



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

MARIA GRAZIELA CRISTO DE OLIVEIRA AZEVEDO

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL EM ÁGUA**

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

2011

MARIA GRAZIELA CRISTO DE OLIVEIRA AZEVEDO

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL EM ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB , em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Mestre.

Orientador: **WILTON SILVA LOPES**

Co-orientador: **VALDERI DUARTE LEITE**

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

2011

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL-UEPB

A994e Azevedo, Maria Graziela Cristo de Oliveira.
Estudo da potencialidade de aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação de 17 α -etinilestradiol em água [manuscrito] / Maria Graziela Cristo de Oliveira Azevedo. – 2011.
78 f. : il. color.

Digitado
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental), Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual da Paraíba, 2011.

“Orientação: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Química”.
“Co-Orientação: Prof. Dr. Valderi Duarte Leite, Departamento de Química”.

1. Catálise. 2. Degradação ambiental. 3. Conservação da água. I. Título.

21. ed. CDD 363.7

MARIA GRAZIELA CRISTO DE OLIVEIRA AZEVEDO

**ESTUDO DA POTENCIALIDADE DE APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL EM ÁGUA**

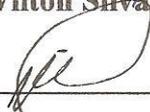
Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, em cumprimento às exigências parciais para obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 25 de fevereiro de 2011

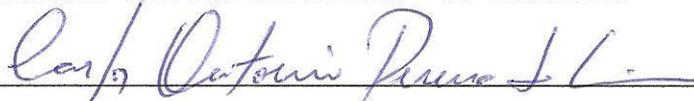
BANCA EXAMINADORA



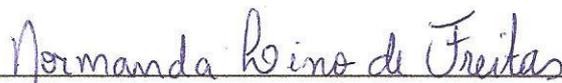
Professor Wilton Silva Lopes - Orientador



Professor Valderi Duarte Leite – Co-orientador



Professor Carlos Antônio Pereira de Lima - Examinador



Professora Normanda Lino de Freitas - Examinadora

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

2011

*À Deus, acima de todas as coisas.
À todos aqueles que amo...*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, Inteligência Suprema, por nos ter facultado a vida e todos os estímulos que nos conduzem nesta jornada. Pelas bênçãos da coragem e da perseverança, que nos incentiva o esforço; pelas virtudes da paciência, da tolerância e da resignação, que dão ânimo para ultrapassar os obstáculos; a fé e a esperança, que renovam as forças e auxiliam o prosseguir.

Agradeço a Jesus, Mestre por Excelência, que nos ensina a fazermos em tudo o melhor e a sermos melhores a cada instante.

Agradeço a todos os benfeitores, visíveis ou não, pelo amparo dispensado nas horas de angústia e aflição.

A meus pais, por todo amor e incentivo para que eu prosseguisse na realização dessa conquista.

Aos meus filhos, Luís Gustavo, Ângela Gabrielly e Lúcius Emmanuel, motivos de minha alegria e de meu devotamento.

Ao meu orientador, Wilton Silva Lopes, pela compreensão, colaboração e, principalmente, pela paciência.

Ao meu co-orientador, Valderi Duarte Leite, pelas contribuições e apoio ofertados.

A todos os professores, que fazem parte do Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, da EXTRABES e das bancas examinadoras que, direta ou indiretamente, contribuíram para consecução dos meus propósitos através dos ensinamentos prestados.

Aos colegas de turma e da EXTRABES, pelo apoio, companheirismo e solidariedade.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

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

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

O presente trabalho estudou e avaliou a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea na degradação do hormônio sintético 17 α -etinilestradiol em água. Os resultados foram obtidos em três etapas, utilizando-se, nas duas primeiras, reatores tipo tanque operando em batelada (4 horas) em um sistema experimental constituído por uma câmara de madeira com lâmpadas germicidas de 15 watts acopladas, além de um sistema de agitação. O catalisador utilizado foi o dióxido de titânio (TiO₂). Foi utilizado planejamento fatorial do tipo 2³, com dois níveis, cujos fatores estudados foram: porcentagem de catalisador (0,02% e 0,05%), concentração inicial de 17 α -etinilestradiol (15 mg/L⁻¹ e 30 mg/L⁻¹) e pH (5,0 e 9,0); seguindo-se metodologia específica para construção da curva de calibração e do perfil de degradação do 17 α -etinilestradiol. Todo o trabalho estatístico foi efetuado com auxílio do software Minitab 15. A fotocatalise heterogênea com TiO₂ tem se revelado um processo eficiente na remoção do 17 α -etinilestradiol, apresentando uma média de remoção de 81%. Dos três fatores estudados, na primeira etapa, dois exerceram influência estatisticamente significativa na remoção: porcentagem do catalisador e concentração inicial da amostra. Na segunda etapa, os dados obtidos corroboram os resultados iniciais e revelam a cinética da reação. Na terceira etapa, comparou-se os tratamentos com uso de radiação UV e com uso de energia solar; verificando-se, além da degradação do micropoluente, o pH, a cor verdadeira e a alcalinidade total. Estes parâmetros não sofreram mudanças significativas, obtendo-se resultados de remoção bastante parecidos quando se utilizou diferentes radiações (artificial e solar). Pode-se concluir que a degradação fotocatalítica é um método bastante eficiente na remoção de 17 α -etinilestradiol em água, necessitando uma otimização dos sistemas de degradação para melhores resultados e para que estes sejam viáveis e passíveis de aplicação em larga escala.

Palavras-chave: 17 α -etinilestradiol, fotocatalise, dióxido de titânio

ABSTRACT

This study investigated and evaluated the efficiency of heterogeneous photo-catalysis in degrading the synthetic hormone 17 α -ethinylestradiol in water. The results were obtained in three phases, using in the first two phases, tank type reactors operating in batch mode (4 hours) with an agitation system and placed in a light chamber fitted with 15-watt germicidal lamps. The catalyst used was titanium dioxide (TiO₂). A 2³ factorial design was used in which the factors were: percentage of catalyst (0.02% and 0.05%), initial concentration of 17 α -ethinylestradiol (15 mg/L-1 and 30 mg / L -1) and pH (5.0 and 9.0). A prescribed methodology was used to construct a calibration curve and to determine the degradation profile of 17 α -ethinylestradiol. Statistical analysis of the results was performed using the software package Minitab 15. Heterogeneous photo-catalysis with TiO₂ proved to be an efficient process for the removal of 17 α -ethinylestradiol in water with a mean removal value of 81%. Of the three factors studied in the first stage, two were statistically significant in influencing the removal efficiency of the hormone, namely the percentage of catalyst used and the initial concentration of hormone in the sample. In the second phase, the data obtained confirmed the initial results and also revealed the reaction kinetics. In the third stage, the treatment combinations were compared when using UV light and solar radiation. Removal rates for the hormone were not significantly different between the two light sources and it could be concluded that photo-catalytic degradation is a very efficient method for the removal of 17 α -ethinylestradiol in water. However the system still requires optimization so as to give the best results so as to ensure the system is viable and capable of large-scale application.

Keywords: 17 α -etinilestradiol, photocatálisis, titanium dioxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Sistema endócrino humano.....	24
Figura 2 Representação esquemática da interação tóxica dos estrógenos com as funções coordenadas pelo sistema endócrino.....	27
Figura 3 Principais hormônios que podem ser encontrados no ambiente.....	27
Figura 4 Possíveis rotas de exposição aos DE ambientais.....	31
Figura 5 Mecanismos de formação fotoinduzida de pares elétron-lacuna em partículas de semicondutor TiO ₂ com a presença de poluentes aquáticos.....	39
Figura 6 Fluxograma das etapas desenvolvidas durante os experimentos.....	44
Figura 7 Foto do Reator fotocatalítico. A) Parte externa do reator. B) Parte interna do reator, lâmpadas germicidas na parte superior. C) Mesa agitadora.....	46
Figura 8 Efeitos padronizados para degradação de 17 α -etinilestradiol.....	51
Figura 9 Interação para degradação de 17 α -etinilestradiol com uso de radiação artificial em diferentes concentrações de catalisador e pH	53
Figura 10 Contorno para degradação de 17 α -etinilestradiol, variando percentagem do catalisador e concentração inicial do micropolvente.....	54
Figura 11 Comparativo das médias dos perfis de degradação de 17 α -etinilestradiol à concentração de 15 mg/L e 30 mg/L ao longo do tempo de exposição à radiação artificial.....	55
Figura 12 Cinética de degradação de 17 α -etinilestradiol à concentração de 15 mg/L.....	56
Figura 13 Cinética de degradação de 17 α -etinilestradiol à concentração de 30 mg/L.....	57
Figura 14 Comparativo da variação dos valores de pH na degradação de 17 α -etinilestradiol com uso de radiação artificial e com uso de radiação solar.....	59
Figura 15 Comparativo dos valores das médias de alcalinidade com uso de radiação artificial e com uso de radiação solar.....	60
Figura 16 Valores da remoção de cor verdadeira com uso de radiação artificial e com uso de radiação solar.....	62
Figura 17 Comparação entre as médias dos perfis de degradação de 17 α -etinilestradiol em diferentes concentrações com uso de radiação artificial e com uso de radiação solar em função do tempo de irradiação.....	63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Estimativa da distribuição global da água.....	19
Quadro 2 Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde.	23
Quadro 3 Principais características físico-químicas de 17 α -etinilestradiol (EE2).....	32
Quadro 4 Algumas marcas de medicamentos que apresentam como princípio ativo o 17 α -etinilestradiol.....	33
Quadro 5 Constante de primeira ordem (k), coeficiente de correlação linear (R) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para a degradação de 17 α -etinilestradiol em diferentes concentrações.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Visão histórica do desenvolvimento dos recursos hídricos.....	21
Tabela 2 Células e hormônios da hipófise anterior e suas ações fisiológicas.....	25
Tabela 3 Alguns dos processos avançados de oxidação	35
Tabela 4 Tipos de sistemas homogêneos e heterogêneos em POA's.....	36
Tabela 5 Parâmetros e níveis do planejamento experimental 2 ³	47
Tabela 6 Matriz do planejamento experimental 2 ³	47
Tabela 7 Valores de degradação de 17 α -etinilestradiol.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional das Águas
ACTH	Hormônio adrenocorticotrófico
ANP	Peptídio natriurético atrial (hormônio)
APHA	Standard Methods for the Examination of Wastewater
C	Concentração
°C	Grau Celsius
CaCO₃/L	Carbonato de Cálcio por litro
CAGEPA	Companhia de Águas e Esgotos do Estado da Paraíba
CAS	Chemical Abstract Service
CdS	Sulfeto de Cádmio
CE50	Concentração efetiva 50% (para se obter 50% de atividade estrogênica)
CO₂	Dióxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DE	Desregulador(es) Endócrino(s)
DES	Dietilestilbestrol
e⁻/h⁺	Elétron-lacuna
E1	Estrona
E2	17 β-estradiol
E3	Estriol
EE2	17 α-etinilestradiol
EDC	Endocrine Disrupting Chemicals
ELISA	Ensaio Imunossorvente Ligado á Enzima
ETES	Estações de Tratamento de Esgoto
EXTRABES	Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários
Fe₂O₃	Trióxido de Ferro
FSH	Hormônio folículo-estimulante
g/L	Grama por litro

g/mol	Grama por mol
H₂O	Água
H₂O₂	Peróxido de hidrogênio
HCG	Gonadotropina coriônica humana
HPLC	High Performance (pressure) Liquid Chromatography
hν	Energia
k	Constante de velocidade
km	Quilômetro
K_{oc}	Coefficiente de sorção
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
λ	Lambda
LH	Hormônio luteinizante
log	Logaritmo
m²g⁻¹	Metro ao quadrado grama á menos um
MDM	Metas de Desenvolvimento do Milênio
mgCaCO₃/L	Miligrama de carbonato de cálcio por litro
mg/kg	Miligrama por quilograma
mg/L	Miligrama por litro
μg/L	Micrograma por litro
mL	Mililitro
mol/L⁻¹	Mol por litro á menos um
MSH	Hormônio estimulante de melanócitos
N	Normal
NREL	National Renewable Energy Laboratory
ng/L	Nanograma por litro
nm	Nanômetro
*OH	Hidroxila
OMS	Organização Mundial da Saúde
PE	Perturbador (es) endócrino (s)

pH	Potencial hidrogeniônico
POAS	Processos Oxidativos Avançados
PUPPL	Produtos de Uso Pessoal e Produtos De Limpeza
R	Coefficiente de correlação linear
RPM	Rotações por minuto
S/A	Sociedade Anônima
Sc	Semicondutor
SH	Somatotropina humana
t	Tempo
t_{1/2}	Tempo de meia-vida
T	Tratamento
T₃	Triiodotironina
T₄	Tiroxina
TiO₂	Dióxido de titânio
TSH	Hormônio estimulante da tireóide
USPHS	United States Public Health Service
UE	União Européia
uH	Unidade Hazen
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta (radiação)
V	Volt
VMP	Valor Máximo Permitido
WHO	World Health Organization
WO₃	Trióxido de tungstênio
YES	Yeast Estrogen Screen
ZnO	Óxido de Zinco
%	Porcentagem
>	Maior que
<	Menor que

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO DE LITERATURA	19
3.1 PANORAMA DOS RECURSOS HÍDRICOS	19
3.2 SISTEMA ENDÓCRINO HUMANO	24
3.2.1 Hormônios	26
3.2.2 Desreguladores endócrinos	28
3.2.3 17 α-etinilestradiol	31
3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S) COMO ALTERNATIVA	34
3.3.1 Fotocatálise heterogênea	37
3.3.2 Cinéticas das reações heterogêneas	41
4 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS	45
4.2 CATALISADOR	45
4.3 REATOR FOTOCATALÍTICO	46
4.4 DESCRIÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	46
4.4.1 Primeira etapa experimental	47
4.4.2 Segunda etapa experimental	48
4.4.3 Terceira etapa experimental	48
4.4.4 Análises	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 RESULTADOS DA ETAPA I: INFLUENCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA DEGRADAÇÃO DE 17α-ETINILESTRADIOL	50
5.1.1 Tratamento estatístico dos dados	51
5.2 RESULTADOS DA ETAPA II: PERFIS DE DEGRADAÇÃO DE 17α-ETINILESTRADIOL E ESTUDO CINÉTICO	55

5.3 RESULTADOS DA ETAPA III: COMPARAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE RADIAÇÃO ARTIFICIAL E DE RADIAÇÃO SOLAR NA DEGRADAÇÃO DE 17α-ETINILESTRADIOL	58
5.3.1 Potencial hidrogeniônico (pH)	59
5.3.2 Alcalinidade total.....	60
5.3.3 Remoção de cor verdadeira.....	61
5.3.4 Degradação de 17α-etinilestradiol.....	62
6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
6.1 CONCLUSÕES.....	64
6.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	65
REFERÊNCIAS E BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

A expansão e a concentração da população em certas regiões e o conseqüente avanço da tecnologia industrial têm contribuído de maneiras diversas para uma grave deterioração do ambiente (CAPRA, 2006). Um exemplo clássico é o que acontece com os recursos hídricos, frequentemente utilizados como vertedouros de resíduos domésticos e industriais. Uma das razões para a exigência de qualidade da água, sobretudo a água para consumo humano, é a proteção à saúde pública. Desse modo, os critérios adotados para garantir essa qualidade objetivam fornecer subsídios para o desenvolvimento de ações que assegurem às populações o fornecimento de água potável conforme normas e legislação pertinente. Assim, esta água deve estar em conformidade com os padrões microbiológicos, físicos e químicos, evitando situações que ofereçam riscos à população (BRASIL, 2001; 2004).

Entretanto, a variedade e a quantidade de substâncias químicas utilizadas diariamente são bastante significativas. Segundo dados do CAS - Chemical Abstracts Service - existem atualmente cerca de 52.000.000 substâncias orgânicas e inorgânicas no mundo (CAS, 2010). Estas podem ter como destino final os corpos aquáticos, principalmente através dos despejos das águas residuárias tratadas nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's) ou pelo lançamento direto; sendo necessário avaliar as implicações da presença destas substâncias no meio ambiente, sobretudo, nos mananciais de água que são utilizados para abastecimento público (PÁDUA, 2009). Com isso, passou-se a dar atenção à detecção ou a novas ocorrências de contaminantes outrora não estudados, entre os quais, um amplo grupo composto por substâncias químicas que, mesmo em pequenas quantidades (microgramas ou nanogramas - daí sua designação como micropoluentes), são causadoras de alterações hormonais, os chamados perturbadores endócrinos (PE) ou desreguladores endócrinos (DE).

A desregulação endócrina é um mecanismo de efeito deletério relacionado ao funcionamento do sistema endócrino, que se torna alterado. Entre esses compostos, os hormônios sexuais, sobretudo estrógenos naturais e sintéticos como o 17 α -etinilestradiol (EE2), desenvolvidos para uso médico em terapias de reposição hormonal feminina e métodos contraceptivos, são os que despertam maiores preocupações, devido sua contínua introdução no ambiente e seu potencial risco à saúde (GUIMARÃES & DUARTE, 2007), por ocasionar desde problemas no desenvolvimento e reprodução até diversos tipos de cânceres.

A presença desses micropoluentes na água tem levado a pesquisa de novas tecnologias de tratamento que propõem remover eficientemente essas substâncias;

principalmente, devido a frequência com que aparecem em águas naturais, a diversidade de efeitos produzidos e a baixa eficiência de remoção apresentada pelas tecnologias convencionais de tratamento, que necessitam ser otimizadas. No entanto, não só a eliminação desses micropoluentes, mas também a destruição do seu efeito potencial deve ser alcançada.

Estudos mostram que esses compostos não são completamente removidos pelos processos convencionais empregados nas estações de tratamento de água e esgoto (VERAS, 2006; BILA & DEZOTTI, 2007). Deste modo, Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm sido extensivamente estudados como alternativas ou como complementos aos processos convencionais de tratamento, atuando na oxidação química de uma vasta gama de substâncias e destruindo moléculas orgânicas poluentes ao invés de simplesmente removê-las para outra fase (KONSTANTINOUS & ALBANIS, 2003; FERREIRA, 2004).

Dentre os POA's, a fotocatalise heterogênea tem despertado enorme interesse e um rápido crescimento nos últimos anos, pois, vem apresentando grande eficiência na degradação de vários compostos, permitindo a completa mineralização da maioria deles.

Além disso, as reações que ocorrem nos processos fotocatalíticos têm sido bastante estudadas e a degradação de micropoluentes com uso de semicondutores está sendo vista como método promissor para remoção dessas substâncias da água; merecendo destaque a fotocatalise heterogênea com uso de TiO_2 , que tem sido aplicada com sucesso na destruição de inúmeras classes de compostos orgânicos e inorgânicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a degradação de 17 α -etinilestradiol em água por meio de fotocatalise heterogênea, com uso de TiO_2 e radiação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Verificar o desempenho do processo fotocatalítico, aplicando diferentes parâmetros operacionais, como: tempo de exposição à radiação; influência do pH; da concentração do catalisador e da concentração do 17 α -etinilestradiol.
- ✓ Determinar a influência da concentração inicial na cinética de degradação de 17 α -etinilestradiol.
- ✓ Estudar a degradação de 17 α -etinilestradiol, com uso de radiação artificial e de radiação solar, em reatores tipo tanque.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PANORAMA DOS RECURSOS HÍDRICOS

A conservação dos sistemas naturais e o desenvolvimento dos recursos hídricos é, na atualidade, um desafio a ser enfrentado por todas as nações. Teoricamente, não existe falta de recursos hídricos, havendo, entretanto, limitações quanto à disponibilidade de água doce, dependendo da sua distribuição (Quadro1) e do seu uso; posto que a reposição natural de água é permanente e o estoque global, se integralmente aproveitado, poderá durar cerca de 100.000 anos (VON SPERLING,2005). É notado também que grande parte dos mananciais, inclusive os utilizados para fins de consumo humano, estão seriamente comprometidos quando se considera os aspectos relacionados com a qualidade, devido em grande parte às ações antrópicas.

Quadro 1 Estimativa da distribuição global da água.

Fonte de água	Volume de água (km ³)	Água doce (%)	Total de água (%)
Oceanos, mares e baías	1.338.000.000	--	96,5
Calotas de gelo, geleiras, neve permanente	24.064.000	68,7	1,74
Águas subterrâneas	23.400.000	--	1,7
Doces	10.530.000	30,1	0,76
Salinas	12.870.000	--	0,94
Terras úmidas	16.500	0,05	0,001
Gelo do solo	300.000	0,86	0,022
Lagos	176.400	--	0,013
Doces	91.000	0,26	0,007
Salinos	85.400	--	0,006
Atmosfera	12.900	0,04	0,001
Pântanos	11.470	0,03	0,0008
Rios	2.120	0,006	0,0002
Água Biológica	1.120	0,003	0,0001
Total	1.386.000.000	-	100

Fonte: GLEICK, P. H., 1996 (In: USGS – United State Geological Survey, 2009)

Conforme Pêsoa Neto (2006), em nosso território, a distribuição da água doce varia conforme as distintas subdivisões geográficas, com maior distribuição superficial na região Norte (cerca de 68%) e menor distribuição superficial na região Nordeste (cerca de 3%). Em contrapartida, a região Sudeste, que ocupa a segunda menor distribuição superficial (6%) é a zona onde ocorre a maior distribuição de água entre a população (42,72%).

A água doce disponível possui usos múltiplos, como abastecimento para consumo humano (cerca de 18%), após tratamentos diversos; recreação de contato primário e secundário; irrigação (cerca de 63%); aquicultura e atividade de pesca; consumo industrial (14%); dessedentação animal (pouco mais de 5%); preservação da biota e harmonia paisagística; geração de energia; navegação, entre outros (ANA, 2002; CONAMA, 2005).

É crescente a demanda de água para consumo humano, o que, segundo Heller e Pádua (2006), contribui para a sua escassez em algumas regiões; fato que também pode ser motivado pelo aumento populacional. Ao lado disso, outras áreas, como o Nordeste brasileiro, apresentam condições hídricas naturalmente desfavoráveis (evapotranspiração elevada durante todo o ano, baixa precipitação, etc.) e condições críticas em períodos de estiagem no Semi-árido, que culminam com a falta de água e o comprometimento da sustentabilidade (TUCCI, 2000).

Outro fator preponderante na redução da disponibilidade hídrica engloba a degradação dos mananciais. Genericamente, o lançamento de esgotos domésticos é o principal fator de degradação dos corpos d'água. Estima-se que cerca de 80% de todo esgoto coletado seja lançado diretamente no meio aquático (CONJUNTURA, 2009).

De acordo com as Nações Unidas (UN, 2006), o acesso à água potável e ao saneamento básico é essencial para atingir às Metas de Desenvolvimento do Milênio (MDM), sendo um requisito fundamental na eficácia dos cuidados primários de saúde e um pré-requisito indispensável para o sucesso no combate à pobreza, a fome, a mortalidade infantil, a desigualdade de gênero e os danos ambientais. Logo, o desenvolvimento dos recursos hídricos e a conservação dos sistemas naturais é um desafio que desde longa data vem sendo enfrentado pelas mais diversificadas sociedades no mundo (Tabela 1).

Tabela 1 Visão histórica do desenvolvimento dos recursos hídricos

PERÍODO	PAÍSES DESENVOLVIDOS	BRASIL
1945-60 <i>Fase de engenharia com pouca conservação</i>	<ul style="list-style-type: none"> · Uso dos recursos hídricos Abastecimento, navegação hidreletricidade, etc. · Qualidade da água dos rios · Medidas estruturais de controle das enchentes 	<ul style="list-style-type: none"> · Inventário dos recursos hídricos · Início dos empreendimentos hidrelétricos e projetos de grandes sistemas.
1960-70 <i>Início da pressão ambiental</i>	<ul style="list-style-type: none"> · Controle de efluentes; · Medidas não estruturais para enchentes · Legislação para qualidade da água dos rios 	<ul style="list-style-type: none"> · Início da construção de grandes empreendimentos hidrelétricos; · Deterioração da qualidade da água de rios e lagos próximo a centros urbanos.
1970-1980 <i>Controle ambiental</i>	<ul style="list-style-type: none"> · Usos múltiplos; · Contaminação de aquíferos; · Deterioração de ambiental de grandes áreas metropolitanas; · Controle na fonte de drenagem urbana · Controle da poluição doméstica e industrial; · Legislação ambiental 	<ul style="list-style-type: none"> · Ênfase em hidrelétricas e abastecimento de água; · Início da pressão ambiental; · Deterioração da qualidade da água dos rios devido ao aumento da produção industrial e concentração urbana.
1980-90 <i>Interações do Ambiente Global</i>	<ul style="list-style-type: none"> · Impactos climáticos globais; · Preocupação com conservação das florestas; · Prevenção de desastres; · Fontes pontuais e não pontuais de poluição rural; · Controle dos impactos da urbanização sobre o ambiente · Contaminação de aquíferos 	<ul style="list-style-type: none"> · Redução do investimento em hidrelétricas devido a falta de empréstimos internacionais; · Piora das condições urbanas: enchentes, qualidade da água; · Fortes impactos da secas do Nordeste; · Aumento de investimentos em irrigação; · Legislação ambiental
1990-2000 <i>Desenvolvimento Sustentável</i>	<ul style="list-style-type: none"> · Desenvolvimento Sustentável; · Aumento do conhecimento sobre o comportamento ambiental causado pelas atividades humanas; · Controle ambiental das grandes metrópoles; · Pressão para controle da emissão de gases, preservação da camada de ozônio; · Controle da contaminação dos aquíferos e das fontes não-pontuais; 	<ul style="list-style-type: none"> · Legislação de recursos hídricos · investimento no controle sanitário das grandes cidades; · Aumento do impacto das enchentes urbanas; · Programas de conservação dos biomas nacionais: Amazônia, Pantanal, Cerrado e Costeiro; · Início da privatização dos serviços de energia e saneamento;
2000- <i>Ênfase na água</i>	<ul style="list-style-type: none"> · Desenvolvimento da visão mundial da água; · Uso integrado dos Recursos Hídricos; · Melhora da qualidade da água das fontes não – pontuais: rural e urbana; · Busca de solução para os conflitos transfronteiriços; · Desenvolvimento do gerenciamento dos recursos hídricos dentro de bases sustentáveis 	<ul style="list-style-type: none"> · Avançar o desenvolvimento dos aspectos institucionais da água; · Privatização do setor energético; · Aumento de usinas térmicas para produção de energia; · Privatização do setor de saneamento; · Aumentar a disponibilidade de água no Nordeste; · Desenvolvimento de planos de drenagem urbana para as cidades.

São vários os problemas na área de recursos hídricos existentes hoje, porém, observa-se uma crescente tendência em sua minimização e elucidação, principalmente pelo desenvolvimento de legislações cada vez mais específicas no que concerne à temática e pela implementação de planos de gerenciamento cada vez mais adequados a realidade.

O Brasil possui dispositivos legais referentes à água desde o período colonial, porém, só em 1934 o Código de Águas passou a ser a legislação específica para os recursos hídricos em nosso país (ANA, 2007). A partir de então, vários outros mecanismos legais foram sendo estabelecidos.

Os marcos legais básicos referentes ao uso da água no Brasil, além do Código das Águas, são a Resolução CONAMA nº 20, de 18/06/1986, a Portaria nº 36/MS, de 19/01/1990, a Constituição Federal de 1988, a Lei 9.433, de 8/01/97 que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, a Lei 9.984/2000, que cria a Agência Nacional de Águas (ANA). Com toda essa legislação e outras surgem os órgãos reguladores para o setor de recursos hídricos, no Distrito Federal, nos Estados e nos municípios; todos empenhados em gerenciar da maneira mais adequada possível as águas no território nacional. Frente ao aumento continuado dos poluentes no ambiente, o estabelecimento de padrões de qualidade foi um dos primeiros instrumentos de gestão ambiental utilizado.

Até o início do século XX não havia padrões de qualidade para a água potável. Em 1942 o United States Public Health Service (USPHS) adotou o primeiro padrão de qualidade de água para abastecimento. Em 1956 a Organização Mundial de Saúde (OMS) promove a elaboração de diretrizes, direcionadas à Europa, relativas à potabilidade da água e em 1977, no Brasil, através da Portaria nº 56/BSB, é editada a primeira norma de qualidade da água válida em todo o território nacional (PÁDUA, 2009). Nas diretrizes de qualidade para a água potável, a OMS define o valor-guia como a concentração de uma substância que não oferece qualquer risco para a saúde de uma pessoa que consuma esta água durante toda sua vida e considera contaminantes químicos, físicos, microbiológicos e radiológicos (OMS, 1998). O objetivo principal das diretrizes relativas à água potável é a proteção da saúde pública, cabendo as autoridades competentes a elaboração de valores limites regulamentares, dentro do valor-guia, para cada região, bem como estabelecer os padrões a partir desses valores; levando em consideração fatores geográficos, sócio-econômicos, culturais e outros. A OMS relaciona, além de outros fatores de risco potencialmente existentes em sistemas de abastecimento de água, inúmeros micropoluentes e subprodutos de desinfecção com cloro.

No cenário brasileiro, a evolução dos parâmetros de qualidade para a água potável (Quadro 2) mostra uma tendência de aumento do número de parâmetros microbiológicos, físicos e químicos regulados; entretanto, a remoção de fármacos e outras substâncias das águas utilizadas no abastecimento público, entre os quais alguns micropoluentes que interferem no sistema endócrino humano, ainda não foram incorporados na legislação vigente.

Quadro 2 Padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde

PARÂMETRO	UNIDADE	VMP ⁽¹⁾
INORGÂNICAS		
Antimônio	mg/L	0,005
Arsênio	mg/L	0,01
Bário	mg/L	0,7
Cádmio	mg/L	0,005
Cianeto	mg/L	0,07
Chumbo	mg/L	0,01
Cobre	mg/L	2
Cromo	mg/L	0,05
Fluoreto	mg/L	1,5
Mercúrio	mg/L	0,001
Nitrato (como N)	mg/L	10
Nitrito (como N)	mg/L	1
Selênio	mg/L	0,01
ORGÂNICAS		
Acetilamida	µg/L	0,5
Benzeno	µg/L	5
Benzo[a]pireno	µg/L	0,7
Cloro de Vinila	µg/L	5
1,2 Dicloroetano	µg/L	10
1,1 Dicloroetano	µg/L	30
Diclorometano	µg/L	20
Estireno	µg/L	20
Tetracloroeto de Carbono	µg/L	2
Tetracloroetano	µg/L	40
Triclorobenzenos	µg/L	20
Tricloroetano	µg/L	70
DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECÇÃO		
Bromato	mg/L	0,025
Clorito	mg/L	0,2
Cloro livre	mg/L	5
AGROTOXICOS		
Alaclor	µg/L	20,0
Aldrin e Dieldrin	µg/L	0,03
Atrazina	µg/L	2
Bentazona	µg/L	300
Clordano (isômeros)	µg/L	0,2
2,4 D	µg/L	30
DDT (isômeros)	µg/L	2
Endossulfan	µg/L	20
Endrin	µg/L	0,6
Glifosato	µg/L	500
Heptacloro e Heptacloro epóxido	µg/L	0,03
Hexaclorobenzeno	µg/L	1
Lindano (γ-BHC)	µg/L	2
Metolacoloro	µg/L	10
Metoxicloro	µg/L	20
Molinato	µg/L	6
Pendimetalina	µg/L	20
Pentaclorofenol	µg/L	9
Permetrina	µg/L	20
Propanil	µg/L	20
Simazina	µg/L	2
Trifluralina	µg/L	20
CIANOTOXINAS		
Microcistinas	µg/L	1,0
MONOCORAMINA E TRICLOROFENOL		
Monocloramina	mg/L	3
2,4,6 Triclorofenol	mg/L	0,2
Trihalometanos Total	mg/L	0,1

Fonte: BRASIL.Portaria 1.469 de 29/12/2000

3.2 SISTEMA ENDÓCRINO HUMANO

As mais variadas atividades orgânicas são reguladas pela inter-relação entre tipos diversos de mensageiros químicos que compõem múltiplos sistemas hormonais, tais como: os neurotransmissores, os hormônios endócrinos, os hormônios neuroendócrinos, parácrinos, autócrinos e as citocinas; todos interagindo entre si para manutenção da homeostase (GUYTON & HALL, 2006), de modo a evitar variações bruscas nos níveis de hormônios/respostas, em decorrência de fatores internos ou externos ao organismo (PÁDUA, 2009).

O sistema endócrino humano é composto por nove glândulas (Figura 1), que coordenam e regulam a comunicação entre as células, estando relacionado com o controle das diferentes funções metabólicas, tais como: crescimento, velocidade das reações químicas nas células e transporte e secreção de substâncias.

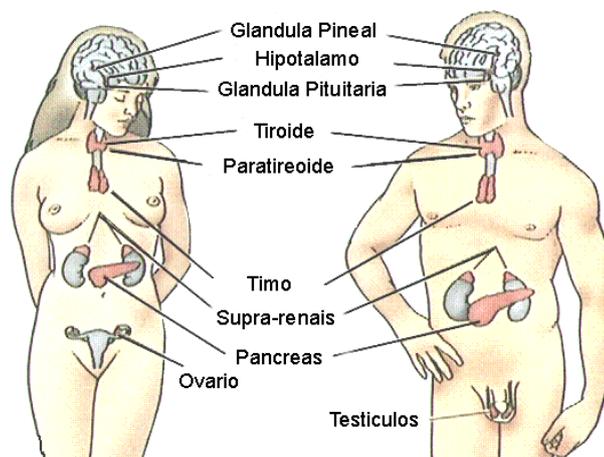


Figura 1 Sistema endócrino humano. Fonte: SODRÉ et al, 2007 (adaptado de FARABEE, 2001)

A hipófise, também chamada de pituitária, é a glândula reguladora do sistema endócrino e está situada na base do encéfalo, sob o hipotálamo, sendo constituída pela adenohipófise ou hipófise anterior, que produz seis hormônios, cada uma desses hormônios sendo gerado por um tipo celular específico (Tabela 2) e pela neurohipófise ou hipófise posterior, que produz dois hormônios (vasopressina e ocitocina), além de um lobo intermediário rudimentar, que pode segregar hormônio estimulante de melanócitos (MSH).

Tabela 2 Células e hormônios da hipófise anterior e suas ações fisiológicas

CÉLULAS	HORMÔNIOS	AÇÕES FISIOLÓGICAS
Somatotropos	Hormônio do crescimento (GH; somatotropina)	Estimula o crescimento do corpo; estimula a secreção de IGF-I; estimula a lipólise; inibe as ações da insulina sobre o metabolismo dos carboidratos e dos lipídios
Corticotropos	Hormônio adrenocorticotrófico (ACTH; corticotrofina)	Estimula a produção de glicocorticóides e de androgênios pelo córtex adrenal; mantém o tamanho da zona fasciculada e da zona reticular do córtex
Tireotropos	Hormônio estimulante da tireóide (TSH; tireotropina)	Estimula a produção de hormônios tireoidianos pelas células foliculares da tireóide; mantém o tamanho das células foliculares
Gonadotropos	Hormônio folículo-estimulante (FSH)	Estimula o desenvolvimento dos folículos ovarianos; regula a espermatogênese nos testículos
	Hormônio luteinizante (LH)	Dá origem a ovulação e a formação do corpo lúteo no ovário; estimula a produção de estrogênio e progesterona pelos ovários; estimula a produção de testosterona pelos testículos
Lactotropos, mamotropos, IGF, fator de crescimento semelhante à insulina	Prolactina (PRL)	Estimula a produção e secreção de leite

Fonte: GUYTON e HALL, 2006 (adaptado)

O hipotálamo estimula, inibe ou causa liberação de hormônios variados (TSH e prolactina, ACTH, LH, FSH, hormônio do crescimento), influenciando diretamente o funcionamento de outras glândulas endócrinas. A tireóide produz hormônios que aumentam a taxa metabólica corporal (Tiroxina (T_4) e triiodotironina (T_3)) e regula a deposição e concentração de cálcio no organismo pela produção de calcitonina. O córtex adrenal controla o metabolismo geral e têm efeito antiinflamatório, pela produção de cortisol, e regula a secreção/reabsorção de potássio e sódio através da aldosterona. A medula adrenal tem os mesmos efeitos da estimulação simpática, produzindo epinefrina e norepinefrina. O pâncreas produz insulina e glucagon, que atuam no metabolismo de carboidratos. A paratireóide, por meio do paratormônio, controla a concentração de cálcio no soro. O timo produz hormônios que estão relacionados com a imunidade, a formação do sistema linfático e o controle do crescimento e maturidade sexual. Os testículos e os ovários são responsáveis pelo

desenvolvimento do sistema reprodutor e das características sexuais secundárias masculinas e femininas, respectivamente (GUYTON & HALL, 2006).

Alguns tecidos endócrinos incluem a placenta (secretora de gonadotropina coriônica humana – HCG, e somatomatropina humana - SH, além de estrogênios e progesterona), o coração (que secreta peptídio natriurético atrial – ANP), os rins (que produzem renina e eritropoetina, bem como 1,25-diidroxicolecalciferol) e o trato gastrointestinal (estômago, que secreta gastrina; intestino delgado, que produz secretina e colecistoquinina). Já os órgãos-alvo e tecidos sob controle do sistema endócrino compreendem: glândulas mamárias, ossos, músculos, sistema nervoso e órgãos reprodutores, entre outros (GUYTON & HALL, 2006).

3.2.1 Hormônios

Os hormônios constituem um grupo heterogêneo de substâncias químicas secretadas nos fluidos corpóreos por uma ou mais células e que exercem efeitos fisiológicos sobre outras células. Estes podem ser classificados como hormônios locais (que exercem efeitos locais específicos) ou hormônios gerais (secretados por glândulas endócrinas e transportados através do sangue para pontos distantes do corpo, onde exercem seus efeitos).

A maioria dos hormônios existe nos líquidos corporais em quantidades ínfimas (um picograma por mililitro), sendo quase impossível a quantificação precisa de suas concentrações. Para tanto, técnicas extremamente sensíveis de mensuração foram desenvolvidas, tais como o Radioimunoensaio e o Ensaio Imunossorvente Ligado à Enzima (ELISA). Quimicamente, os tipos fundamentais de hormônios são proteínas ou derivados de proteínas ou aminoácidos e hormônios esteróides, entre os quais os hormônios sexuais (GUYTON, 1984; GUYTON & HALL, 2005; GUYTON & HALL, 2006).

Os hormônios sexuais são produzidos, em sua maioria, a partir do colesterol, nas gônadas, e podem ser classificados em três grupos principais: hormônios sexuais femininos ou ovarianos (estrógenos e progesterona); hormônios sexuais masculinos ou testiculares (andrógenos, como a testosterona) e hormônios da gravidez (progesterona, estrógenos, gonadotropina coriônica humana, somatomatropina humana).

Dentre os hormônios sexuais, os estrógenos vêm recebendo especial atenção por serem compostos biologicamente muito ativos e por estarem relacionados ao surgimento de vários tipos de cânceres. Estes hormônios agem sobre os mecanismos de controle do sistema

endócrino, desencadeando perturbações em cada um dos aspectos controlados pelo sistema, incluindo a homeostase (Figura 2).

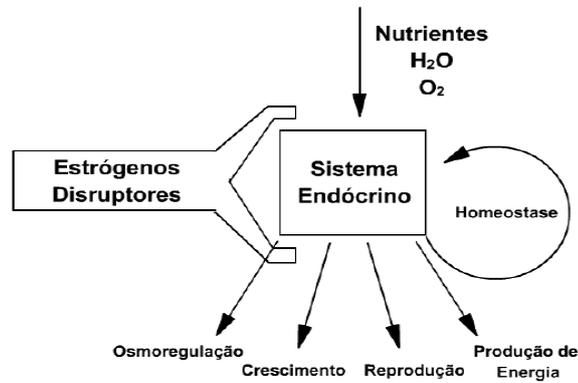


Figura 2 Representação esquemática da interação tóxica dos estrógenos com as funções coordenadas pelo sistema endócrino. Fonte: REIS FILHO et al, 2006

Os estrógenos naturais: estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3) e os sintéticos 17 α -etinilestradiol (EE2) e levonorgestrel (Figura 3), desenvolvidos para uso em terapias de reposição hormonal e/ou métodos contraceptivos, são os que despertam maior preocupação, tanto pela potência quanto pela quantidade contínua introduzida no ambiente, pois, possuem a melhor conformação reconhecida pelos receptores, o que resulta em respostas máximas. Estes hormônios são considerados como responsáveis pela maioria dos efeitos deletérios desencadeados pela disposição em efluentes (FERREIRA, 2008).

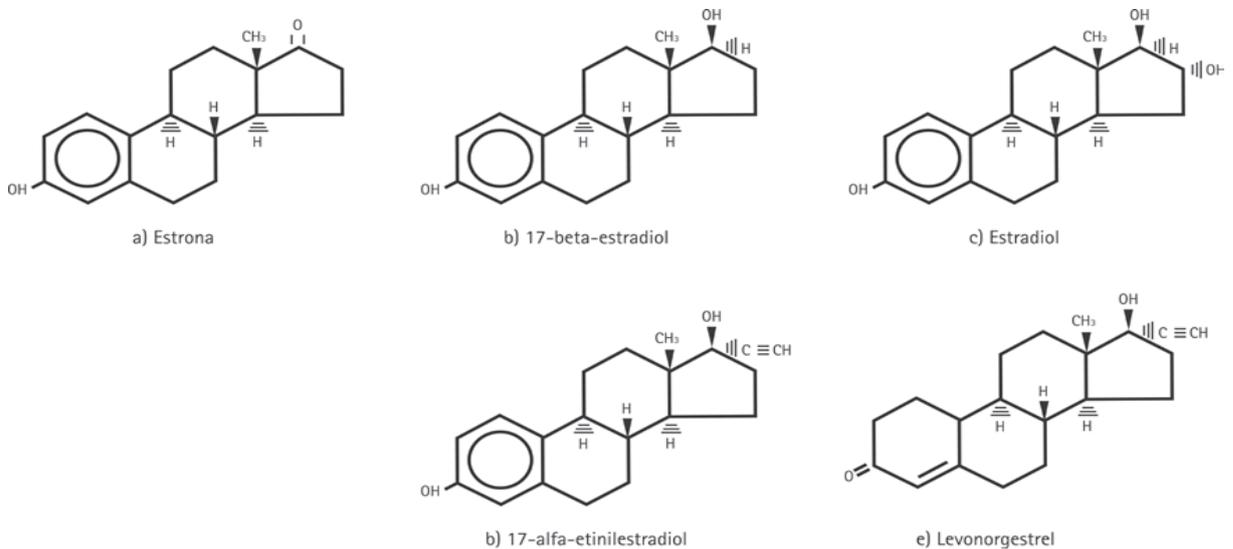


Figura 3 Principais hormônios que podem ser encontrados no ambiente. Fonte: PÁDUA, 2009

3.2.2 Desreguladores endócrinos

Os chamados “Endocrine Disrupting Chemicals” (EDC) originalmente foram relacionados com substâncias que mimetizam a ação dos estrogênios naturais. O termo “endocrine disrupting chemicals” possui várias possíveis traduções, o que faz com que estes compostos exibam diversas designações: interferentes endócrinos (GHISELLI, 2006); disruptores endócrinos químicos (GUIMARÃES & DUARTE, 2007); perturbadores endócrinos (BILA & DEZOTTI, 2007); desreguladores endócrinos (PÁDUA, 2009), entre outros. Porém, os termos geralmente mais usados são perturbadores endócrinos (PE) e desreguladores endócrinos (DE).

Desreguladores endócrinos ambientais foram definidos pela U.S. Environmental Protection Agency (USEPA, 1997) como sendo qualquer agente exógeno que interfere com a síntese, secreção, transporte, ação, ligação ou eliminação dos hormônios naturais no corpo e que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento.

Em seres humanos e animais a desregulação endócrina é um mecanismo de efeito relacionado ao funcionamento do sistema endócrino. Segundo a União Européia (UE), os desreguladores endócrinos podem atuar de maneiras distintas, seja danificando um órgão endócrino; alterando a função de um órgão endócrino; interagindo com um receptor de hormônios ou, alterando o metabolismo de um hormônio em um órgão endócrino. Estes efeitos podem ocorrer tanto durante o desenvolvimento quanto quando os organismos estão sexualmente maduros, merecendo atenção especial quando a exposição a estes contaminantes ocorre durante o desenvolvimento (USEPA, 1997), sendo que os descendentes destes organismos podem vir a sofrer drásticas repercussões (ZHANG & ZHOU, 2008).

Atualmente, as maiores preocupações em relação à exposição de seres vivos aos desreguladores endócrinos são: se essas substâncias podem gerar efeitos tóxicos, mesmo em baixas concentrações; quais substâncias podem estar associadas a tais efeitos tóxicos; se essas substâncias estão presentes ambientalmente em concentrações relevantes, podendo ser uma ameaça à saúde de humanos e animais; se existe uma concentração limiar abaixo da qual tais substâncias possam ser consideradas como seguras; se os tipos modernos de ensaios, utilizados para prever os efeitos causados em seres expostos podem, de fato, fornecer instrumentos para a compreensão do mecanismo de ação dessas substâncias e, se esses testes

podem ser facilmente usados em larga escala para monitorar seus efeitos ambientais (BILA & DEZOTTI, 2007).

Para a compreensão dos efeitos desses compostos no ambiente e nos organismos, devem-se conhecer suas propriedades físico-químicas. Segundo Ghiselli e Jardim (2007), durante os estudos sobre destino e comportamento dos DE, é preciso levar em consideração características como: solubilidade em água (concentração máxima de uma substância dissolvida em água pura, a uma certa temperatura); coeficiente de partição (distribuição de uma substância química entre duas fases: biótica e abiótica); hidrofobicidade (representado pelo coeficiente de partição octanol/água (K_{ow})); biomagnificação (seqüência de etapas de bioacumulação que ocorrem ao longo da cadeia alimentar); coeficiente de adsorção (adsorção de uma determinada substância química no material em suspensão presente nas águas superficiais) e toxicidade (efeitos nocivos de substâncias sobre os seres vivos). Sua toxicidade depende, ainda, de fatores como: dose e tempo/duração da exposição, por exemplo.

Estudos relativos à hipótese de que substâncias químicas no ambiente podem estar relacionadas à estrogenicidade vêm sendo reportados desde 1923 (ALLEN & DOISY, 1923; BURLINGTON; LINDEMAN, 1950 apud BAKER, 2001) não existindo, até o presente, um bioensaio e/ou uma técnica química aceitos de modo universal para quantificação dos desreguladores endócrinos presentes no meio.

Alguns efeitos adversos citados na literatura têm sido associados à exposição dos organismos aos desreguladores endócrinos, observando-se que, em certos casos, esses efeitos podem conduzir ao declínio de determinadas populações, pelo fato de que a maior parte das disfunções endócrinas seja atribuída às gônadas (PÁDUA, 2009). Em seres humanos esses efeitos incluem:

- Redução no crescimento;
- Anormalidades no sistema reprodutor e redução da capacidade reprodutiva;
- Distúrbios na função ovariana (alterações no crescimento folicular, ovulação e crescimento do corpo lúteo) e gravidez;
- Redução da quantidade de esperma;
- Aumento da incidência de cânceres de mama, de testículo e de próstata e,
- Endometriose.

Alguns efeitos ecológicos também englobam:

- Imposex;

- Esterilidade e/ou redução na capacidade reprodutiva com redução (declínio) de populações;
- Mudanças na dinâmica populacional.

As substâncias classificadas como DE, usadas ou produzidas para múltiplos fins, podem ser reunidas em dois grupos:

- Substâncias naturais - fitoestrogênios, tais como genisteína e metaresinol e estrogênios naturais 17 β - estradiol, estrona e estriol;
- Substâncias sintéticas - utilizadas na agricultura e seus subprodutos, como pesticidas, herbicidas e fungicidas; utilizadas nas indústrias e seus subprodutos, como dioxinas, alquilfenóis e seus subprodutos, ftalatos, bisfenol A, metais pesados, entre outros; compostos farmacêuticos, como os estrogênios sintéticos dietilestilbestrol (DES) e 17 α -etinilestradiol (EE2).

De acordo com Lintelmann et al. (2003), estas substâncias - por meio de rotas potenciais distintas (Figura 4), entre as quais lançamento direto de efluentes líquidos e lodo de esgoto de estações de tratamento em solo e águas superficiais - quando descartadas, favorecem a exposição ambiental desses poluentes. Os hormônios estrogênicos têm sido detectados em afluentes e efluentes de ETE's em muitos países, não só os naturais como também os sintéticos, entre os quais, o etinilestradiol, com concentrações variando de 0,5 a 273 ng/l⁻¹ em efluentes, dependendo do local pesquisado e do tipo de tratamento empregado (REIS FILHO; ARAÚJO & VIEIRA, 2006). Isso decorre do fato de que estrogênios sintéticos são mais estáveis em águas naturais do que os estrogênios naturais e são mais difíceis de remover de águas residuárias por tratamentos convencionais, primário e secundário (LIU; WU & DENG, 2003) como confirmado por Nelson et al. (2007) que verificaram que os tratamentos primário e secundário não foram suficientes para remover desreguladores endócrinos ou traços de substâncias orgânicas (hormônios, fármacos e pesticidas) em esgoto doméstico.

Estudos de remoção de fármacos em ETE's brasileiras são raros e esparsos, de modo semelhante, também há escassez de dados relativos à ocorrência de desreguladores endócrinos em mananciais de abastecimento (PADUA, 2009). Ternes et al. (1999) e Stumpf et al. (1999) foram os primeiros a relatarem a presença de hormônios, antiinflamatórios e antilipêmicos em esgotos, efluentes e em águas de rios no Estado do Rio de Janeiro (REIS FILHO; ARAÚJO & VIEIRA, 2007).

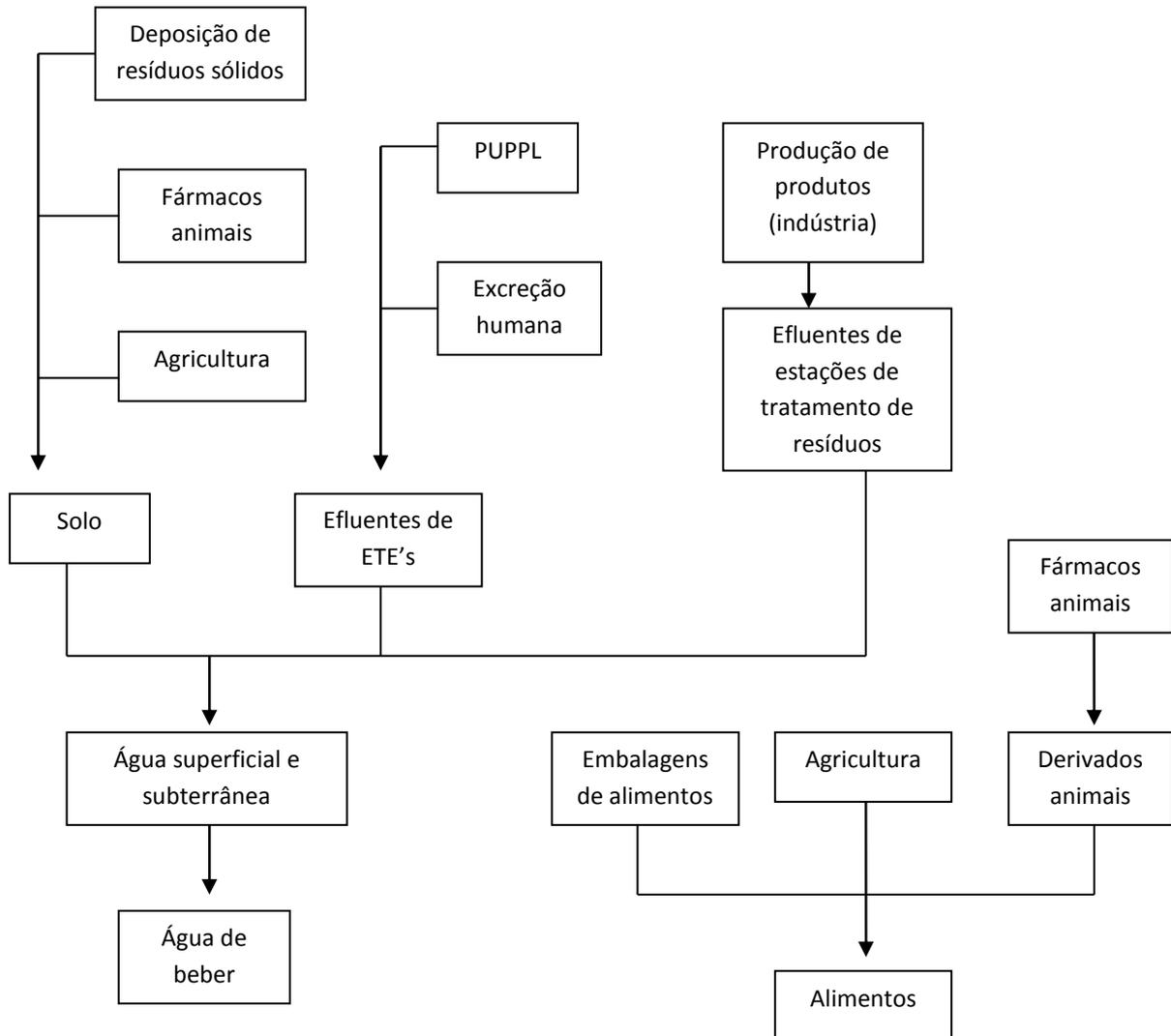


Figura 4 Possíveis rotas de exposição aos DE ambientais (ESPLUGAS et al. , 2007)

3.2.3 17 α -etinilestradiol

O 17 α -etinilestradiol é um estrogênio sintético que possui fórmula molecular $C_{20}H_{24}O_2$, massa molar 296,41g/mol e solubilidade em água à 20⁰C de 483 μ g/L (GHISELLI & JARDIM, 2007) conforme visualizado no Quadro 3.

Quadro 3 Principais características físico-químicas de 17 α -etinilestradiol (EE2)

PARÂMETRO	17 α -ETINILESTRADIOL (EE2)
Nome	17 α -etnil-1,3,5(10)-estratriene-3,17 β -diol
Número CAS	57-63-6
Fórmula Molecular	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
Massa Molar (g mol ⁻¹)	296,4
Ponto de Ebulição (°C)	182-183
Massa Específica (mg/L ⁻¹) (a 20°C)	1,210
Solubilidade (mg l ⁻¹) (a 20°C)	4,8
Pressão de Vapor (mmHg)	4,5.10 ⁻¹¹
logKow (coeficiente de partição octanol-água)	3,9
Koc (coeficiente de sorção)	4770
Meia-Vida (dias)	4 - 6

Fonte: FENG et al. (2005), YING et al. (2002), LAI et al. (2000).

Ele atua diminuindo a liberação do hormônio liberador de gonadotropina, interferindo com a liberação de gonadotropinas pela hipófise (diminui a liberação de hormônio luteinizante e hormônio folículo-estimulante); inibe a ovulação e impede o ingurgitamento das mamas no pós-parto. Também evita a reabsorção óssea e diminui as concentrações da testosterona. É indicado nos casos de prevenção da gravidez; hipogonadismo feminino; menopausa (sintomas vasomotores); câncer de próstata (antineoplásico) e deficiência de estrogênio. Geralmente, o 17 α -etinilestradiol é encontrado à venda sob a forma de comprimidos conjugados com outro tipo hormonal, sendo bastante indicado como anticoncepcivo. Algumas das marcas do referido estrogênio sintético comercializadas no Brasil podem ser visualizadas no quadro 4.

Quadro 4 Algumas marcas de medicamentos que apresentam como princípio ativo o etinilestradiol

HORMÔNIO (MARCA®)	PRINCÍPIO ATIVO
ADOLESS	GESTODENO 0,060mg + ETINILESTRADIOL 0,015mg
ALLESTRA	GESTODENO 0,075 mg + ETINILESTRADIOL 0,020 mg
ANACYCLIN	LINESTRENOL 1mg + ETINILESTRADIOL 0,05mg
ANFERTIL	DL- NORGESTREL 0,50mg + ETINILESTRADIOL 0,05mg
BELARA	ACETATO DE CLORMADINONA 2mg + ETINILESTRADIOL 0,03mg
CICLO 21	LEVONORGESTREL 0,15mg + ETINILESTRADIOL 0,03 mg
DIANE-35 DRÁGEAS	ACETATO DECIPROTERONA 2 mg + ETINILESTRADIOL 0,035mg
DICLIN	ETINILESTRADIOL 0,035mg + ACETATO DE CIPROTERONA 2 mg
DIMINUT	GESTODENO 0,075mg + ETINILESTRADIOL 0,020mg
EVANOR	LEVONORGESTREL 0,25mg + ETINILESTRADIOL 0,05mg.
EVRA	<i>NORELGESTROMINA 6,00mg + ETINILESTRADIOL 0,60mg (ADESIVO)</i>
FEMINA	DESOGESTREL 150mcg + ETINILESTRADIOL 20 mcg
GESTINOL 28	GESTODENO 75mcg + ETINILESTRADIOL 30mcg
GINESSE	GESTODENO 0,075mg + ETINILESTRADIOL 0,020mg
GRACIAL	COMPRIMIDO AZUL CONTÉM: DESOGESTREL 25mcg + ETINILESTRADIOL 40 mcg. COMPRIMIDO BRANCO CONTÉM: DESOGESTREL 125mcg + ETINILESTRADIOL 30mcg.
GYNERA	GESTODENO 0,075mg + ETINILESTRADIOL 0,030mg
HARMONET	GESTODENO 0,075mg + ETINILESTRADIOL 0,02mg
LEVEL	LEVONORGESTREL + ETINILESTRADIOL – VALORES NÃO INFORMADOS
MERCILON	DESOGESTREL 0,15mg + ETINILESTRADIOL 0,02mg
MICRODIOL	DESOGESTREL 0,15mg + ETINILESTRADIOL 0,03mg.
MICROVLAR	LEVONORGESTREL 0,15mg + ETINILESTRADIOL 0,03mg
MINESSE	GESTODENO 0,060mg + ETINILESTRADIOL 0,015mg
MINULET	GESTODENO 0,075mg + ETINILESTRADIOL 0,030mg
NEOVLAR	LEVONORGESTREL 0,25mg + ETINILESTRADIOL 0,05 mg
NORDETTE	ETINILESTRADIOL 0,03mg + LEVONORGESTREL 0,15 mg
NORMAMOR	LEVONORGESTREL 0,25mg + ETINILESTRADIOL 0,05mg
PRIMERA	DESOGESTREL 0,15mg + ETINILESTRADIOL 0,02mg
PRIMOSISTON-ORAL	ACETATO DE NORETISTERONA 2 mg + ETINILESTRADIOL 0,01mg
SELENE	ETINILESTRADIOL 0,035mg + ACETATO DE CIPROTERONA 2,000mg
SIBLIMA	GESTODENO 60mcg + ETINILESTRADIOL 15 mcg
TRINORDIOL	DRÁGEAS MARRONS: LEVONORGESTREL 0,050mg + ETINILESTRADIOL 0,030mg; DRÁGEAS BRANCAS: LEVONORGESTREL 0,075mg + ETINILESTRADIOL 0,040mg; DRÁGEAS ACRES: LEVONORGESTREL 0,125 mg + ETINILESTRADIOL 0,030mg
TRIQUILAR	6 DRÁGEAS CONTENDO 0,05mg DE LEVONORGESTREL + 0,03 MG DE ETINILESTRADIOL; 5 DRÁGEAS CONTENDO 0,075 mg DE LEVONORGESTREL + 0,04 mg DE ETINILESTRADIOL; 10 DRÁGEAS DE 0,125mg DE LEVONORGESTREL + 0,03mg DE ETINILESTRADIOL CADA UMA.
YASMIN	DROSPIRENONA 3mg + ETINILESTRADIOL 0,03mg

Fonte: CENTRALX BULAS, 2009

Estudo de toxicidade para o 17α -etinilestradiol sugere que a dose letal para 50% das espécies pesquisadas (ratos ou camundongos), por via oral, é de 1737 mg/kg para ambos os gêneros (GHISELLI & JARDIM, 2007). Beck et al. (2006) estabeleceu que o potencial estrogênico de 17α -etinilestradiol obtido pelo ensaio YES - “Yeast Estrogen Screen”, relativo à CE50 em mol l⁻¹, é de 0,75.

Outros estudos relatam que 17α -etinilestradiol é muito mais resistente à biodegradação em estações de tratamento de efluentes do que os estrogênios naturais devido à presença do grupo *etnil* (CARGOUËT et al., 2004; JOHNSON et al., 2000; JOHNSON & SUMPTER, 2001; SERVOS et al., 2005; JÜRGENS et al., 2002), no entanto, é de difícil detecção e está presente sempre em menor concentração quando comparado com outros hormônios (PADUA, 2009). Jürgens et al. (2002) revelaram que 17α -etinilestradiol é o mais potente desregulador endócrino para certos peixes.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA’S) COMO ALTERNATIVA

A presença de desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto e em fontes de água potável revela ser necessária uma avaliação dos processos de tratamento envolvidos no que concerne à eficiência de remoção dessas substâncias (BILA & DEZOTTI, 2007).

Os Processos Oxidativos Avançados (Tabela 3), também chamados POA’s, têm sido extensivamente estudados durante as últimas duas décadas (CHIOU et al., 2008) e constituem uma classe especial de técnicas de oxidação apontadas como promissoras, nos quais são empregados diversos sistemas reacionais capazes de oxidar diversas moléculas orgânicas à baixo custo e consumo energético. Em alguns casos, através desses processos, é originado por meio fotoquímico, ou não, o oxigênio singlete (DANIEL, 2001). Oxigênio singlete é como se denomina os três estados eletronicamente excitados imediatamente superiores ao oxigênio molecular no estado fundamental (MACHADO, 2000). Contudo, mesmo gerando o oxigênio singlete em algumas situações, sempre se produzem radicais livres do tipo hidroxila nos POA’s (BRITO & RANGEL, 2008). Essas espécies ativas se combinam com as moléculas orgânicas rápida e indiscriminadamente, formando radicais orgânicos que reagem com

oxigênio e dão início a uma série de reações de degradação que podem culminar com a geração de espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água.

Tabela 3 Alguns dos processos avançados de oxidação

PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	
Processos não fotoquímicos	Processos fotoquímicos
Ozonização em meio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidação sub e supercrítica em água
Ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2)	Processos fotoquímicos
Processos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) e relacionados	Foto-Fenton e relacionados
Oxidação eletroquímica	Fotocatálise heterogênea

Fonte: DOMÈNECH; JARDIM E LITTER, 2001 (modificado)

Os radicais hidroxilas ($*OH$) são tradicionalmente espécies ativas responsáveis pela decomposição de poluentes, graças ao seu potencial de redução padrão de 2,8 V em meio ácido. Esses compostos são capazes de oxidar quase todos os compostos orgânicos a dióxido de carbono, exceto os compostos orgânicos mais simples como o ácido oxálico, o ácido maléico e a acetona. Assim, o sucesso dos Processos Oxidativos Avançados baseia-se no fato de que as taxas de reação entre os radicais OH e muitos poluentes orgânicos são altas (MUNTER, 2001).

Os POA's se subdividem em sistemas homogêneos e heterogêneos (Tabela 4), onde radicais são produzidos com ou sem radiação UV, podendo-se citar como processos heterogêneos aqueles que envolvem o uso de semicondutores (SANTANA et al., 2003).

Tabela 4 Tipos de sistemas homogêneos e heterogêneos em POA's.

SISTEMAS	TIPOS
HOMOGÊNEOS	H ₂ O ₂ ; O ₃ ; Fenton; ultrassom (combinados ou não com UV); UV, feixe de elétrons
HETEROGÊNEOS	H ₂ O ₂ /Sc; H ₂ O ₂ /Sc/UV

Sc = semicondutor sólido (TiO₂, ZnO, MnO₂)

Os POA's, sobretudo os processos fotocatalíticos, têm sido empregados por inúmeros pesquisadores na remoção e degradação de substâncias diversas, como:

- Atrazina (SANTANA; BONÂNCEA & TAKASHIMA, 2003);
- Benzeno e fenol (SILVA, 2007);
- Corantes (MAHMOODI et al, 2005);
- 17 α -etinilestradiol (LIU, WU & DENG, 2003; ZUO, ZHANG & DENG, 2006);
- 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol (MAZELLIER, MEITÉ & LAAT, 2008);
- Estrona (FENG et al, 2005);
- Estrona e 17 β -estradiol (ZHANG, ZHOU & NING, 2007);
- Fenol (CHIOU; WU e JUANG, 2008; KASHIF e OUYANG, 2009), entre outras.

Tais processos vêm se apresentando eficientes e sendo frequentemente empregados no tratamento de efluentes industriais, esgotos domésticos, águas de superfície e subsolo contaminados e chorume de aterros sanitários.

A remoção ou degradação dessas substâncias é reportada na literatura e inclui vários processos, tais como: membranas (KIMURA et al., 2004; YOON et al., 2004; NGHIEM et al., 2004), adsorção (ZHANG & ZHOU, 2005), oxidação por dióxido de cloro (HUBER et al., 2005), ozônio (IRMAK et al., 2005; HUBER et al., 2004; HUBER et al., 2003) e por Processos Oxidativos Avançados, incluindo UV/O₃ (IRMAK et al., 2005), UV/H₂O₂ (ROSENFELDT & LINDEN, 2004) e fotocátalise com TiO₂ (OHKO et al., 2002; NAKASHIMA et al., 2002); merecendo relevante destaque a fotocátalise heterogênea.

3.3.1 Fotocatálise heterogênea

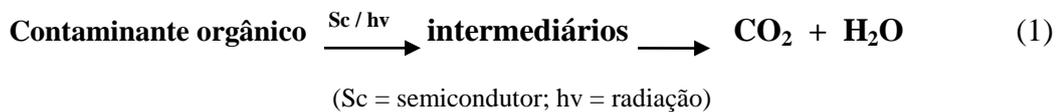
A fotocatálise estuda as reações catalíticas que ocorrem sob o efeito da luz.

O termo fotocatálise resulta da união das palavras “fotoquímica + catálise” e pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação com uso de um catalisador.

O mecanismo geral para a fotocatálise heterogênea ainda não está totalmente esclarecido, havendo controvérsias entre vários pesquisadores sobre o assunto (FERREIRA & DANIEL, 2004). O processo fotocatalítico se fundamenta na geração de pares elétrons-lacuna (e^-/h^+), quando materiais semicondutores são iluminados com radiação de energia maior ou igual à do seu *bandgap*. Este conjunto representa sítios reativos com capacidade para reduzir ou oxidar substratos de interesse.

Admite-se que na fotocatálise heterogênea a principal via de reação é mediada pelo radical hidroxila, que surge da reação entre a lacuna fotogerada e moléculas de água (ou OH^-), previamente adsorvidas na superfície do semicondutor.

A reação fotocatalítica global pode ser representada pela equação 1, como visualizado abaixo:



As etapas do processo fotocatalítico (PIRKANNIEMI, 2002) compreendem:

- Difusão dos reagentes para a superfície da partícula do catalisador;
- Adsorção dos reagentes na superfície;
- Reação na superfície;
- Dessorção dos produtos;
- Difusão dos produtos na superfície.

Um bom catalisador (BLANCO-GÁLVEZ et al, 2001), deve possuir elevada área superficial, partículas de tamanho uniforme, ser de formato esférico e não apresentar porosidade interna.

Em geral, os fotocatalisadores utilizados neste tipo de processo correspondem a óxidos metálicos semicondutores como: TiO_2 (dióxido de titânio), ZnO (óxido de zinco) e Fe_2O_3

(trióxido de ferro); além de outras espécies como: CdS (sulfeto de cádmio) e WO_3 (trióxido de tungstênio), utilizados geralmente na forma de suspensão fina. Dentre estes, o semicondutor utilizado com mais frequência é o TiO_2 (SANTANA et al, 2003). Este semicondutor foi descoberto em 1821, porém somente a partir de 1916 a tecnologia incorporada à sua produção permitiu a sua produção em grande volume em fábricas implantadas na Noruega e após 1921 em fábricas nos Estados Unidos, inicialmente para produção de tintas a base de óleo.

O TiO_2 , fisicamente, é um pó branco ultrafino e, quimicamente, é um óxido anfótero (mais ácido que básico) e polimórfico, podendo existir em três formas cristalográficas: anatase (tetragonal), brookite (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal) (SOARES, 2007; MOURÃO et al, 2009). Possui área superficial de, aproximadamente, $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e tamanho das partículas variando entre 50-100 nm. O Brasil apresenta um dos depósitos mais ricos do mundo de TiO_2 sob a forma anatase natural e para sua produção industrial utiliza-se ilmenita, rutilo, rutilo sintético e leucóxeno, além da anatase como matérias-primas (CANDAL et al, 2001). Atualmente, a principal mina de minério de titânio, localiza-se na costa nordeste do Brasil, no litoral paraibano, ao sul da fronteira do Estado do Rio Grande do Norte, em Guaju, no município de Mataraca, a aproximadamente 125 km de João Pessoa; sendo que a produção brasileira do TiO_2 é realizada pela Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A e está praticamente estabilizada em 130.000 toneladas ao ano (BRASIL, 2010).

As reações de oxido-redução em cadeia que ocorrem durante a fotocatalise na superfície ativada pelos fótons em TiO_2 (Figura 5) envolvem:

- a) Fotoexcitação;
- b) Taxa de interceptação-condução de elétrons;
- c) Taxa de interceptação-condução de energia;
- d) Recombinação elétron-lacuna;
- e) Remoção de elétrons fotoexcitados;
- f) Oxidação de hidroxilas;
- g) Fotodegradação por hidroxilas;
- h) Fotólise direta;
- i) Protonação de superóxidos;
- j) Co-remoção de elétrons;
- k) Formação de H_2O_2 (CHONG et al, 2010).

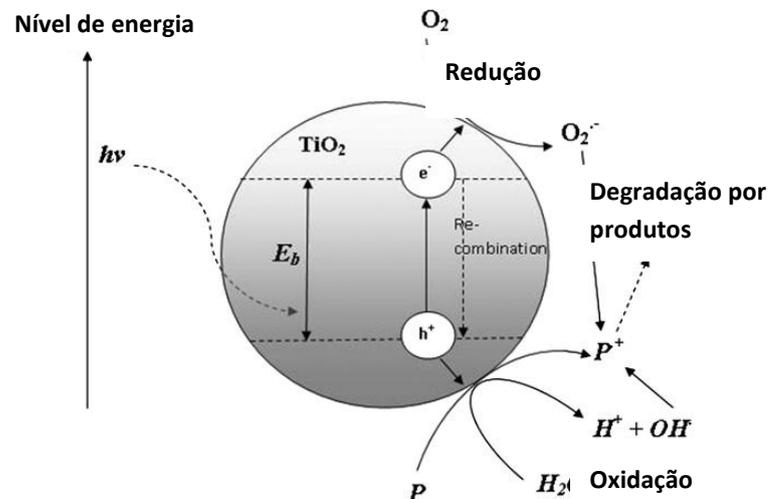


Figura 5 Mecanismo de formação fotoinduzido de pares elétron-lacuna em partículas de semicondutor TiO_2 com a presença de poluentes aquáticos. Fonte: Chong et al, 2010.

Como todos os semicondutores de uso frequente apresentam um *bandgap* na região ultravioleta próxima (exceto CdS e Fe_2O_3), sua ativação depende do fornecimento de radiação artificial, comumente propiciada pelo uso de lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão, já que este catalisador absorve apenas 3-4% da energia solar. Para ocorrer o processo fotocatalítico na presença de TiO_2 , este deve ser excitado com uma energia superior a 3,2 V ($\lambda < 386 \text{ nm}$) que é a energia do *bandgap* entre as bandas de valência e condução.

O TiO_2 exibe algumas vantagens em relação aos demais semicondutores, podendo-se destacar, entre outras (NOGUEIRA, ALBERICI & JARDIM, 1997):

- Oxidação de compostos inorgânicos;
- Uso em fase gasosa;
- Atividade antimicrobiana;
- Redução de metais pesados para estados de oxidação menos tóxicos;
- Fotoestabilidade;
- Estabilidade química, em ampla faixa de pH.
- Não tóxico.
- Baixo custo.
- Ativação pela luz solar.

Geralmente, a eficiência de degradação dos processos fotocatalíticos é bastante elevada frente a inúmeros substratos de interesse ambiental, muitos dos quais são resistentes

ao tratamento biológico convencional (ex. fenóis, hidrocarbonetos, corantes, etc.). Holmes (2003), por exemplo, avaliou o potencial de degradação da fotocatalise em solução aquosa para oito compostos (álcool butílico, indol, acetona, dissulfeto de carbono, clorobenzeno, etil acetato, metil metacrilato e tolueno) e constatou que todos foram removidos com sucesso. Por esse estudo, o mesmo verificou também que algumas dessas substâncias, como o tolueno, foram degradados até a concentração do limite detectável (5 mg/L) após longo período de reação.

Infelizmente, a natureza heterogênea do processo e a necessidade de fontes artificiais de radiação dificultam a elaboração de sistemas contínuos em grande escala, o que muito tem dificultado a definitiva aceitação deste tipo de processo. Para minimizar esses problemas, três tendências de pesquisa tem se destacado nos últimos anos. São elas:

- **UTILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES SUPORTADOS:** a necessidade de remover o fotocatalisador no final do processo faz com que se desenvolvam sistemas que operem com semicondutores imobilizados, como citado por Melo et al (2009). Tem sido reportada a imobilização em vidro, aço, titânio e materiais cerâmicos diversos, geralmente recorrendo-se ao processo sol-gel (POZZO, BALTANÁS & CASSANO, 1997).
- **UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS SENSIBILIZADOS:** propostos como alternativa de contornar as dificuldades práticas impostas pela necessidade de fontes artificiais de radiação.
- **FOTOELETROQUÍMICA:** pode contribuir significativamente com o processo de degradação maximizando o processo de separação de cargas, coletando os elétrons fotogerados e, paralelamente, favorecendo o surgimento de outras espécies de alto poder oxidante (TAUCHERT & PERALTA-ZAMORA, 2004; MACEDO et al, 2006).

Entre os fatores intervenientes no processo fotocatalítico cita-se: intensidade da radiação (fotoeficiência ou eficiência fotônica e rendimento quântico); concentração inicial do contaminante (comportamento de saturação); presença de oxigênio (fotomineralização, uniformidade da mistura no reator); oxidantes (aceleração das reações); temperatura (> ou < taxa de degradação); pH (maior degradação a pH 5); vazão (aumento da adsorção); presença

de substâncias que prejudicam o desempenho do catalisador (fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e nitratos). Além desses fatores, a viabilidade e eficiência dos reatores também devem ser consideradas como fatores intervenientes importantes (PAREEK, 2005).

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, algumas estão sendo desenvolvidas por companhias japonesas e já começam a ser industrializadas como:

- ✓ Desodorização de ambientes, através da utilização de filtros impregnados com TiO_2 , que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadoras de mal odor;
- ✓ Tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes de centros cirúrgicos;
- ✓ Vidros e espelhos anti-embassantes e auto-limpantes (NANONET, 2004).

Segundo Montagner, Paschoalino e Jardim (2005), os principais locais em que a fotocatalise heterogênea pode ser útil para a desinfecção do ar são atmosferas confinadas, ou seja, ambientes enclausurados resfriados ou aquecidos por sistemas de ar condicionado que geralmente não proporcionam trocas de ar adequadas para a saúde humana.

3.3.2 Cinéticas das reações heterogêneas

A Cinética Química é uma parte da Química que estuda a velocidade na qual as reações químicas são processadas e a influência das condições do sistema reacional.

Existem variadas técnicas para estudar a velocidade de uma reação, porém, o procedimento geral é a separação de parcelas de um sistema reacional, em intervalos de tempo e analisá-las. Equações de velocidade ou leis de velocidade determinadas pelos estudos cinéticos revelam a variação da concentração de uma substância em relação ao tempo (a velocidade) como uma função matemática da constante de velocidade (ou da constante cinética), especificada por k , e da concentração (C) de cada composto que participa da reação.

A ordem da reação pode ser determinada por diferentes métodos, sendo alguns deles: os métodos diferenciais, integrais, de meias-vida, de velocidades iniciais e de regressão linear ou não-linear (FOGLER, 2002).

Entre os fatores que afetam a velocidade de uma reação química, citam-se:

- Concentração dos reagentes. Geralmente, quanto mais concentrado, mais rápida é a velocidade. Existem exceções a esta regra;

- Temperatura. Normalmente a velocidade das reações aumenta com o aumento da temperatura. Um aumento de 10°C chega a dobrar a velocidade de uma reação;
- Estado físico dos reagentes. Normalmente a velocidade segue esta ordem: gases > soluções > líquidos puros > sólidos; devido ao aumento da superfície específica;
- Presença (concentração e forma física) de um catalisador ou inibidor. Catalisador acelera e inibidor diminui a velocidade de uma reação química;
- Luz. A presença de luz de certo comprimento de onda também pode acelerar certas reações químicas.

O processo de alteração da velocidade da reação se chama catálise. Quando o catalisador e os reagentes constituem uma só fase, o processo é uma catálise homogênea. Quando o catalisador constitui fase diferente, a catálise é heterogênea. Em ambos os tipos de catálise podemos encontrar certas características para o catalisador, como:

1. Fica quimicamente inalterado na reação.
2. Não altera o equilíbrio do sistema reacional.
3. Não inicia a reação.
4. A quantidade necessária para atuação é pequena.

Uma determinação importante no estudo da cinética de uma reação química é a da ordem da reação. Entende-se por ordem da reação a dependência da velocidade da reação com a concentração. Sendo C_o a concentração inicial do reagente, e C a concentração do reagente decorrido em tempo t de reação. Se dC/dt obedecer à equação (1), n será a ordem da reação (BORZANI, 2004).

$$\frac{dC}{dt} = -k.C^n \quad (1)$$

Se $n = 0$ (reação de ordem zero), a equação (2) será obtida a partir da equação (1).

$$C = C_o - k.t \quad (2)$$

Nos casos de $n = 1$ (reação de ordem um, ou de primeira ordem) e $n = 2$ (reação de ordem dois, ou de segunda ordem), a equação (1) conduzirá, respectivamente, às equações (3) e (4).

$$\ln C = \ln C_o - k \cdot t \therefore C = C_o \cdot e^{-k \cdot t} \quad (3)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_o} + k \cdot t \therefore C = \frac{C_o}{1 + C_o \cdot k \cdot t} \quad (4)$$

Ao se trabalhar com reações de primeira ordem, é conveniente o uso de meia vida em vez de constante de velocidade. A meia vida é o tempo necessário para que metade da quantidade original de um reagente presente reaja, ou seja, é o tempo necessário para que a concentração inicial se reduza á metade (CROCKFORD & KNIGHT, 1977). Ao final de uma meia vida, 50% dos átomos ou moléculas originais permanecem inalterados (LAVORENTI, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários (EXTRABES), localizada no bairro do Tambor, em Campina Grande/PB, numa área pertencente à Companhia de Águas e Esgotos do Estado da Paraíba (CAGEPA).

Todo o sistema experimental foi desenvolvido em três etapas. Na figura 6 é apresentado o fluxograma que descreve essas etapas e suas respectivas finalidades.

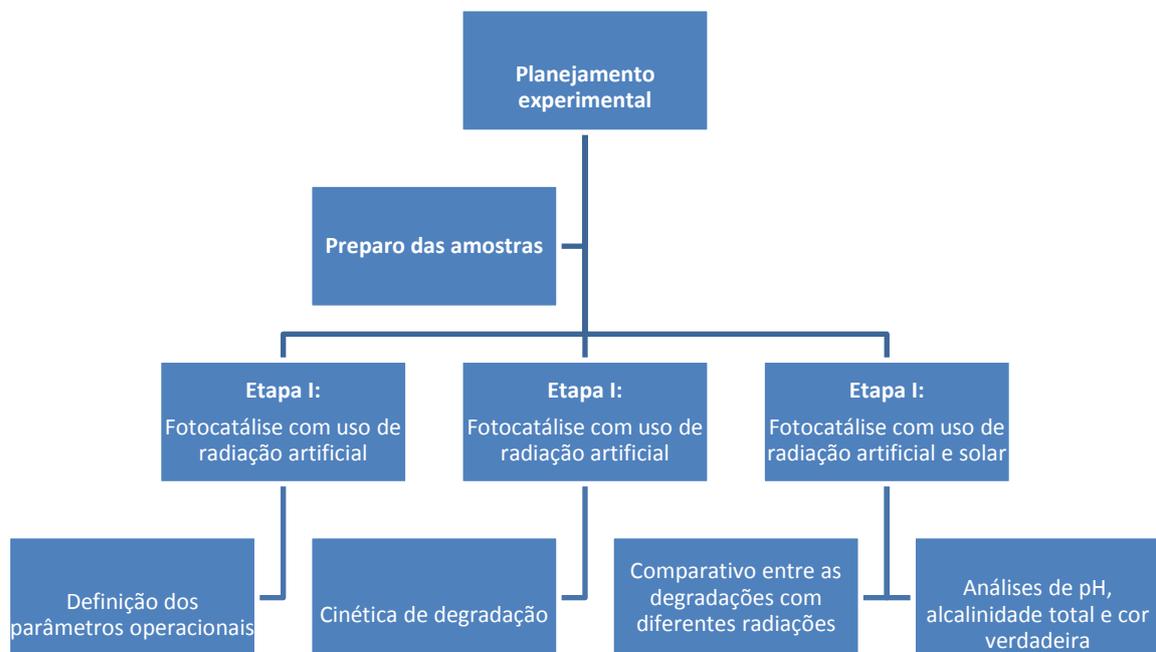


Figura 6 Fluxograma das etapas desenvolvidas durante os experimentos

Os materiais e métodos utilizados durante este trabalho são abordados mais detalhadamente nos próximos tópicos.

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

A água utilizada para o início dos tratamentos foi água destilada coletada nas dependências da EXTRABES e adicionada de hormônio sintético 17- α etinilestradiol (fórmula molecular: $C_{20}H_{24}O_2$; pureza: 98% HPLC; CAS 57-63-6) da marca Sigma-Aldrich®. Esta foi preparada pela diluição inicial do hormônio, obtendo-se uma solução estoque de 100 mg/L do 17 α -etinilestradiol. Na primeira e segunda etapas, foi efetuado o ajuste do pH. Para a preparação de 500 mL da solução de 17 α -etinilestradiol (30 mg/L), adicionou-se uma fração do volume de diluição (200 mL de água destilada) em um béquer (500 mL) e 150 mL da solução estoque (100 mg/L) e sob agitação ajustou-se o pH. Em seguida, adicionou-se o restante do volume de diluição (150 mL de água destilada). Caso houvesse variação no pH, este seria ajustado novamente até atingir o valor requerido pelo planejamento experimental. As soluções utilizadas para o ajuste do pH foram o Ácido Clorídrico 1N e o Hidróxido de Sódio 1N.

Para cada tratamento foram necessários 100 mL da solução de 17 α -etinilestradiol. No meio reacional, em cada amostra, foi adicionado o fotocatalisador dióxido de titânio de modo a formar uma suspensão aquosa (amostra do micropoluente com pH ajustado + catalisador), sendo utilizada uma concentração de 0,02% do catalisador. Após sorteio das posições de cada tratamento, as suspensões foram mantidas sob agitação por alguns minutos, na ausência de luz, no interior do reator fotocatalítico. Em seguida, as lâmpadas foram ligadas e foi ajustado o tempo de residência de zero a quatro horas, com as três primeiras amostras sendo retiradas a cada dez minutos, as quatro amostras subsequentes sendo retiradas a cada quinze minutos e as últimas cinco amostras a cada trinta minutos. Depois de cada batelada, as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga para tubos da marca Quimis®, por oito minutos, a uma velocidade de 6500 RPM. Em seguida, as alíquotas obtidas foram analisadas.

4.2 CATALISADOR

Utilizou-se em todos os experimentos catalisador TiO_2 fornecido por LABSYNTH (pureza de 98,5%; perda por secagem de 0,5%). As formas alotrópicas utilizadas foram anatase e rutilo, na proporção de 70:30.

4.3 REATOR FOTOCATALÍTICO

O reator fotocatalítico era constituído por uma câmara de madeira de 0,65 m de altura, 1 m de comprimento e 0,60 m de largura, onde estavam acopladas oito lâmpadas germicidas, de 15 w cada, capazes de emitir radiação UV no comprimento de onda de 254 nm, além de um sistema de agitação composto por uma mesa agitadora Orbital TE 141 da marca Tecnal®. Sobre esta, foram colocados 12 reatores (erlenmeyers), nos quais estavam as amostras, cujo volume era de 100 mL (Figura 7) e cujas superfícies ficaram a uma distância de 0,25 m das lâmpadas. O sistema operou em bateladas durante 4 horas, período relacionado com o tempo equivalente a maior incidência de radiação solar durante um dia.

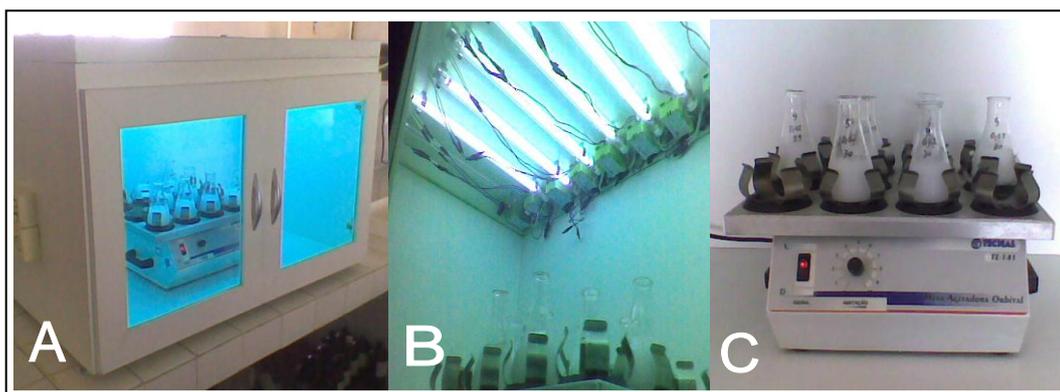


Figura 7 Foto do Reator fotocatalítico **A)** Parte externa do reator **B)** Parte interna do reator, lâmpadas germicidas na parte superior **C)** Mesa agitadora.

4.4 DESCRIÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental constou de três etapas, conforme já mencionado. Na primeira etapa dos experimentos foi verificada a influência da concentração inicial da amostra na degradação de 17- α etinilestradiol. Na segunda etapa foi construído o perfil cinético desta degradação e na terceira etapa procedeu-se os experimentos com uso de radiação solar e radiação artificial, comparando-se os resultados obtidos após o uso das diferentes radiações. O tratamento estatístico dos dados foi feito com uso do software Minitab 15. Mais detalhes serão relatados nos próximos itens.

4.4.1 Primeira etapa experimental

Na primeira etapa experimental, todos os experimentos foram realizados com o intuito de verificar a oxidação de 17 α -etinilestradiol presente na água e determinar alguns dos parâmetros operacionais que influem no processo fotocatalítico (concentração do catalisador, concentração de 17 α -etinilestradiol da amostra e pH). No delineamento experimental, conforme software Minitab 15, foi utilizado um planejamento fatorial 2^k , cada um com dois níveis, os quais foram desenvolvidos inicialmente em triplicatas, totalizando 24 ensaios, como visualizado nas tabelas 5 e 6, para a construção da curva de calibração para o 17 α -etinilestradiol.

Tabela 5 Parâmetros e níveis do planejamento experimental 2^3

Fatores	-	Níveis	+
pH	5,0		9,0
Percentagem do catalisador (%)	0,02		0,05
Concentração inicial do 17 α -etinilestradiol (mg/L)	15		30

Tabela 6 Matriz do planejamento experimental 2^3

Tratamentos	pH	Percentagem do catalisador (%)	Concentração inicial da amostra (mg/l)
T_1	5	0,02	30
T_2	9	0,02	30
T_3	5	0,05	30
T_4	9	0,05	30
T_5	5	0,02	15
T_6	9	0,02	15
T_7	5	0,05	15
T_8	9	0,05	15

Para obtenção dos valores que serviram como parâmetros no início da primeira etapa, era coletada uma amostra no início dos experimentos, procedia-se sua análise e, depois de quatro horas, uma segunda amostra coletada também era submetida à análise, verificando-se os percentuais de degradação do 17α -etinilestradiol. Os dados foram tratados estatisticamente e revelaram a eficiência de degradação e os fatores que mais influíram neste processo, dentre os parâmetros analisados.

4.4.2 Segunda etapa experimental

Na segunda etapa dos experimentos foi realizada a construção do perfil de degradação de 17α -etinilestradiol. Os ensaios cinéticos foram realizados em triplicatas, fixando-se o pH em 7,0, a percentagem do catalisador em 0,02% e as concentrações do micropoluinte em 15 mg/L e 30 mg/L, em um período de 4 horas (240 minutos). Foram retiradas amostras em intervalos pré-estabelecidos (a cada dez minutos até o período de 30 minutos; a cada 15 minutos até o tempo de 90 minutos e, por fim, a cada 30 minutos até o período de 240 minutos). Em seguida, as mesmas foram centrifugadas. Após a centrifugação foi efetuada a análise da concentração de 17α -etinilestradiol e os resultados obtidos foram ajustados ao modelo cinético de primeira ordem para determinação das constantes de degradação. Na segunda etapa, calculou-se também o tempo de meia-vida para o 17α -etinilestradiol.

4.4.3 Terceira etapa experimental

A terceira etapa do experimento foi efetuada entre 11 e 13 horas com o intuito de compararem-se as taxas de degradação entre a etapa em bancada (laboratório) e a etapa em luz solar direta, verificando-se as potenciais e reais aplicações dos dois processos analisados quanto à degradação de 17α -etinilestradiol em água de abastecimento público. Nessa etapa, foi fixada a concentração inicial da amostra em 15 mg/L, com o 17α -etinilestradiol sendo dissolvido em amostras de água do reservatório Boqueirão, coletada em torneira nas dependências da EXTRABES. O pH foi fixado em 7,0 e a percentagem do catalisador em 0,02%. As alíquotas foram retiradas em intervalos de 30 minutos em um período de 2 horas

(120 minutos), tanto para a radiação artificial quanto para radiação solar, e feitas 12 repetições para cada intervalo, analisando-se, além da degradação de 17α -etinilestradiol (mg/L), a cor verdadeira (uH), a alcalinidade total (mgCaCO₃/L) e o pH. O pH foi determinado pelo método potenciométrico em um medidor de pH, previamente calibrado. Durante os experimentos, a intensidade luminosa foi monitorada com uso de radiômetro. Como a irradiação solar não apresenta intensidade constante ao longo do tempo foi necessário calcular uma média para obtenção desse valor.

4.4.4 Análises

As análises de pH, alcalinidade total e cor verdadeira foram feitas de acordo com métodos APHA (Standart Methods for the Examination of Wastewater). No caso da concentração de 17α -etinilestradiol, seguiu-se metodologia de Teixeira e Teixeira (2006).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS DA ETAPA I: INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL

Na Tabela 7 são apresentadas as médias dos valores de degradação de 17 α -etinilestradiol, expressos em mg/L e em percentagem de degradação (%) para os tratamentos realizados, conforme o planejamento 2³.

Tabela 7 Valores de degradação de 17 α -etinilestradiol

Tratamentos	Remoção 17 α -etinilestradiol			
	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)	Degradação de EE (mg/L)	Degradação de EE (%)
T1	30	8,66	21,33	71,13
T2	30	7,40	22,60	75,30
T3	30	15,12	14,90	49,60
T4	30	14,30	15,71	52,35
T5	15	0	15,00	100
T6	15	0	15,00	100
T7	15	0	15,00	100
T8	15	0	15,00	100

C_i → Concentração inicial; C_f → Concentração final

Observa-se que em todos os tratamentos a degradação foi alcançada, atingindo-se uma remoção média de 81%, o que não exclui a possibilidade de formação de subprodutos nem a redução da atividade estrogênica. Os melhores resultados foram verificados entre os tratamentos T₅, T₆, T₇ e T₈, os quais removeram 100% do disruptor endócrino. O tratamento T₃ foi o que apresentou menor eficiência de remoção, com valor inferior a 50%. Quanto à concentração inicial da amostra, os tratamentos que apresentaram melhor eficiência foram os de menor nível, ou seja, os tratamentos com 15 mg/L de 17 α -etinilestradiol.

A partir dos valores calculados pelo software Minitab 15 é possível afirmar que as variáveis que influenciaram significativamente a eficiência de degradação de 17α -etinilestradiol foram a percentagem do catalisador e a concentração inicial do micropolvente. As melhores eficiências de degradação do micropolvente são observadas nos tratamentos em que a menor concentração inicial foi utilizada. A maior eficiência observada foi de 100% quando se aplicou tanto a menor percentagem do catalisador (0,02%) e menor concentração inicial do micropolvente (15 mg/L) como quando se aplicou a maior percentagem do catalisador (0,05%) e menor concentração inicial do micropolvente (15 mg/L). A menor eficiência foi de 49,6%, quando se aplica a maior percentagem do catalisador (0,05%), a maior concentração inicial do micropolvente (30 mg/L) e o menor pH (5,0).

5.1.1 Tratamento estatístico dos dados

Na Figura 8 é apresentado o Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação de 17α -etinilestradiol, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo 2^3 .

A magnitude de cada efeito é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas corresponde ao valor de p, igual a 2,12, que indica quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico.

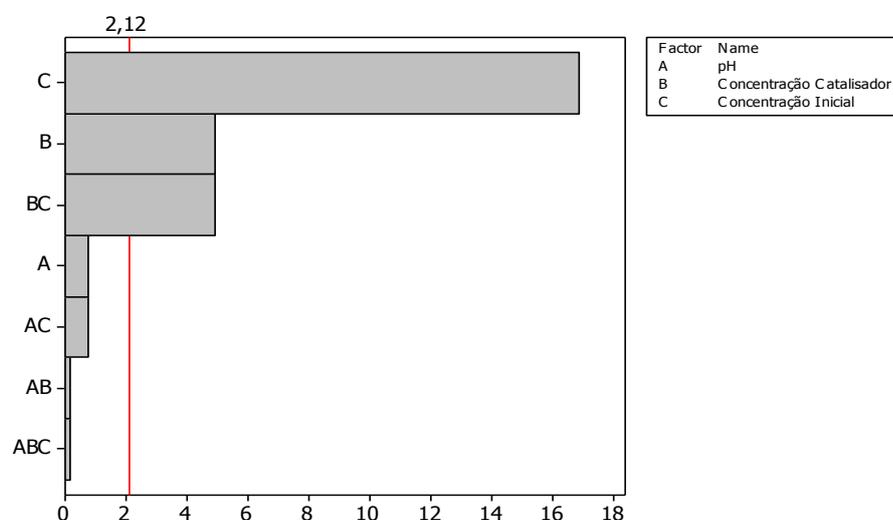


Figura 8 Efeitos padronizados para degradação de 17α -etinilestradiol.

A análise da Figura 8 indica que nas condições estudadas, o fator concentração inicial do catalisador influenciou no processo de degradação de 17α -etinilestradiol. Neste contexto, outros fatores que apresentaram efeito positivo e estatisticamente significativo foram, isoladamente, a percentagem do catalisador e a interação BC (percentagem do catalisador e concentração inicial).

É sabido que o efeito do pH atua efetivamente na etapa adsortiva, principal etapa limitante do processo de fotodegradação; pois o pH baixo pode levar à aglomeração das partículas de TiO_2 e, conseqüentemente, diminuir a área superficial para adsorção e absorção de fótons (DALLAGO et al., 2009). Ao lado disso, o pH pode influir de maneira negativa sobre o processo adsortivo, como citado por Dallago et al (2009). Porém, no estudo conduzido, o fator pH e as demais interações realizadas não apresentaram efeitos consideráveis, contrariando o que afirmam a maioria dos pesquisadores, que salientam o parâmetro pH como sendo muito importante e de forte influencia nos processos fotocatalíticos; como citado, por exemplo, por Gálvez et al. (2001) que categoriza que o pH além de modificar as propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a ser degradado, está também associado à tendência de floculação do catalisador. Porém, em ambos os valores de pH adotados houve degradação do micropolvente. Kashif e Ouyang (2009), ao estudarem a degradação do fenol através da fotocatalise heterogênea com uso de dióxido de titânio, constataram que à medida que o pH aumenta a taxa de degradação do fenol diminui e a melhor taxa de degradação é alcançada com pH igual a 5,0.

É notado, também, que o pH só exerceu maior influência quando ocorreram concentrações maiores do catalisador, ficando difícil inferir qual a influência real desse parâmetro na fotodegradação do composto analisado; o que também foi semelhantemente verificado em estudo de Liu, Wu e Deng (2003), que não souberam precisar a relação de dependência do pH em seus experimentos.

Entretanto, mesmo sabendo que o fator pH não foi significativo, na Figura 9 é apresentado o gráfico de interação para degradação do micropolvente com todos os fatores (pH, percentagem do catalisador e concentração inicial da amostra), apreciando-se todas as interações efetuadas.

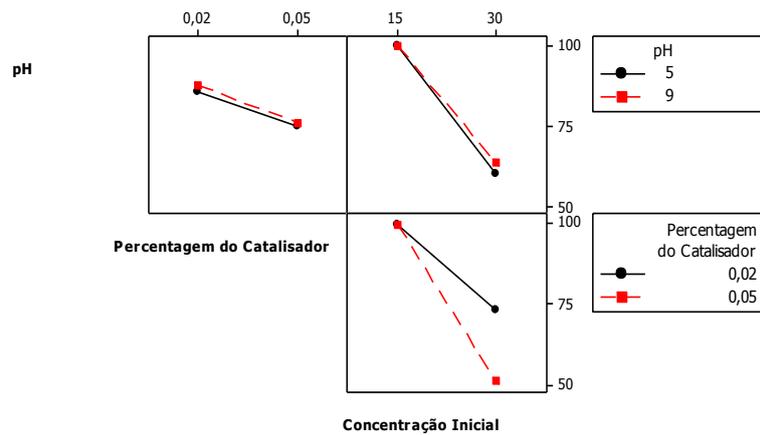


Figura 9 Interação para degradação de 17 α -etinilestradiol com uso de radiação artificial em diferentes concentrações de catalisador e pH

É demonstrado que nas interações entre a porcentagem do catalisador e a concentração inicial da amostra, o maior efeito de degradação ocorre quando se utiliza menores níveis (0,02% e 15 mg/L, respectivamente). Sabe-se que uma maior concentração de catalisador produz um aumento na quantidade de partículas irradiadas, o que favorece o aumento na taxa de geração de elétrons livres até que seja alcançado um nível limite, a partir do qual aumenta a opacidade do meio reacional (quando se incrementa a concentração do catalisador) influenciando negativamente a fotocatalise. Este efeito foi observado por alguns pesquisadores, como Méndez-Arriaga et al. (2008), que, em condições semelhantes, notaram que o catalisador em excesso provoca turbidez no meio reacional, dificultando a penetração da radiação, e Chiou et al. (2008), que também constataram que na remoção do fenol um excesso na dosagem do catalisador diminuiu a penetração da luz através do efeito de proteção das partículas em suspensão, reduzindo a taxa de fotodegradação, devendo a concentração do catalisador se situar entre 1-2 g/L para a eficiência do processo fotocatalítico, cabendo para estudos futuros a realização de testes com concentrações de 1g/L do catalisador, o que seria mais viável do ponto de vista econômico; fato já constatado por Zhang, Zhou e Ning (2007) que relatam ter obtido remoções satisfatórias de E1 e E2 em concentrações que variavam entre 100-1000 ng/L utilizando apenas 1g/L de catalisador, após 1 hora de radiação. Também é de se considerar que a diminuição do percentual de degradação em carga maior de catalisador pode ser devido à desativação das moléculas ativas pela colisão com as moléculas no estado fundamental (ZHANG, ZHOU & NING, 2007). Em outro estudo, Zhang e Zhou (2008) afirmam que o processo de

fotodegradação UV independe da concentração inicial da amostra, o que sugere grande potencialidade da aplicação do processo em diferentes matrizes e sob ampla variedade de poluentes orgânicos, devendo ser investigada a viabilidade de tratamentos com uso de catalisadores imobilizados, o que evitaria a necessidade de sua remoção ao final do processo.

A redução da taxa de degradação de 17α -etinilestradiol pode ainda ser devida a absorção de radiação pelo desregulador endócrino, que pode ser maior que aquela absorvida pelo catalisador, como sugere Kashif e Ouyang (2009) ao relatar que a diminuição da taxa de degradação em maior concentração é atribuída ao fato de que a luz absorvida pelo fenol, em sua pesquisa, é maior do que a luz absorvida pelo TiO_2 .

Na Figura 10 é apresentado o gráfico de contorno para degradação do micropolvente 17α -etinilestradiol.

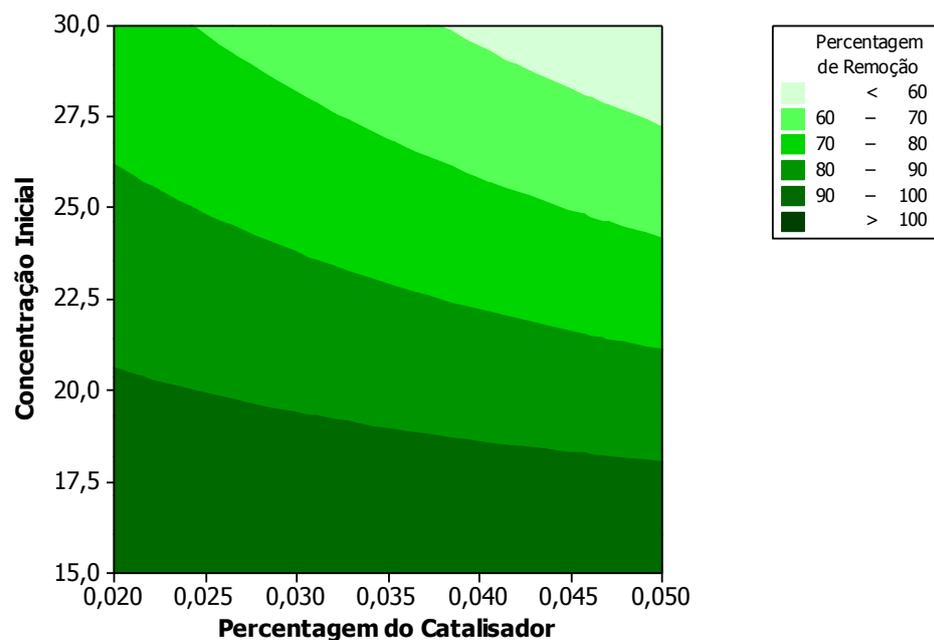


Figura 10 Contorno para degradação de 17α -etinilestradiol, variando percentagem do catalisador e concentração inicial do micropolvente.

Observa-se que a eficiência de remoção de 17α -etinilestradiol é inversamente proporcional a percentagem do catalisador e a concentração inicial do micropolvente, ou seja, à medida que ocorre um aumento na percentagem do catalisador e um aumento na concentração inicial da amostra, ocorre uma diminuição na eficiência de remoção do micropolvente.

5.2 RESULTADOS DA ETAPA II: PERFIS DE DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL E ESTUDO CINÉTICO

Na figura 11 são apresentadas as médias dos perfis de degradação de 17 α -etinilestradiol, em diferentes concentrações (15 mg/L e 30 mg/L), conforme as condições exigidas pelo planejamento experimental.

Pode-se observar que durante o processo fotocatalítico o melhor desempenho foi obtido quando se utilizou a menor concentração de etinilestradiol, atingindo-se 100% de remoção após o período de 120 minutos de exposição à radiação artificial, confirmando o que foi demonstrado anteriormente, na primeira etapa dos experimentos.

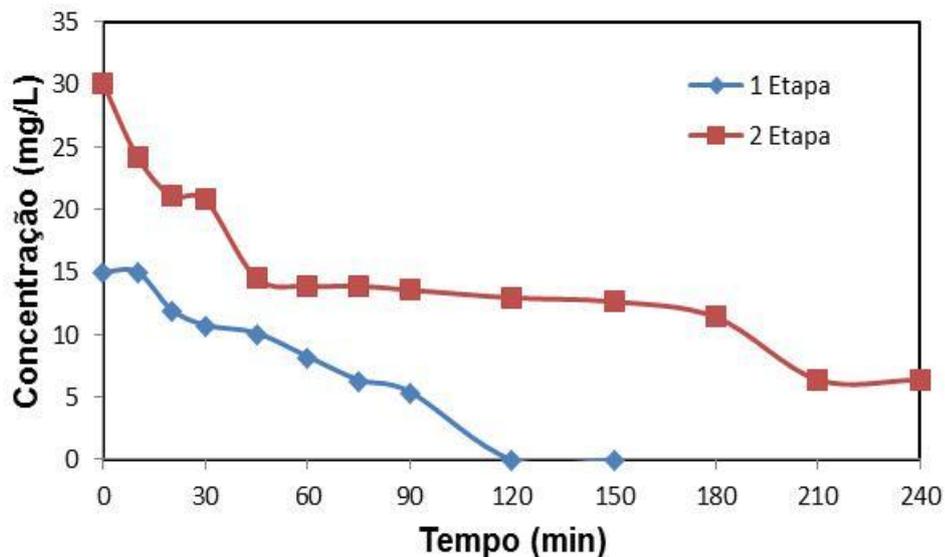


Figura 11 Comparativo das médias dos perfis de degradação de 17 α -etinilestradiol à concentração de 15 mg/L e 30 mg/L ao longo do tempo de exposição à radiação artificial

Quando se utilizou o maior nível de concentração do micropolvente nas amostras, verifica-se que mesmo atingindo o tempo limite de 240 minutos de radiação, o 17 α -etinilestradiol não foi completamente degradado, o que também corrobora resultados obtidos na primeira etapa experimental.

Muitas pesquisas sobre a remoção de desreguladores endócrinos têm sido realizadas em escala laboratorial para obter informações sobre a cinética de remoção (ESPLUGAS et al.,2007). Esta depende da facilidade com a qual a substância é oxidada e de quanto ela adsorve na superfície do catalisador. Ao lado disso, a cinética de degradação também é afetada negativamente pelo espectro de absorção do composto, pois, se o mesmo absorve em grandes quantidades a radiação UV, quando sua concentração for ampliada, ele recobre a partícula de catalisador impedindo a incidência de luz em sua superfície. A degradação fotocatalítica de muitos compostos orgânicos obedece à cinética de primeira ordem (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A cinética de degradação promovida pelo processo oxidativo estudado pode ser expressa de acordo com a equação $-\ln C_t/C_0 = kt$ onde C é a concentração da amostra; k é a constante de velocidade (min^{-1}) e t é o tempo em minutos. Pelos resultados obtidos, observa-se que, nos primeiros ensaios (com uso da menor concentração de 17α -etinilestradiol) foi alcançada a total remoção aos 90 minutos de irradiação (Figura 12). Porém, ao utilizar-se a maior concentração do micropoluinte, observa-se claramente que a degradação ocorreu em duas etapas distintas, sendo a primeira bastante rápida (Figura 13).

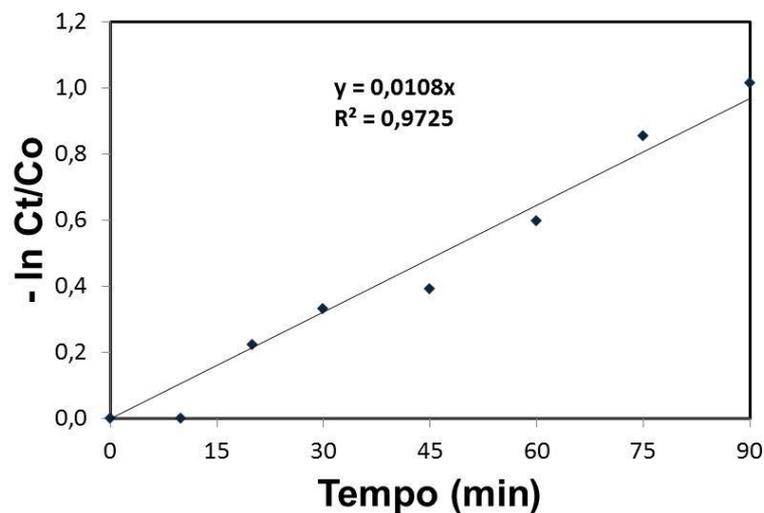


Figura 12 Cinética de degradação de 17α -etinilestradiol à concentração de 15 mg/L

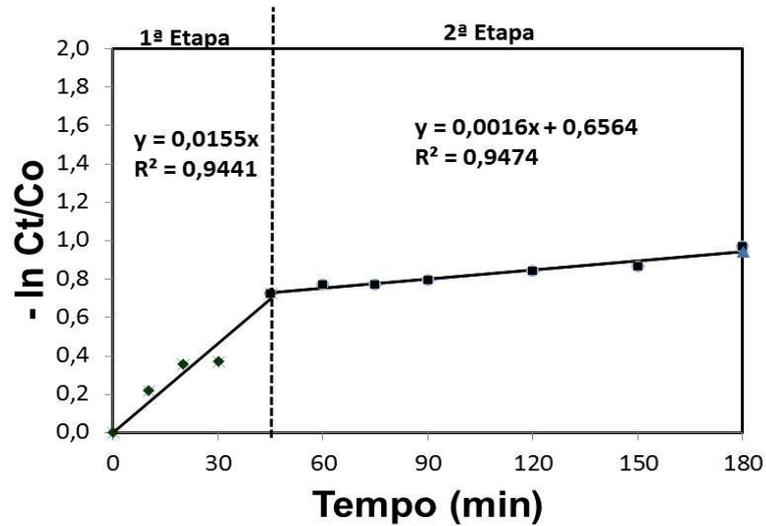


Figura 13 Cinética de degradação de 17 α -etinilestradiol à concentração de 30 mg/L

O quadro 5 apresenta, além da constante de velocidade e do coeficiente de correlação linear, o tempo de meia vida para a remoção de 17 α -etinilestradiol em diferentes concentrações.

Quadro 5 Constante de primeira ordem (k), coeficiente de correlação linear (R) e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para a degradação de 17 α -etinilestradiol em diferentes concentrações

Concentração inicial da amostra (mg/L)	Etapa	Constante k (min^{-1})	R	$t_{1/2}$ (min)
15	1	0,0108	0,9861	64,16
30	1	0,0155	0,9716	44,71
30	2	0,0016	0,9733	433,12

Os dados obtidos mostram que a cinética de degradação segue aparentemente uma cinética de primeira ordem em ambas as concentrações estudadas. Sobre a meia vida, estes resultados revelam que na concentração inicial de 15 mg/L o 17 α -etinilestradiol foi rapidamente degradado, alcançando-se remoção de 50% da concentração original por volta dos 60 minutos de reação. Quando se utilizou concentração de 30mg/L de 17 α -etinilestradiol verificou-se que cerca de 50% desta foi degradada aos 45 minutos de reação, com a

concentração inicial sendo reduzida à metade, compondo um primeiro estágio cinético. Somente aos 135 minutos, em um segundo estágio, essa concentração passou de 15mg/L para cerca de 7,5 mg/L, obtendo-se, desta forma, por volta de 25% de degradação. Desta forma, na primeira etapa verifica-se uma rápida degradação e na segunda etapa a velocidade da taxa de decaimento foi reduzida, fato também observado por Lau, Chu e Graham (2005) em seus experimentos sobre degradação de di-n-butil ftalato. Porém, diferentemente daquilo que os autores constataram acerca do pH, observando que alterações em seus valores influem na cinética de degradação do composto estudado, neste estudo, como o pH foi fixado em 7,0 não é possível avaliar a sua significância no desempenho do processo fotocatalítico.

5.3 RESULTADOS DA ETAPA III: COMPARAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE RADIAÇÃO ARTIFICIAL E DE RADIAÇÃO SOLAR NA DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL

Sabe-se que a intensidade da radiação atua sobre a velocidade da reação fotocatalítica sendo, muitas vezes, um fator limitante do processo, pois a eficiência desta tecnologia de tratamento também é dependente do fluxo energético. Vale salientar também que o espectro de absorção da amostra pode afetar consideravelmente o rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

Uma das primeiras utilizações de sistemas solares para tratamento de água foi descrita na década de 80, quando o National Renewable Energy Laboratory (NREL, USA) começou suas experiências de fotocatalise nos Laboratórios Sandia em Albuquerque (GÁLVEZ et al., 2001). Neste decurso, muitos outros projetos foram sendo desenvolvidos e, na atualidade, esses processos são vistos como técnicas muito promissoras, como já relatado.

Logo, os dados referentes à terceira etapa experimental resultaram de observações das reações fotocatalíticas realizadas com uso de radiação artificial e com uso de radiação solar. Foi verificado que estes processos foram desencadeados em diferentes intensidades luminosas, pois, para radiação artificial obteve-se um valor de irradiação de 7,46 mV/cm³ e para radiação solar a média obtida foi de 5,48 mV/cm³.

5.3.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

A concentração relativa de íons hidrogênio na água indica se ela pode atuar como um ácido fraco ou como uma solução alcalina. Essa concentração é expressa pelo seu pH (CARVALHO & OLIVEIRA, 2010). Na água quimicamente pura os íons H^+ estão em equilíbrio com os íons OH^- e seu pH é neutro (igual a 7). Foi demonstrado na primeira etapa dos experimentos que não houve diferenças estatísticas significativas durante a degradação do micropoluente utilizando-se os valores de pH definidos como parâmetros. Comparando-se os resultados obtidos na terceira etapa dos experimentos (Figura 14), nota-se, que é mantida a mesma relação observada, com o pH situando-se em torno de 8 tanto para os tratamentos com uso de radiação artificial quanto para os tratamentos com uso de radiação solar, valor considerado dentro dos limites recomendados pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, que estabelece que a faixa de pH destinada ao consumo humano deve estar situada entre 6,5 e 9,0. Como o TiO_2 possui estabilidade em ampla faixa de pH (TEIXEIRA & JARDIM, 2004), pode-se considerar que as variações nos valores de pH observadas não influenciaram a ação do fotocatalisador em ambos os processos, não comprometendo, desta forma, a eficiência fotocatalítica; confirmando novamente resultados obtidos na primeira etapa experimental que revelaram não ser o pH adotado de influencia significativa no processo de degradação desencadeado.

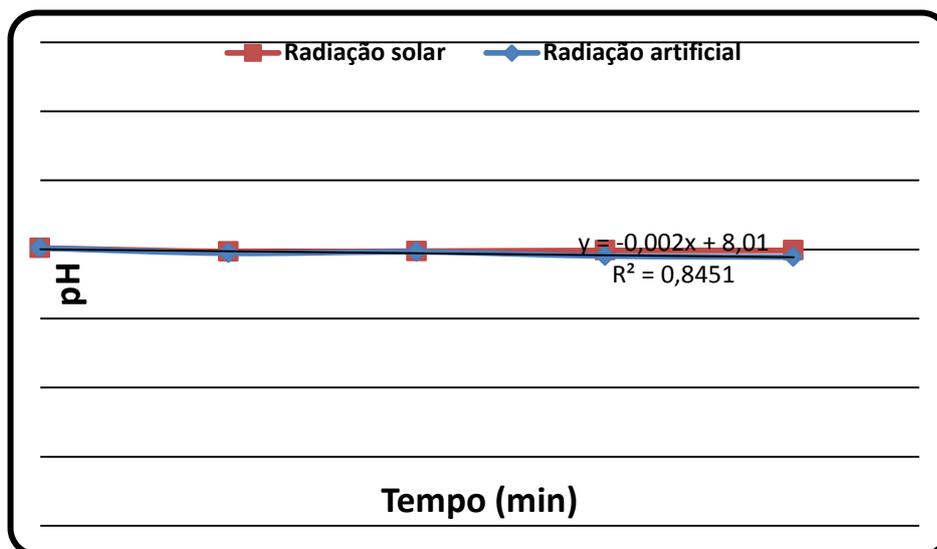


Figura 14 Comparativo da variação dos valores de pH na degradação de 17α -etinilestradiol com uso de radiação artificial e com uso de radiação solar

5.3.2 Alcalinidade total

A alcalinidade é a medida total das substâncias presentes na água, e capazes de neutralizarem ácidos. Em outras palavras, é a quantidade de substâncias presentes na água e que atuam como tampão. Além de servir como sistema tampão, a alcalinidade da água serve como reservatório de carbono inorgânico, indispensável à atividade fotossintética. Ela é devida principalmente a presença de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, podendo incluir ainda outros compostos, como boratos e fosfatos (HELLER & PÁDUA,2006).

Sabe-se que uma maior alcalinidade está relacionada à concentração de carbono inorgânico na solução (HCO_3^- e CO_3^{2-}), que pode ser adsorvido sobre a superfície do catalisador e consumir radicais $\cdot\text{OH}$, dificultando o processo de oxidação fotocatalítica (FERREIRA & DANIEL, 2004). Porém, nos resultados obtidos, este fator parece não ter influenciado significativamente o rendimento dos reatores com uso de radiação artificial e de radiação solar, que se mantiveram com valores muito próximos.

A partir da média global da alcalinidade das amostras iniciais analisadas (86,50 mgCaCO₃/L, antes dos tratamentos) obteve-se médias de alcalinidade total, conforme tempo de exposição à radiação artificial (Figura 15), de 84,87 mgCaCO₃/L (30 min), 81,41 mgCaCO₃/L (60 min), 80,67 mgCaCO₃/L (90 min) e 80,49 mgCaCO₃/L (120 min). Nota-se leve alteração nos valores obtidos durante a reação.

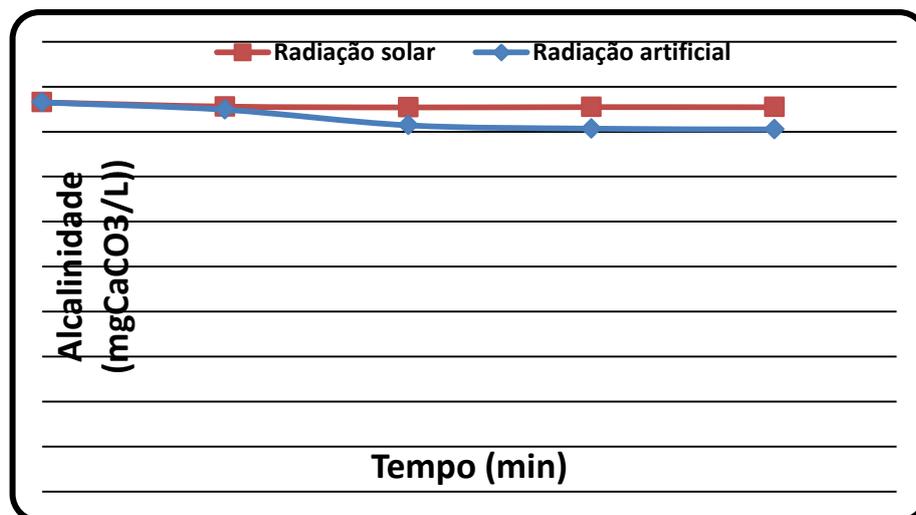


Figura 15 Comparativo dos valores das médias dos valores de alcalinidade com uso de radiação artificial e com uso de radiação solar

Com relação às médias de alcalinidade total com uso de radiação solar, foram obtidos os seguintes valores, de acordo com o tempo de exposição das amostras: 85,6 mgCaCO₃/L (30 min); 85,4 mgCaCO₃/L (60 min); 85,5 mgCaCO₃/L (90 min) e 85,4 mgCaCO₃/L (120 min). Pelos resultados, verifica-se uma constância nos valores do parâmetro analisado.

Em termos de tratamento e abastecimento público de água sabe-se que a alcalinidade e o pH estão interrelacionados. Verifica-se que, em função do pH, a alcalinidade se deve à:

- hidróxidos e carbonatos (pH > 9,4);
- carbonatos e bicarbonatos (pH entre 8,3 e 9,4);
- apenas bicarbonato (pH entre 4,4 e 8,3).

Assim, como o pH das soluções foi mantido em 7,0, pode-se dizer que a alcalinidade se deve principalmente à presença de bicarbonatos na água.

5.3.3 Remoção de cor verdadeira

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico. Sabe-se também que os percentuais de descoloração e de fotodegradação são maiores quando se aumenta a intensidade luminosa (RASHED & EL-AMIN, 2007).

As amostras iniciais apresentavam, antes dos experimentos de degradação, 74,8 uH. Na etapa com uso de radiação artificial (Figura 16) foram obtidos os seguintes valores de remoção conforme o tempo de exposição à radiação: 62,23 uH (30 min); 40,16 uH (60 min); 34,14 uH (90 min) e 19,8 uH (120 min). Observa-se claramente que com o aumento do tempo de exposição à radiação há uma tendência crescente na redução da cor das amostras, obtendo-se ao final da reação fotocatalítica uma média de eficiência na remoção de cor de 39,08%.

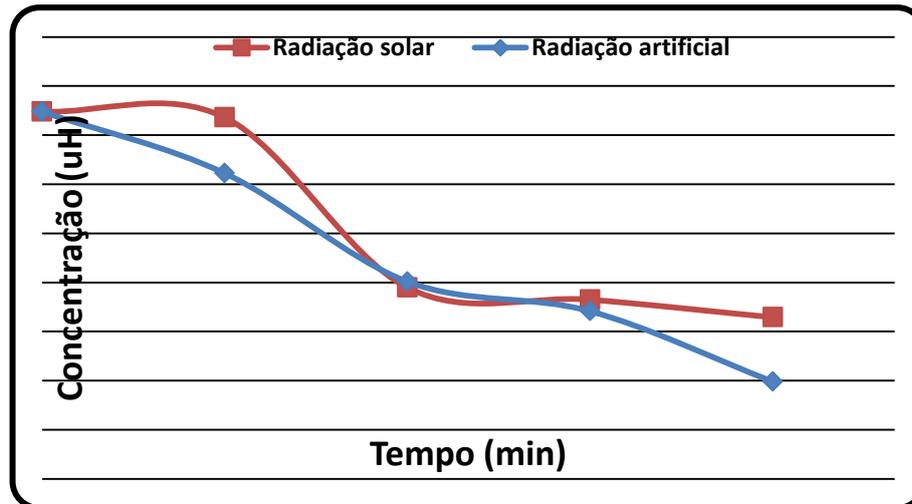


Figura 16 Valores da remoção de cor verdadeira com uso de radiação artificial e com uso de radiação solar

Observando a remoção de cor verdadeira com o uso da radiação solar, foram verificadas, em seus respectivos intervalos de tempo, remoções de 73,6 uH (30min); 38,9 uH (60 min); 36,5 uH (90 min) e 32,9 uH (120 min). Nota-se que, em comparação com o uso de radiação artificial, a remoção foi mais eficiente, obtendo-se uma remoção média de 45,47%.

Mesmo atingindo o tempo de 120 minutos, não se conseguiu remover por completo o nível de cor presente nas amostras em ambos os processos estudados. Sabe-se que o valor máximo permissível para água adentrando o sistema de distribuição é de até 15 uH em pontos da rede de distribuição. Já a cor aparente permitida para água de consumo humano é de 5 uH. Logo, os valores obtidos não atenderam as recomendações do Ministério da Saúde.

5.3.4 Degradação de 17 α -etinilestradiol

Visando simplificar e melhor avaliar o sistema de tratamento estudado também foram conduzidos estudos de degradação de 17 α -etinilestradiol com utilização de radiação solar, posto que essa forma de radiação é amplamente disponível em território nacional, o que favoreceria a redução de custos durante a fotocatalise.

Os estudos foram desenvolvidos em condições experimentais pré-estabelecidas. Comparando-se os resultados obtidos (Figura 17) nota-se que houve discreta degradação do DE quando se realizou os experimentos sob radiação solar, enquanto que os tratamentos nos

quais se empregou radiação artificial mantiveram sua eficiência de degradação, atingindo-se 100% de remoção aos 120 minutos de exposição. Pode-se supor que a perda de eficiência nos experimentos com radiação solar se deve a baixa penetração da radiação no meio líquido ou a inconstância na radiação incidente devido à ocorrência de nuvens ou até mesmo de partículas em suspensão no ar, o que pode resultar em quedas da potência de radiação.

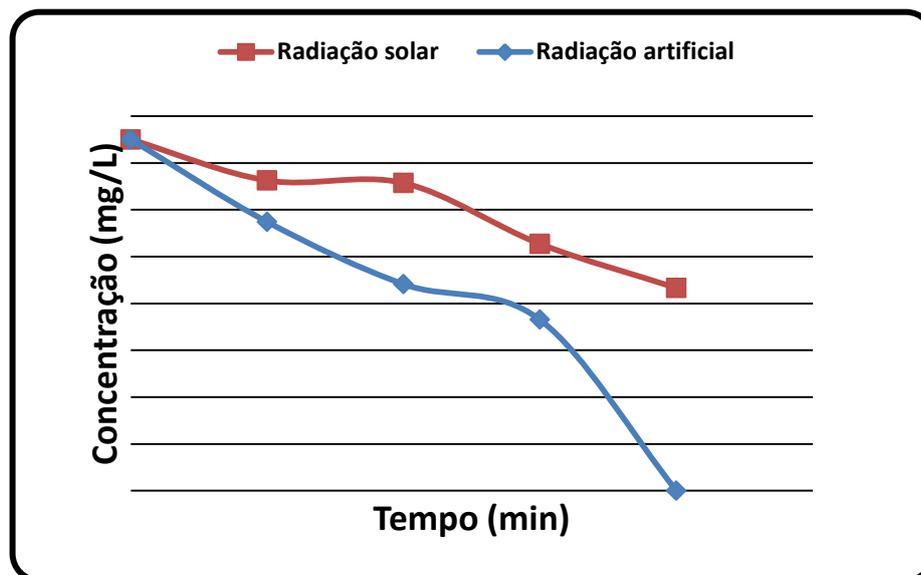


Figura 17 Comparação entre as médias dos perfis de degradação de 17 α -etinilestradiol em diferentes concentrações com uso de radiação artificial e com uso de radiação solar em função do tempo de irradiação

Sabe-se que o rendimento na geração de radicais hidroxilas pode ser aumentado se o catalisador puder ser ativado com a luz visível e visto que a percentagem de luz visível do espectro solar é alta (VALENTE, et al.,2005), pode ser possível aumentar o rendimento fotocatalítico utilizando radiação solar, caso se otimize o processo por meio de estudos mais aprofundados quanto ao melhor aproveitamento deste tipo de energia, desenvolvendo reatores que captem e distribuam de maneira mais uniforme a radiação ao longo de todo o processo.

6 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÕES

- Neste estudo, os ensaios de degradação fotocatalítica conduzidos se mostraram bastante eficientes na degradação de 17α -etinilestradiol em água, obtendo-se na primeira etapa dos experimentos degradação média de 81%.
- A concentração inicial do catalisador foi decisiva no processo de degradação de 17α -etinilestradiol, na fase inicial deste trabalho.
- Outros parâmetros que influenciaram significativamente a primeira etapa dos experimentos foram a concentração da amostra e a interação entre esta e a concentração do catalisador. O pH pareceu não influenciar significativamente o processo.
- Os tratamentos realizados na segunda etapa experimental resultaram na construção dos perfis de degradação de 17α -etinilestradiol e serviram para obter-se a cinética da reação fotocatalítica, além de confirmar alguns dos resultados obtidos na primeira etapa.
- O menor tempo de meia vida foi verificado quando se utilizou 30 mg/L de 17α -etinilestradiol na primeira etapa de degradação (cerca de 45 min).
- Os valores de pH, alcalinidade total e cor não sofreram mudanças significativas nos tratamentos efetuados na terceira etapa, obtendo-se resultados bastante parecidos quando se utilizou diferentes radiações (artificial e solar).
- Comparando os resultados obtidos sobre a degradação de 17α -etinilestradiol na terceira etapa, os tratamentos nos quais se empregou radiação artificial mantiveram sua eficiência de degradação, atingindo-se 100% de remoção aos 120 minutos de exposição. O hormônio não foi completamente degradado quando se utilizou radiação solar.

6.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sabe-se que atividade estrogênica de alguns desreguladores endócrinos é reduzida consideravelmente com alguns tratamentos, como a fotocatalise heterogênea, entretanto, é relatada a permanência dessa atividade (atividade estrogênica residual) ao final de alguns desses processos. Como este parâmetro não foi considerado neste estudo, cabe para estudos futuros a sua detecção e o estabelecimento de medidas que minimizem ou eliminem sua ação. De modo similar, muitos subprodutos podem ser formados durante ou mesmo pós processos oxidativos avançados, indicando que a degradação do composto não implica em sua completa remoção. Logo, também será de grande valia estudos que identifiquem esses subprodutos formados nos processos fotocatalíticos posteriormente desenvolvidos, sendo ainda de grande mérito a sua quantificação e determinação de possível (eis) forma(s) de redução/eliminação. É cabível também um estudo mais aprofundado sobre a real influência da concentração do catalisador nos estudos de degradação, já que este parâmetro foi também significativo no processo desenvolvido neste trabalho. Porém, mesmo cientes de toda a problemática em torno das dessas substâncias também é indispensável avaliar se toda essa preocupação é de fato pertinente, pois, ao longo das rotas de exposição muitas mudanças físico-químicas podem ocorrer nesses compostos, favorecendo ou não a redução de suas atividades estrogênicas. Ao lado disso, como essas substâncias são encontradas no ambiente em microquantidades, deve-se estabelecer níveis limites de exposição à tais compostos, bem como estabelecer mecanismos que dificultem ou mesmo impeçam essa exposição. Também cabe ressaltar que, com o avanço crescente das tecnologias, muitos compostos que ainda não foram classificados como desreguladores endócrinos podem vir a ser considerados como tais, o que pode ser alvo de especulações futuras surpreendentes.

REFERÊNCIAS E BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6023**. Informação e documentação – Referências – Elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, Agosto, 2002.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6024**. Informação e documentação – Numeração progressiva das seções de um documento escrito – Apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, Maio, 2003.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6027**. Informação e documentação – Sumário – Apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, Maio, 2003.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6028**. Informação e documentação – Resumo – Apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, Novembro, 2003.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14724**. Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, Dezembro, 2005.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10520**. Informação e documentação – Citações em documentos – Apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, Agosto, 2002.

APHA. **Standart Methods for the Examination of Wastewater**, 20 ed. Washington, 1998

ALBERICI, R. M. **Fotodegradação de Fenol e Fenóis Clorados Catalisada por Dióxido de Titânio**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil, 1992.

ANA. **Agência Nacional de Águas**. Disponível em < www.ana.gov.br > Acesso em: 05/10/2010.

ANA. Agência Nacional de Águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2009** / Agência Nacional de Águas. Brasília: ANA, 2009.

ANA. Agência Nacional de Águas. **Panorama do Enquadramento dos Corpos d'Água do Brasil**. Panorama da Qualidade das Águas Subterrâneas no Brasil. CADERNOS DE RECURSOS HÍDRICOS, v. 5, 2007. 123 p.

BAKER, V. A. Endocrine Disrupters - Testing Strategies to Assess Human Hazard, **Toxicology in Vitro**, v. 15, p. 413–419, 2001.

BARBARINO, A.; SATTA, M.A.; COLASANTI, S. **Elementi di endocrinologia**. Materiali Didattici. Milão/Itália: Vita e Pensiero, 2004.

BECK, I. C., BRUHN, R., GANDRASS, J. Analysis of Estrogenic Activity in Coastal Surface Waters of the Baltic Sea Using the Yeast Estrogen Screen. **Chemosphere**, v. 63, p. 1870–1878, 2006.

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

BILA, D. M.; DEZOTTI, M.. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v.30, n.3, p. 651-666, 2007.

BILA, D. M., MONTALVÃO, A. F., AZEVEDO, D. A., DEZOTTI, M. Estrogenic Activity Removal of 17 β -Estradiol by Ozonation and Identification of by-Products. **Chemosphere**, v. 69, p. 736-746, 2007.

BLANCO-GÁLVEZ, J. et al. In: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea. Capítulo 3: **Purificación de águas por fotocátalisis heterogênea: estado del arte**, 2001.

BORZANI, W., SCHMIDELL NETTO, W., LIMA, U.A., AQUARONE, E. **Biotecnologia Industrial**. Engenharia Bioquímica. v. 2. Edgard Blücher: São Paulo, 2001.

BRASIL. CONSTITUIÇÃO, 1988. **Constituição da República Federativa do Brasil - Promulgada em 05 de outubro de 1988**. Organização dos textos, notas remissivas e índices por Juarez de Oliveira – 6^a edição, atualizada - São Paulo: Saraiva, 1992 (Série Legislação Brasileira).

BRASIL. FUNASA. **Portaria n.º 1.469**. Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. Brasília: outubro de 2001. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_1469.pdf> Acesso: 15/10/2009

BRASIL. MMA. **Portaria n.º 518, de 25 de março de 2004**. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf> Acesso: 15/10/2009

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria 36/GM 1990**. Normas e Padrão de Potabilidade das Águas Destinadas ao Consumo Humano. Brasília, Brasil.

BRASIL, **Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providencias. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 13 out. 2008

BRASIL.MME. SGC. Relatório Técnico 36. **Perfil do Titânio**. Fevereiro de 2010

BRITTO, J.M.; RANGEL, M.C..Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p.114-122, 2008.

CANDAL, R.J. .; BILMES, S.A.; BLESA, M.A.. In: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Capítulo 4: **Semiconductores com actividad fotocatalítica**, 2001.

CANDAL, R.J. et al. In: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. capítulo 7: **Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis**, 2001.

CAPRA, F. **A teia da vida**: uma nova compreensão científica dos sistemas vivos. São Paulo: Cultrix, 2006.

CARGOUËT, M., PERDIZ, D., MOUATASSIM-SOUALI, A., TAMISIER-KAROLAK, S., LEVI, Y. Assessment of River Contamination by Estrogenic Compounds in Paris Área (France). **Science of the Total Environmental**, v. 324, p. 55-66, 2004.

CARVALHO, A. R.; OLIVEIRA, M. V. C.. **Princípios básicos do saneamento do meio**. 10ª Ed. São Paulo: Editora SENAC São Paulo, 2010.

CAS (Chemical Abstracts Service). **Registry Number and Substance Counts**. 28 de janeiro de 2010. Disponível em: <<http://www.cas.org/cgi-bin/cas/regreport.pl>> Acesso: 20/02/2010

CENTRALX BULAS. Bulas de medicamentos na internet. **Etinilestradiol**.

Disponível em: <<http://www.bulas.med.br/p/etinilestradiol-8450.html>> Acesso: 20/02/2010

CHIOU, C.-H.; WU, C.-Y.; JUANG, R.-S.. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**, v 139, p. 322–329, 2008.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water research**, v. 44, 2997- 3027, 2010 .

CROCKFORD, H.D.; KNIGHT, S.B..**Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S/A. 1977.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DALLAGO, R.M.; DOMÈNECH, F.; REOLON, J.; DI LUCCIO, M.. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetilsulfeto: avaliação estatística do efeito do pH, da temperatura e concentração do contaminante orgânico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 343-347, 2009.

DANIEL, L.A. **Métodos alternativos de desinfecção da água**. Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. São Paulo: PROSAB, 2001.

DI BERNADO, L.; DANTAS, A. Di B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. Ed. São Carlos: RiMa, 2005.

DOMÈNECH, X. ; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. In: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Capítulo 1: **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. 2001

USEPA. EPA, 1998. **Field applications of in situ remediation technologies**: chemical oxidation. Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC, US, p. 1–31, 1998.

ESPLUGAS, S.; BILA, D.M.; KRAUSE, L.G.T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. **Journal of Hazardous Materials**, 149, p. 631–642, 2007.

FENG, X., DING, S., TU, J., WU, F., DENG, N. Degradation of Estrone in Aqueous Solution by Photo-Fenton System. **Science of the Total Environment**, v. 345, p. 229–237, 2005.

FENG, X., TU, J., DING, S., WU, F., DENG, N. Photodegradation of 17 β -Estradiol in Water by UV-vis/Fe (III)/H₂O₂ System. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 127, p. 129–133, 2005.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.9, n.4, p. 335-342, 2004.

FERREIRA, M.G.M.. **Remoção da atividade estrogênica de 17 β - estradiol e 17 α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Química). Rio de Janeiro: UFRJ, 2008.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002. 892 p.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N. e DONALD, A.T. Titanium dioxide photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol.** v. 1, p. 1-21, 2000.

GALVÉZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T.; **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogênea: estado Del arte**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e detecção dos interferentes endócrinos (IE) e Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. Tese (Doutorado em Química Analítica). Campinas/SP: UNICAMP – Instituto de Química, 2006.

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

GLEICK, PH, 1996. In: USGS – United State Geological Survey. 2009
Disponível em: <<http://ga.water.usgs.gov/edu/waterdistribution.html>> Acesso: 12/10/2009

GUIMARÃES T. S.; DUARTE, R. G.. Detecção e quantificação dos hormônios sexuais 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e 17 α -etinilestradiol (EE2) em água de abastecimento: estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental. **24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Belo Horizonte/MG: ABES, 2007.

GUYTON, A.C. **Tratado de Fisiologia Médica**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Interamericana, 1984.

GUYTON, A.C.; HALL, J.E. **Endocrinology and reproduction**. Textbook of Medical Physiology. 11^a ed. Saunders Company, 2005.

GUYTON, A.C., HALL J.E. **Tratado de Fisiologia Medica**. 11^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.

HOLMES, F. R. **The performance of a reactor using photocatalysis to degrade a mixture of organic contaminants in aqueous solution**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade da Florida. 2003.

HUBER, M. M., CANONICA, S., PARK, G. Y., VON GUNTEN, U. Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation and Advanced Oxidation Processes, **Environment Science and Technology**, v. 37, p. 1016-1024, 2003.

HUBER, M. M., KORHONEN, S., TERNES, T. A., VON GUNTEN, U. Oxidation of Pharmaceuticals during Water Treatment with Chlorine Dioxide, **Water Research**, v. 39, p. 3607–3617, 2005.

HUBER, M. M., TERNES, T. A., VON GUNTEN, U. Removal of Estrogenic Activity and Formation of Oxidation Products during Ozonation of 17 α -Ethinylestradiol, **Environment Science and Technology**, v. 38, p. 5177-5186, 2004.

INNOWATECH - Innovative and Integrated Technologies for the Treatment of Industrial Wastewater. **Treatment of wastewater by advanced oxidation technologies using solar energy**. Proc. Int. Conference “Treatment and recycling of urban and industrial wastewater. Valência - Espanha, p.12-14, 2006

IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN, A. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium using ozone and ozone/UV techniques. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 126, p.54-62, 2005.

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.

JOHNSON, A. C., SUMPTER, J. P. Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works, **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 24, p. 4697-4703, 2001.

JÜRGENS, M. D., HOLTHAUS, K. I. E., JOHNSON, A. C., SMITH J. J. L., HETHERIDGE, M., WILLIAMS, R. J. The Potential for Estradiol and Ethinylestradiol Degradation in English Rivers, **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 480-488, 2002.

KASHIF, N.; OUYANG, F. **Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂**. Journal of Environmental Sciences. v. 21, 2009.

KIMURA, K., TOSHIMA, S., AMY, G., WATANABE, Y. Rejection of Neutral Endocrine Disrupting Compounds (EDCs) and Pharmaceutical Active Compounds (PhACs) by RO Membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 245, n. 1-2, p. 71-78, 2004.

KONSTANTINOU, I.K.; ALBANIS, T.A. Photocatalytic Transformation of Pesticides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions Using Artificial and Solar Light: Intermediates and Degradation Pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.42 (4), p. 319-335, 2003.

LAI, K. M., JOHNSON, K. L., SCRIMSHAW, M. D., LESTER, J. N. Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems, **Environment Science Technology**, v. 34, p. 3890-3894, 2000.

LAU, T.K.; CHU, W.; GRAHAM, N. The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study. **Chemosphere**, v.60, 1045-1053, 2005.

LAVORENTI, A. **Cinética química**. Ordem de reação. Leis de velocidade. Publicação Destinada ao Ensino de Ciências - Química - 28/3/2002. Disponível em: <<http://ce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade09.pdf>> Acesso: 07/02/2011

_____ **Lei no 9.433**, de 08 de janeiro de 1997, que Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos cria o Sistema Nacional de Recursos Hídricos e dá outras providências.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3ª edição. Edgard Blücher: São Paulo, 2000.

LINTELMANN et al. Endocrine disruptors in the environment. IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY) Technical Report. **Pure Appl. Chem.**, v. 75, n. 5, p. 631–681, 2003.

LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis (Review). **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 23, 1999.

LIU, B., WU, F., DENG, N. S. UV-Light Induced Photodegradation of 17 α -Ethinylestradiol in Aqueous Solutions, **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 311-316, 2003.

MACEDO, L. C.; PAULIE, D.; MANECHINI, B. P.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H.. Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica. **SEMINA: Ciências Exatas e Tecnológicas**. Londrina, v. 27, n. 1, p. 11-21, 2006.

MACHADO, A. E. H.. Terapia fotodinâmica: princípios, potencial de aplicação e perspectivas. **Química Nova**, v. 23, n.2, p. 237-243, 2000.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEE, N.Y.; TABRIZI, N.S.. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p.159–164, 2005.

MAZELLIER, P.; MÉITÉ, L.; DE LAAT, J.. Photodegradation of the steroid hormones 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution. **Chemosphere**, v. 73, p. 1216–1223, 2008.

MELO et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. **Water Res.**, v. 42, p.585-594, 2008.

_____. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria n° 518**. Estabelece procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e das outras providências. *Diário Oficial da União*. 26 mar. 2004.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Caderno Temático Volume 4: **Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar**. 17 f. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas, 2005

MOURÃO, H.A.J.L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects, **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, v. 50, n. 2, p. 59–80, 2001.

NAKASHIMA, T., OHKO, Y., TRYK, D. A., *et al.* Decomposition of Endocrine Disrupting Chemicals in Water by Use of TiO₂ Photocatalysts Immobilized on Polytetrafluoroethylene Mesh Sheets. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1-2, p.207-212, 2002

NANONET - JAPANESE NANOTECHNOLOGY SOCIETY. **Japan Nanonet Bulletin**. 44th Issue. May, 12th 2005.

Disponível em: <<http://www.nanonet.go.jp/english>> Acesso em: 02/05/2008

NELSON, J., BISHAY, F., VAN ROODSELAAR, A., IKONOMOU, M., LAW, F. C. P. The Use of *In Vitro* Bioassays to Quantify Endocrine Disrupting Chemicals in Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents. **Science of the Total Environment**, v. 374, p. 80–90, 2007.

NGHIEM, L. D., MANIS, A., SOLDENHOFF, K., SCHÄFER, A. I. Estrogenic Hormone Removal from Wastewater Using NF/RO Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 242, p. 37-45, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v.49, n.1-2, p. 14-24. Jan/Apr. 1997.

NOGUEIRA, R. F. P. ; JARDIM, W. F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.1, p. 69-72, 1998.

OHKO, Y., IUCHI, K., NIWA, C., TATSUMI, T., NAKASHIMA, T., IGUCHI, T., KUBOTA, Y., FUJISHIMA, A. 17 β -Estradiol Degradation by TiO₂ Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity, **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 4175-4181, 2002.

OLIVEIRA, M.V.C.; CARVALHO, A.R.. **Princípios básicos do saneamento do meio**. 10ª edição. São Paulo: Editora Senac São Paulo. 2010.

PÁDUA, V.L.. (coord). **Água**. Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: PROSAB 5 /ABES, 2009.

PAREEK, V. Light intensity distribution in a dual-lamp photoreactor. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 3, A56, 2005.

PESSÔA NETO, A. R. **Avaliação crítica dos métodos espectrofotométricos para determinação de nitrato e nitrito em amostras de água**. Salvador: UFBA, 2006.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPAA, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

_____ **Portaria nº 36** do Ministério da Saúde, de 19 de janeiro de 1990, que Aprova as normas e o padrão de Potabilidade da Água destinada ao Consumo Humano.

POZZO, R. L., BALTANÁS, M. A., CASSANO, A. E. Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art. **Catalysis Today**, v. 39, p. 219-231, 1997.

RAIMUNDO, C.C.M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Campinas/SP: UNICAMP - Instituto de Química, 2007.

RASHED, M. N.; EL-AMIN, A. A.. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources. **International Journal of Physical Sciences**, v. 2 (3), p. 073-081, 2007.

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

ROSENFELDT, E. J., LINDEN, K. G. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol During UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes, **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 5476-5483, 2004.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 807-811, 2003.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, fev. 2002.

SERVOS, M. R., BENNIE, D. T., BURNISON, B. K., JURKOVICB, A., MCINNISB, R., NEHELIB, T., SCHNELLC, A., SETOB, P., SMYTHB, S. A., TERNESD, T. A. Distribution of Estrogens, 17 β -Estradiol and Estrone, in Canadian Municipal Wastewater Treatment Plants, **Science of the Total Environment**, v. 336, p. 155-170, 2005.

SILVA, C.A. **Estudos fundamentais e aplicações envolvendo hormônios esteróides por meio de eletroforese capilar**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, dez. 2007.

SOARES, L.F.S.. Análise de dióxido de titânio e formas polimórficas. **Revista da Engenharia**. v. 2, n^o 2. 2007.

Disponível em: <http://www.cct.uema.br/Revista_da_Engenharia/Vol02_Num02/RE-2007-02-Analise_do_Dioxido_de_Titanio.pdf> Acesso: 02/06/2009

SODRÉ, F.F. et al. **Origem e destino dos interferentes endócrinos em águas naturais**. Caderno temático. v. 6. Campinas/SP: Unicamp, 2007.

STUMPF, M., TERNES, T. A., WILKEN, R. D., RODRIGUES, S. V., BAUMANN, V. Polar Drug Residues in Sewage and Natural Waters in the State of Rio de Janeiro, Brazil, **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 135-141, 1999.

TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Eng. sanit. ambient.**, v. 9, n. 3, p.197-201, 2004.

TEIXEIRA, L.S.V.; TEIXEIRA, M.A.. Determinação espectrofotométrica de etinilestradiol após reação de acoplamento com 2,4-dinitroanilina. In: **29ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química**. Águas de Lindóia-SP, 2006.

TEIXEIRA. C.P.A.B.; JARDIM, W.F.. Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos. **Caderno Temático**, v. 3, 2004.

TERNES, T.A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1/2, p. 81-90, 1999.

TUCCI, C. E. M. ; HESPANHOL, I. ; CORDEIRO, O. **Relatório nacional sobre o gerenciamento da água no Brasil**. Janeiro/2000

UNITED NATIONS - UN. **The millenium development goals report**. New York, 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA) – **Special Report on Environmental Endocrine Disruption: an Effects Assessment and Analysis**, n. EPA/630/R-96/012, Washington D. C., 1997.

VALENTE, J.P.S; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M. ; FLORENTINO, A. O.. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Eclética Química**. v. 30, n. 4, 2005.

VERAS, D.F. **Remoção dos perturbadores endócrinos 17β-estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil**. Avaliação em escala de bancada. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Brasília: Universidade de Brasília, 2006.

VON SPERLING, E. Planeta água: teremos sede no futuro ? **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. ABES: 2005

WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J.-V. Leachate Detoxification by combination of biological and TiO₂ – photocatalytic processes. **Water Science & Technology**: Iwa Publishing. v. 53, n. 3, 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION- WHO. **Guidelines for Drinking - Water Quality**, v.1, 2^a ed. Recommendations – Addendum. Geneva: World Health Organization, 1998. Disponível em: <<http://www.bvsde.ops-oms.org/bvsacd/scan3/2edaddvol1.pdf>> Acesso em: 19/08/2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION-WHO. **Guidelines for drinking water quality [electronic resource]: incorporating first addendum**. v. 1, Recommendations. 3. ed. Genebra: WHO, 2006. 595p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf> Acesso em: 19/08/2008.

YING, G. G., KOOKANA, R. S., RU, Y. J. Occurrence and Fate of Hormones Steroids in the Environment, **Environment International**, v. 28, p. 545-551, 2002.

YOON, Y., WESTERHOFF, P., YOON, J., SNYDER, S. A. Removal of 17 β -Estradiol and Fluoranthene by Nanofiltration and Ultrafiltration, **Journal of Environmental Engineering**, v. 130, n. 12, p. 1460–1467, 2004

ZHANG, Y., ZHOU, Z. L., NING, B. Photodegradation of Estrone and 17 β -Estradiol in Water, **Water Research**, v. 41, p. 19–26, 2007.

ZHANG, Y., ZHOU, J. L. Removal of Estrone and 17 β -Estradiol from Water by Adsorption, **Water Research**, v. 39, p. 3991–4003, 2005.

ZUO, Y., ZHANG, K., DENG, Y. Occurrence and Photochemical Degradation of 17 α -Ethinylestradiol in Acushnet River Estuary, **Chemosphere**, v. 63, p. 1583–1590, 2006