

VITOR DA SILVEIRA FREITAS

REMOÇÃO DO HORMÔNIO 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL POR ADSORÇÃO COM  
CARVÃO ATIVADO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

PONTA GROSSA  
2014

VITOR DA SILVEIRA FREITAS

REMOÇÃO DO HORMÔNIO 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL POR ADSORÇÃO COM  
CARVÃO ATIVADO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dissertação apresentada para  
obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Sanitária e Ambiental na  
Universidade Estadual de Ponta  
Grossa, no Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Sanitária e  
Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Giovana Kátie  
Wiecheteck

PONTA GROSSA  
2014

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

F862 Freitas, Vitor da Silveira  
Remoção do hormônio  $17\alpha$ -etinilestradiol por adsorção com carvão  
ativado e fotocatalise heterogênea / Vitor da Silveira Freitas.  
Ponta Grossa, 2014.  
75 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental – Área de  
Concentração : Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade  
Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovana Kátie Wiecheteck.

1.  $17\alpha$ -etinilestradiol. 2. Adsorção com carvão ativado em pó.  
3. Fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio. 4. Tratamento de água.  
I. Wiecheteck, Giovana Kátie . II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Mestrado de Engenharia Sanitária e Ambiental. III. T.

CDD:628.167.2



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE



### CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação: "Remoção do Hormônio 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol de Água de Abastecimento por Adsorção com Carvão Ativado e Fotocatálise Heterogênea"

Nome: Vitor da Silveira Freitas

Orientadora: Profª. Drª Giovana Kátie Wiecheteck

Aprovado pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Marcos Rogério Széliga  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

Profª. Drª. Giovana Kátie Wiecheteck  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

Prof. Dr. Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato  
Universidade de Ribeirão Preto - UNAERP

Prof. Dr. Elizabeth Weinhardt de Oliveira Scheffer  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

Ponta Grossa, 03 de fevereiro de 2016

*Ao meu pai Cláudio José de Freitas,  
a minha mãe Maria Cristina da Silveira Freitas.  
Dedico este trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu pai Cláudio e minha mãe Maria Cristina, por todo o suporte e ajuda em todos os momentos que precisei para chegar até esta fase.

A minha orientadora Giovana Kátie Wiecheteck, pela oportunidade de ter desenvolvido este trabalho.

À professora Elizabeth Weinhardt Scheffer, pela disponibilidade para realização de uma parceria neste trabalho com a UTFPR, um grande abraço.

À Sheisa Shierpinski e Aline Jorge por horas trabalhando juntos nas etapas de validação metodológica.

Todos os servidores da UEPG, Valdeci, Zé, Ozires, Sandrinha. Sem a mínima ajuda que vocês me forneceram este trabalho teria sido muito mais difícil.

Aos amigos do curso de mestrado, Raphael, Ricardo, Rafaela, Gabi, Fabiole, Zezo, José Brasilio, mesmo com pouco tempo de contato nossas aulas se tornaram mais divertidas.

Finalmente a todos os amigos de longa data, que fiz durante toda a graduação e continuamos até hoje. Listá-los seria longo, mas quem for parte desta lista se identificará. Um grande abraço, os momentos de descontração serão os que mais lembrarei durante todos os anos que se passaram!

O que sabemos é uma gota, o que ignoramos um oceano  
(Issac Newton)

## RESUMO

Interferentes endócrinos (IEs) são substâncias que simulam, bloqueiam ou mimetizam a ação de hormônios naturais em humanos e outros animais. Sua presença em águas superficiais e residuárias gera efeitos nocivos já comprovados em espécies de peixes, porém estudos sobre efeitos causados em seres humanos ainda são controversos. Entre os IEs, está o 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), hormônio sintético utilizado em pílulas anticoncepcionais e tratamentos de reposição hormonal. Neste trabalho foi avaliada a remoção do EE2 em água preparada para estudo utilizando tratamento convencional (TC), TC com adição de carvão ativado em pó (TC + CAP) e TC com posterior etapa de fotocatalise heterogênea utilizando TiO<sub>2</sub> (TC + TiO<sub>2</sub>). Os ensaios foram realizados em equipamento de jarreste, com sulfato de alumínio como coagulante. A água de estudo foi preparada adicionando-se caulinita para elevar a turbidez até 100  $\pm$  10 uT e EE2 (Sigma-Aldrich®) até concentração final de 40 mg L<sup>-1</sup>. O TC foi constituído de coagulação com dosagem de sulfato de alumínio de 12 mg L<sup>-1</sup> seguida de floculação, sedimentação e filtração. O TC + CA diferenciou-se pela adição de carvão ativado em pó nas concentrações de 5 mg L<sup>-1</sup> e 7,5 mg L<sup>-1</sup> antes da etapa de coagulação. O TC + TiO<sub>2</sub> foi realizado com 1 L de amostra após TC, a qual foi armazenada e efetuada a etapa de fotocatalise heterogênea. O TC apresentou remoção de EE2, na ordem de 41,8% e 44,3%. O TC + CAP apresentou melhor eficiência de remoção do EE2 (59,6% e 62,3%), e sua porcentagem de remoção aumentou com aumento da concentração de carvão ativado em pó. Com TC + TiO<sub>2</sub> obteve-se eficiência de remoção de EE2 de 52,5 a 56,4% nos ensaios realizados.

**Palavras chave:** 17 $\alpha$ -etinilestradiol, adsorção com carvão ativado em pó, fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio, tratamento de água.



## ABSTRACT

Endocrine disruptors (EDs) are substances that simulate, mimic or block the action of natural hormones in humans and other animals. Its presence in surface water and wastewater generates harmful effects that is proven in some fish species, but studies about effects in humans are still controversial. Among the EDs is the 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2), a synthetic hormone used contraceptives and hormone replacement treatments. This work evaluated the removal of EE2 in water prepared in laboratory, by the conventional treatment in bench scale (CT), CT with addition of powdered activated carbon (CT + PAC) and CT with a subsequent step of heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> (CT + TiO<sub>2</sub>). The study water was prepared by adding kaolin to raise the turbidity up to 100  $\pm$  10 NTU and, EE2 to a final concentration of 40 mg L<sup>-1</sup>. The CT was constituted by coagulation using aluminum sulfate (12 mg L<sup>-1</sup>), followed by flocculation, sedimentation and filtration. The CT + PAC differed by the addition of powdered activated carbon at concentrations of 5 mg L<sup>-1</sup> and 7.5 mg L<sup>-1</sup> before the coagulation step. The CT + TiO<sub>2</sub> step was made of the way after the completion of the CT, 1 L of sample was stored and treated by the heterogeneous photocatalysis. The CT showed removal of EE2 41,75% and 44,33%. The treatment that added activated carbon proved to be more effective removing EE2 (59.63% and 62.25%), and the removal percentage increased with increasing the concentration of powdered activated carbon. The CT + TiO<sub>2</sub> also proved an effective treatment, removing 52,5 to 56,4% of EE2.

**Keywords:** 17 $\alpha$ -ethinylestradiol, adsorption with powdered activated carbon, heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide, water treatment.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: MECANISMOS DE AÇÃO DOS PERTURBADORES ENDÓCRINOS. (A) RESPOSTA NATURAL, (B) EFEITO AGONISTA, (C) EFEITO ANTAGONISTA.....	16
FIGURA 2: ESTRUTURA QUÍMICA DOS COMPOSTOS DE INTERESSE ....	17
FIGURA 3: FONTES E ROTAS PARA ENTRADA DE IES NO MEIO AMBIENTE .....	19
FIGURA 4: DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO.....	24
FIGURA 5: DIFERENTES TIPOS DE POROS.....	28
FIGURA 6: NÍVEIS ENERGÉTICOS DE MATERIAIS CONDUTORES, NÃO CONDUTORES E SEMICONDUTORES .....	30
FIGURA 7: FORMAS CRISTALINAS DO $TiO_2$ .....	31
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO DOS PROCESSOS NA SUPERFÍCIE DE UM SEMICONDUTOR.....	33
FIGURA 9: ETAPAS DA EFS.....	34
FIGURA 10: FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
FIGURA 11: EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA LEITURAS DE TURBIDEZ E COR.....	43
FIGURA 12: ESQUEMA DOS ENSAIOS DE JARTESTE .....	44
Figura 13: EQUIPAMENTO DE JARTESTE.....	44
FIGURA 14: REATOR PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	46
FIGURA 15: $TiO_2$ IMOBILIZADO NA SUPERFÍCIE.....	47
FIGURA 16: ETAPAS DA REAÇÃO COLORIMÉTRICA.....	49
FIGURA 17: CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ALTA EFICIÊNCIA .....	49
FIGURA 18: EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA AS ETAPAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E ELUIÇÃO DO ANALITO .....	51
Figura 19: COR E TURBIDEZ REMANESCENTES NA OTIMIZAÇÃO DA FLOCULAÇÃO .....	61
FIGURA 20: CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁGUA APÓS TC + CAP ( $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).....	67
FIGURA 21: CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁGUA APÓS TC + FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM $TiO_2$ .....	67

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESTIMATIVA ( $\mu\text{g dia}^{-1}$ ) DE EXCREÇÃO HORMONAL EM SERES HUMANOS .....	17
TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS DE INTERESSE, adaptado de (REIS FILHO et al., 2006 e SODRÉ et al., 2007).....	20
TABELA 3- CLASSIFICAÇÃO DOS POROS DO CARVÃO ATIVADO CONFORME SEU TAMANHO .....	27
TABELA 4 - POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO .....	29
TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA DE ESTUDO E SEU RESPECTIVO MÉTODO DE ANÁLISE.....	43
TABELA 6 - PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS .....	50
TABELA 7 – CONDIÇÕES PRÉ-DETERMINADAS PARA OS ENSAIOS DE JARTESTE .....	58
TABELA 8 - COR E TURBIDEZ PARA AMOSTRAS DA ÁGUA SEM E COM ADIÇÃO DE CAULINITA.....	59
TABELA 9 - DETERMINAÇÃO DA DOSAGEM DE SULFATO DE ALUMÍNIO	59
TABELA 10 - OTIMIZAÇÃO DA ETAPA DE FLOCULAÇÃO .....	60
TABELA 11 - REMOÇÃO DE COR APARENTE E TURBIDEZ PARA 1° EXPERIMENTO (TC).....	62
TABELA 12 - REMOÇÃO DE COR APARENTE E TURBIDEZ PARA 2° EXPERIMENTO (TC).....	63
TABELA 13 - CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE EE2 - 1° EXPERIMENTO .....	64
TABELA 14 - CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE EE2 - 2° EXPERIMENTO .....	65
TABELA 15 - VALORES DE ABSORBÂNCIA (A) PARA O 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL.....	52
TABELA 16 - ENSAIO PARA A AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO... 53	
TABELA 17 - DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO .....	54
TABELA 18 - VALORES DE ÁREA CORRESPONDENTES A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO UTILIZADA.....	55
TABELA 19 - EQUAÇÃO DA RETA E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL.....	56
TABELA 20 - AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO .....	56
TABELA 21 - DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO PARA ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS .....	57

# Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
2.1 Sistema Endócrino .....	15
2.2 Interferentes Endócrinos .....	16
2.3 Rotas de entrada de IEs no meio ambiente .....	18
2.4. Efeitos causados por IEs .....	20
2.5 Estudos sobre remoção de IEs .....	21
2.6 Etapas do tratamento convencional de águas para abastecimento .....	23
2.6.1 Coagulação .....	23
2.6.1.1 Diagrama de Coagulação .....	24
2.6.2 Floculação .....	25
2.6.3 Sedimentação .....	25
2.6.4 Filtração .....	25
2.7 Carvão ativado .....	26
2.8 Processos oxidativos avançados (POA) .....	28
2.9 Dióxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	31
2.10 Análise de hormônios em água .....	33
2.10.1 Extração em fase sólida (EFS) .....	33
2.10.2 Condicionamento do cartucho .....	34
2.10.3 Adição da amostra .....	34
2.10.4 Limpeza do cartucho .....	35
2.10.5 Eluição dos analitos adsorvidos .....	35
2.11 Validação da metodologia analítica .....	35
2.11.1 Seletividade .....	36
2.11.2 Linearidade e faixa de aplicação .....	36
2.11.3 Precisão .....	37
2.11.4 Exatidão .....	38
2.11.5 Limite de detecção (LD) .....	38
2.11.6 Limite de quantificação (LQ) .....	39
3 Objetivos .....	40
3.1 Objetivo Geral .....	40
3.2 Objetivos Específicos .....	40
4 Materiais e Métodos .....	41

4.1 Procedimento experimental .....	41
4.2 Coleta e preparo da água de estudo .....	41
4.2.1 Adição de turbidez.....	42
4.2.2 Adição do 17 $\alpha$ -etinilestradiol .....	42
4.3 Caracterização da água de estudo .....	42
4.4 Experimentos para remoção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol.....	43
4.4.1 Ensaio de jarreste.....	44
4.4.2 Tratamento convencional (TC).....	45
4.4.3 Tratamento convencional com adição de carvão ativado.....	45
4.4.4 Tratamento convencional e fotocatalise heterogênea com TiO <sub>2</sub> .....	46
4.4.4.1 Preparo da solução de TiO <sub>2</sub> .....	46
4.4.4.2 Fixação do TiO <sub>2</sub> .....	47
4.5 Quantificação do 17 $\alpha$ -etinilestradiol.....	47
4.5.1 Análise de espectroscopia de absorção molecular UV-VIS .....	48
4.5.1.1 Preparo da solução padrão .....	48
4.5.1.2 Reação colorimétrica e curva analítica.....	48
4.5.2 Análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	49
4.5.1.2 Extração em fase sólida (EFS).....	50
5. Resultados e Discussão .....	52
5.1 Validação da metodologia utilizando o UV-Visível.....	52
5.1.1 Linearidade .....	52
5.1.2 Exatidão .....	53
5.1.3 Precisão .....	54
5.1.4 Limites de detecção e quantificação .....	54
5.2 Validação da metodologia por CLAE .....	55
5.2.1 Linearidade .....	55
5.2.2 Exatidão .....	56
5.2.3 Precisão .....	57
5.2.4 Limites de detecção e quantificação .....	57
5.3 Determinação das condições operacionais de coagulação e floculação	58
5.4 Remoção de cor e turbidez.....	62
5.5 Remoção do EE2.....	64
6 Conclusões e Recomendações.....	69
7. Referências Bibliográficas.....	70

## 1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas por meio de efluentes domésticos, industriais e práticas agrícolas, tem sido um dos principais motivos de preocupação no tratamento de água para consumo humano.

A introdução de resíduos de origem doméstica, industrial e agrícola, além de causar enriquecimento artificial de nutrientes, contribui para o aporte de uma ampla gama de contaminantes aos corpos d'água, prejudicando sua qualidade e gerando a necessidade de tratamentos mais efetivos na remoção de tais substâncias.

Entre estas substâncias, destacam-se os perturbadores endócrinos ou interferentes endócrinos (IEs) que possuem esta denominação pelo seu mecanismo de ação que atua de forma a simular a ação de hormônios naturais, podendo causar alterações na síntese, transporte e excreção de hormônios ou mesmo inibir a geração de estímulos através do bloqueio de receptores hormonais, assim alterando concentrações normais no organismo.

Entre os IEs destacam-se os estrogênios, que podem ser de origem natural (estrone,  $17\beta$ -estradiol e estriol) ou sintéticos ( $17\alpha$ -etinilestradiol), sendo o  $17\alpha$ -etinilestradiol o composto utilizado neste trabalho devido a sua frequente ocorrência em águas superficiais e estações de tratamento de esgoto. Isto devido ao fato do mesmo ser utilizado em tratamentos hormonais como na pílula anticoncepcional.

Os tratamentos convencionais ou em ciclo completo, em geral utilizados em estações de tratamento de águas para abastecimento através das etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção, se mostram ineficazes para remoção dos contaminantes previamente mencionados. Assim surge a necessidade de estudos buscando técnicas e tecnologias para remoção de IEs, visando melhorar a qualidade das águas para abastecimento humano.

Visando um tratamento mais eficiente, são introduzidas técnicas de adsorção e oxidação para remoção de poluentes orgânicos da água. O carvão ativado apresenta alta capacidade de adsorver  $17\alpha$ -etinilestradiol na ordem de

$\mu\text{g L}^{-1}$ . Em baixas concentrações encontradas no meio ambiente, na ordem de  $\text{ng} - \mu\text{g L}^{-1}$ , podem ser removidas por adsorção.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma alternativa ou complementação para os tratamentos convencionais tanto para águas de abastecimento como para águas residuárias, tendo como principal característica o poder de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos. Esta oxidação se dá a partir da geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) com potencial de oxidação de 2,8V.

Entre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea com a utilização de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), este composto apresenta propriedades semicondutoras que com a incidência de radiação ultravioleta na sua superfície quando em contato com água, gera radicais hidroxila responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos presentes.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção do hormônio  $17\alpha$ -etinilestradiol em amostras de água de estudo, após tratamento convencional, após tratamento convencional com adição de carvão ativado em pó e tratamento convencional com posterior fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ , comparando os três processos na eficiência da remoção do contaminante.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Sistema Endócrino

O sistema endócrino é constituído por um grupo de órgãos: hipotálamo, hipófise, tireoide, paratireoides, adrenais, pâncreas, testículos e ovários (Berkow et al, 2008), que tem como função coordenar e regular a comunicação entre as células e secretar hormônios diretamente na corrente sanguínea. Estes hormônios atuam como mensageiros afim de coordenar funções biológicas como reprodução, desenvolvimento embrionário e metabolismo (REIS FILHO et al., 2006; BIANCHETI, 2008).

Dentro das células existem receptores, que são estruturas proteicas ativadas por substâncias específicas, com sítios de ligação e sítios de resposta. Quando hormônios se ligam a estes receptores, o sítio de resposta é alterado produzindo o sinal desejado (BRIKETT e LESTER, 2003).

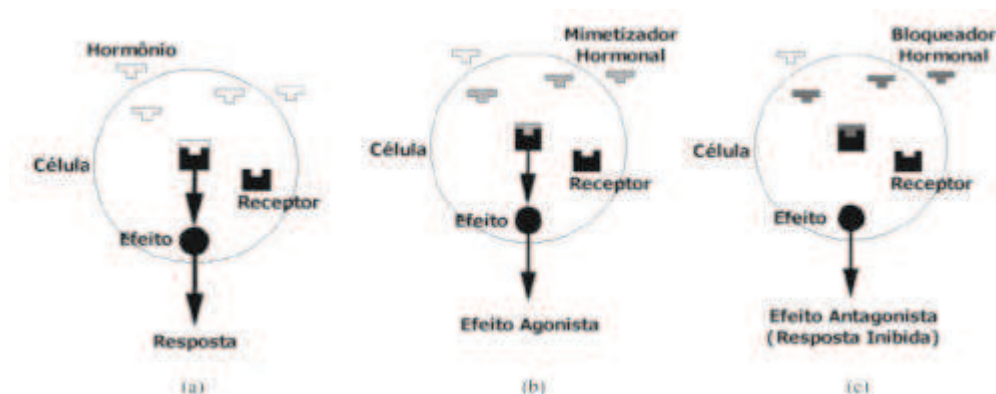
Os hormônios são substâncias químicas produzidas e secretadas pelas glândulas endócrinas e responsáveis pela comunicação entre diferentes tipos de células. Quando ocorre alteração no sistema endócrino a resposta dos receptores celulares varia de acordo com a substância que irá se ligar ao receptor (GHISELLI, 2007; REIS FILHO et al., 2006; AMORIM, 2007).

Uma alteração nesse sistema ocorre quando um interferente endócrino interage com um receptor hormonal, alterando a resposta natural do sistema endócrino (BRIKETT e LESTER, 2003). Segundo Amorim (2007) os IEs podem agir de modo a causar três tipos de alterações no sistema endócrino, conforme a Figura 1.

- Atuar como um mimetizador hormonal, simulando o efeito do hormônio natural desencadeando um estímulo de maior intensidade ou intensidade mais fraca do que o original (efeito agonista);
- Atuar como bloqueador hormonal, ligando-se ao receptor e inibindo a geração de estímulos (efeito antagonista);
- Causar alterações na síntese, transporte, metabolismo e excreção de hormônios, alterando a concentração natural no organismo.



FIGURA 1: MECANISMOS DE AÇÃO DOS PERTURBADORES ENDÓCRINOS. (A) RESPOSTA NATURAL, (B) EFEITO AGONISTA, (C) EFEITO ANTAGONISTA.



Fonte: AMORIM, 2007

## 2.2 Interferentes Endócrinos

Em 1996, a Comunidade Científica Européia, durante a conferência de Waybridge no Reino Unido propôs que IEs fossem definidos como “substância exógena que causa efeitos adversos na saúde de um organismo intacto ou dos seus descendentes gerando alterações nas suas funções endócrinas” (LINTTELMAN et al, 2003).

Os IEs podem exibir comportamento tanto estrogênico como androgênico. O comportamento estrogênico se dá quando os esteroides atuam de maneira a regular e sustentar o desenvolvimento feminino, já o comportamento androgênico é caracterizado quando os esteroides são responsáveis pelo desenvolvimento das características sexuais secundárias masculinas (GHISELLI e JARDIM, 2007).

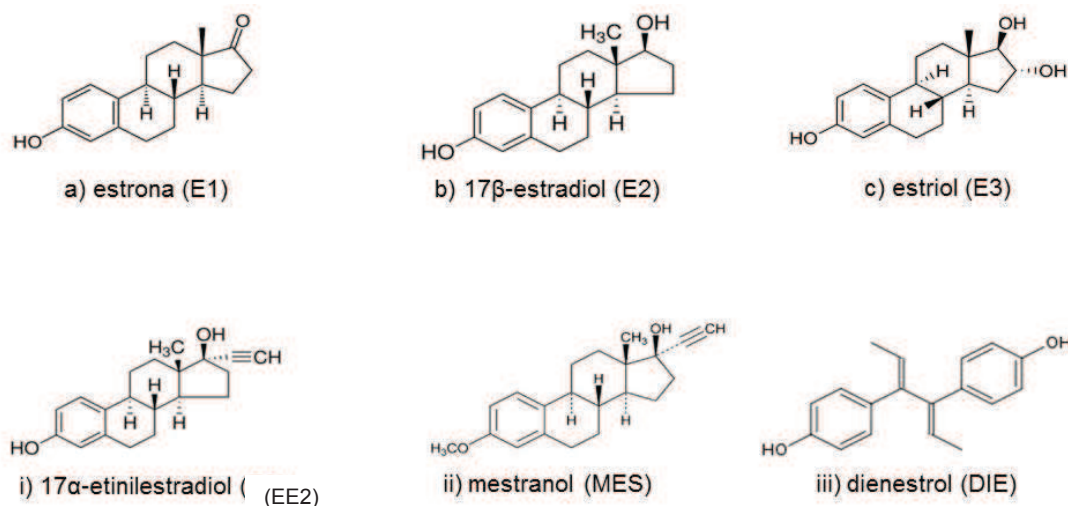
Estrogênios são um grupo de hormônios esteroides definidos por sua estrutura química que geralmente compreende três anéis carbônicos hexagonais e um pentagonal onde diferentes grupos funcionais e cadeias laterais estão conectadas (STRECK, 2009; GABET et al., 2007).

Os compostos endócrinos com maior potencial ativo presentes no ambiente pertencem à classe química dos esteroides, sendo provenientes de fontes naturais quando produzidos por plantas e pelo ser humano ou produzidos sinteticamente (CASTRO, 2002; STRECK, 2007).

Entre estes compostos estão incluídos hormônios naturais (estrone (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2), estriol (E3)) e sintéticos (17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), mestranol

(MES), dienestrol (DIE)) (SODRÉ et al., 2007; REIS FILHO et al., 2006; GABET et al., 2007). Suas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 2.

FIGURA 2: ESTRUTURA QUÍMICA DOS COMPOSTOS DE INTERESSE



Fonte: O autor

Estrogênios naturais ou sintéticos são excretados através da urina em formas biologicamente ativas. Organismos excretam diferentes quantidades de hormônios dependendo da idade, estado de saúde, dieta ou estado de gestação (SODRÉ et al., 2007). A Tabela 1 apresenta uma estimativa de excreção de estrogênios em seres humanos.

TABELA 1 - ESTIMATIVA ( $\mu\text{g dia}^{-1}$ ) DE EXCREÇÃO HORMONAL EM SERES HUMANOS

	Homens	Mulheres	Mulheres menstruando	Mulheres em menopausa	Mulheres grávidas
<b>E1</b>	3,9	7	8,0	4,0	600
<b>E2</b>	1,6	3,5	3,5	2,3	259
<b>E3</b>	1,5	8,0	4,8	1,0	6000

Fonte: JOHN SHON et al (2000).

IEs podem afetar o sistema reprodutivo de animais aquáticos quando presentes em rios contaminados (BILLA e DEZOTTI, 2003), mesmo quando presentes em concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ .

Diversos autores relataram presença de IEs em diferentes matrizes, segundo Streck (2009) concentrações de até  $1,6 \text{ mg L}^{-1}$  de estradiol foram encontradas em águas superficiais e subterrâneas, para EE2 foram detectados  $17,2 \text{ ng L}^{-1}$  em água do mar e  $22,8 \text{ mg g}^{-1}$  em sedimento. Czerwanka e Kaca

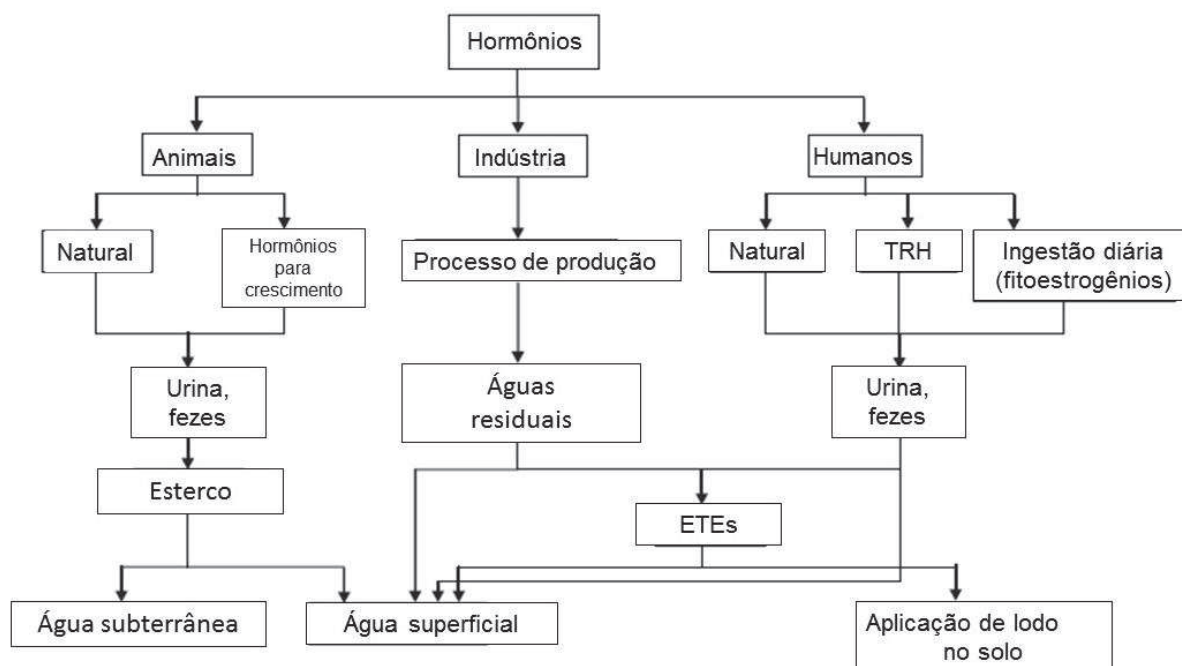
(2012) verificaram concentrações de 3,20 – 6,29 ng L<sup>-1</sup> de EE2 em águas superficiais na cidade de Kielce, Polônia. Manickum e John (2013) detectaram presença de 84 ng L<sup>-1</sup> (E1), 119 ng L<sup>-1</sup> (E2), 5 ng L<sup>-1</sup> (E3) e 30 ng L<sup>-1</sup> (EE2) em águas superficiais afluentes à estação de tratamento de esgoto Darvil WasteWaterWork em São Petersburgo, África do Sul. Esteban et al (2013) estudaram a presença de IEs nos rios Jarame e Menzanares na região de Madrid, Espanha e encontraram concentrações abaixo de 0,037 ng L<sup>-1</sup> de estradiol, 4,5 – 17 ng L<sup>-1</sup> de E1, e menor que 0,017 ng L<sup>-1</sup> para EE2 e E3.

### **2.3 Rotas de entrada de IEs no meio ambiente**

A ocorrência de IEs no meio ambiente provém de diversas fontes, podendo ser classificadas como: fontes pontuais ou difusas. As fontes pontuais são mais facilmente determinadas apresentando pontos de entrada bem definidos, estando diretamente ligadas à coleta e tratamento de esgoto industrial e doméstico (SODRÉ et al, 2007; GHISELLI e JARDIM, 2007). A ineficiência na coleta de esgotos domésticos leva a descargas diretas em rios e lagos ou ligações clandestinas que sobrecarregam as estações de tratamento de esgotos (ETEs).

Fontes difusas apresentam uma maior dificuldade de controle por não apresentar pontos fixos ou definidos de entrada no meio ambiente, tendo como exemplo deposições atmosféricas e escoamentos superficiais provenientes de práticas agrícolas (GHISELLI e JARDIM, 2007). A Figura 3 demonstra as possíveis rotas de entrada de IEs no ambiente.

FIGURA 3: FONTES E ROTAS PARA ENTRADA DE IES NO MEIO AMBIENTE



Fonte: Adaptado de Hammid e Eskicioglu (2012).

Nota: TRH: tratamento de reposição hormonal; ETEs: estação de tratamento de efluentes.

De acordo com Bila e Dezzoti (2003), a ocorrência de IEs nas ETEs podem ter três destinos:

- ser mineralizado a gás carbônico e água (biodegradado);
- passar por processos metabólicos sendo degradado parcialmente;
- ser persistente.

A remoção de IEs da água depende das condições ambientais, concentração do poluente e sua distribuição no meio ambiente. Quando tratados em ETEs a sua remoção varia com o processo empregado e também de acordo com as características de cada composto conforme Tabela 2.

TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS DE INTERESSE, adaptado de (REIS FILHO et al., 2006 e SODRÉ et al., 2007).

Nome	Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{sat}}$ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ 25°C)	Log K <sub>ow</sub>	Pressão de vapor (mmHg)	K <sub>oc</sub>
<b>17<math>\beta</math>-estradiol</b>	272,38	12960	4,01	2,3 x 10 <sup>-10</sup>	3300
<b>Estrona</b>	270,37	12420	3,13	2,3 x 10 <sup>-10</sup>	4882
<b>Estriol</b>	288,38	13250	2,45	6,7 x 10 <sup>-15</sup>	1944
<b>17<math>\alpha</math>-etinilestradiol</b>	296,41	483	3,67	4,5 x 10 <sup>-11</sup>	4770

Nota:  $\gamma_{\text{sat}}$ : solubilidade em água; K<sub>ow</sub>: coeficiente de partição octanol/água; K<sub>oc</sub>: constante de sorção.

## 2.4. Efeitos causados por IEs

Existe uma grande quantidade de estudos apontando relação entre efeito e exposição a interferentes endócrinos, de animais tanto terrestres quanto aquáticos e em seres humanos. Segundo Castro (2002) a forma, tempo de exposição aos IEs e dosagem, influenciam diretamente nos efeitos causados.

De acordo com Caldwell et al (2008), IEs podem induzir em peixes a síntese da proteína vitelogenina (VTG), a VTG é um marcador utilizado para avaliação de atividade estrogênica no organismo, o aumento de VTG no plasma sanguíneo de um organismo é considerado evidência de exposição a substâncias estrogênicas. Com algumas espécies de peixes respondendo a concentrações na faixa de ng L<sup>-1</sup> para o hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol na alteração da síntese desta proteína.

Christiansen et al (2002) relataram que em concentrações de 0,1 ng L<sup>-1</sup> (EE2) e 10 ng L<sup>-1</sup> (E2) podem induzir o hermafroditismo em peixes. Zheng et al (2014) estudaram a interação de nonifenóis, bisfenol A e octilfenóis com a incidência de hermafroditismo na carpa cruciana, notando correlação entre concentração destas substâncias presentes no tecido muscular e a ocorrência de hermafroditismo.

Entretanto, estudos sobre exposição por IEs em humanos ainda são controversos. Segundo Touraud et al (2011) a presença de compostos farmacêuticos e IEs no meio ambiente ainda deixa muitas questões não

respondidas sobre seu impacto e risco à saúde humana, com efeitos adversos atribuídos aos IEs mas sem evidências concretas de riscos à saúde humana.

Quando avaliados os efeitos dos IEs em humanos deve-se salientar as condições nas quais as substâncias podem causar efeitos adversos, como: dosagem, tempo de exposição e seu modo de atuação, agindo de forma crônica ou aguda (Amorim, 2007).

De acordo com Lagana et al (2004) a ingestão de IEs pode levar a uma menor contagem de espermatozoides em homens e maior probabilidade de câncer de mama em mulheres. No estudo desenvolvido por Diamanti – Kandarakis et al (2009), são apresentadas evidências de que IEs apresentam efeitos nos sistemas reprodutores masculino e feminino, câncer de próstata e de mama, alterações na tireoide, metabolismo e efeitos relacionados a obesidade. Ainda a partir de estudos utilizando animais, observações clínicas em humanos e estudos epidemiológicos, os resultados obtidos convergem de modo a gerar grandes preocupações relacionando IEs e saúde pública.

Porém, a atividade estrogênica também pode ser observada quando ocorre uma mistura de compostos. Silva et al (2002) estudou uma mistura de 8 xenoestrogênios (compostos químicos que possuem ação estrogênica, não necessariamente sendo de origem sintética) em concentrações abaixo dos níveis em que poderiam induzir atividade hormonal, concluindo que quando em conjunto, os compostos podem atuar de maneira a aumentar os efeitos gerados de forma significativa.

## **2.5 Estudos sobre remoção de IEs**

Segundo Pereira et al (2013), os tratamentos envolvidos na etapa de clarificação de águas para abastecimento não são efetivos na remoção ou transferência de compostos com características estrogênicas.

Westerhoff et al (2005) conduziram experimentos utilizando água ultrapura preparada com pH fixado em 8,2, adição de matéria orgânica natural, além da introdução de 49 tipos de IEs e produtos farmacêuticos de uso pessoal (PFUP) em concentrações variando de 10 – 250 ng L<sup>-1</sup>. Na etapa de coagulação em escala de bancada foram utilizados sulfato de alumínio e cloreto férrico a uma dosagem de 10 mg.mg COT<sup>-1</sup>, sendo COT carbono

orgânico total, com remoção menor que 25% para maior parte dos compostos. Com adição de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de carvão ativado pulverizado com tempo de contato de 4 horas, foi alcançada remoção de até 98% dos compostos mais voláteis e de até 95% dos compostos mais polares.

No estudo de Chen et al (2007) utilizando água preparada com adição de  $500 \text{ ng L}^{-1}$  dos compostos: estrona (E1),  $17\beta$ -estradiol (E2), estriol (E3) e  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e sulfato de alumínio ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), obtiveram remoção dos compostos na etapa de coagulação de 35% (E1), 50% (E2), 17% (EE2) e 25% (E3). Após as etapas de coagulação, floculação e sedimentação em escala de bancada, as amostras seguiram para filtração rápida em colunas de vidro preenchidas com carvão antracitoso granular com fluxo de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , alcançando remoção superior a 84% para todos os compostos.

Pereira et al (2013) estudaram a remoção de  $17\beta$ -estradiol utilizando oxidação com hipoclorito de sódio (NaOCl), e a relação entre concentração inicial do hormônio, dosagem de cloro e tempo de contato em ensaios de bancada. Observou-se que quanto menor a concentração inicial do hormônio, menor a eficiência de remoção, isso evidenciado nos ensaios utilizando três concentrações iniciais:  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $100 \text{ ng L}^{-1}$ , com mesma dosagem de cloro aplicada ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e mesmo tempo de contato (10 min) obteve-se a remoção de respectivamente 73, 47 e 39%.

Santos (2011) realizou estudo em escala piloto para tratamento de água para consumo humano utilizando tratamento convencional seguido de filtração com filtros contendo carvão ativado granular, obtendo todas as amostras submetidas a este tratamento abaixo do seu limite de quantificação ( $5,0 \text{ ng L}^{-1}$ ), com a concentração inicial de etinilestradiol igual a  $30 \text{ ng L}^{-1}$ . Chen et al (2007) através de filtração rápida com antracito granular, para uma concentração inicial de  $100 \text{ ng L}^{-1}$  para (estrona,  $17\beta$ -estradiol, estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol), alcançou uma remoção superior a 90% em todos os compostos. Westerhoff et al (2005) utilizando carvão ativado em pó em água sintética preparada com  $27 \text{ ng.L}^{-1}$  de  $17\beta$ -estradiol, alcançaram remoção de até 90% com um tempo de contato igual a 4 horas.

Nogueira e Jardim (1997) estudaram a degradação do ácido dicloroacético através da fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio irradiado com luz solar no comprimento de onda igual a 365 nm, observando



que após 2 min de irradiação a concentração decaiu de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Oliveira (2008) estudou a oxidação de fenol em solução aquosa através da fotocatalise heterogênea eletroassistida, constituída por contra-eletrodo de platina e fotoeletrodo de  $\text{TiO}_2$  conectado a uma célula solar, obtendo degradação de 80% após 4 horas de irradiação. Já no trabalho de Azevedo (2011) analisou-se a degradação de EE2 utilizando  $\text{TiO}_2$  disperso em solução nas porcentagens de (0,02% e 0,05%) em sistemas de batelada por 4 horas com lâmpadas germicidas de 15 watts acopladas, em concentrações iniciais de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e  $30 \text{ mg L}^{-1}$  a pH 5,0 e 9,0 respectivamente obteve remoção média de 81%.

## **2.6 Etapas do tratamento convencional de águas para abastecimento**

### **2.6.1 Coagulação**

A coagulação é o processo de desestabilizar partículas coloidais e suspensas através de processos físicos e químicos. Os processos químicos de desestabilização das partículas dependem diretamente das características e impurezas da água. Processos físicos são caracterizados pelo carregamento das partículas hidrolisadas que entram em contato com as impurezas presentes e, durante a agitação lenta formam flocos que são removidos nas etapas posteriores (TCHOBANGLIOUS, 2003; ROSA, 2008).

O mecanismo utilizado no tratamento de águas é baseado na introdução de produtos químicos (coagulantes) como sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), que atuam de acordo com diferentes mecanismos de coagulação (compressão da camada difusa, adsorção e neutralização de cargas, varredura, adsorção e formação de pontes) dependendo da dosagem de coagulante do pH de coagulação e das características da água bruta. Sendo constituída por três fases: (a) formação das espécies hidrolisadas do sal quando disperso na água, (b) desestabilização das partículas coloidais suspensas e dispersas na massa líquida e (c) agregação dessas partículas para formação dos flocos (LEME, 1979; SANTOS et al, 2007).

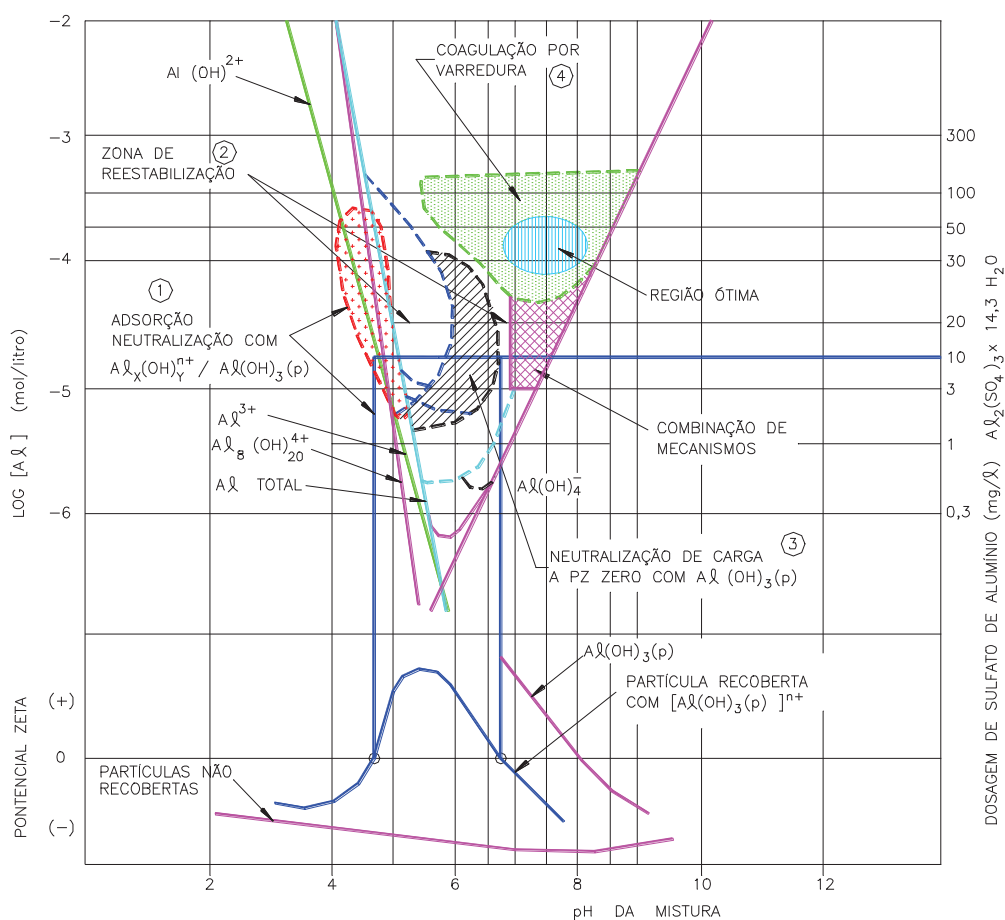


### 2.6.1.1 Diagrama de Coagulação

Amirtharajah e Mills (1982) desenvolveram o diagrama de coagulação, Figura 4, baseado na solubilidade do sulfato de alumínio, das condições de coagulação, dosagem de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14,3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e pH da mistura no tratamento de águas sintéticas e naturais (DI BERNARDO et al, 2002), com suas diferentes regiões de coagulação e seus respectivos mecanismos de coagulação.

De acordo com o pH da mistura e dosagem de coagulante aplicada, mecanismos distintos de coagulação atuam no processo.

FIGURA 4: DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO



Fonte: adaptado de de Amirtharajah e Mills, 1982.

### **2.6.2 Floculação**

Consiste no agrupamento de partículas de coagulante e matéria em suspensão na água através de agitação lenta, formando grandes aglomerados denominados flocos (LEME, 1979). Inicialmente o gradiente de velocidade utilizado na coagulação é mais elevado aumentando o contato e agregação das partículas. Com flocos formados, diminui-se o gradiente de velocidade com intuito de reduzir a ruptura dos flocos formados, sem impedir seu crescimento decorrente da agregação com outros flocos (DI BERNARDO et al, 2002).

Durante a mistura lenta ocorre, agregação e ruptura simultaneamente, o que gera flocos de tamanho uniforme (DI BERNARDO et al, 2002), assim com maior tamanho e densidade, os flocos apresentam uma melhor sedimentação.

Sendo importante constatar que o tempo de mistura rápida e lenta e o gradiente de velocidade nas etapas de coagulação e floculação dependem da qualidade da água bruta.

### **2.6.3 Sedimentação**

Termo aplicado para separação de partículas suspensas que são mais pesadas que a água através da força da gravidade (TCHOBANGLIOUS et al, 2003). É o fenômeno físico em que as partículas em suspensão apresentam movimento descendente em meio líquido de menor massa específica (DI BERNARDO et al, 2002).

Nos ensaios de jarreste deve relacionar-se a velocidade de sedimentação ( $V_s$ ), para as condições de coagulação e floculação conhecidas, com a turbidez (ou cor aparente) remanescente do sobrenadante. O valor da velocidade de sedimentação obtido nos ensaios de jarreste deve ser maior do que observado em escala real (DI BERNARDO et al, 2002).

### **2.6.4 Filtração**

Segundo Di Bernardo et al (2002), a filtração é um processo pelo qual partículas suspensas, coloidais e microrganismos presentes na água são

removidos utilizando um meio granular, sendo o processo final em um tratamento de águas para abastecimento em ciclo completo.

A retenção de impurezas resulta de dois mecanismos complementares: transporte e aderência. Ocorre a aproximação das partículas ao meio filtrante e sua aderência aos grãos, o processo de aderência deve resistir as forças de cisalhamento resultantes das características hidrodinâmicas do escoamento ao longo do meio filtrante (DI BERNARDO et al, 2002).

## **2.7 Carvão ativado**

O carvão ativado é um material poroso que apresenta forma microcristalina, não grafitica e com elevada área superficial específica, que sofreu algum tipo de processamento para elevar sua porosidade interna, garantindo grande capacidade de adsorção (SCHETTINO JUNIOR et al, 2007; CLAUDINO ,2003).

É utilizado como adsorvente, podendo ser encontrado de duas maneiras: na forma pulverizada e na forma granular. Obtido de uma grande variedade de materiais como madeira, lignina e casca de coco. Possui um elevado poder adsorvente proveniente de elevada área superficial e da presença de grupos funcionais em sua superfície, utilizando tratamento térmico, oxidação ou impregnação com compostos orgânicos e inorgânicos é possível modificar sua estrutura e conseqüentemente suas características adsorptivas (GUILARDUCHI et al, 2006).

O carvão ativado pode ser utilizado em Estações de tratamento de água de duas formas: como carvão ativado em pó (CAP) e carvão ativado granular (CAG). O CAP é utilizado como suspensão, sendo adicionado antes da etapa de mistura rápida e removido na etapa de sedimentação ou ficando retido nos filtros. O CAG é preparado em colunas filtrantes por onde é passada água tratada, sendo necessária a sua substituição quando a capacidade máxima de adsorção for atingida.

A adsorção dos compostos presentes ocorre de acordo com as moléculas do adsorvato que são transferidas para a superfície do adsorvente, ficando retidas. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005) a adsorção pode ocorrer de duas maneiras:

1. Adsorção física: através de interações eletrostáticas e forças de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente;
2. Adsorção química: quando ocorre reação química entre o sítio ativo de adsorção e o adsorvato.

As propriedades físicas do carvão ativado utilizado no tratamento de água incluem área superficial, tamanho dos poros, teor de umidade, conteúdo de cinzas e tamanho de partícula (SILVA, 2005).

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. Segundo Claudino (2003) pode-se classificar os poros de acordo com seu tamanho, conforme a Tabela 3.

TABELA 3- CLASSIFICAÇÃO DOS POROS DO CARVÃO ATIVADO CONFORME SEU TAMANHO

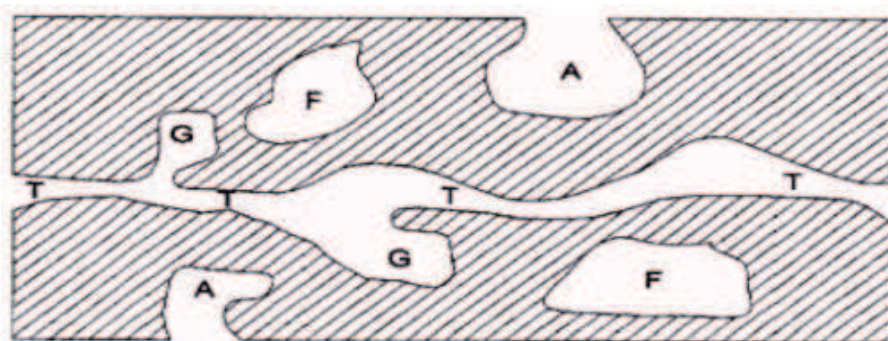
<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>	<b>Função Principal</b>
<b>Microporos</b>	< 2	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
<b>Mesoporos</b>	2 - 50	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
<b>Macroporos</b>	> 50	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: Claudino (2003).

As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material podendo ser classificados como poros abertos e fechados, como demonstrado na Figura 5:

- Poros abertos: buracos que se comunicam com a superfície externa;
- Poros fechados: um buraco isolado.

FIGURA 5: DIFERENTES TIPOS DE POROS



Nota: (A) poro aberto; (F) poro fechado; (T) poro de transição; (G) poro tipo gaiola

Fonte: Claudino (2003)

## 2.8 Processos oxidativos avançados (POA)

Métodos tradicionais para tratamento de águas baseados em filtração e adsorção com carvão ativado para remoção de poluentes orgânicos são de fácil aplicação e controle. Porém apresentam a desvantagem de o carvão ativado ser um adsorvente não seletivo, adsorvendo a maioria dos compostos orgânicos presentes, assim diminuindo sua capacidade de adsorção rapidamente (ILISZ et al, 2002).

Existe uma grande demanda de novas tecnologias para tratamento de água, onde os materiais utilizados e resíduos que possam ser gerados sejam inertes ou inofensivos à saúde e ao meio ambiente, garantindo um efluente com baixo nível de contaminantes. Os POAs ganham destaque por apresentarem características de mineralização de substâncias orgânicas a produtos estáveis e inofensivos como gás carbônico e água. Não ignorando o fato de que se a degradação do composto for incompleta, podem ser gerados produtos intermediários de maior toxicidade ou persistência que o contaminante inicial (ILISZ et al, 2002; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; BERTELLI e SELLI, 2006).

Os POAs baseiam-se na geração de radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) como principal agente oxidante, sendo uma espécie com elevado poder oxidativo ( $E^\circ = 2,8\text{V}$ ), podendo ser gerado por diferentes sistemas reacionais (ANDREOZZI et al, 1999). A Tabela 4 apresenta os potenciais redox ( $E^\circ$ ) de alguns agentes oxidantes.

TABELA 4 - POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO PARA DIFERENTES ESPÉCIES

<b>Espécie</b>	<b>Potencial de oxidação (E°)(V)</b>
<b>Flúor</b>	3,03
<b>Radical hidroxila</b>	2,80
<b>Oxigênio atômico</b>	2,42
<b>Ozônio</b>	2,07
<b>Peróxido de hidrogênio</b>	1,78
<b>Radical peroxila</b>	1,70
<b>Permanganato</b>	1,68
<b>Dióxido de cloro</b>	1,57
<b>Ácido hipocloroso</b>	1,49
<b>Cloro</b>	1,36
<b>Bromo</b>	1,09
<b>Iodo</b>	0,54

Fonte: Legrini et al, 1993.

Segundo Teixeira e Jardim (2004), as principais vantagens da utilização de POAs são:

- a) capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis;
- b) capacidade de mineralização do poluente, não somente transferência de fase;
- c) possibilidade de ser utilizado em combinação com outros tratamentos (pré ou pós tratamento);
- d) velocidade de reação elevada (minutos);
- e) possibilidade de remediação *in situ*;
- f) forte poder oxidante.

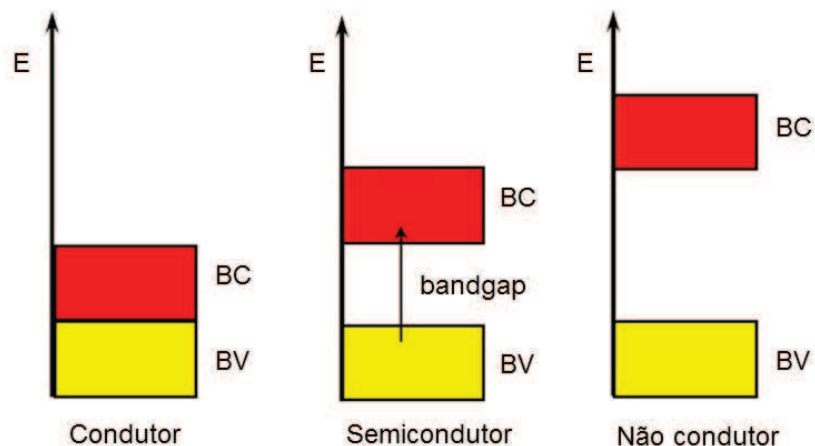
Os POAs são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos. Processos que usam catalisadores sólidos, como por exemplo, dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) são denominados heterogêneos. Já processos que utilizam O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são denominados homogêneos (NOGUEIRA e JARDIM, 1997). Sistemas homogêneos podem degradar poluentes a partir de dois mecanismos:

- Fotólise direta com ultravioleta (UV), onde a radiação é responsável direta pela degradação do poluente;
- Geração de radical  $\text{OH}\cdot$ , através de oxidação eletroquímica da água, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom e plasma, ou através de utilização de oxidantes fortes como  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Sistemas heterogêneos se baseiam na utilização de substâncias catalisadoras com propriedades semicondutoras, estas promovem o aumento da velocidade de reação sem sofrer alteração química (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Substâncias condutoras possuem níveis de energia contínuos, não havendo separação entre bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC). Em materiais não condutores a distância entre bandas de valência e bandas de condução é muito grande, assim a promoção eletrônica é impossibilitada (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Esta diferença pode ser observada na Figura 6.

FIGURA 6: NÍVEIS ENERGÉTICOS DE MATERIAIS CONDUTORES, NÃO CONDUTORES E SEMICONDUCTORES



Fonte: Nogueira e Jardim, 2004

Substâncias semicondutoras apresentam regiões energéticas distintas: bandas de valência (menor energia), onde os elétrons não possuem movimento livre e bandas de condução, onde os elétrons estão livres para se moverem. Entre estas regiões existe uma separação denominada 'bandgap', onde a

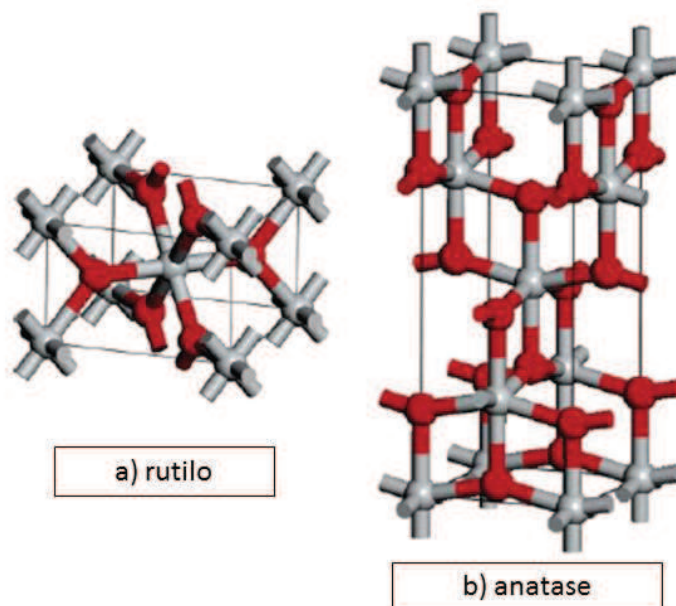


energia necessária para promover um elétron da (BV) para a (BC) é igual ao 'bandgap' (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

## 2.9 Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ )

O  $\text{TiO}_2$  é um óxido semicondutor, inerte química e biologicamente, possui área superficial de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  se apresentando na forma de um pó branco e fino, podendo existir em três formas cristalográficas: anatase (tetragonal), brookite (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal). As estruturas cristalinas estão apresentadas na Figura 7 (AZEVEDO, 2011; THOMPSON e YATES JUNIOR, 2006).

FIGURA 7: FORMAS CRISTALINAS DO  $\text{TiO}_2$



Fonte: Thompson e Yates Junior, 2006.

Semicondutores utilizando (CdS e ZnO) são capazes de promover oxidação de contaminantes, porém, o  $\text{TiO}_2$  é mais utilizado pela sua alta fotoatividade, estabilidade em ampla faixa de pH e não toxicidade (NOGUEIRA e JARDIM, 1996).

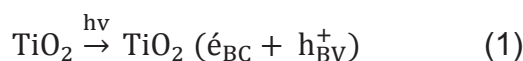


O uso de  $\text{TiO}_2$  em suspensão para remoção de contaminantes é eficiente dado sua grande área superficial catalisadora disponível para reação, porém requer pós tratamento para sua remoção. Como alternativa utiliza-se o catalisador imobilizado em uma superfície sólida, eliminando a necessidade de pós tratamento, contudo ocorre a diminuição da superfície catalítica disponível (BYRNE et al, 1998).

Quando o  $\text{TiO}_2$  é irradiado com luz em comprimento de onda menor que 400 nm, os pares elétron-lacuna são gerados. As bandas de valência que são fortemente oxidantes podem reagir com água ou íons  $\text{OH}^-$  na sua interface gerando radicais  $\text{HO}\cdot$  (MURRAY et al, 2004).

As reações e etapas de óxido-redução, apresentadas na Figura 8, que estão envolvidas durante a fotocatalise utilizando  $\text{TiO}_2$  são:

- Primeiramente ocorre a irradiação do catalisador formando o par elétron-lacuna, Equação (1);



- Com a formação do par elétron-lacuna pode ocorrer a formação do radical  $\text{HO}\cdot$  a partir da reação com água (Equação 2) e da reação com íons  $\text{OH}^-$  (Equação 3);



- Após este processo, ocorre a recombinação com o catalisador voltando a seu estado inicial (Equação 4);

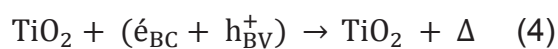
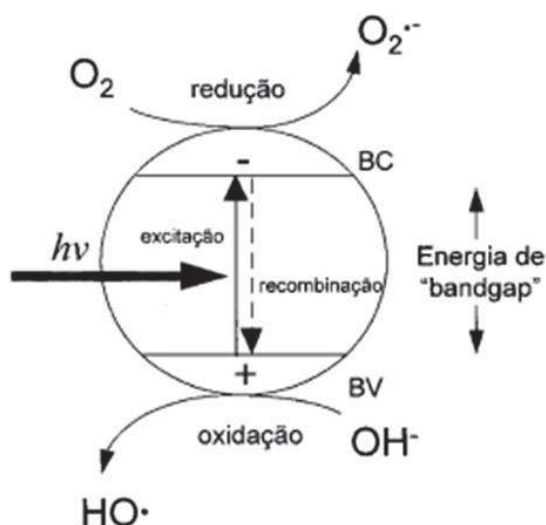


FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO DOS PROCESSOS NA SUPERFICIE DE UM SEMICONDUTOR



Fonte: Nogueira e Jardim, 1997.

## 2.10 Análise de hormônios em água

Para detecção e análise de hormônios em água são necessários métodos sensíveis a baixas concentrações ambientais, como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector por fluorescência (YOON et al, 2003), detecção por ultravioleta e arranjo de diodos (TOMSIKOVA et al, 2012), e também acoplado à espectroscopia de massa (BIANCHETTI, 2008).

Quando amostras estão em concentrações abaixo do limite detectável, é necessário um pré-tratamento, como extração em fase sólida (WANG et al 2008).

### 2.10.1 Extração em fase sólida (EFS)

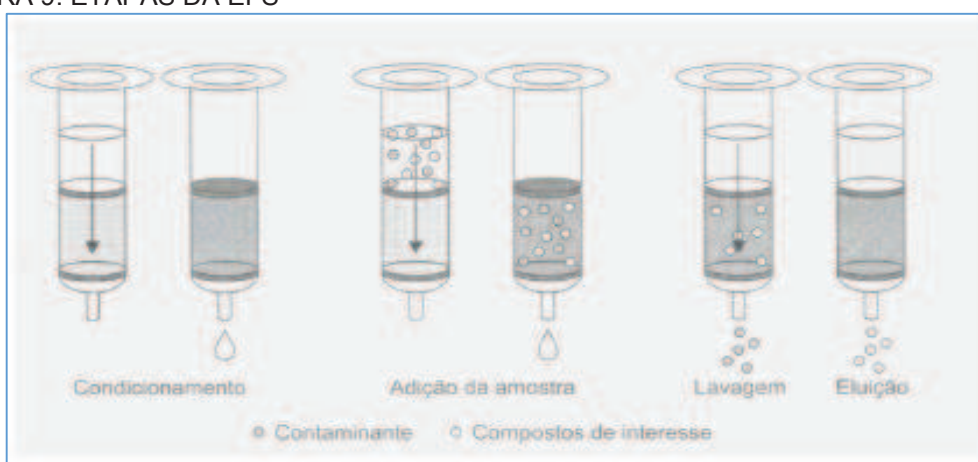
A técnica de EFS é empregada de modo a utilizar materiais adsorventes, que podem ser separados em fase normal, fase reversa e troca iônica. Podendo ser descrita como um tipo de cromatografia líquida simplificada, onde a fase móvel é a amostra aquosa e a fase estacionária é o material adsorvente.

Um sorvente de fase reversa se dá quando tem-se um grupo funcional hidrofóbico ligado quimicamente a uma fase estacionária, tendo como

exemplos de grupos funcionais os grupos C8, C18. Quando se tem o grupo C18 ligado a sílica como fase estacionária, este irá interagir com compostos orgânicos hidrofóbicos presentes na amostra aquosa através de forças de atração de van der Waals e extraídos da fase aquosa ficando retidos na fase estacionária (TORRES, 2009; QUEIRÓZ et al, 2001).

Esta técnica é constituída de quatro etapas: condicionamento do cartucho, adição da amostra, limpeza do cartucho e eluição, de acordo com a Figura 9.

FIGURA 9: ETAPAS DA EFS



Fonte: Torres, 2009.

### 2.10.2 Condicionamento do cartucho

Sorventes utilizados em EFS requerem condicionamento prévio para sua ativação, de modo a preparar o sorvente para o recebimento da amostra.

### 2.10.3 Adição da amostra

Etapa em que o analito se distribui entre o meio líquido e a fase estacionária (sorvente) por adsorção ou penetração na superfície do sólido.

#### **2.10.4 Limpeza do cartucho**

Visa eliminar interferentes retidos com o analito de interesse, o solvente utilizado deve possuir força suficiente para carregar os interferentes mas não o analito de interesse.

#### **2.10.5 Eluição dos analitos adsorvidos**

Nesta etapa os analitos retidos no sorvente são eluidos utilizando pequeno volume de solvente. O solvente utilizado deve promover uma interação de modo a enfraquecer a interação entre o analito retido e o sorvente, sendo eluído ao final do processo.

### **2.11 Validação da metodologia analítica**

A validação de um método analítico é um processo que visa garantir a confiabilidade sobre as informações geradas. Segundo Inmetro (2011) a validação deve garantir através de estudos experimentais, que o método atenda as exigências das aplicações analíticas assegurando a confiabilidade dos resultados. *World Health Organization* (1992) diz que a validação é uma avaliação sistemática de um procedimento analítico para demonstrar as condições nas quais deve ser aplicado, e de acordo com *International Standard Organization* (1999) a validação metodológica é uma confirmação por testes e apresentação de evidências objetivas, em que determinados requisitos são preenchidos para um dado uso intencional.

Métodos analíticos podem validados de dois tipos diferenciados, validação no laboratório "*in house validation*" onde as etapas são desenvolvidas para validar um novo método ou verificar que um método adaptado de outras fontes está bem aplicado. Já a validação completa "*full validation*" envolve todas as etapas de desempenho e um estudo interlaboratorial, que é utilizado para verificação de como uma metodologia se comporta em uma matriz em diversos laboratórios, assim estabelecendo a reprodutibilidade e incerteza da metodologia como um todo (THOMPSON et al, 2002).

Os parâmetros de validação para métodos analíticos comumente empregados são: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação.

### **2.11.1 Seletividade**

Seletividade é a capacidade do método de detectar o composto de interesse na presença de outros componentes da matriz, avalia o grau de interferência de outras espécies com propriedades similares e impurezas que possam estar presentes. Garantindo que a resposta obtida seja exclusivamente do composto de interesse (BRITO et al, 2003; RIBANI et al, 2004).

### **2.11.2 Linearidade e faixa de aplicação**

Linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados proporcionais a concentração da substância dentro de uma faixa de aplicação, é a resposta obtida em função da concentração do analito (TORRES, 2009; RIBANI et al, 2004).

A linearidade pode ser observada através do gráfico obtido pelos ensaios com um analito e verificada pelo método de regressão linear (BRASIL, 2011), utilizando a regressão linear obtém-se o coeficiente de correlação (r) e os coeficientes de regressão linear (b) e angular (a), permitindo uma estimativa de qualidade da curva analítica obtida (RIBANI et al, 2004).

A regressão linear simples está descrita na Equação (5):

$$y = ax + b \quad (5)$$

Onde:

y = resposta medida;

x = concentração do analito;

a = inclinação da curva;

b = inserção com eixo Y, quando X= 0.

Quanto mais próximo o coeficiente de correlação for de 1,0, menor a dispersão do conjunto de dados e menos a incerteza dos coeficientes de

regressão estimados (RIBANI et al, 2004). Segundo Brito et al (2003) considera-se:

- a) **R = 1** (correlação perfeita);
- b) **0,91 < R < 0,99**, (correlação fortíssima);
- c) **0,61 < R < 0,91**, (correlação forte);
- d) **0,31 < R < 0,60**, (correlação média);
- e) **0,01 < R < 0,30**, (correlação fraca);
- f) **R = 0**, (correlação nula).

### 2.11.3 Precisão

É a dispersão entre ensaios independentes e repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões sob condições definidas. Para avaliar a precisão calcula-se a estimativa do desvio padrão absoluto, Equação (6) (TORRES, 2009; RIBANI et al, 2004).

$$S = \sqrt{\frac{\sum(Xi - X_{méd})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Onde:

S = estimativa do desvio padrão absoluto;

X<sub>méd</sub> = média aritmética das repetições;

Xi = valores individuais de cada repetição;

N = número de medições.

Também pode ser calculada utilizando o coeficiente de variação (CV), dado pela Equação (7) (RIBANI et al, 2004; BRITO et al, 2003).

$$CV(\%) = \frac{S}{X_{méd}} \times 100 \quad (7)$$

### 2.11.4 Exatidão

É a concordância entre o valor real do analito e o estimado pelo processo analítico. Segundo Inmetro (2011) a exatidão pode ser calculada através da diferença percentual entre as médias e o valor aceito acrescido dos intervalos de confiança, dado pela Equação (8).

$$Exatidão = \frac{\text{concentração média experimental}}{\text{concentração média teórica}} \times 100 \quad (8)$$

### 2.11.5 Limite de detecção (LD)

Em amostras com baixo nível de analito é importante saber a menor concentração que pode ser detectada, o LD é definido como menor concentração de analito que pode ser detectada, porém não quantificada (BRASIL, 2011; BRITO et al, 2003).

O procedimento analítico empregado no LD pode variar para cada tipo de amostra. Segundo Brito et al (2003) o limite de detecção pode ser calculado de acordo com a Equação (9).

$$LD = \frac{3s}{S} \quad (9)$$

s = desvio padrão

S = coeficiente angular do gráfico de calibração

Nos casos de métodos instrumentais (cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa e absorção atômica), pode-se calcular o LD conforme a Equação (10).

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{S} \quad (10)$$

Onde:

Dp<sub>a</sub> = desvio padrão do intercepto com eixo Y, com no mínimo 3 curvas de calibração;

S = inclinação da curva de calibração.

### 2.11.6 Limite de quantificação (LQ)

Segundo Ribani et al (2004) o LQ representa a menor concentração do analito que pode ser quantificado na amostra com precisão e exatidão aceitáveis, sob condições experimentais adotadas.

Pode ser calculado através do método visual, relação sinal-ruído ou relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta (s) e a inclinação da curva analítica (S) de acordo com a Equação (11).

$$LQ = 10 \frac{s}{S} \quad (11)$$



### **3 Objetivos**

#### **3.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção do hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol a partir de ensaios de tratabilidade de água em equipamento de jarreste, por adsorção em carvão ativado em pó e por fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

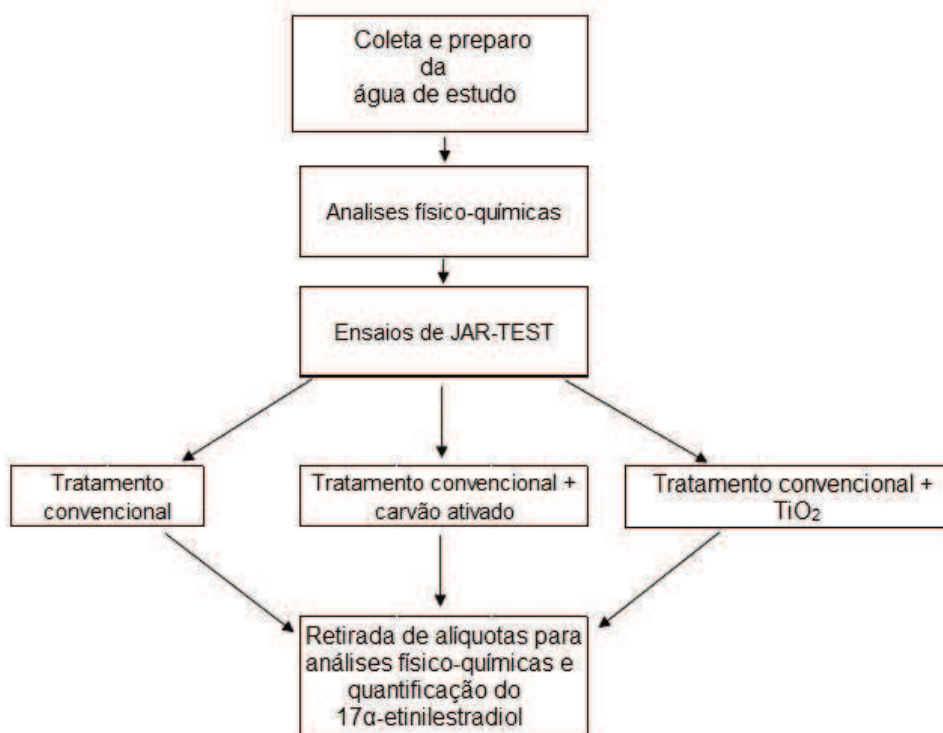
- Avaliar a remoção de 17 $\alpha$ -etinilestradiol somente com tratamento convencional;
- Avaliar a remoção de 17 $\alpha$ -etinilestradiol utilizando tratamento convencional com adição de carvão ativado em pó como adsorvente;
- Avaliar a remoção de 17 $\alpha$ -etinilestradiol utilizando tratamento convencional com subsequente fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>;
- Validar as metodologias de detecção por cromatografia líquida de alta eficiência e espectroscopia de absorção molecular UV-VIS;
- Comparar os resultados obtidos utilizando dois métodos de detecção de 17 $\alpha$ -etinilestradiol.

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1 Procedimento experimental

As etapas efetuadas no trabalho seguem o fluxograma apresentado na Figura 10, e estão descritas nos próximos tópicos.

FIGURA 10: FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



Fonte: O autor

### 4.2 Coleta e preparo da água de estudo

Coletou-se água de poço artesiano situado na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), em galões de polietileno com capacidade de 20 litros, a qual é utilizada para abastecimento das instalações do Colégio Agrícola, situado na UEPG.

A coleta foi efetuada no reservatório antes da etapa de desinfecção para evitar interferências nas análises, com os galões utilizados na coleta previamente ambientalizados com própria água do poço.

#### 4.2.1 Adição de turbidez

Para conferir turbidez à água, foi adicionada caulinita, utilizando-se a metodologia adaptada de Bicanchetti (2008). No equipamento de jarteste da marca Milan adicionou-se 10 g de caulim ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) em 2 litros de água do poço em cada jarro. Agitou-se a mistura em um gradiente de velocidade de  $120 \text{ s}^{-1}$  durante 2 horas, desligou-se o aparelho e deixou-se a solução em repouso por 30 minutos. Passado o tempo de repouso, coletou-se o sobrenadante tomando cuidado para não ressuspender o material sedimentado, e armazenou-se a água com turbidez.

Com este procedimento foi possível ajustar a turbidez da água de estudo em  $100 \pm 10 \text{ uT}$ .

#### 4.2.2 Adição do $17\alpha$ -etinilestradiol

A concentração inicial definida para o estudo foi fixada em  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de  $17\alpha$ -etinilestradiol. Apesar da literatura apresentar dados de detecção em mananciais, águas superficiais e afluentes de estações de tratamento de esgoto em concentrações muito inferiores ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ), optou-se em trabalhar com concentrações na ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  devido às limitações nos métodos de detecção utilizados.

Para cada jarro do equipamento de jarteste, com capacidade de 2 litros, diluiu-se 80 mg de  $17 \alpha$ -etinilestradiol (Sigma-Aldrich) em 10 mL de álcool etílico absoluto (VETEC). Adicionou-se esta solução a cada jarro do equipamento e completou-se o volume com água previamente preparada (descrita no item 4.2.1) para 2 litros, resultando em uma concentração final de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de  $17\alpha$ -etinilestradiol em cada jarro.

#### 4.3 Caracterização da água de estudo

Os métodos de análise das características físico-químicas da água de estudo estão citados na Tabela 5 e foram feitos de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999). Os

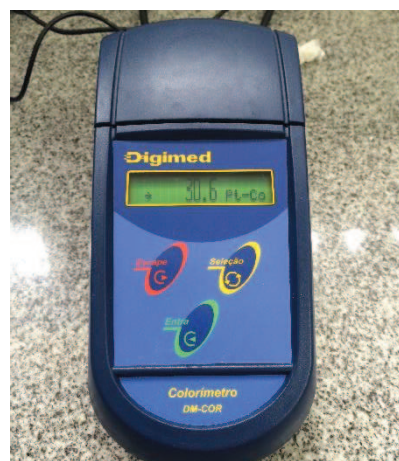
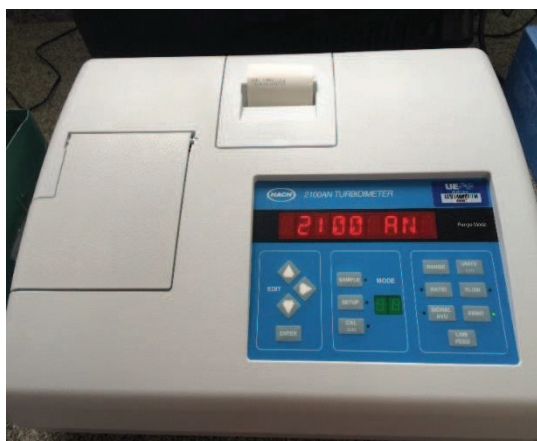
equipamentos utilizados para medidas de cor e turbidez apresentam-se na Figura 11.

TABELA 5 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA DE ESTUDO E SEU RESPECTIVO MÉTODO DE ANÁLISE.

Característica	Método	N°
<b>Turbidez (uT)</b>	Nefelométrico	2130B
<b>Cor aparente (uH)</b>	Espectofotométrico ( $\lambda = 455 \text{ nm}$ )	2120C
<b>Cor real (uH)</b>	Espectofotométrico ( $\lambda = 455 \text{ nm}$ )	2120C
<b>pH</b>	Potenciométrico	s/n

Fonte: O Autor

FIGURA 11: EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA LEITURAS DE TURBIDEZ E COR



Nota: Turbidímetro 2100AN HACH e Colorímetro DIGIMED, respectivamente.

Fonte: O autor

#### 4.4 Experimentos para remoção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol

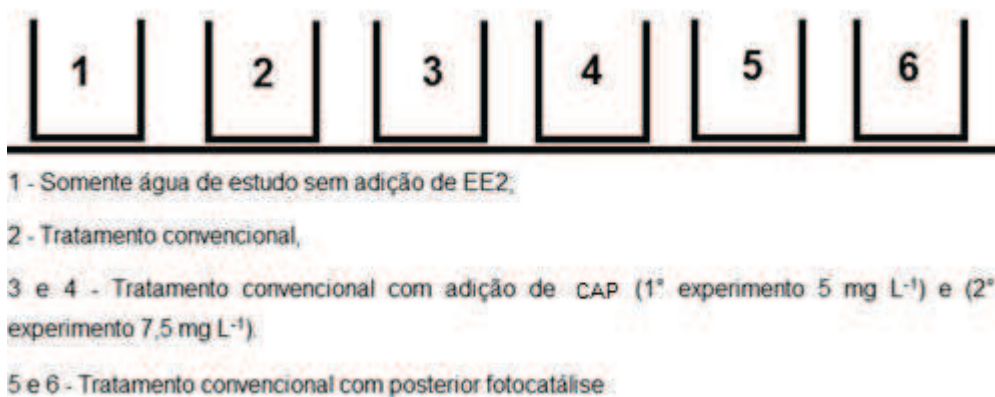
Os ensaios de tratabilidade da água de estudo foram efetuados em equipamento de jarreste com as condições de mistura rápida, floculação e sedimentação previamente determinadas, conforme (BIANCHETTI, 2008; SANTOS, 2011, SELHORST FILHO et al., 2011, Di BERNARDO e DANTAS, 2002).

Os ensaios foram divididos em três etapas: tratamento convencional (TC), tratamento convencional com adição de carvão ativado em pó (TC + CA) e tratamento convencional com posterior etapa de fotocatalise utilizando dióxido de titânio (TC + TiO<sub>2</sub>).

#### 4.4.1 Ensaio de jarreste

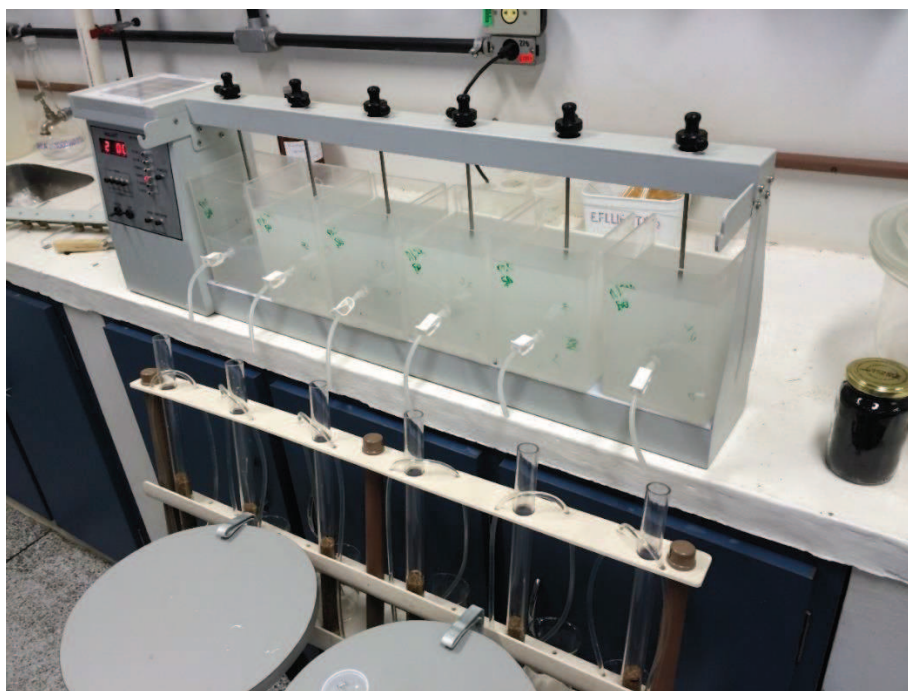
Foram realizados dois ensaios completos de jarreste conforme apresentado na Figura 12, no 1º experimento os jarros com adição de carvão ativado em pó tiveram dosagem de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , no 2º experimento a dosagem de carvão ativado em pó foi de  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

FIGURA 12: ESQUEMA DOS ENSAIOS DE JARRESTE



Fonte: O Autor

Figura 13: EQUIPAMENTO DE JARRESTE



Fonte: O Autor.

- O jarro 1 foi utilizado como referência e também como branco quando efetuadas análises por UV-VIS;
- No jarro 2, efetuou-se o tratamento convencional para avaliação de remoção do EE2;
- Nos jarros 3 e 4 efetuou-se tratamento convencional com adição de carvão ativado em pó;
- Nos jarros 5 e 6 efetuou-se o tratamento convencional e, armazenou-se 1 L de amostra para posterior etapa de fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ .

#### **4.4.2 Tratamento convencional (TC)**

O TC constituiu-se pela adição de 2 litros de água de estudo nos jarros do equipamento de jarreste, com homogeneização da amostra durante 1 minuto e gradiente de velocidade de  $120 \text{ s}^{-1}$ , seguindo para etapa de coagulação durante 30 segundos a um gradiente de velocidade de  $120 \text{ s}^{-1}$  com adição de sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) para obtenção de concentração final de  $12 \text{ mg L}^{-1}$ . Após a coagulação, diminui-se o gradiente de velocidade para  $30 \text{ s}^{-1}$  durante 20 minutos para a floculação. Com velocidade de sedimentação de  $1 \text{ cm.min}^{-1}$ , ocorreu a sedimentação dos flocos e procedeu-se para filtração em filtros de laboratório de areia (FLA) com granulometria de 0,59 a 0,84 mm (KURODA et al, 2002) e armazenou-se aproximadamente 1 L de amostra para análise.

#### **4.4.3 Tratamento convencional com adição de carvão ativado**

As condições experimentais para coagulação, floculação, sedimentação e filtração foram as mesmas utilizadas no TC. Nesse ensaio fez-se a adição de carvão ativado em pó Alpha W fornecido pela Sanepar (Ponta Grossa/PR), da Alphacarbo, na concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$  na etapa de homogeneização da amostra, com tempo de contato de 1 minuto.



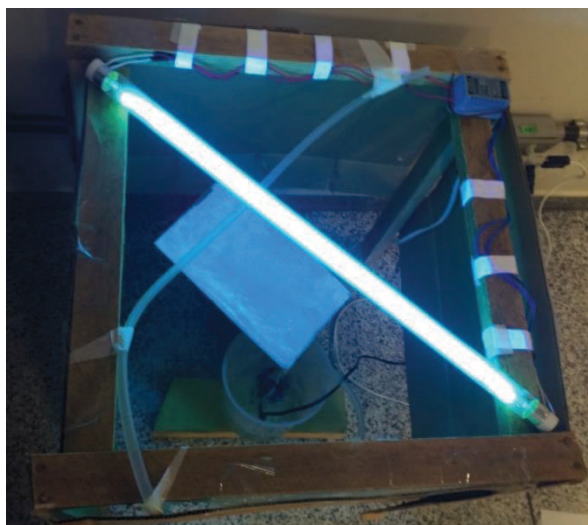
#### 4.4.4 Tratamento convencional e fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>

Os ensaios em equipamento de jarreste seguiram a metodologia descrita no TC, após a filtração a água foi submetida à fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>.

Após filtração em FLA, com auxílio de uma bomba com vazão de 60 L/h, 1 litro de amostra filtrada foi colocada em um béquer com capacidade para 2 litros e recirculada por 60 minutos sobre a superfície de uma lâmina de vidro jateado onde foi fixado o TiO<sub>2</sub>, na qual incidia irradiação ultravioleta por meio de uma lâmpada Philips UVC com potência de 15 Watts, conforme apresentado na Figura 14. Após fotocatalise com TiO<sub>2</sub>, a água foi coletada e armazenada para análise.

Todas as paredes do reator foram vedadas para evitar o contato da radiação emitida pela lâmpada com a pele e principalmente com os olhos.

FIGURA 14: REATOR PARA FOTOCATALISE HETEROGÊNEA



Fonte: O Autor

##### 4.4.4.1 Preparo da solução de TiO<sub>2</sub>

Utilizando metodologia adaptada de Oliveira (2008), preparou-se uma solução aquosa contendo TiO<sub>2</sub> (Sigma Aldrich®, nanoparticulado < 25nm, 99,7% puro, anatase) a 40%(m/m) e triton – X 100 (Vetec) a 30%(m/m) em relação ao TiO<sub>2</sub>, até obtenção de uma solução homogênea.

#### 4.4.4.2 Fixação do TiO<sub>2</sub>

Primeiramente a superfície do vidro jateado com dimensões de 20 cm x 30 cm foi limpa com detergente, enxaguada com água destilada e solução de ácido nítrico (0,6 mol L<sup>-1</sup>), com posterior secagem em estufa à 70°C.

Aplicou-se a solução de TiO<sub>2</sub> na superfície do vidro com auxílio de rolo para tintas e levou-se à mufla à temperatura de 460°C por 30 minutos. Após resfriar, escoou-se água destilada sobre a superfície recoberta, esperou-se secar e repetiu-se o procedimento.

Obteve-se uma camada visualmente homogênea de TiO<sub>2</sub> imobilizado na superfície, nota-se que deixou-se uma faixa horizontal na extremidade superior com largura igual a 1 cm para facilitar o manuseio, visto na Figura 15.

FIGURA 155: TiO<sub>2</sub> IMOBILIZADO NA SUPERFÍCIE



Fonte: O Autor

#### 4.5 Quantificação do 17 $\alpha$ -etinilestradiol

Foram utilizadas duas técnicas para avaliar a remoção do contaminante após o tratamento.

- a) Análise de espectroscopia de absorção molecular UV-VIS com caráter quantitativo, cuja metodologia colorimétrica está apresentada no item 4.5.1, sendo a etapa de adição de solução padrão de 17 $\alpha$ -etinilestradiol



substituída pela adição de 10 mL das amostras tratadas para verificação da concentração remanescente de  $17\alpha$ -etinilestradiol;

- b) Análises cromatográficas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com caráter qualitativo, cuja metodologia está citada no item 4.5.2, sendo as amostras utilizadas pré-concentradas, a etapa de pré-concentração das amostras que está apresentada no item 4.5.2.1.

#### **4.5.1 Análise de espectroscopia de absorção molecular UV-VIS**

##### **4.5.1.1 Preparo da solução padrão**

Preparou-se uma solução padrão do hormônio  $17\alpha$ -etinilestradiol com concentração de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , dissolvendo 100 mg do hormônio em etanol absoluto em balão volumétrico de 100 mL.

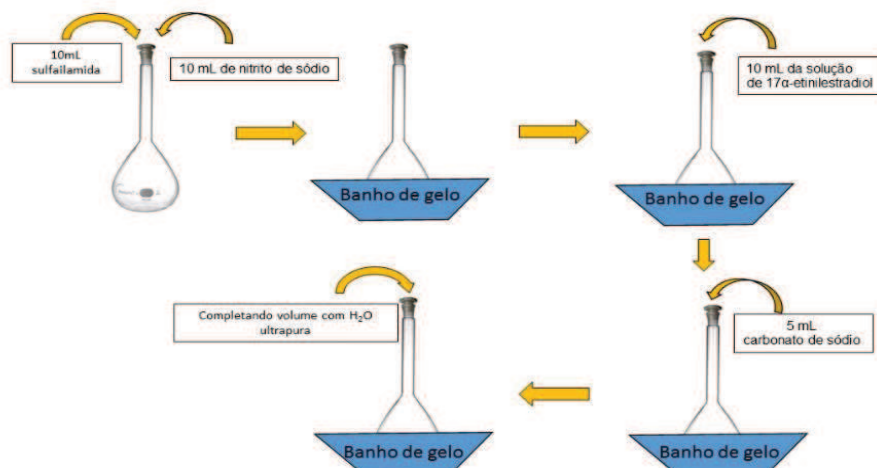
A partir desta solução, foram feitas diluições para concentrações de 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26 e  $28 \mu\text{g mL}^{-1}$  para construção da curva analítica.

##### **4.5.1.2 Reação colorimétrica e curva analítica**

Para construção da curva analítica realizou-se uma reação colorimétrica baseada na metodologia de Yakabe et al (2005) onde em balão volumétrico de 50 mL, adicionou-se 10 mL de sulfanilamida (0,1% m/v em HCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com 10 mL de nitrito de sódio (0,5% m/v), agitou-se e deixou-se em repouso por 2 minutos em banho de gelo.

Passados 2 minutos, adicionou-se 10 mL da solução de  $17\alpha$ -etinilestradiol preparada com concentrações variando de  $10 - 28 \mu\text{g L}^{-1}$  (conforme citado acima), agitou-se e passado 1 minuto adicionou-se 5 mL de carbonato de sódio (10% m/v) completando o volume com água ultrapura para 50 mL, de acordo com a Figura 16.

FIGURA 16: ETAPAS DA REAÇÃO COLORIMÉTRICA



Fonte: O autor

Após efetuada a reação colorimétrica, efetuou-se a leitura de absorbância em espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 no comprimento de onda 480 nm.

#### 4.5.2 Análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Para as análises cromatográficas, utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo YL9100 e coluna C18 marca Luna Kinetex (4,6 x 250 mm x 5 μm) com detector UV-Visível. Situado no laboratório de química analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus de Ponta Grossa/PR, apresentado na Figura 17.

FIGURA 177: CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ALTA EFICIÊNCIA



Fonte: O Autor

Baseado na metodologia de Wang et al. (2008), utilizou-se mistura de dois solventes: A (água ultrapura) e B (metanol grau HPLC). Nos primeiros 9 minutos o gradiente A:B foi igual a (41%A : 59%B), após decorrido este tempo o gradiente variou para (49%A : 51%B) até o fim da corrida. As condições cromatográficas utilizadas estão apresentadas na Tabela 6.

TABELA 6 - PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

<b>Tempo de corrida</b>	35 min
<b>Volume de injeção</b>	20 $\mu$ L
<b>Temperatura da coluna</b>	40 °C
<b>Fluxo</b>	1,2 mL min <sup>-1</sup>
<b>Comprimento de onda</b>	230 nm

Fonte: O Autor

Para a construção e validação da curva analítica injetou-se uma solução de EE2 (Sigma Aldrich®) em metanol (grau HPLC) em concentrações iguais a 10 mg L<sup>-1</sup>, 15 mg L<sup>-1</sup>, 20 mg L<sup>-1</sup>, 25 mg L<sup>-1</sup> e 30 mg L<sup>-1</sup> em triplicata pelo mesmo operador e sob as mesmas condições.

#### 4.5.1.2 Extração em fase sólida (EFS)

A técnica de Extração em Fase Sólida foi utilizada com intuito de pré-concentrar as amostras tratadas para observar diferenças na remoção do 17  $\alpha$ -etinilestradiol através dos tratamentos por adsorção com carvão ativado em pó e fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>. Para tanto, foram empregados cartuchos de extração em fase sólida C18, contendo octadecil 18% e 500 mg de sílica, com volume de 6 mL, da Marca *Applied Separation*.

A pré-concentração das amostras foi feita através da utilização de um kitassato com rolha de borracha possuindo um orifício central onde possibilitou-se encaixar o cartucho de pré-concentração, e o kitassato foi conectado a uma bomba de vácuo, conforme Figura 18.

FIGURA 188: EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA AS ETAPAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO E ELUIÇÃO DO ANALITO



Fonte: O Autor

Para a extração do 17  $\alpha$ -etinilestradiol das amostras em água utilizou-se metodologia adaptada de Torres (2009):

- Primeiramente efetuou-se o condicionamento do cartucho, através da passagem de 7 mL de metanol ultrapuro e em sequência 7 mL de água ultrapura;
- Após o condicionamento do cartucho, percolou-se lentamente 500 mL da amostra por cartucho;
- Procedeu-se para a eluição do analito utilizando 10 mL de metanol (ultrapuro), as amostras foram armazenadas em frascos âmbar sob refrigeração até efetuarem-se as análises cromatográficas.

Através do procedimento de extração, as amostras foram concentradas em um fator de 50 vezes, visto que utilizou-se 500 mL de amostras com as mesmas concentradas em 10 mL de metanol.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Validação da metodologia utilizando o UV-Visível

Após efetuada a reação colorimétrica com o hormônio  $17\alpha$ -etinilestradiol, foram testados os parâmetros de linearidade, precisão, exatidão, limite de quantificação e limite de detecção para validação da metodologia proposta.

#### 5.1.1 Linearidade

A linearidade foi determinada através da análise em triplicata de 10 concentrações distintas. Os valores experimentais obtidos para a construção da curva analítica através da média da análise em triplicata de cada um dos 10 pontos estão demonstrados na Tabela 7.

TABELA 77 - VALORES DE ABSORBÂNCIA (A) PARA O  $17\alpha$ -ETINILESTRADIOL

Amostra (mg/L)	1º experimento (A)	2º experimento (A)	3º experimento (A)	Média (A)	Desvio Padrão
10,0	0,02056	0,02332	0,02783	0,02390	0,003668
12,0	0,04650	0,02140	0,05446	0,04078	0,017257
14,0	0,02803	0,03463	0,03893	0,03386	0,005492
16,0	0,05896	0,03330	0,05030	0,04752	0,013056
18,0	0,07043	0,05590	0,06070	0,06234	0,007403
20,0	0,07573	0,07310	0,06976	0,07286	0,002990
22,0	0,0794	0,07414	0,08370	0,07908	0,004786
24,0	0,09233	0,09416	0,10090	0,09580	0,004514
26,0	0,10304	0,09923	0,10860	0,10362	0,004710
28,0	0,13043	0,11623	0,17896	0,14187	0,032892

Fonte: O Autor

Após efetuada a análise em triplicata, obtidos os valores de absorvância experimentais e calculada sua média, foi possível a construção da curva analítica com o auxílio do software Origin 9.0®. Demonstrada no Gráfico 1.

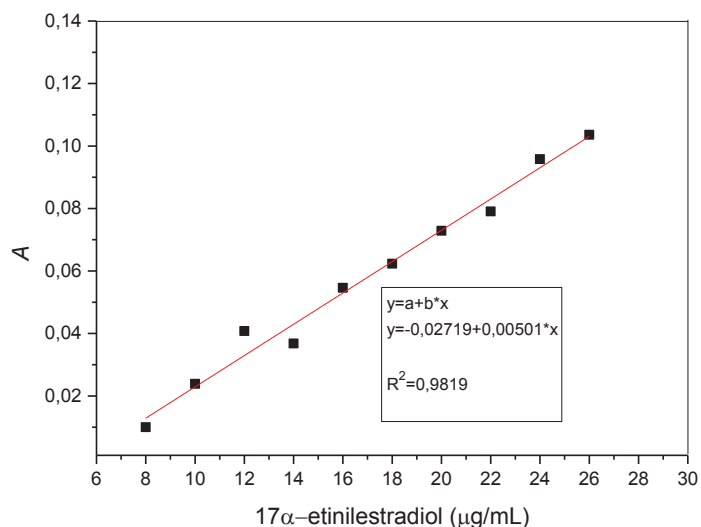


GRÁFICO 1: CURVA ANALÍTICA PARA O HORMÔNIO 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL

O coeficiente de relação médio ( $r^2$ ) obtido foi de 0,9819 indicando uma correlação fortíssima, menor dispersão de dados e menor incerteza dos coeficientes de regressão estimados e boa linearidade.

### 5.1.2 Exatidão

Para o cálculo de exatidão foi estabelecido um intervalo linear, ou seja, 3 concentrações, baixa (10 mg L<sup>-1</sup>), média (20 mg L<sup>-1</sup>) e alta (28 mg L<sup>-1</sup>), todas analisadas em triplicada, Tabela 8.

A exatidão do método foi estabelecida através da relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente, segundo a Equação 8.

TABELA 8 - ENSAIO PARA A AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO

Concentração Teórica (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração 1ª leitura (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração 2ª leitura (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração 3ª leitura (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração Média experimental (mg L <sup>-1</sup> )	Exatidão (%)
10	10,62	11,75	11,59	11,31	113,2
20	20,06	19,05	21,68	20,86	101,3
28	28,37	26,45	28,33	27,71	98,9

Fonte: O Autor

Segundo a legislação estabelecida pelo Inmetro (2011), todos os valores obtidos encontram-se entre os limites estabelecidos (80 - 120%) de alcance do teor do analito em pesquisa.

### 5.1.3 Precisão

A precisão foi calculada a partir da estimativa do desvio padrão absoluto e do coeficiente de variação, seus valores estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 - DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO

C (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbância Replicata 1	Absorbância Replicata 2	Absorbância Replicata 3	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de variação (%)
10	0,020567	0,02332	0,02783	0,0239	0,0036	15,0
14	--	0,03463	0,03893	0,0368	0,0030	8,1
16	0,05896	--	0,05030	0,0546	0,0061	11,1
18	0,07043	0,05590	0,06070	0,0623	0,0074	11,8
20	0,07573	0,07310	0,06976	0,0729	0,0029	4,0
24	0,09233	0,09416	0,10090	0,0958	0,0045	4,7
26	0,10304	0,09923	0,10860	0,1036	0,0047	4,5
28	0,13043	0,11623	--	0,1233	0,0100	8,1

Fonte: O Autor

A precisão, ou seja, a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla, o método apresentou precisão dentro do limite do coeficiente de variação (CV%), que segundo Ribani et al (2004), valores de até 20% dependendo da complexidade da amostra são considerados aceitáveis.

### 5.1.4 Limites de detecção e quantificação

Após a coleta e tratamento de todos os dados experimentais foi possível o cálculo do LD e LQ. Obteve-se um valor de LD = 3,15 mg L<sup>-1</sup>, e LQ = 10,52 mg L<sup>-1</sup>. Como o valor de LQ foi acima da menor concentração empregada (10 mg L<sup>-1</sup>), adota-se como limite de quantificação a concentração mais baixa utilizada na curva analítica

## 5.2 Validação da metodologia por CLAE

### 5.2.1 Linearidade

Para a constatação da linearidade da metodologia proposta para a análise do hormônio  $17\alpha$ -etinilestradiol, utilizou-se 5 pontos experimentais com concentrações variando de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  a  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , com injeções em triplicata. Suas respectivas áreas e desvio padrão correspondentes as concentrações estão dispostas na Tabela 10.

TABELA 100 - VALORES DE ÁREA CORRESPONDENTES A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO UTILIZADA

Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Área 1ª Replicata (mV.s)	Área 2ª Replicata (mV.s)	Área 3ª Replicata (mV.s)	Média (mV.s)	Desvio padrão
10	88,75	76,22	98,21	87,73	11,03
15	191,97	190,78	183,51	188,75	4,58
20	295,97	281,50	260,97	279,48	17,59
25	327,98	328,01	355,52	337,17	15,89
30	436,01	402,20	421,55	419,92	16,96

Fonte: O Autor

Com as médias das áreas relativas as concentrações empregadas, foi possível a construção da curva analítica apresentada no Gráfico 2.

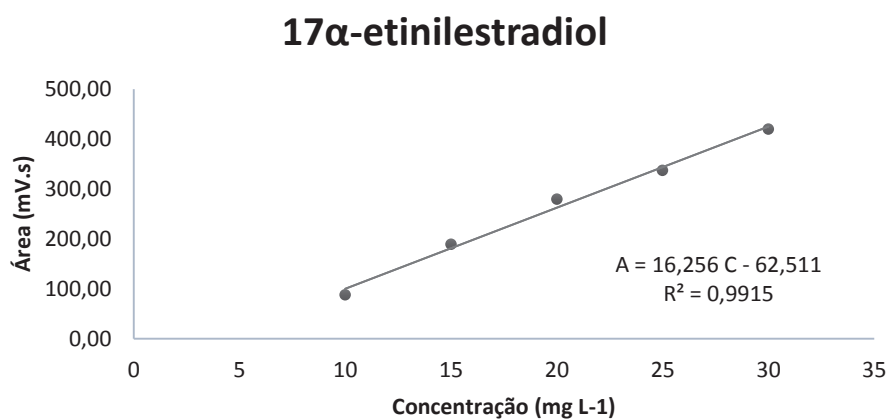


GRÁFICO 2: CURVA ANALÍTICA DO  $17\alpha$ -ETINILESTRADIOL



A equação da reta e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para o hormônio  $17\alpha$ -etinilestradiol foram calculados através de regressão linear constando na Tabela 11. Com a linearidade sendo observada dentro da faixa de concentração aplicada.

TABELA 111 - EQUAÇÃO DA RETA E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA  $17\alpha$ -ETINILESTRADIOL

Hormônio	$R^2$	Modelo linear
<b><math>17\alpha</math>-etinilestradiol</b>	0,9915	$A = 16,256 C - 62,511$

Fonte: O Autor

### 5.2.2 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada injetando as amostras em triplicata em três níveis de concentração baixa ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), média ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) e alta ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), e relacionando a concentração média determinada com a concentração teórica, segundo a Equação 8. A Tabela 12 apresenta os níveis de recuperação para o EE2.

TABELA 112 - AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Concentração Teórica ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentração 1ª Replicata ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentração 2ª Replicata ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentração 3ª Replicata ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentração média experimental ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Exatidão (%)
<b>10</b>	9,31	8,54	9,89	9,25	92,50
<b>20</b>	22,06	21,17	19,91	21,05	105,25
<b>30</b>	30,68	28,60	29,77	29,68	98,93

Fonte: O Autor

Os valores de exatidão estão entre 92,50% e 105,25% estando dentro dos limites estabelecidos pelo Inmetro (2011) com variação máxima entre (80 - 120%) para o analito em pesquisa.

### 5.2.3 Precisão

A precisão foi calculada a partir da estimativa do desvio padrão absoluto (s) e do coeficiente de variação (CV), injetando a mesma amostra três vezes pelo mesmo operador, nas mesmas condições e no mesmo dia. Seus valores estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 133 - DESVIO PADRÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO PARA ANALISES CROMATOGRAFICAS

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Área 1 <sup>a</sup> Replicata (mV.s)	Área 2 <sup>a</sup> Replicata (mV.s)	Área 3 <sup>a</sup> Replicata (mV.s)	Média (mV.s)	Desvio padrão	CV (%)
10	88,75	76,22	98,21	87,73	11,03	12,57
15	191,97	190,78	183,51	188,75	4,58	2,43
20	295,97	281,50	260,97	279,48	17,59	6,29
25	327,98	328,01	355,52	337,17	15,89	4,71
30	436,01	402,20	421,55	419,92	16,96	4,04

Fonte: O Autor

A precisão, ou seja, a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla, o método apresentou baixa dispersão dos dados e precisão dentro do limite do coeficiente de variação que, segundo Ribani et al (2004) valores de até 20% dependendo da complexidade da amostra são considerados aceitáveis.

### 5.2.4 Limites de detecção e quantificação

Após a coleta e tratamento de todos os dados experimentais foi possível o cálculo do LD e LQ. Utilizando a Equação (10) obteve-se um valor de LD = 2,04 mg L<sup>-1</sup>, e através da Equação (11) o valor de LQ = 6,79 mg L<sup>-1</sup>.

### 5.3 Determinação das condições operacionais de coagulação e floculação

Após ensaios preliminares para a determinação da dosagem de coagulante, gradientes de velocidade e tempos de mistura rápida e floculação, obtiveram-se as condições operacionais de coagulação, floculação e sedimentação cujos resultados estão apresentados na Tabela 14.

TABELA 14 – CONDIÇÕES PRÉ-DETERMINADAS PARA OS ENSAIOS DE JARTESTE

<b>Etapas</b>					
	<b>Homogeneização</b>	<b>Coagulação</b>	<b>Floculação</b>	<b>Sedimentação</b>	<b>Tratamento posterior</b>
TC	T = 1 min G = 120 s <sup>-1</sup>	D <sub>SA</sub> = 12 mg L <sup>-1</sup> T <sub>mr</sub> = 30 s G <sub>mr</sub> = 120 s <sup>-1</sup>	T <sub>f</sub> = 20 min G <sub>f</sub> = 30 s <sup>-1</sup>	V <sub>s</sub> = 1 cm min <sup>-1</sup>	Nenhum
TC + CAP	T = 1 min G = 120 s <sup>-1</sup> D <sub>CAP</sub> = 5,0 e 7,5 mg L <sup>-1</sup>	D <sub>SA</sub> = 12 mg.L <sup>-1</sup> T <sub>mr</sub> = 30 s G <sub>mr</sub> = 120 s <sup>-1</sup>	T <sub>f</sub> = 20 min G <sub>f</sub> = 30 s <sup>-1</sup>	V <sub>s</sub> = 1 cm min <sup>-1</sup>	Nenhum
TC + TiO <sub>2</sub>	T = 1 min G = 120 s <sup>-1</sup>	D <sub>SA</sub> = 12 mg L <sup>-1</sup> T <sub>mr</sub> = 30 s G <sub>mr</sub> = 120 s <sup>-1</sup>	T <sub>f</sub> = 20 min G <sub>f</sub> = 30 s <sup>-1</sup>	V <sub>s</sub> = 1 cm min <sup>-1</sup>	Fotocatálise com TiO <sub>2</sub>

Notas: T = tempo; G = gradiente de velocidade; D<sub>CAP</sub> = dosagem de carvão ativado em pó; D<sub>SA</sub> = dosagem de sulfato de alumínio; T<sub>mr</sub> = tempo de mistura rápida; G<sub>mr</sub> = gradiente de mistura rápida; T<sub>f</sub> = tempo de floculação; G<sub>f</sub> = gradiente de floculação; V<sub>s</sub> = velocidade de sedimentação.

Fonte: O autor

Segundo Lima et al (2014) a NBR 12216 recomenda gradientes de velocidade para mistura rápida de 700 a 1100 s<sup>-1</sup>, com tempo de mistura inferior a 5 s, resultando em GT (gradiente x tempo de mistura) superior a 3500. Devido à limitação no equipamento de jarreste utilizado, adotou-se gradiente de mistura rápida máximo de 120 s<sup>-1</sup> e tempo de coagulação de 30 s, fornecendo GT na ordem de 3600. Valor acima do limite estabelecido, garantindo total dispersão do coagulante na massa líquida.

Nesta etapa preparou-se água de estudo sem adição de EE2, pois o intuito foi de avaliar as melhores dosagens de coagulante utilizadas e tempos de coagulação e floculação para melhor remoção de cor e turbidez.

Os valores de cor e turbidez para água antes de adição de caulinita e após a adição estão dispostos na Tabela 15.

TABELA 15 - COR E TURBIDEZ PARA AMOSTRAS DA ÁGUA SEM E COM ADIÇÃO DE CAULINITA

	<b>Cor aparente (uH)</b>	<b>Turbidez (uT)</b>
<b>Sem adição de caulinita</b>	ND	0,44
<b>Com adição de caulinita</b>	9,9	104

Nota: ND = não detectado, uH = Unidade de Hazen de cor, uT = unidade de turbidez.

Fonte: O Autor

Nota-se valores adequados de potabilidade referentes a cor e turbidez da água proveniente de poço artesiano situado na UEPG. A metodologia utilizada para elevar a turbidez da água até o nível desejado se provou eficiente.

Com água de estudo preparada com adição de caulinita para obtenção de turbidez  $100 \pm 10$  uT, prosseguiu-se para a etapa de determinação da dosagem de sulfato de alumínio. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

TABELA 16 - ENSAIO PARA DOSAGEM DE SULFATO DE ALUMÍNIO NA COAGULAÇÃO

<b>Concentração de Sulfato de Alumínio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH de coagulação</b>	<b>Cor aparente (uH)</b>	<b>Turbidez (uT)</b>
<b>6</b>	6,51	2,2	3,62
<b>8</b>	6,47	1,2	1,04
<b>10</b>	6,44	1,2	1,26
<b>12</b>	<b>6,42</b>	<b>0,9</b>	<b>1,03</b>
<b>14</b>	6,38	1,2	1,98
<b>16</b>	6,29	1,1	0,76

Fonte: O Autor

Com base no diagrama de coagulação de Amirtharajah e Mills (1982), apresentado na Figura 4, pode-se observar faixas de pH e dosagem de coagulante, que delimitam regiões em que predominam diferentes mecanismos de coagulação. Conforme Di Bernardo e Dantas (2005) os limites de cada região variam em função da qualidade da água, por este motivo não é possível afirmar uma dosagem ótima de coagulante e pH ótimo, mas sim pares de valores (dosagem de coagulante x pH de coagulação) considerados apropriados, selecionados em ensaios de laboratório.

Os melhores resultados para remoção de cor e turbidez foram alcançados utilizando concentrações de coagulante de 8 mg L<sup>-1</sup>, 12 mg L<sup>-1</sup> e 16 mg L<sup>-1</sup>. Mesmo apresentando eficiência na remoção de cor e turbidez, a concentração de 8 mg L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio visualmente apresentava menor formação de flocos.

Com os melhores resultados próximos às concentrações de 12 mg L<sup>-1</sup> e 16 mg L<sup>-1</sup>, adotou-se dosagem de coagulante 12 mg L<sup>-1</sup> e pH de coagulação entre 6,3 e 7,0, visando economia na utilização de reagentes químicos.

Após escolha da concentração mais adequada de coagulante foram realizados os ensaios para a determinação das condições operacionais de floculação, variando-se o tempo e o gradiente de velocidade na floculação. Os valores de cor e turbidez obtidos estão apresentados na Tabela 17.

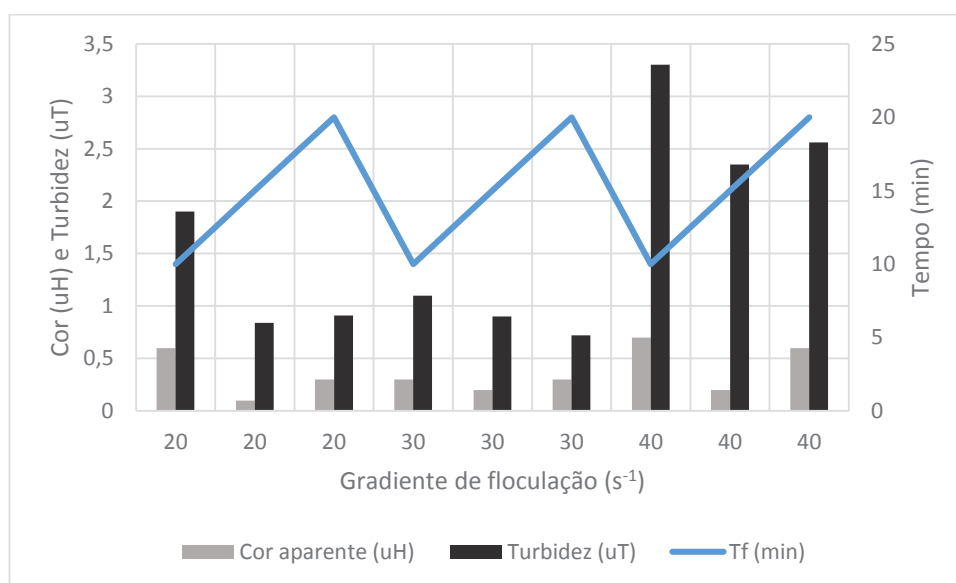
TABELA 14 – ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE FLOCULAÇÃO

<b>Amostras</b>	<b>G<sub>f</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>T<sub>f</sub> (min)</b>	<b>Cor aparente (uH)</b>	<b>Turbidez (uT)</b>
<b>1</b>	20	10	0,6	1,9
<b>2</b>	20	15	0,1	0,84
<b>3</b>	20	20	0,3	0,91
<b>4</b>	30	10	0,3	1,10
<b>5</b>	30	15	0,2	0,9
<b>6</b>	30	20	0,3	0,72
<b>7</b>	40	10	0,7	3,30
<b>8</b>	40	15	0,2	2,35
<b>9</b>	40	20	0,6	2,56

Fonte: O Autor

Os gradientes de floculação ( $G_f$ ) de  $20 \text{ s}^{-1}$  e  $30 \text{ s}^{-1}$  com respectivos tempos de floculação ( $T_f$ ) de 15 e 20 minutos, apresentaram os melhores resultados na remoção de cor aparente e turbidez. Definiu-se trabalhar com  $G_f = 30 \text{ s}^{-1}$  e  $T_f = 20 \text{ min}$ , por apresentar os melhores resultados de remoção de cor aparente ( $0,3 \text{ uH}$ ) e turbidez ( $0,72 \text{ uT}$ ). A velocidade de sedimentação estipulada em todos os experimentos foi de  $1 \text{ cm s}^{-1}$ , com coleta efetuada após 7 min, devido ao fato de o tubo de coleta estar situado a 7 cm da superfície do jarro.

Figura 19: COR E TURBIDEZ REMANESCENTES NA OTIMIZAÇÃO DA FLOCULAÇÃO



Fonte: O Autor

#### 5.4 Remoção de cor e turbidez

Nas Tabelas 17 e 18 estão apresentados os resultados de remoção de cor aparente e turbidez para água de estudo e após tratamento convencional, considerando as seguintes condições operacionais apresentadas na Tabela 7.

TABELA 157 - REMOÇÃO DE COR APARENTE E TURBIDEZ PARA 1º EXPERIMENTO (TC)

	<b>AE</b>	<b>Jarro 1</b>	<b>Jarro 2</b>	<b>Jarro 3</b>	<b>Jarro 4</b>	<b>Jarro 5</b>	<b>Jarro 6</b>
<b>Cor aparente (uH)</b>	8,79	ND	0,20	ND	0,50	ND	0,20
<b>Turbidez (uT)</b>	103,22	2,94	0,56	9,06	8,20	2,99	0,80
<b>pH de coagulação</b>	NR	6,31	6,34	6,30	6,39	6,34	6,30

Nota: AE = água de estudo; ND = não detectado; NR = não realizado.

Fonte: O Autor

No 1º experimento observaram-se valores elevados de turbidez após o tratamento completo, podendo ser atribuído à sujeira impregnada nos filtros de laboratório de areia (FLAs). Mesmo após repetidas lavagens da areia utilizada nos FLAs com água corrente e com água destilada, partículas podem ter ficado retidas entre os grãos de areia com aumento da turbidez final nas amostras, com exceção dos jarros 2 e 6 que apresentaram valores abaixo dos estabelecidos pela Portaria nº 2914 (2011) do Ministério da Saúde, que segundo os padrões de potabilidade estabelecidos os valores de turbidez não devem ultrapassar 5 uT e para cor devem ser inferiores a 15 uH para águas de abastecimento público.

A evidência da ocorrência de interferentes nos FLAs que levaram ao aumento de turbidez no 1º experimento é reforçada quando analisados os resultados do 2º experimento. Neste, toda a areia dos filtros foi removida e lavada novamente antes de sua utilização, assim observam-se valores de turbidez inferiores ao 1º experimento, porém o pH de coagulação não foi

reproduzido podendo causar alteração na etapa de coagulação. No entanto, todas as amostras apresentaram turbidez maior que 1 uT, variando de 1,2 a 2,1 uT, como pode ser observado na Tabela 18.

TABELA 16 - REMOÇÃO DE COR APARENTE E TURBIDEZ PARA 2º EXPERIMENTO (TC)

	<b>AE</b>	<b>Jarro 1</b>	<b>Jarro 2</b>	<b>Jarro 3</b>	<b>Jarro 4</b>	<b>Jarro 5</b>	<b>Jarro 6</b>
<b>Cor aparente (uH)</b>	14,60	0,50	0,60	0,70	0,60	0,60	0,60
<b>Turbidez (uT)</b>	108,00	1,77	1,32	2,10	1,02	1,87	1,69
<b>pH de coagulação</b>	NR	6,86	6,72	7,00	6,91	6,80	6,89

Nota: AE = água de estudo; ND = não detectado; NR = não realizado.

Fonte: O Autor

A remoção de cor foi eficiente, porém todos os resultados obtidos no 2º experimento apresentaram valores superiores ao 1º experimento, provavelmente devido ao fato da cor aparente inicial no 2º experimento (14,60 uH) ser superior a apresentada no 1º experimento (8,79 uH). Contudo, os valores de cor também estão dentro dos limites estabelecidos pela Portaria MS nº 2914 (2011).

Para melhorar a eficiência na remoção de turbidez, recomenda-se utilizar areia nos FLAs com granulometria inferior à utilizada neste trabalho (0,59 a 0,84 mm). Kuroda et al (2002) recomendam granulometria da areia utilizada nos FLAs de 0,59 a 1,41 mm para água com turbidez maior que 100 uT. Portanto, constatou-se que a granulometria utilizada não foi apropriada para o presente trabalho.



## 5.5 Remoção do EE2

Após realizados os ensaios de jarteste, as amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção molecular UV-VIS para quantificação e avaliação da porcentagem de remoção de EE2. As análises foram feitas em triplicata no mesmo dia, pelo mesmo operador e sob as mesmas condições. Os resultados para os experimentos 1 e 2 estão apresentados nas Tabelas 19 e 20 respectivamente. As condições operacionais dos ensaios realizados em jarteste foram àquelas apresentadas na Tabela 7, com adição de 40 mg L<sup>-1</sup> de EE2.

TABELA 179 - CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE EE2 - 1° EXPERIMENTO

Ensaio	1ª Replicata (mg L <sup>-1</sup> )	2ª replicata (mg L <sup>-1</sup> )	3ª Replicata (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração Média remanescente (mg L <sup>-1</sup> )	Porcentagem Removida (%)
<b>TC</b>	24,95	22,51	22,45	23,30	41,75
<b>TC + CAP</b> <b>D<sub>CAP</sub> = 5,0</b> <b>mg L<sup>-1</sup></b>	22,57	14,25	13,45	16,76	58,10
<b>TC + CAP</b> <b>D<sub>CAP</sub> = 5,0</b> <b>mg L<sup>-1</sup></b>	17,47	16,18	16,29	16,65	58,38
<b>TC + TiO<sub>2</sub></b>	21,21	17,14	17,36	18,57	53,58
<b>TC + TiO<sub>2</sub></b>	18,78	18,10	15,43	17,44	56,40

Nota: TC = tratamento convencional; TC + CAP = tratamento convencional com adição de carvão ativado em pó; D<sub>CAP</sub> = dosagem de carvão ativado em pó; TC + TiO<sub>2</sub> = tratamento convencional com posterior fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>.

Fonte: O Autor

TABELA 18 - CONCENTRAÇÃO REMANESCENTE DE EE2 - 2° EXPERIMENTO

	1ª Replicata (mg L <sup>-1</sup> )	2ª replicata (mg L <sup>-1</sup> )	3ª Replicata (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração Média remanescente (mg L <sup>-1</sup> )	Porcentagem Removida (%)
<b>TC</b>	23,63	23,25	19,92	22,27	44,33
<b>TC + CAP</b> <b>D<sub>CAP</sub> = 7,5</b> <b>mg L<sup>-1</sup></b>	16,33	16,76	15,37	16,15	59,63
<b>TC + CAP</b> <b>D<sub>CAP</sub> = 7,5</b> <b>mg L<sup>-1</sup></b>	16,17	14,43	14,71	15,10	62,25
<b>TC + TiO<sub>2</sub></b>	19,88	17,26	19,86	19,00	52,50
<b>TC + TiO<sub>2</sub></b>	17,95	16,29	20,04	18,09	54,78

Nota: TC = tratamento convencional; TC + CAP = tratamento convencional com adição de carvão ativado em pó; D<sub>CAP</sub> = dosagem de carvão ativado em pó; TC + TiO<sub>2</sub> = tratamento convencional com posterior fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>.

Fonte: O Autor

Para o TC, observou-se alta porcentagem de remoção de EE2 em ambos os experimentos, 1° experimento (41,75%) e 2° experimento (44,33%), o que indica que ocorreu uma interação significativa entre EE2, tanto entre as espécies hidrolisadas formadas na etapa de hidrólise do sulfato de alumínio quanto pela caulinita.

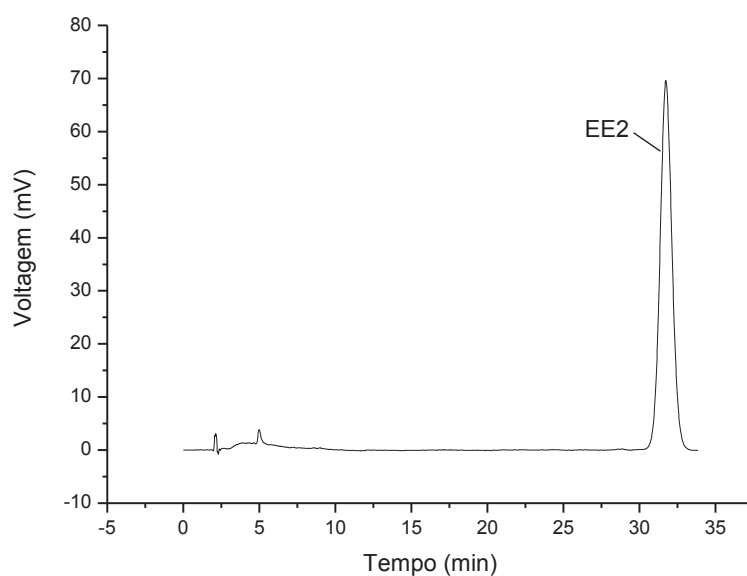
Segundo Lima et al (2014), o mecanismo de remoção de microcontaminantes, neste caso EE2, por meio de tratamento convencional pode ser hipotetizado por interações do tipo “ $\pi$  stacking” (empilhamento por interações  $\pi$ ) entre os anéis aromáticos com caráter negativo, devido à elevada densidade eletrônica no centro do anel dos perturbadores endócrinos presentes no EE2 e as espécies formadas carregadas positivamente (hidrólise do sulfato de alumínio).

Os melhores resultados obtidos foram para o tratamento convencional com adição de 7,5 mg L<sup>-1</sup> de carvão ativado em pó, com remoção superior a 60% da concentração inicial de EE2, nota-se que com aumento da concentração de carvão ativado (5 mg L<sup>-1</sup> para 7,5 mg L<sup>-1</sup>) também ocorreu o aumento da remoção de EE2. Assim com concentrações superiores à utilizada, a eficiência de remoção tenderá a aumentar.

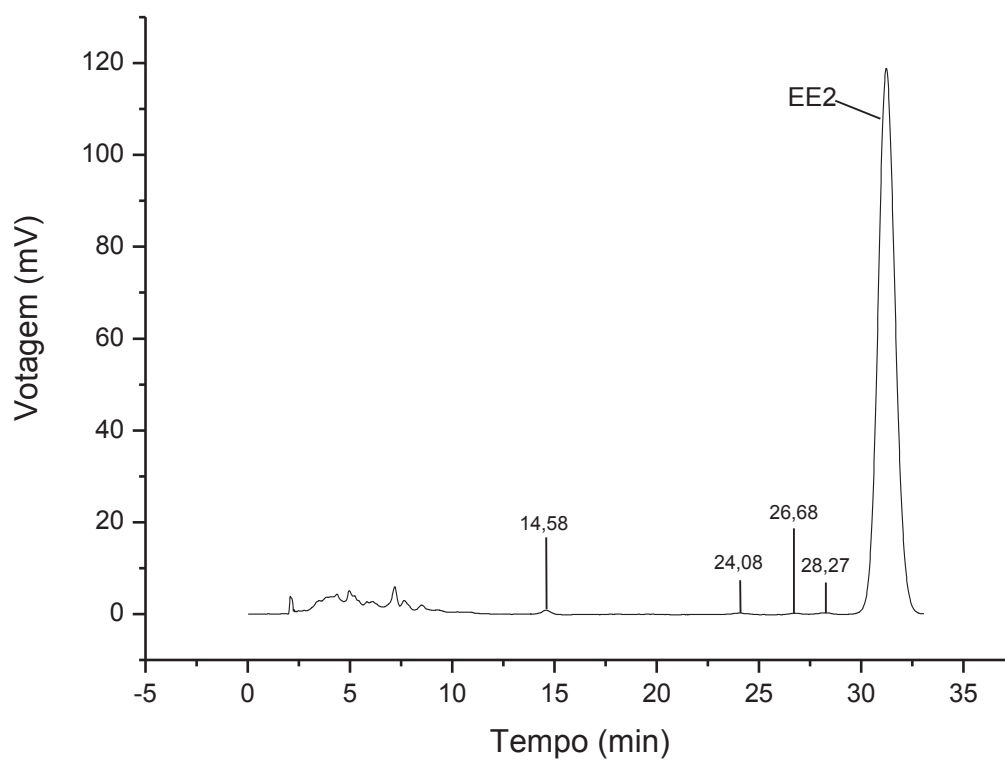
Observa-se que ambos os ensaios realizados utilizando carvão ativado em pó ( $5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) apresentaram maior eficiência de remoção de EE2 comparados aos ensaios com fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ . Segundo Teixeira e Jardim (2004), a eficiência da fotocatalise heterogênea depende de uma série de fatores como: concentração do contaminante orgânico, presença de oxidantes auxiliares ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ ), características da fonte luminosa, concentração e forma cristalina do  $\text{TiO}_2$ , forma de uso do catalisador, geometria e parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, fator de evaporação, pH, entre outros.

Assim, com uma melhor avaliação dos parâmetros utilizados neste trabalho como: vazão empregada, intensidade luminosa, pH da solução e tempo de contato, seria possível gerar uma melhor eficiência do processo de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ , não sendo esse o objetivo do presente trabalho.

A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada como análise qualitativa, com intuito de avaliar a completa mineralização do EE2 ou geração de subprodutos. A Figura 20 apresenta o cromatograma para análise quando utilizou-se carvão ativado em pó ( $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) como adsorvente no segundo ensaio de tratabilidade. No cromatograma da Figura 22 está apresentado o resultado da análise com a amostra de água a partir do tratamento convencional com posterior fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ . Ambas as amostras passaram por etapa prévia de pré-concentração citado no item 4.5.1.2.

FIGURA 200: CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁGUA APÓS TC + CAP (7,5 mg L<sup>-1</sup>)

Fonte: O Autor

FIGURA 211: CROMATOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁGUA APÓS TC + FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO<sub>2</sub>

Fonte: O Autor

Quando comparada a Figura 20 com a Figura 21, nota-se que na Figura 22 aparecem picos nos tempos de 28,27 min, 26,68 min, 24,08 min e 14,58 min, ausentes na Figura 21.

A presença de tais picos somente nos cromatogramas referentes às amostras tratadas por fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  indica a formação de subprodutos de reação, não somente a transferência de fase (processo relativo ao tratamento com carvão ativado em pó). Indicando que a degradação do EE2 por fotocatalise está ocorrendo, porém não houve tempo suficiente para completa mineralização do composto.

## 6 Conclusões e Recomendações

Com base nos resultados obtidos, conclui-se:

- a) Eficiência de remoção de cor aparente (> 95%) e turbidez (> 98%) em todos os ensaios de tratabilidade realizados;
- b) Em todos os ensaios realizados houve remoção de 17 $\alpha$ -etinilestradiol, sendo que a melhor eficiência de remoção (58 a 62%) foi obtida nos ensaios com adição de carvão ativado em pó;
- c) A metodologia de detecção por espectroscopia de absorção molecular por UV-VIS foi validada com sucesso e se provou eficiente na quantificação do 17 $\alpha$ -etinilestradiol;
- d) A metodologia de cromatografia líquida de alta eficiência foi validada com sucesso, porém sua utilização se restringiu às análises qualitativas;
- e) Considerando a maior frequência da utilização do carvão ativado em pó em estações de tratamento de água, a fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> seria uma alternativa menos atraente e mais onerosa, já que os resultados de remoção de 17 $\alpha$ -etinilestradiol foram menores comparados aos ensaios quando adicionou-se carvão ativado em pó.

Com a realização deste trabalho, recomenda-se:

- a) Estudar maior variação de dosagens e tempo de contato de carvão ativado em pó nos ensaios de jarreste;
- b) Estudar a interação da caulinita com EE2 e sua competição na remoção do hormônio;
- c) Pré-determinar as condições ideais para os ensaios de fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>, tais como: vazão, intensidade luminosa, pH da solução e tempo de contato;
- d) Determinar os subprodutos formados na etapa de fotocatalise heterogênea;
- e) Utilizar grãos de areia nos FLAs com menor granulometria para a obtenção de melhores resultados de turbidez remanescente nos ensaios de jarreste.

## 7. Referências Bibliográficas

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

AMORIM, F. F. **Remoção dos contaminantes orgânicos  $\beta$ -estradiol e saxitoxinas (STX, Neo-STX e dc-STX) por meio de nanofiltração: avaliação em escala de bancada.** 2007, 147f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** Washington. 1999.

AZEVEDO, M. G. C. O. **ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE 17  $\alpha$ -ETINILESTRADIOL EM ÁGUA.** 2011, 80f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental), Universidade Estadual da Paraíba, Campo Grande, 2011.

BERTELLI, M.; SELLI, E. **Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO<sub>2</sub> and of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis in the degradation of 2-chlorophenol.** *Journal of Hazardous Materials*, v.138, p. 46–52, 2006.

BIANCHETTI, F. A. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada.** 2008, 107f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

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

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment process.** Londres: Lewis Publishers, 2003.

BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). **Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos**, DOQ-CGCRE-008, Revisão 04, 07/2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 2914, 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.** 12/12/2011.

BRITO, N. M.; AMARANTE Jr., O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L.; **Validação de Métodos Analíticos: estratégia e discussão.** *Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, v. 13, p. 129-146, 2003.

BYRNE, J. A. et al. **Immobilisation of TiO<sub>2</sub> powder for the treatment of polluted water.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.17, p. 25-36, 1998.

CASTRO, C. M. B. Perturbadores endócrinos ambientais: uma questão a ser discutida. **Revista de engenharia sanitária e ambiental**. Belo Horizonte, v.7, n.1, p. 4-5, jan./mar. 2002.

CALDWELL, D. J.; MASTROCCO, F.; HUTCHINSON, T. H.; LANGE, R.; HEIJERICK, D.; JANSSEN, C.; ANDERSON, P. D.; SUMPTER, J. P. **Derivation of an Aquatic Predicted No-Effect Concentration for the Synthetic Hormone, 17 $\alpha$ -EthinylEstradiol**. Environ. Sci. Technol. v.42, p.7046–7054, 2008.

CHEN, C-Y. et al. **Determining estrogenic steroids in Tapei waters and removal in drinking water treatment using highflow solid-phase extraction and liquid chromatography**. Science of the Total Environment, v.378, p. 352-365, 2007.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003, 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CHRISTIANSEN, L. B.; WHINTER-NIELSEN, M.; HELWEG, C. **Feminisation of fish: The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature**. Environmental Project. n.729, 2002.

CZERWONKA, G.; KACA, W. **Comparing Methods of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) Determination in Surface Water**. Polish Journal of Environmental Studies, v.21, n.4, p. 1089-1093, 2012.

DIAMANTI – KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J-P.; GIUDICE, L. C.; HAUSER, H.; PRINS, G. S.; SOTO, A. M.; ZOELLER, R. T.; GORE, A. C. **Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement**. Endocrine Reviews, v.30, p.293–342, 2004

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P. L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: RiMa, 2002.

DI BERNARDO, L. e DANTAS, A. B **Métodos e Técnicas de Abastecimento de Água**, São Carlos. Editora RiMa, Vol. 1, 2005.

ESTEBAN, S. et al. **Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain**. Science of the Total Environment, p. 939-951. 2014.

FENG, Y. J.; LI, X. Y. **Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution**. Water Research, v.37, p. 2399–2407, 2003.



FERNANDES, N. M. G. et al. **Influência do pH de coagulação e da dose de sulfato de alumínio na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por filtração direta descendente.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v.15, n.4, p. 375-384, out./dez., 2010.

GABET, V. et al. **Analysis of estrogens in environmental matrices.** Trends in Analytical Chemistry, v.26, n.11, 2007.

GHISELLI, G; JARDIM, W. F. **Interferentes endócrinos no ambiente.** Química Nova, v.30, n.3, p. 695-706, 2007.

GUILHARDUCHI, V. V. S. et al. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino.** Química Nova, v.29, n.6, p. 1226-1232, 2006.

HAMID, H.; ESKICIOGLU, C. **Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix.** Water Research, v.46, p. 5813 - 5833, 2012.

ILISZ, I.; DOMBI, A.; MOGYOROSKI, K.; FARKAS, A.; DEKANY, I. **Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO<sub>2</sub> photocatalysis.** Applied Catalysis B: Environmental, v.39, p. 247–256, 2002.

International Standard Organization. **General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories,** ISO/IEC 17025, 1999.

JIA, B. J. et al. **Novel Electrochemical Heterogeneous Catalytic Reactor for Organic Pollutant Abatement.** Russian Journal of Electrochemistry, v.43, n.3, p. 296–300, 2007.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. **Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent.** The Science of the Total Environment, v.256, p. 163-173. 2000.

JOSEPH, L. et al. **Adsorption of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water.** Desalination, v.281, p. 68–74, 2008.

KURODA, E. K.; PAULA, D.; DI BERNARDO, L. **Uso de filtros de laboratório de areia para determinação das condições de coagulação na filtração direta ascendente.** VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2002

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

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical Processes for Water Treatment.** Chemical Reviews, v.93, p. 671-698, 1993.

LEME, F. P. **Teoria e técnicas de tratamento de água**. São Paulo: CETESB, p. 80, 1979.

LI, X-Y.; CUI, Y-H.; FENG, Y-J.; XIE, Z-M.; GU, J-D. **Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes**. Water Research v.39, p. 1972–1981, 2005.

LIMA, D. R. S.; AFONSO, R. J. C. F.; LIBANIO, M.; AQUINO, S. F. **AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE FÁRMACOS E DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO POR CLARIFICAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA**. Química Nova, v.37, p. 783-788, 2014.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHAR, N.; SHORE, L.; WENZEL, A. **Endocrine disruptors in the environment**. Pure and Applied Chemistry, v.75, n. 5, p. 631–681, 2003.

MANIKCUN, T.; JOHN, W. **Occurrence, fate and environmental risk assessment of endocrine disrupting compounds at the wastewater treatment works in Pietermaritzburg (South Africa)**. Science of the Total Environment, p. 584-597. 2013.

MURRAY, T. A. et al. **Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO<sub>2</sub> films**. Applied Catalysis A: General v.262, p. 105–110, 2004.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **TiO<sub>2</sub>-Fixed Bed Reactor for water decontamination using solar light**. Solar Energy v.56, n.5, p. 471-477, 1996.

OLIVEIRA, H. G. **Tratamento de efluentes por energia solar: Fotocatalise Heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO<sub>2</sub> nanocristalino e células solares**. 2008, 115f. Dissertação (Mestrado em Físico Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

PEREIRA, R. O.; CARMINATO, V. M.; VIEIRA, E. M.; DANIEL, L. A. **Degradação parcial de 17 $\beta$ -estradiol por cloração aplicada ao tratamento da água**. Revista de engenharia sanitária e ambiental. Rio de Janeiro, v.18, n.3, p. 215-222, jul./set., 2013.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. **Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica**. Química Nova, v.24, n.1, p. 68-76, 2001.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. **Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes ativos**. Química Nova, v.29, n.4, p. 817-822, 2006.

ROSA, I. D. A. **Remoção dos herbicidas diuron e hexadiona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular**. 2008, 109f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Universidade da Associação de Ensino de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008.

RIBANI, M. et al. **Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos**. Quim. Nova, v. 27, n. 5, 771-780, 2004.

RUDDER, J.; WIELE, T.; DHOOGHE, W.; COMHAIRE, F.; VERSTRAETE, W. **Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2)**. Water Research, v.38, p.184-192, 2008.

SANTOS, E. P. C. C.; TEIXEIRA, A. R.; ALMEIRDA, C. P.; LIBANIO, M. Estudo da coagulação aplicada à filtração direta descendente. **Revista de engenharia sanitária e ambiental**. Belo Horizonte, v.12, n.4, p. 361-370, out./dez., 2007.

SANTOS, E. P. C. C. **Remoção de etinilestradiol no tratamento de água para consumo humano: estudo em escala piloto**. 2011, 169f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SELHORST FILHO, O.; WIECHETECK, G. K.; ANDRADE FILHO, A. G.; DOLL, M. M. R. **Otimização de parâmetros de clarificação de água do sistema de tratamento de Ponta Grossa (PR)**. Revista de Engenharia e Tecnologia. v. 3, n. 2, Agosto, 2011.

SCHETTINO JÚNIOR, M.; FREITAS, J. C.C.; CUNHA, A.G.; EMMERICH, F. G. **Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz**. Química. Nova, v.30, n.7, p. 1663-1668, 2007.

SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil**. 2005, 136f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SILVA, E.; RAJAPAKSE, N.; KORTENKAMP, A. **Something from “Nothing” – Eight Weak Estrogenic Chemicals Combined at Concentrations below NOECs Produce Significant Mixture Effects**. Environ. Sci. Technol, v.36, p.1751-1756, 2002.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. **Caderno temático volume 6: Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais**. Laboratório de Química Ambiental - Universidade Estadual de Campinas, 2007.

STRECK, G. **Chemical and biological analysis of estrogenic, progestagenic and androgenic steroids in the environment.** Trends in Analytical Chemistry, v.28, n.6, 2009.

TEIXEIRA, C. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados. **Caderno temático.** Universidade Estadual de Campinas, Campinas, v.3, p. 83, 2004.

TCHOBANGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4 ed. New York: McGraw-Hill, p. 478-479, 2003.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; WOOD, R. **Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis.** Pure and Applied Chemistry, Oxford, v.74, n.5, 835-855, 2002.

THOMPSON, T.L.; YATES JUNIOR, J. T. **Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO<sub>2</sub> - New Photochemical Processes.** Chemical Reviews v.106, p. 4428-4453, 2006.

TOMSIKOVA, H.; AUFARTOVA, J.; SOLICH, P.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRIGUEZ, J. J.; NOVAKOVA, L. **High-sensitivity analysis of female-steroid hormones in environmental samples.** Trends in Analytical Chemistry, V. 34, 2012.

TORRES, N. H. **Monitoração de resíduos dos hormônios 17 $\alpha$ -etinilestradiol, 17 $\beta$ -estradiol e estriol em águas de abastecimento urbano da cidade de Piracicaba, SP.** 2009, 83f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e Meio Ambiente), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

TOURAUD, E.; ROIG, B.; SUMPTER, J. P.; COETSIER, C. **Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: Risk for humans?.** International Journal of Hygiene and Environmental Health, v.214, p.437– 441, 2011.

YAKABE, C; HONDA, A. M; MAGALHÃES, J. F. **Determinação do 17 $\beta$ -estradiol nas formas farmacêuticas gel e adesivo transdérmico.** Rev. Bras. Cienc. Farm. Vol.41 no.3 São Paulo Jul/Set. 2005.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S. A.; ESPARZA, M. **HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol on powdered activated carbon.** Water Research, v.37, p.3530–3537, 2003.

WANG, S.; HUANG, W.; FANG, G.; HE, J.; ZANG, Y. **On-line coupling of solid-phase extraction to high-performance liquid chromatography for determination of estrogens in environment.** Analytica Chimica Acta, v.606, p. 194–201, 2008.

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. **Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical and personal care product chemicals during**

**simulated drinking water treatment processes.** Environmental Science and Technology, v.39, p. 6649-6663, 2005.

World Health Organization. Expert Committee on Specifications for Pharmaceutical Preparations; Thirty-second report, WHO **Technical Report Series**, n.823, Geneva, 1992.

ZHENG, B; LIU, B; LIU, YUE; JIN, F; LIHUI, A. **Phenolic endocrine-disrupting chemicals and intersex in wild crucian carp from Hun River, China.** Chemosphere, v.120, p. 743-749. 2014.