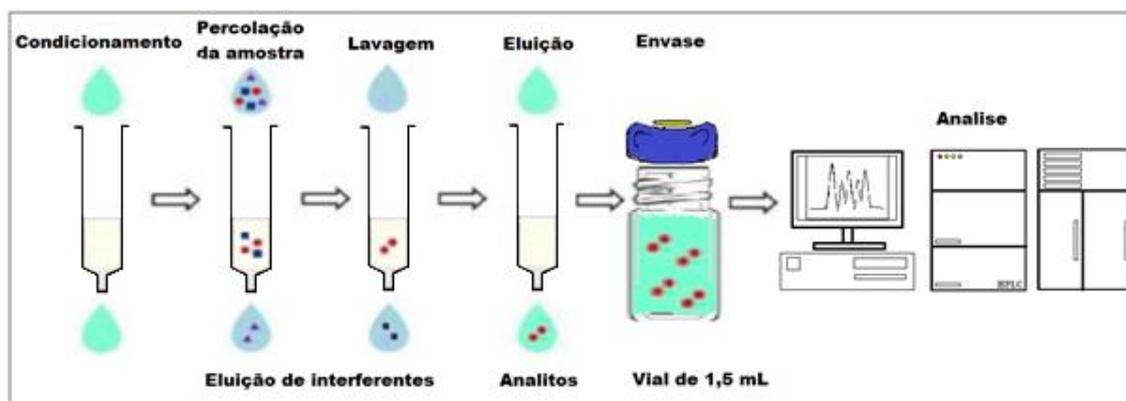
Fonte: O autor

## 2.5 Extração em Fase Sólida

A técnica SPE baseia – se nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão e tem como principal finalidade promover o isolamento de analítos de interesse presentes em uma matriz complexa (LANÇAS, 2004). Para a pré-concentração do EE2 a amostra aquosa é percolada por um cartucho contendo o sorvente, onde os analítos são retidos para posterior eluição com um pequeno volume de solvente adequado ao processo de análise.

As etapas envolvidas na SPE estão ilustradas na Figura 6. As etapas da extração resumem-se na ativação do sorvente, percolação da amostra/sorção dos analítos no sorvente, eliminação dos interferentes da matriz (*clean Up*), eluição dos analítos e posterior concentração do composto de interesse.

**Figura 6** - Etapas envolvidas na SPE: condicionamento do sorvente, adição da amostra, remoção dos interferentes e eluição do analíto.



Fonte: Adaptado de Caudas, et al., 2011

As características do método, tais como, a natureza e o volume dos solventes à serem utilizados, o volume de amostra e o tipo de coluna devem ser bem avaliados para que a eficiência do método se mantenha. Na escolha dos sorventes, é necessário que se conheça as características da amostra, dos analíto de interesse e dos possíveis interferentes. Fases sólidas como C8, C18, carbono grafitizado, resina trocadora iônica e materiais poliméricos, tal como estireno divinilbenzeno, comercializados em cartuchos e discos, são os sorventes (fases sólidas) mais usados em SPE (D'ARCHIVIO, 2006). Em análises ambientais, particularmente na pré-concentração de estrógenos em meio aquoso, o uso de sorventes hidrofóbicos não seletivos, como C18 são os mais empregados. Essas fases podem diferenciar e isolar o analíto de interesse de compostos interferentes presentes nas amostras, sendo comum que se efetue a remoção destes compostos interferentes na amostra antes das análises cromatográficas, tais interferentes dificultam, chegando até a impossibilitarem a identificação dos analíto de interesse.

Estudos realizados com o objetivo de se utilizar novos sorventes que proporcionem menor custo e boa precisão vêm sendo desenvolvidos (FARIA, *et al.*, 2007). Trabalhos recentes têm utilizado a SPE combinada com técnicas de pré-concentração e/ou purificação adicional, sendo o extrato final analisado por HPLC-DAD.

A etapa de condicionamento do cartucho destina-se a ativar o sorvente, e o solvente a ser utilizado nessa etapa dependerá principalmente do material a ser ativado (C8, C18, ciano, sílica, amino, entre outros). O condicionamento também é usado para eluir possíveis impureza presentes no cartucho. A concentração dos analíto tem como objetivo principal reter o analíto no sorvente através da passagem de grande volume de amostra, deixando passar os interferentes, sendo assim, a interação entre a fase sólida e a amostra promoverá uma retenção dos analíto, por possuírem maior afinidade do que os interferentes. O pH da amostra pode ser crítico para obtenção de uma retenção adequada no sorvente. Por isso, em alguns casos, o ajuste do pH da amostra é necessário para estabilizar e aumentar a retenção dos analíto na fase sólida, devido principalmente a alterações na natureza dos analíto e na interação entre as fases líquida e sólida do sistema.

A velocidade de aplicação da amostra é importante e pode ser ajustada, controlando-se o vácuo ou a pressão aplicada no processo. Para pequenos volumes de amostra, esta etapa pode ser realizada somente com o auxílio da gravidade, em caso do uso de cartucho de extração, a pressão pode ser ajustada pela velocidade de descida do êmbolo da seringa de suporte.

A etapa de limpeza (*clean Up*) é fundamental para eliminar compostos provenientes da matriz, que podem interferir no método analítico (CALDAS, et al., 2011). Podem-se utilizar solventes com força de eluição intermediária para eluição de impurezas antes do analíto de interesse ser eluído, os chamados solventes de lavagem. São utilizados solventes que não possuam força suficiente para remover do sorvente o analíto de interesse.

Uma vez que o analíto de interesse é retido nos cartuchos, estes são eluídos com um pequeno volume de solvente adequado para a análise. É importante a escolha do eluente, pois ele deve eluir os analítos e minimizar a eluição de interferentes que não tenham sido eliminados na etapa anterior, por estarem muito retidos no sorvente. Entre os solventes mais usados estão, a acetonitrila, metanol, acetona, acetato de etila, hexano e as misturas de metanol-acetonitrila, acetato de etila-diclorometano, metanol-acetona, e metanol-metil terbutil éter.

A técnica de SPE também é usada em situações onde a análise imediata não é possível, procedendo-se à extração e/ou pré-concentração no local. Após essa etapa o cartucho é armazenado a baixas temperaturas e transportado até o laboratório (FRITZ, et al., 2000).

Os cartuchos de SPE são oferecidos em diversos volumes e empacotados com diferentes quantidades de sorvente e a escolha depende de vários fatores, entre os quais o volume de amostra a ser usado, as concentrações e propriedades físico-químicas dos compostos de interesse presentes na amostra, o grau de contaminação e a complexidade da matriz.

### 3. METODOLOGIA

Neste capítulo, será apresentada toda a metodologia utilizada no presente trabalho.

#### 3.1 Materiais Utilizados

A Tabela 5 apresenta os reagentes e equipamentos utilizados para que este trabalho pudesse ser elaborado.

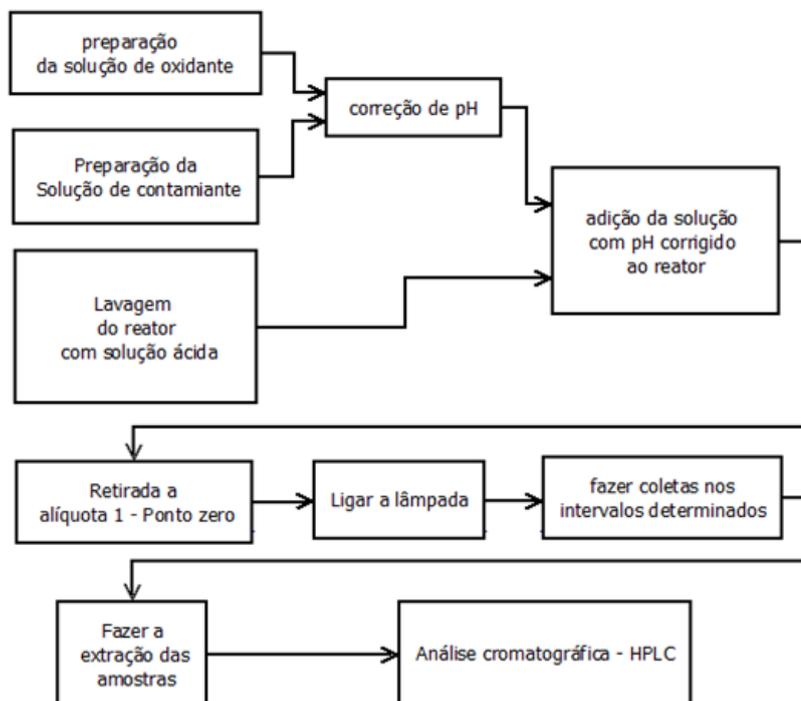
**Tabela 5** - Equipamentos e reagentes utilizados

Materiais	Reagentes
Bomba centrífuga 220 V	Padrão EE2: Sigma Aldrich; teor 98%
Lâmpada de luz negra (40 W)	Persulfato de Sódio P.A: Synt; teor 99%
Reator fotoquímico PTC (1,5 L)	Acetonitrila P.A: Synt; teor 99,5%
Pipetas automáticas (1 - 5 mL)	Ácido sulfúrico P.A: Panreac; teor 96%
Beckers (50 mL)	Ácido sulfúrico P.A: Panreac; teor 96%
Vials para coleta (1,5 mL)	
Cartucho de extração SPE (C18)	
HPLC-UV Shimadzu	
Balança analítica Shimadzu - AUW220D	
HPLC-DAD Shimadzu série Prominence	

FONTE: O autor

O processo de degradação foi composto por várias etapas, cada uma está apresentada na Figura 7, que se trata do fluxograma que indica cada etapa para se obter os dados relativos ao decaimento da concentração do EE2 no decorrer do tempo.

**Figura 7 - Fluxograma do processo**



FONTE: O autor.

### 3.2 Solução de Contaminante

Devido às baixas concentrações de poluente estudadas neste trabalho, foi necessário, o preparo de uma solução estoque mais concentrada do que a concentração de trabalho, partindo desta solução foi possível, com a diluição da mesma, chegar as concentrações iniciais desejadas nos experimentos.

Para preparo da solução-estoque foi pesado, em uma balança analítica de precisão, uma massa de 0,006 g do padrão do hormônio sintético EE2. Após a pesagem, a dissolução foi feita em acetonitrila e colocada em um balão volumétrico de 10 mL, onde o volume foi completado usando acetonitrila. A concentração da solução de contaminante no balão volumétrico foi de 600 mg/L (ppm).

### 3.3 Solução de Trabalho

Para o preparo da solução de trabalho (contaminante + oxidante), foi utilizada uma alíquota da solução concentrada de contaminante e a massa referente do persulfato de sódio. Tanto o volume quanto a massa usados variaram de acordo com cada ensaio realizado. A massa

de persulfato de sódio foi dissolvida em 500 mL de água destilada e a alíquota de solução concentrada de EE2 foi diluída em 1000 mL de água destilada. Em seguida as duas soluções foram misturadas, totalizando um volume de 1,5 L. Após a mistura o pH da solução foi corrigido de acordo com cada ensaio experimental. Quando necessário aumentar o pH, foi usada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 M, e quando se fez necessário a acidificação para diminuir o pH, foi usado uma solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) P.A.

### 3.4 Procedimento Experimental

A solução de trabalho preparada e com o pH corrigido foi adicionada ao reator com o auxílio de um funil, na parte superior do tanque de amostragem, em seguida a bomba centrífuga foi acionada para proporcionar uma melhor mistura, após as condições de trabalho estarem estabilizadas a luz negra do reator é acesa. Imediatamente antes do acendimento da luz, ocorre a retirada de um volume aproximado de 20 mL de amostra, referente ao ponto zero que expressa as condições iniciais do experimento.

Cada experimento teve a duração de 1 hora, onde foram retiradas, ao longo do tempo, 7 amostras em espaços de tempo pré-determinados, a fim de se acompanhar progressivamente o andamento das condições do processo de oxidação do composto orgânico estudado. A retirada das amostras ocorreu nos intervalos de tempo apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Tempo reacional

Tempo (min)	Amostra
0	0
5	1
10	2
20	3
30	4
45	5
60	6

O ponto zero representa a condição inicial, onde ainda não ocorre reação, pois o íon persulfato será ativado com a irradiação promovida pelo acendimento da lâmpada de luz negra.

Devido às baixas concentrações de poluente usadas nos experimentos, se fez necessária uma pré-concentração das amostras para que fosse possível e viável a análise via cromatografia

líquida de alta eficiência. Então, foi utilizada uma técnica de extração em fase sólida (SPE – *Solid Phase Extraction*).

Cada uma das amostras retiradas do reator passou pelo mesmo procedimento. Primeiramente foi adicionado 10 mL de acetonitrila para promover a ativação dos sítios ligantes do cartucho, após toda a acetonitrila ser percolada foram adicionados 5 mL de água destilada, finalizando assim a etapa de condicionamento do cartucho, estando este pronto para promover a extração dos analítos. Em seguida, 15 mL da amostra é percolada no cartucho, sendo este volume dividido em três partes igual para facilitar a operação. Após a passagem da amostra, foi realizada a lavagem do cartucho, utilizando um volume de 5 mL de água destilada para promover a remoção de compostos interferentes. Por fim, temos a eluição dos analítos de interesse, com o emprego de um volume de 1,5 mL de acetonitrila. O acetonitrila contendo os analítos foi armazenada em vials e mantida na geladeira, protegida da luz, até o momento da análise cromatográfica.

### 3.4.1 Método analítico

O HPLC utilizado foi o HPLC-DAD (marca: Shimadzu série Prominence) equipado com degaseificador (DGU-20As), bomba ternária (LC-20AT), amostrador automático (SIL-20A HT), forno (CTO-20A), detector por arranjo de diodo (SPD-M20A), interface (CBM-20A), software de aquisição e tratamento de dados LC solutions versão 1.25. A coluna utilizada foi a C18 (4,6 mm x 150 mm, 0,46 µm). As condições do método do equipamento estão apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7** – Condições adotadas para o cromatógrafo líquido

Condições do método analítico	
Temperatura da coluna (°C)	40
Vazão (mL/min)	1
Fase móvel	acetonitrila : água miliQ
Composição da fase móvel (% v/v)	70:30
Volume de injeção (µL)	20

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Planejamento Experimental

Um planejamento experimental de composto central (CCD) com 3 variáveis foi realizado para estudar a otimização do processo. As condições dos fatores estudados (concentração do hormônio, concentração do persulfato de sódio e pH do meio) estão apresentados na Tabela 8. Para análise do planejamento experimental foi utilizado o *Software Statistica 13*.

**Tabela 8** – Níveis das variáveis em estudo

Valores Normalizados	Valores Absolutos		
	[Persulfato] g/L	[EE2] mg/L	pH
-1	10	2	4
+1	20	4	10

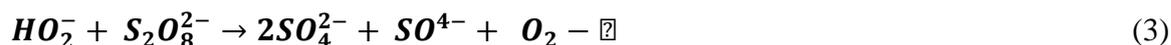
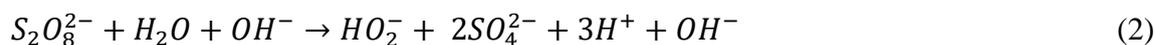
### 4.2 Resultados Obtidos

Um planejamento experimental permite estimar o quanto uma determinada resposta é influenciada por uma ou mais variáveis, chamados de fatores, e se esses fatores, por sua vez afetam uns aos outros.

A Tabela 9 apresenta os resultados do planejamento experimental para a degradação do poluente emergente EE2 utilizando persulfato de sódio ativado por Uv-visível. De acordo com esses resultados, os melhores resultados de degradação foram obtidos utilizando 20 g/L de oxidante, 4 mg/L de contaminante e pH 4, e no ensaio utilizando 15 g/L de persulfato de sódio, 3 mg/L de EE2 e pH 3, degradando 91 e 93% respectivamente, para um intervalo de reação de 60 minutos. Esses resultados podem ser atribuídos que em pH mais baixo houve maior produção do radical sulfato, espécie responsável pela degradação do poluente. Um efeito negativo foi observado em pH 12, menor degradação do planejamento, degradando apenas 56 % do contaminante.

O persulfato de sódio pode ser ativado de diferentes formas, como luz UV (Equação 1), metal, calor ou meio alcalino. Os experimentos realizados nesse trabalho, mostraram que acoplar as técnicas de ativação com luz UV e meio alcalino, pode inibir a formação do radical sulfato e, conseqüentemente diminuir o ataque deste radical ao contaminante orgânico. Alguns estudos afirmam que em um sistema com persulfato altamente alcalino (pH > 11), o radical

superóxido ( $O_2 \bullet^-$ ) pode também ser formado nas reações (Equações 2 e 3) (WHATTS, 2012). O radical  $O_2 \bullet^-$  pode varrer os radicais  $2SO_4\bullet^-$  formados, transformando-os em íons novamente, diminuindo a eficiência do tratamento.



**Tabela 9** – Resultados obtidos com os ensaios de degradação

Ensaio	Valores Normalizados			Valores Absolutos			Degradação	Degradação
	[persulfato]	[EE2]	pH	[persulfato]	[EE2]	pH	Observada	Calculada
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	g/L	mg/L		%	%
1	1	1	-1	20	4	4	91	93
2	-1	1	-1	10	4	4	67	74
3	-1	-1	-1	10	2	4	74	80
4	1	-1	-1	20	2	4	78	83
5	0	0	0	15	3	7	75	76
6	1,68	0	0	23	3	7	80	81
7	-1,68	0	0	7	3	7	69	71
8	0	0	1,68	15	3	12	56	75
9	0	0	-1,68	15	3	2	93	76
10	0	1,68	0	15	4,6	7	91	90
11	0	-1,68	0	15	1,4	7	82	85
12	1	1	1	20	4	10	95	88
13	-1	1	1	10	4	10	89	79
14	-1	-1	1	10	2	10	85	76
15	1	-1	1	20	2	10	88	77

FONTE: O autor

Para apresentar o comportamento do tratamento investigado neste trabalho, utilizando o planejamento experimental descrito na Tabela 9, foi proposto um modelo polinomial de segunda ordem (Equação 4)

$$Z = a_0 + a_1x_1 + a_2x_1^2 + a_3x_2 + a_4x_2^2 + a_5x_3 + a_6x_3^2 + a_7x_1x_2 + a_8x_1x_3 + a_9x_2x_3 \quad (4)$$

Neste modelo,  $a_0, a_1, \dots, a_9$ , são os parâmetros estimados e definem a regressão polinomial de segunda ordem, sendo que  $a_0$  representa a média global da degradação do contaminante, e  $a_7, a_8$  e  $a_9$  representam os efeitos da interação entre as variáveis.

As variáveis estudadas normalizadas são representadas por  $x_1$  (concentração de oxidante),  $x_2$  (concentração de contaminante) e  $x_3$  (pH do meio) e  $Z$  é o percentual de degradação do contaminante. A Equação 5 representa o modelo proposto para a degradação do EE2.

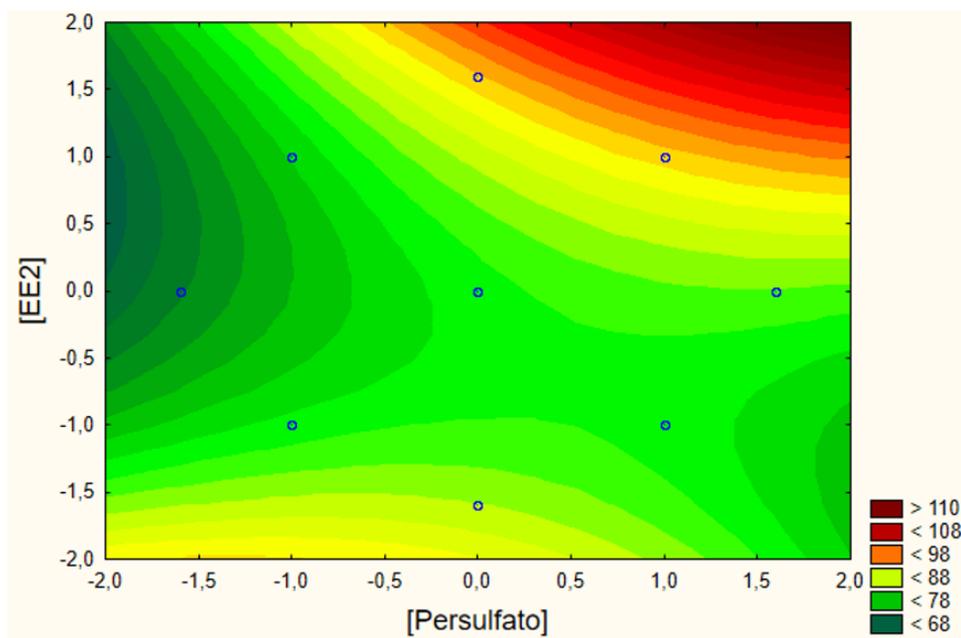
$$Z = 81 + 3,8x_1 - 1,3x_1^2 + 2,3x_2 + 3,4x_2^2 - 1,2x_3 + 1,2x_3^2 + 3,6x_1x_2 - 1,8x_1x_3 + 0,88x_2x_3 \quad (5)$$

As superfícies de contorno do planejamento, Figuras 1, 2 e 3, foram obtidas a partir da equação 5, variando a concentração do oxidante, concentração do contaminante e o pH, ao longo do seu nível máximo e mínimo. Essas figuras estão de acordo com os resultados do planejamento experimental descritos na Tabela 9, utilizando o *Software Statistica 13*.

Para calcular a condição ótima do planejamento foi utilizado o *Software MATLAB R2013a*. O resultado do cálculo foi: 20,7 g/L de persulfato de sódio, na faixa de pH até 9 e a concentração de até 4,6 mg/L de contaminante (concentração mais alta). Isso pode ser explicado porque as concentrações utilizadas do poluente foram muito baixas quando comparadas com as concentrações de oxidante.

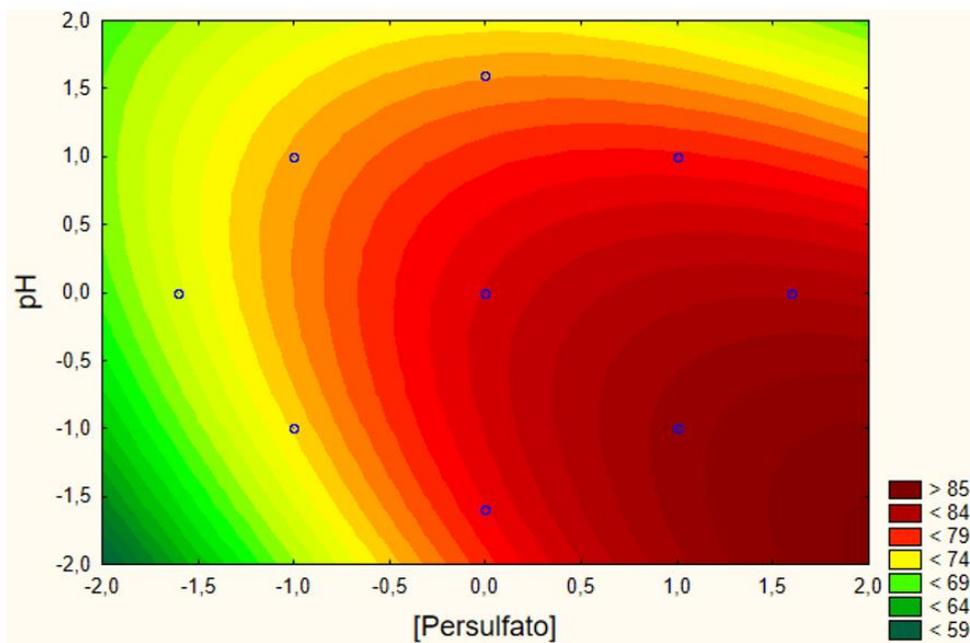
A seguir, as Figuras 8, 9 e 10 apresentam as superfícies de contorno obtidas quando se relacionam a eficiência de degradação do processo com as suas respectivas variáveis. As superfícies mostram as regiões onde, com determinadas condições de combinação dos reagentes, é possível que se obtenham degradações acima dos 90 %.

**Figura 8** – Superfície de contorno relacionando a concentração de poluente e do oxidante com a eficiência da degradação do processo



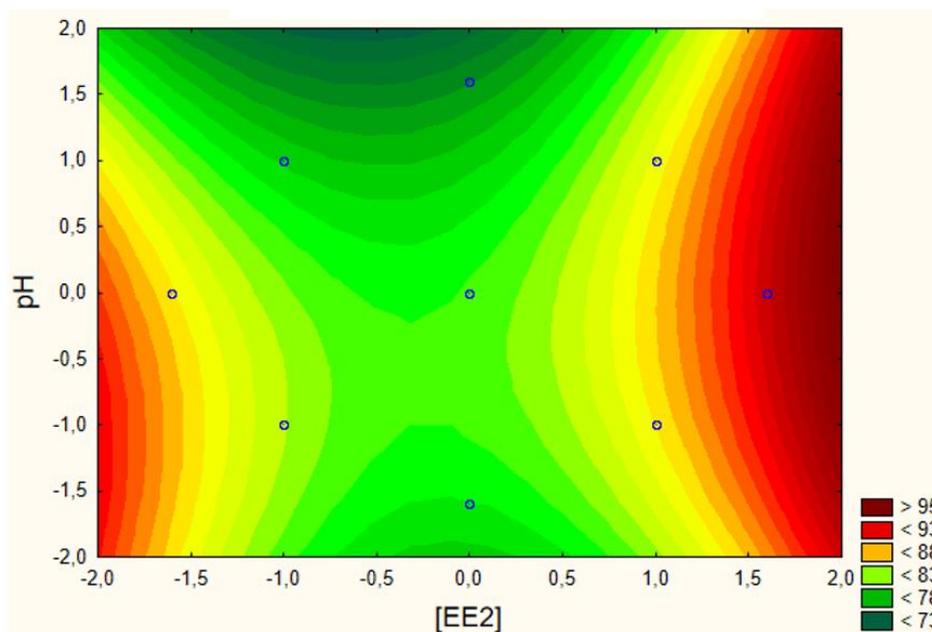
Fonte: O autor

**Figura 9** – Superfície de contorno relacionando o pH do meio e a concentração do oxidante com a eficiência de degradação do processo.



Fonte: O autor

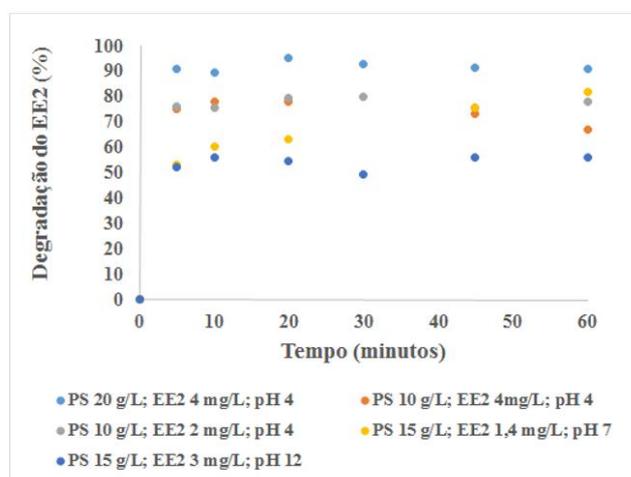
**Figura 10** – Superfície de contorno relacionando o pH do meio e a concentração de poluente com a eficiência de degradação do processo.



Fonte: O autor

A figura 11 apresenta os resultados de degradação do contaminante em função do tempo, em diferentes condições, a partir desses resultados observa-se que a degradação mais eficiente foi na reação em que foi utilizado 20 mg/L de persulfato de sódio, EE2 a 4 mg/L e pH 4, degradação maior que 90% a partir de 20 minutos de reação, permanecendo praticamente constante ao longo de 60 minutos de reação.

**Figura 11** – Degradação do hormônio EE2 em função do tempo para o processo em diversas condições



Fonte: O autor

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que o tratamento de água contaminada com o poluente emergente EE2 na presença de radiação UV para ativar o persulfato, em condições favoráveis para a produção do radical sulfato foi efetivo. Os resultados indicaram que em pH extremamente alto ( $\text{pH} \geq 12$ ), a degradação do poluente foi inibida, possivelmente devido a uma formação de outros radicais que não são oxidantes ou com potencial de oxidação menor, transformando radicais sulfato novamente em íons. Nas condições experimentais utilizadas, a decomposição máxima de EE2 (93%), em 60 minutos, foi atingida através da ativação de persulfato de sódio a 15 g/L em pH 3.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, S. A. M, Desenvolvimento e validação de um método analítico (spe – hplc) para determinação de compostos emergentes em águas superficiais. Tese de doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2014.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Quim. Nova*, v. 26, n. 4, p. 523 – 530, 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. *Quim. Nova*, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BHANDARI, R. K. DEEM S. L.; HOLLIDAY, D. K.; JANDEGIAN C. M.; KASSOTIS, C.D. NAGEL, S. C.; TILLITT, D. E.; SAAL F. S.; ROSENFELD, C. S. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. *Gen. Comp. Endocr*, 214, 2015, 195–219

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. *Quim. Nov.* v. 34, n. 9, p. 1604 – 1617, 2011

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de áreas contaminadas no Estado de São Paulo, 2013. Poluentes emergentes. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/noticia/567,Noticia>>. Acesso: 10 maio 2015.

COLEMAN, H. M.; ROUTLEDGE, E.; SUMPTER, J.; BYRNE, J. A; Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilized titanium dioxide catalyst. *Water Research*, v. 38, n. 14 – 15, p. 3233 – 3240, 2004.

CHASAN-TABER, L. WILLETT, W. C.; JOANN, E. M. ; SPIEGELMAN, D.; HUNTER, D. J.; CURHAN, G.; COLDITZ, A. G ; STAMPFER, M. J., Prospective study of oral contraceptives and hypertension among women in the United States. *Circulation*, v. 94, n. 3, p. 483 – 489, 1996.

D'ARCHIVIO, A. A, FANELLI M, MAZZEO P, RUGGIERI F.; Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography, *Talanta* 71(1):25-30, 2006.

D'ASCENZO G. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. *Science of The Total Environment*, v. 302, n. 1 -3, p. 199 – 209, 2003

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANNA, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int J Hyg Environ Health*, 214(6), 442-448. , 2011

BAASTRUP, E.; HENRIKSEN, P.; Disrupted reproductive behavior in unexposed female zebrafish (*Danio rerio*) paired with males exposed to low concentrations of  $17\alpha$ -ethinylestradiol (EE2). *Aquatic Toxicology* 160 (2015) 197–204. 2015

FARIA, A. M.; MALDANER, L.; SANTANA, C.C.; JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, Poli (methyltetradecylsiloxane) immobilizada sobre sílica para extração de pesticidas multiclasse de águas de superfície, C. H.; *Anal. Chem. Acta* 2007, 582, 34.

FOTHERBY, K. Clinical experience and pharmacological effects of an oral contraceptive containing 20 micrograms estrogen, *Contraception*, v. 46, n. 5, p. 477 – 488, 1992

FRITZ, J.S. AND MACKA, M.; Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis. *J. Chromatogr. A* 902, 137-166, 2000

GOEBELSMANN, U. Pharmacokinetics of contraceptive steroids in humans. p. 67 – 111, 1986, in *Contraceptive Steroids: Pharmacology and Safety*, A. T. Gregoire and R. T. Blye, eds. New York: Plenum Press.

GOLDENTHAL, E. I. A compilation of LD50 values in newborn and adult animals. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 18, n. 1, p. 185 – 207, 1971

HARDMAN, J. G., LIMBIRD, L. E., Goodman and Gilman's *The pharmacological basis of therapeutics*, 10<sup>th</sup> ed., 2005. McGraw-Hill, New York.

HEBERER, TH., REDDERSEN, K., 2001. Occurrence and fate of pharmaceutical residues in the aquatic system of Berlin as an example for urban ecosystems. *Proceedings of the Second. International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water*. October 9–11, 2001, Minnea-polis, USA.

HODGE, H. C.; STERNER, J. H. Tabulation of toxicity classes. *American Industrial Hygiene Association Quartely*, v. 10, n. 4, p. 93 – 96, 1949.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans V. 100A, 2012 – A review of Human Carcinogens: Pharmaceuticals.

IKEHATA, K., NAGHASHKAR, N.J., EI-DIN, M.G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone Sci. Eng.*, 28 (6), 2006, 353-414.

JOBLIN, S., COEY, S., WHITMORE, J.G., KIME, D.E., VANLOOK, K.J.W., MCALLISTER, B.G., BERESFORD, N., HENSHAW, A.C., BRIGHTY, G., TYLER, C.R., SUMPTER, J.P. Wild intersex roach (*Rutilus rutilus*) have reduced fertility. *Biol. Reprod.* 67, 515–524. 2002.

JOHNSON, A.C., BELFROID, A., Di CORCIA, A.D. Estimating steroid estrogen inputs in to activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Sci. Total Environ.*, 256, 2000, 163–173.

KANARKOWSKI, R. ; TORNATORE K. M , D'AMBROSIO, R ; GARDNER M. J ; JUSKO, W. J. Pharmacokinetics of single and multiple doses of ethinyl estradiol and levonorgestrel in relation to smoking. *Clinical Pharmacology and Therapeutics*, v. 43, n. 1, p. 23 – 31, 1988.

KIDD, K.A., BLANCHFIELD, P.J., MILLS, K.H., PALACE, V.P., EVANS, R.E., LAZORCHAK, J.M., FLICK, R.W. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104, 8897–8901., 2007.

KIME, D.H., 1998. *Endocrine Disruption in Fish*. Klüver Academic Publishers, Norwell, USA.

LAI, K. M.; KL JOHNSON , MD SCRIMSHAW E J. N. LESTER. Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems. *Environmental Science Technology*, v.34, n. 18, p. 3890 – 3894, 2000.

LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida. *São Carlos; RiMa*, 2004, 93

LÄNGE, R., HUTCHINSON, T.H., CROUDACE, C.P., SIEGMUND, F., SCHWEINFURTH, H., HAMPE, P., PANTER, G.H., SUMPTER, J.P., Effect of the synthetic estrogen 17 $\alpha$ -ethinylestradiol on the life cycle of the fat head minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.* 20(6), 1216–1227. 2001.

LIN, Z.; HE, Q.; WANG, L.; WANG, X.; DONG, Q.; HUANG, C. Preparation of magnetic multi-functional molecularly imprinted polymer beads for determining environmental estrogens in water samples. **J. of Haz. Mat.**, v. 252– 253, p. 57– 63, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.041>

MASTERS, R. W.; VERSTRAETEN, I. M.; HEBERER, T. Fate and Transport of Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds During Ground Water Recharge. *Ground Water Monit. Rem.*, v.24, n.2, p.54-57, 2004.

MOTA, A. L. M. Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

NAGPAL, N. K.; MEAYS, C.L. Water Quality Guidelines for Pharmaceutically-active-Compounds (PhACs): 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2). Technical Appendix. Ministry of Environment Province of British Columbia, 2009. .

OELKERS, W.; FOIDART JM , DOMBROVICZ N , WELTER UM , HEITHECKER R. Effects of a new oral contraceptive containing an antimineralocorticoid progestogen, drospirenone, on the renin – aldosterone system, body weight, blood pressure, glucose tolerance, and lipid metabolism. *The Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism*, v. 80, n. 6, p. 1816 - 1821, 1995

OUYANG, P; MICHOS, E. D.; KARAS, R. H. Hormone replacement therapy and the cardiovascular system lessons learned and unanswered questions. *Journal of the American College of Cardiology*, v. 47, n. 9, p. 1741 – 1753, 2006.

QIUJIN, Z.; LIPING, W.; SHENGFANG, W.; WASSWA, J.; XIAOHONG, G.; JIAN, T. Selectivity of molecularly imprinted solid phase extraction for sterol compounds. **Food Chem.**, v. 113, n. 2, p. 608–615, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.044>.

SILVA, C. K. O método inovador de ativação de oxidantes no tratamento de poluentes prioritários e emergentes. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2014.

SILVA, F. Ocorrência de compostos de interesse emergente no aquífero dunas-barreiras e nos esgotos de Natal-RN. 2015. 56f. Dissertação (Engenharia Sanitária e Ambiental) – Centro de Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2015.

SHORE, L.S., GUREVITZ, M., SHEMESH, M., 1993. Estrogen as an environmental pollutant. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51 (3), 361–366

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. (2004) Processos oxidativos avançados

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H. D., Wastwater Engineering Treatment and Reuse, Fourth Ed., McGraw-Hill, New York, 2003.

TERNES, T.A., STUMPF, M., MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R.D., SERVOS, M., 1999. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. I. Investigations in Germany and Brazil. *Sci. Total Environ.* 225 (1–2), 81–90.

UHLER, M. L.; Marks, J. W.; Judd, H. L. Estrogen replacement therapy and gallbladder disease in postmenopausal women. *Menopause* (New York, N. Y.), v. 7, p. 162 – 167, 2000.

YING, G-G.; KOOKANA, R. S.; Y-J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*, v. 28, n.6, p. 545 – 551, 2002.