



UEPB

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS 1 – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - DESA
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

PÂMELA RAYSSA SILVA RODRIGUES

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS PERSISTENTES**

**CAMPINA GRANDE
2020**

PÂMELA RAYSSA SILVA RODRIGUES

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS PERSISTENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao curso de Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito obrigatório para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Área de concentração: Tratamento avançado de efluentes

Orientadora: Prof. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima.

**CAMPINA GRANDE
2020**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na 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 do trabalho.

R696a Rodrigues, Pâmela Rayssa Silva.

Aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de compostos químicos persistentes [manuscrito] / Pamela Rayssa Silva Rodrigues. - 2021.

29 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação : Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima., Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Tratamento de efluentes.
3. Fármacos. 4. Corantes. I. Título

21. ed. CDD 628

PÂMELA RAYSSA SILVA RODRIGUES

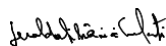
**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS PERSISTENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao curso de Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito obrigatório para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Área de concentração: Tratamento avançado de efluentes

Aprovada em: 24/03/2021.

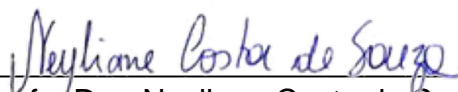
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Geralda Gilvania Cavalcante de Lima (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza
Instituto Federal da Paraíba (UEPB)

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e pelas oportunidades que me foram concedidas.

Aos meus pais, Sueli e Marconi, e meu irmão Matheus, por todo suporte e por serem a razão do meu esforço em busca de um futuro melhor, a eles devo tudo o que sou.

A meu esposo, Yago Rocha, por estar sempre comigo nos momentos mais importantes de minha trajetória, compartilhando sonhos e metas comigo, me dando ânimo e apoio para ir em busca de tudo que almejo.

A minha tia Alessandra Favaro, por todo apoio, e por acreditar em mim, sempre me incentivando a ir em busca dos melhores caminhos.

A minha professora orientadora, Gilvânia Cavalcante, por ser uma profissional admirável, por todo tempo e atenção que disponibilizou para me ensinar muito do que aprendi ao longo da graduação.

As amigas Fernanda Bernardino e Rafaela Pereira, pelos momentos de amizade, ajuda e incentivo ao longo dessa trajetória, tornando tudo mais fácil e alegre, e aos demais amigos que me apoiaram ao longo desta jornada.

À banca, pela disponibilidade de participar deste momento tão importante e pela dedicação e profissionalismo ao qual são referência para mim.

Aos professores do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da UEPB, que contribuíram ao longo de minha caminhada, por meio das disciplinas, debates e ensinamentos, que foram de extrema importância para o meu desenvolvimento profissional.

Aos funcionários da UEPB, pela presteza e atendimento quando nos foi necessário.

“ A persistência é o caminho do êxito. ”

Charles Chaplin

RESUMO

O interesse da comunidade científica no estudo de micropoluentes tem crescido a cada dia, uma vez que estas substâncias vêm causando alterações importantes no meio ambiente, interferindo no sistema endócrino de animais e de seres humanos. Substâncias como hormônios, corantes, medicamentos e outros micropoluentes não possuem tratamento adequado de esgoto e são na maioria dos casos, persistentes e bioacumulativos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de compostos químicos micropoluentes, em relação à influência dos parâmetros operacionais: tempo, carga do catalisador, pH e intensidade de radiação na redução de concentração do hormônio 17α – etinilestradiol e do corante azul de metileno, através do processo oxidativo avançado, fotocatalise heterogênea. Este processo conta com a presença de um catalisador, no caso o TiO_2 , Dióxido de Titânio e o $AgTiO_2$, Dióxido de titânio modificado. Mediante os dados obtidos através dos experimentos, identificou-se que a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como catalisador apresentou uma degradação de mais de 80% do fármaco presente na amostra de efluente sintético, e na degradação do corante azul de metileno utilizando como catalisador $AgTiO_2$ ocorreu uma degradação de mais de 90% do composto.

Palavras-Chave: Fotocatalise heterogênea. Efluentes. Fármacos. Corantes.

ABSTRACT

The interest of the scientific community in the study of micropollutants has grown every day, since these substances have been causing important changes in the environment, interfering in the endocrine system of animals and humans. Substances such as hormones, dyes, medications and other micropollutants do not have adequate sewage treatment and are in most cases persistent and bioaccumulative. Therefore, the objective of this work was to evaluate the removal of micropolluting chemical compounds, in relation to the influence of operational parameters: time, catalyst load, pH and radiation intensity in reducing the concentration of the hormone 17 α - ethinyl estradiol and the methylene blue dye, through the advanced oxidative process, heterogeneous photocatalysis. This process has the presence of a catalyst, in this case TiO₂, Titanium Dioxide and AgTiO₂, modified titanium dioxide. Through the data obtained through the experiments, it was identified that the heterogeneous photocatalysis using TiO₂ as a catalyst showed a degradation of more than 80% of the drug present in the sample of synthetic effluent, and in the degradation of the methylene blue dye using an AgTiO₂ catalyst, a degradation of more than 90% of the compound.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis. Effluent. Drugs. Dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do 17 α -etinilestradiol	13
Figura 2 – Estrutura química do azul de metileno	14
Figura 3 - Fotoativação de um semicondutor	15
Figura 4 - Câmara fotocatalítica	16
Figura 5 - Varredura de comprimento de onda para 17 α -etinilestradiol	20
Figura 6 - Curva de calibração para concentração do etinilestradiol	20
Figura 7 - Varredura de comprimento de onda para azul de metileno	21
Figura 8 - Curva de calibração para concentração do azul de metileno	21
Figura 9 – Perfil de degradação do fármaco versus tempo (pH 5,0)	22
Figura 10 - Curva de concentração do fármaco versus tempo (pH 9,0)	23
Figura 11 - Curva de concentração do azul de metileno versus tempo (pH 10,0)	24
Figura 12 - Curva de concentração do azul de metileno versus tempo (pH 4,0)	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgTiO ₂	Dióxido de Titânio modificado com prata
A.M	Azul de Metileno
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
EE2	17 α -etinilestradiol
OH	Hidroxila
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RPM	Rotação por minuto
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo geral	12
2.2 Objetivos específicos	12
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 17 α - etinilestradiol	13
3.2 Corante azul de metileno	13
3.3 Processos Oxidativos Avançados	14
3.4 Fotocatálise heterogênea.....	15
4. METODOLOGIA	16
4.1 Sistema Experimental.....	16
4.2 Preparo do efluente sintético	16
4.2.1 Efluente: <i>Etinilestradiol</i>	16
4.2.2 Efluente: <i>Azul de metileno</i>	17
4.3 Desenvolvimento do processo fotocatalítico	17
4.3.1 <i>Processo fotocatalítico do EE2</i>	17
4.3.2 <i>Processo Fotocatalítico do A.M.</i>	17
4.4 Variáveis estudadas.....	18
4.4.1 <i>pH</i>	18
4.4.2 <i>Intensidade de radiação</i>	18
4.4.3 <i>Dosagem do catalisador</i>	18
5. RESULTADOS	20
5.1 Espectrometria UV-Visível	20
5.1.1 <i>17α-etinilestradiol (EE2)</i>	20
5.1.2 <i>Azul de metileno</i>	21
5.2 Degradação do EE2	22
5.3 Degradação do corante azul de metileno	23
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
REFERÊNCIAS	27

1. INTRODUÇÃO

A industrialização proporcionou a humanidade uma série de benefícios. No entanto, junto com estes benefícios, vieram também efeitos adversos, como a produção de resíduos industriais e a consequente contaminação do meio ambiente.

Na última década, as ocorrências de micropoluentes em ambientes aquáticos foram determinadas em diferentes matrizes, como efluentes (SANTOS et al., 2013), águas superficiais (DU et al., 2014), águas subterrâneas (VULLIET et al., 2011) e água potável (TERNES et al., 2015).

Os micropoluentes orgânicos presentes no meio ambiente em níveis traço e ultra traço, em uma significativa diversidade de substâncias, exigem tecnologias de alto nível de qualidade analítica para sua quantificação. Isto dificulta não só a sua detecção conjunta, como principalmente a aplicação/criação de procedimentos analíticos de quantificação eficientes, confiáveis e consolidados (GROS et al., 2013).

A flotação iônica, a coagulação e a adsorção e sedimentação são técnicas clássicas de empregadas no tratamento de efluentes, porém, nenhuma delas proporciona uma degradação efetiva dos compostos orgânicos provenientes de águas residuais (RAUF; MEETANI; HISAINDEE., 2011). Atualmente Processos Oxidativos Avançados (POAs), tem sido extensivamente estudado e baseiam-se na produção de radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$), conhecidos por serem espécies oxidantes e bastante reativas (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Os POAs destacam-se na área de tratamento de águas residuárias, como tratamento terciário, por serem tecnologias ecologicamente corretas e viáveis, uma vez que reduzem os impactos ambientais. Esses métodos baseiam-se na ação do radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$), gerado muitas vezes com a utilização de luz ultravioleta (UV), pois é altamente reativo, não seletivo e, em solução aquosa, oxida e decompõe várias espécies tóxicas e recalcitrantes. Dessa forma, os POAs transformam, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos.

Dentre os POAs, destaca-se a fotocatalise heterogênea, onde o mecanismo funciona devido à existência da banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e o espaço entre elas, que é denominado de band-gap, no qual

os elétrons transitam. Para superar essa distância, os elétrons do semicondutor absorvem energia, igual ou superior ao band-gap, emitida pela fonte (artificial ou natural), em forma de fótons para saltar da banda de valência para a banda mais externa. Esse movimento gera lacunas na BV que são capazes de oxidar as moléculas de água ou decompor peróxido de hidrogênio em contato com o semicondutor, gerando radicais que serão responsáveis pela degradação do poluente (OLIVEIRA, 2013; POURAN, 2013).

Portanto, a finalidade deste trabalho é avaliar a remoção dos compostos químicos hormônio 17 α – etinilestradiol e do corante azul de metileno presentes em efluentes, através da fotocatalise heterogênea, avaliando a influência dos parâmetros operacionais: tempo, carga do catalisador, e pH na redução de concentração dos mesmos, tendo em vista sua capacidade poluidora.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação dos compostos químicos micropoluentes: Corante azul de metileno e do fármaco 17 α – etinilestradiol, através da fotocatalise heterogênea.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência do processo fotocatalítico, utilizando radiação artificial.
- Verificar a influência da intensidade luminosa durante o período de irradiação na fotocatalise heterogênea.
- Avaliar a eficiência do uso do catalisador modificado no processo de degradação.
- Avaliar a influência dos parâmetros operacionais: tempo, pH e carga do catalisador, sobre a redução da concentração dos compostos químicos em questão.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

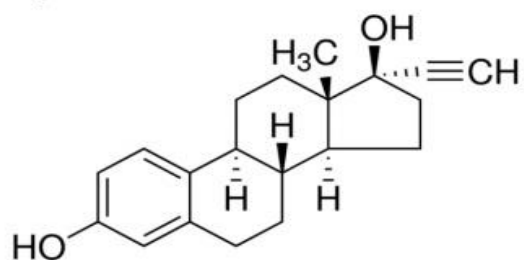
3.1 17 α - etinilestradiol

A ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos em cursos d'água constituem ameaça potencial aos organismos aquáticos e à saúde pública. A literatura mostra que os esgotos domésticos representam uma importante rota de contaminação dos ambientes aquáticos, e que apenas um pequeno grupo de tais compostos é removido satisfatoriamente nos sistemas de tratamento de esgoto ditos convencionais, que empregam processos biológicos. (AQUINO *et al.*, 2013).

O 17 α -etinilestradiol (EE2) é um dos desreguladores endócrinos mais importantes encontrados no ambiente aquático, devido ao fato de ser altamente estrogênico e resistente à biodegradação, e geralmente mais estável em água do que os estrogênios naturais (FERREIRA, 2008; CUNHA *et al.*, 2016).

Sendo o principal estrogênio sintético, encontrado em pílulas anticoncepcionais e utilizado nas terapias de reposição hormonal, e também um dos desreguladores endócrinos mais importantes encontrado no ambiente aquático, o EE2 (Figura 1) é um derivado do 17 β -estradiol, de fórmula química $C_{20}H_{24}O_2$ e massa molar: 296,403 g/mol.

Figura 1 – Estrutura química do 17 α -etinilestradiol



Fonte: Lee e Liu, 2002.

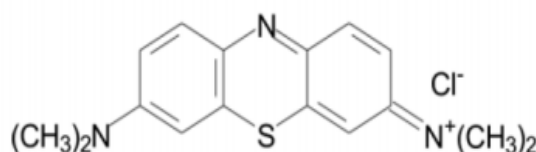
3.2 Corante azul de metileno

No Brasil, o setor têxtil utiliza anualmente toneladas de corantes sendo que destes, 20% são descartados na forma de efluentes (DALLAGO *et al.*, 2005 apud LUNARDI, 2014). Existem mais de 100.000 tipos de corantes comercialmente disponíveis, e mais de 700 mil toneladas de corantes são produzidas anualmente (MANIKANDAN *et al.*, 2009).

A remoção de cor dos resíduos têxteis na água é um dos principais problemas de poluição porque os corantes podem resultar em grande poluição ambiental, bem como causar efeito tóxico-carcinogênico em seres vivos (FONTANA et al, 2016).

O corante azul de metileno (A.M) é um composto aromático heterocíclico, de massa molecular de 373,92 g/mol e fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (Figura 2) (SANTOS, 2010), sólido, de cor verde escuro, bastante solúvel em água e etanol, sendo que em solução apresenta coloração azul (SALLEH et al., 2011).

Figura 2 – Estrutura química do azul de metileno



Fonte: Cardoso, 2010.

A absorvância máxima de uma solução de Azul de Metileno ocorre em comprimento de onda máximo 665 nm, mostrada no espectro de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis), (SANTOS, 2010).

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Devido ao fato do tratamento convencional ser ineficiente para compostos persistentes, alguns métodos se mostram promissores em relação à degradação desses compostos, é o caso dos processos oxidativos avançados (POA'S) que baseiam-se na ação do radical hidroxila ($OH\bullet$), gerado muitas vezes com a utilização de luz ultravioleta (UV), pois é altamente reativo, não seletivo e, em solução aquosa, oxida e decompõe várias espécies tóxicas e recalcitrantes.

Os radicais hidroxila apresentam elevado potencial padrão de redução (2,8 V), como demonstrado a seguir

Tabela 1: Potencial padrão de redução (E^0) de espécies oxidantes.

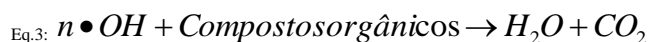
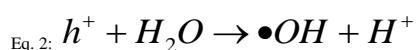
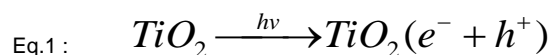
Espécie	E^0 (V)
Radical Hidroxila, $HO\bullet$	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, $HO_2\bullet$	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

Fonte: Shin et al., 2008

Dessa forma, os POA'S transformam, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos.

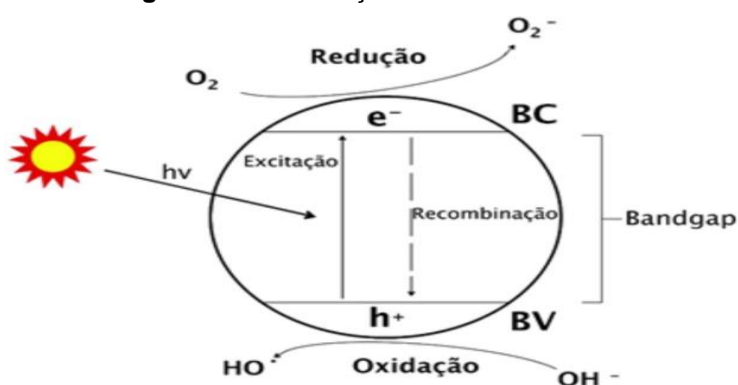
3.4 Fotocatálise heterogênea

É um dos processos oxidativos avançados, tendo como objetivo degradar um determinado composto através do auxílio de um fotocatalisador. Alguns semicondutores possuem a capacidade de converter luz em outro tipo de energia, e neste caso a energia da luz absorvida pelo semicondutor resulta na geração de pares elétrons/lacunas ($e^- + h^+$) que irão produzir radicais reativos. Estes radicais são do tipo hidroxila ($\bullet OH$) e podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos, conforme as reações abaixo:



Dentre os catalisadores que podem ser empregados, o TiO_2 (dióxido de titânio) tem sido o mais aplicado nesses processos, pois tem a propriedade de atuar tanto como oxidante como redutor, e segundo Nogueira e Jardim (1998).

Figura 3 - Fotoativação de um semicondutor



Fonte: Pandoli, 2015.

4. METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, no bairro de Bodocongó, em Campina Grande/PB.

4.1 Sistema Experimental

É formado por dois reatores e uma câmara fotocatalítica retangular com dimensões 80 cm x 40 cm x 40 cm, fechada de modo a não permitir o vazamento de radiação para o exterior da mesma. Na parte superior, existe um suporte, com 3 lâmpadas germicidas de 15 W, Philips, que ficam a uma distância de 15 cm do reator, as mesmas emitem radiação UV, no comprimento de onda de 254nm. No interior, dois agitadores magnéticos, com reatores tipo tanque consistindo em um vaso cilíndrico confeccionado em vidro pirex com um volume de 500 mL, localizado sob as lâmpadas.

Figura 4 - Câmara fotocatalítica



Fonte: autor, 2020

4.2 Preparo do efluente sintético

4.2.1. Efluente: Etinilestradiol

Foi utilizado um efluente sintético preparado à base de EE2, P.A, (SIGMA – ALDRICH), dissolvido em metanol P.A. (MERCK) com concentração de 100

mg.L⁻¹ de 17 α -Ethinilestradiol, denominada de solução estoque, a partir desta solução foram feitas as demais soluções para o estudo.

4.2.2. Efluente: Azul de metileno

Foi utilizado um efluente sintético a base do corante azul de metileno de concentração 10⁻³ M, ou seja, uma solução estoque, a partir desta foram preparadas as demais soluções para o estudo.

4.3 Desenvolvimento do processo fotocatalítico

4.3.1 Processo fotocatalítico do EE2

O procedimento para degradação do EE2, iniciou com a adição do catalisador TiO₂ ao efluente sintético, o pH do efluente foi analisado antes do processo fotocatalítico, através de um pH-metro Tecnal modelo Tec3-MP, com adição do ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), para ajuste do pH desejado, em seguida o efluente sintético foi posto sob agitação por um período de 30 minutos na câmara fotocatalítica sem o acionamento das lâmpadas germicidas, de forma a garantir o equilíbrio entre as partículas do composto base do efluente e do catalisador.

Na segunda etapa, o efluente sintético foi submetido a agitação constante e a radiação por um período de 4h, sendo a cada 30 minutos retirada uma amostra, que era submetida a centrifugação por um período de 15 minutos a uma rotação de 3500 RPM para separação do catalisador da amostra.

Em seguida a concentração dos micropoluentes foi determinada através do método espectrofotométrico, sendo a do etinilestradiol realizada após reação de acoplamento com 2,4 dinitroanilina (Teixeira *et al*, 2006).

4.3.2 Processo Fotocatalítico do A.M

O procedimento para degradação do corante azul de metileno se deu início com a adição do catalisador AgTiO₂ ao efluente sintético.

A atividade fotocatalítica do TiO₂ pode ser aumentada ou diminuída pela presença de dopantes metálicos (Ouro, Prata, Platina, Paládio ou Ródio). (WANG *et al*. 2008b)., 2007; YANG *et al*., 2009).

Portanto, nos ensaios de degradação fotocatalítica, utilizou-se como catalisador o dióxido de titânio modificado, Ag-TiO₂. Sua preparação consistiu

em a 10g de TiO_2 acrescentou-se 9,2 mL de AgNO_3 (0,1 M) e 10 mL de Na_2CO_3 1% (p/v). A suspensão foi seca em estufa por 2h (105°C) e em seguida 6h na mufla (400°C).

O pH do efluente foi analisado antes do processo fotocatalítico, através de um pH-metro Tecnal modelo Tec3-MP, com adição do ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) para ajuste do pH desejado, em seguida o efluente sintético foi posto sob agitação por um período de 30 minutos na câmara fotocatalítica sem o acionamento das lâmpadas germicidas, de forma a garantir o equilíbrio entre as partículas do composto base do efluente as do catalisador.

Na segunda etapa, o efluente sintético foi submetido a agitação constante e a radiação por um período de 4h, sendo a cada 30 minutos retirada uma amostra, que era submetida a centrifugação por um período de 15 minutos a uma rotação de 3500 RPM para separação do catalisador da amostra.

Em seguida a concentração dos micropoluentes foi determinada através do método espectrofotométrico.

4.4 Variáveis estudadas

4.4.1 pH

Para avaliar a influência do pH no processo de degradação do EE2 e do corante azul de metileno, os experimentos foram realizados com valores de potencial hidrogeniônico de 5,0 e 9,0 para EE2, e de 4,0 e 10,0 para o A.M, de forma a observar o comportamento de degradação em meio ácido e alcalino.

4.4.2 Intensidade de radiação

Para a degradação do EE2 e do corante azul de metileno, foram realizados ensaios com duas intensidades de radiação, 1,77 mW.cm^2 (1 lâmpada acionada) e 4,22 mW.cm^2 (3 lâmpadas acionadas), medidos através um radiômetro Cole Parmer.

4.4.3 Dosagem do catalisador

Para os ensaios foram utilizadas cargas diferentes do catalisador, em sua forma Anatase, nos ensaios do EE2 foram utilizadas duas cargas do catalisador dióxido de titânio (TiO_2) sendo elas, 0,5 g. L⁻¹(0,02%) e 1,0 g. L⁻¹ (0,05%), no

processo de degradação do corante azul de metileno foi utilizado a carga de 1,0 g. L-1 do TiO₂.

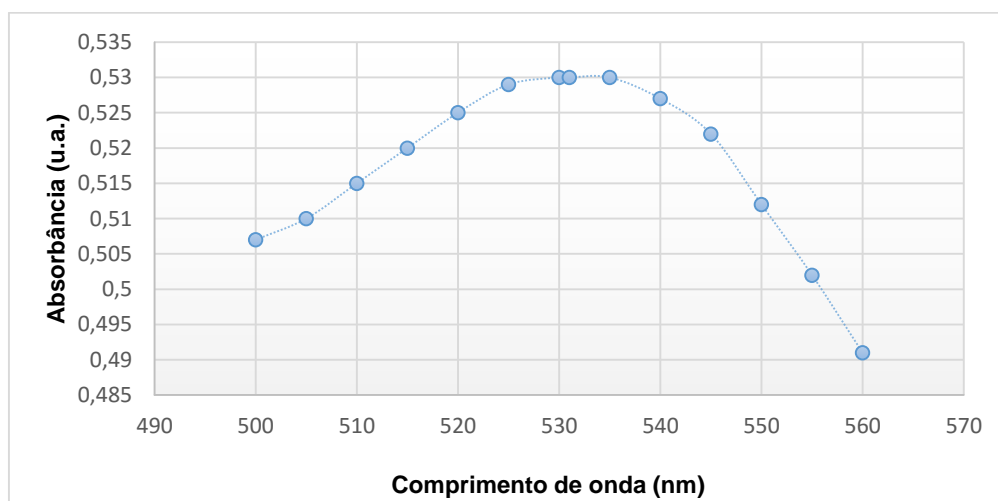
5. RESULTADOS

5.1 Espectrometria UV-Visível

5.1.1 17 α -etinilestradiol (EE2)

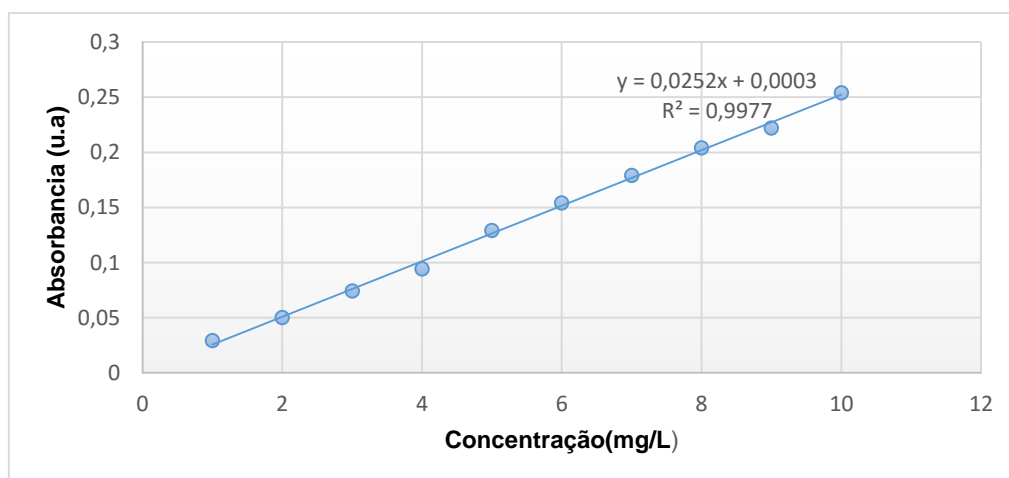
Foram realizadas as curvas de varredura de comprimento de onda para o etinilestradiol e sua respectiva curva de calibração para concentração, estas curvas foram utilizadas posteriormente para cálculos de concentrações após os experimentos. Através da varredura do comprimento de onda para EE2 em metanol, identificou-se um máximo de absorção no comprimento de onda 531 nm, analisado em um espectrofotômetro UV-Visível da marca Fenton, modelo Plus 700.

Figura 5 - Varredura de comprimento de onda para 17 α -etinilestradiol



Fonte: autor, 2020.

Figura 6 - Curva de calibração para concentração do etinilestradiol

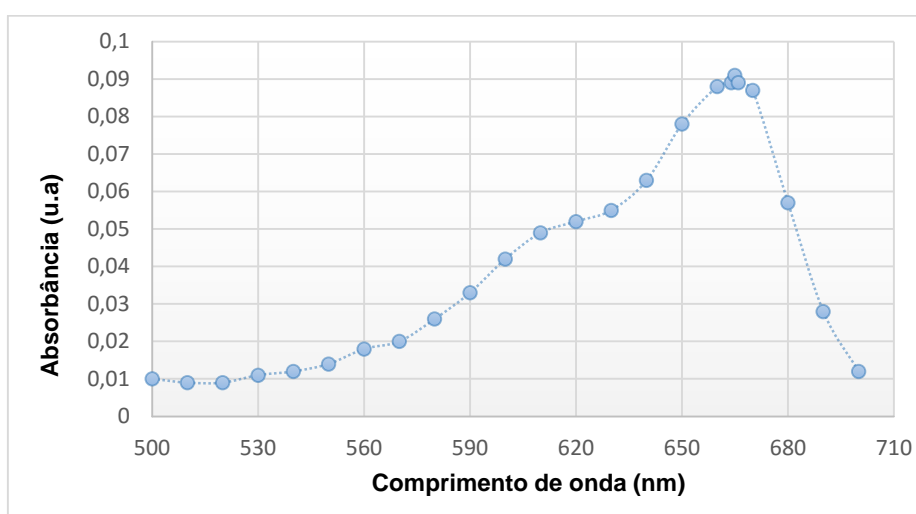


Fonte: autor, 2020.

5.1.2 Azul de metileno

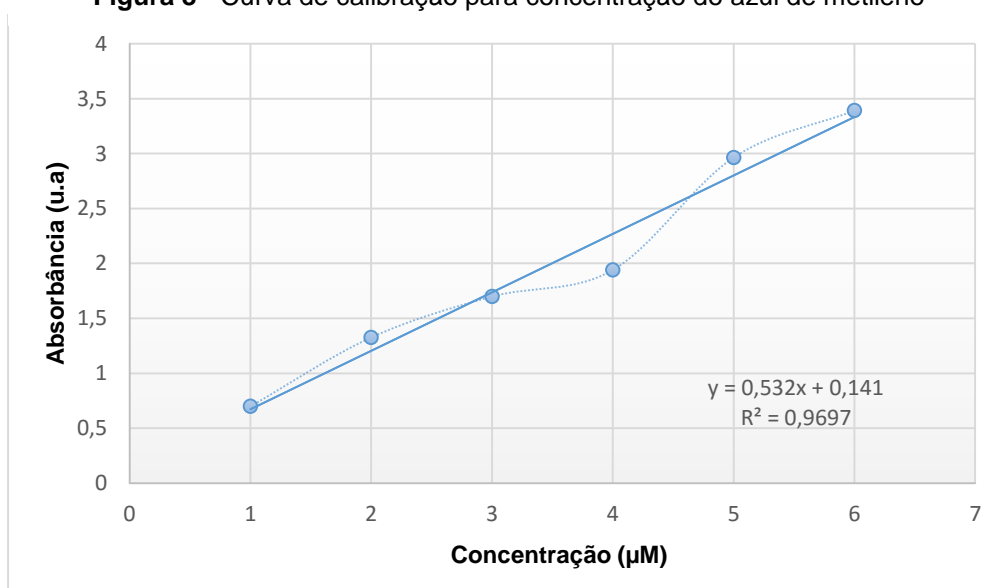
Também foram realizadas as curvas de varredura de comprimento de onda para o A.M e sua respectiva curva de calibração para concentração, estas curvas foram utilizadas posteriormente para cálculos de concentrações após os experimentos. Através da varredura do comprimento de onda para A.M, identificou-se um máximo de absorção no comprimento de onda 660 nm, analisado em um espectrofotômetro UV-Visível da marca Fenton, modelo Plus 700.

Figura 7 - Varredura de comprimento de onda para azul de metileno



Fonte: autor, 2020.

Figura 8 - Curva de calibração para concentração do azul de metileno

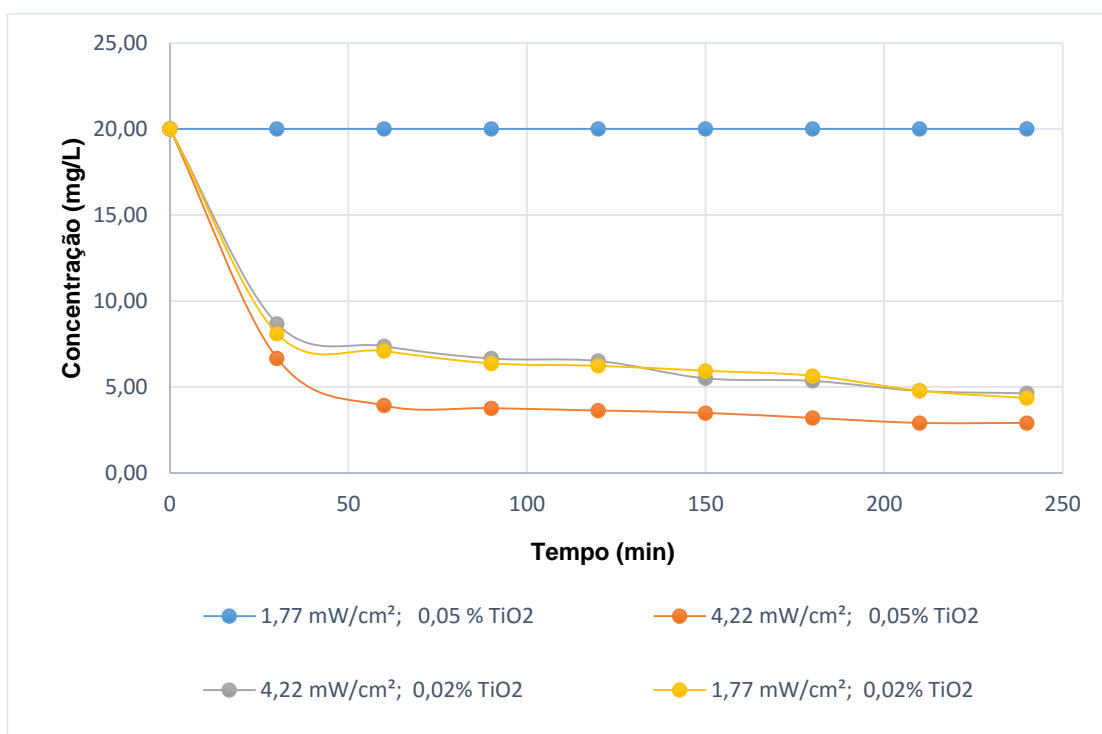


Fonte: autor, 2020.

5.2 Degradação do EE2

Verifica-se através da figura 9, que não houve degradação na intensidade de radiação de $1,77 \text{ mW.cm}^{-2}$, pH ácido e maior carga de TiO_2 . Diversos estudos mostram que a turbidez causada pelo TiO_2 em suspensão na solução oferece dificuldade à penetração da radiação ultravioleta no meio, prejudicando a eficiência do processo. Entretanto, quando há uma menor carga do catalisador para a mesma intensidade de radiação da situação anterior, nota-se que ocorre degradação do composto. Dentre os planejamentos adotados o realizado com maior intensidade de radiação ($4,22 \text{ mW.cm}^{-2}$) e carga de 0,05% obteve o melhor índice no percentual de degradação, apontando uma degradação do composto em cerca de 80%.

Figura 9 – Perfil de degradação do fármaco versus tempo (pH 5,0)

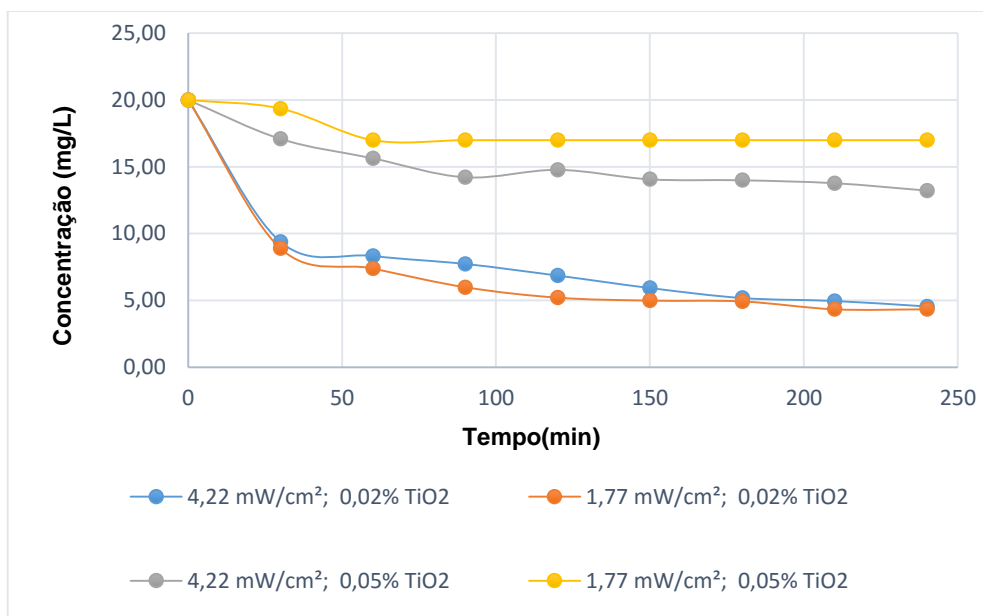


Fonte: autor, 2020.

Na figura 10 identifica-se comportamento semelhante ao citado na figura 9, uma vez que com intensidade de radiação de $1,77 \text{ mW.cm}^{-2}$ e maior carga de catalisador o processo não se mostra tão eficiente, nos outros parâmetros houve melhor eficiência, destacando-se os realizados com maior intensidade ($4,22 \text{ mW.cm}^{-2}$) e carga de 0,02%, e com menor intensidade ($1,77 \text{ mW.cm}^{-2}$) e carga

também de 0,02%, indicando que para o efluente de Ph básico o ideal foi utilizar uma carga mais baixa de catalisador, uma vez que o catalisador em excesso torna o efluente turvo dificultando a passagem da radiação.

Figura 10 - Curva de concentração do fármaco versus tempo (pH 9,0)



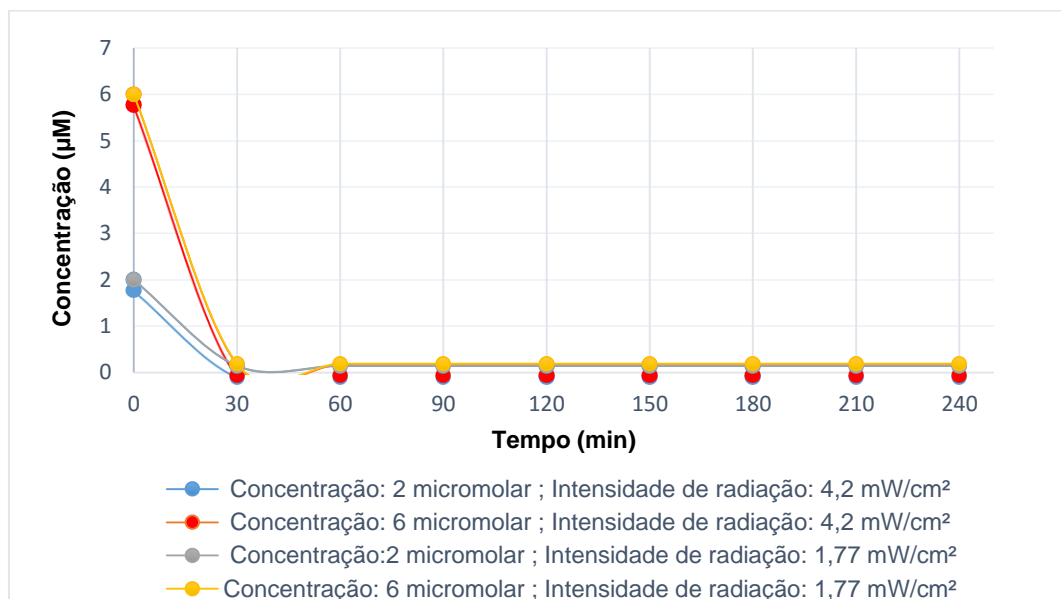
Fonte: autor, 2020.

Percebe-se um comportamento semelhante entre os dois gráficos, entretanto, para o pH básico houve degradação em todos os planejamentos experimentais realizados, diferente do gráfico 9, onde não houve degradação na intensidade de radiação de $1,77 \text{ mW.cm}^{-2}$, pH ácido e maior carga de TiO_2 .

5.3 Degradação do corante azul de metileno

O gráfico 11 representa a degradação do AM, para valores de pH ácido (em torno de 4,0). Verifica-se que há degradação mediante todos os parâmetros variados, e que o processo de degradação começa a se estabilizar em torno dos 60 minutos, indicando um processo de degradação mais rápido devido a influência do uso do Ag TiO_2 . Entretanto, para concentrações maiores e menor intensidade de radiação esse tempo poderá se estender.

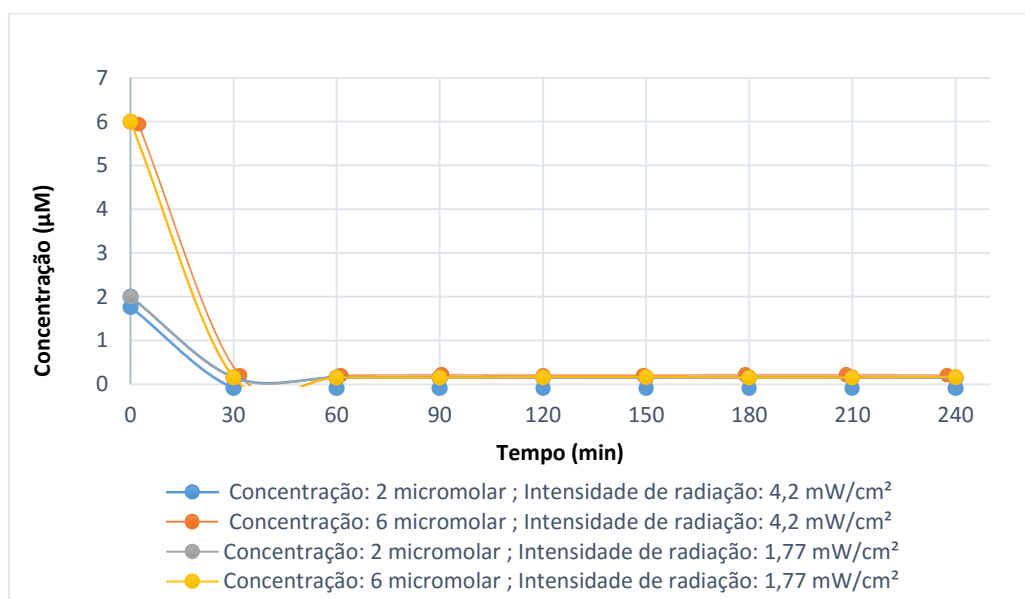
Figura 11 - Curva de concentração do azul de metileno versus tempo (pH 10,0)



Fonte: autor, 2020.

No gráfico 12, a degradação do corante acontece mediante um efluente de pH alcalino (em torno de 10). Observa-se um comportamento de degradação também em torno dos 60 minutos de experimento, e posteriormente acontece a estabilização do mesmo, indicando um tempo onde o composto é degradado e após esse tempo o processo de degradação se encerra.

Figura 12 - Curva de concentração do azul de metileno versus tempo (pH 4,0)



Fonte: autor, 2020.

Percebe-se um comportamento semelhante entre os dois gráficos, o que indica que o pH não se mostra como uma restrição para que o processo de degradação do corante ocorra.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observou-se que os resultados de degradação para o fármaco 17 α – etinilestradiol se mostraram satisfatórios, apresentando como melhores condições removendo mais de 80% do micropoluinte tanto para um efluente de pH ácido, quanto para um efluente de pH básico, os experimentos, respectivamente, com menor carga de catalisador utilizado durante o processo, o que pode ser explicado devido ao fato de quantidades altas dificultarem a passagem de radiação UV para o efluente e por consequência diminuir a degradação do composto.

Na degradação do corante azul de metileno, o pH não se mostrou como restrição a eficiência do processo, uma vez que tanto para um efluente ácido e básico, os compostos foram degradados em mais de 95%.

Embora, os dois compostos químicos tenham passado pelo mesmo processo Oxidativo Avançado, o relativo ao azul de metileno se mostrou com uma maior eficiência no processo fotocatalítico, uma vez que a degradação total ocorreu em cerca de 60 min, o que confirma que atividade fotocatalítica do TiO₂ pode ser aumentada ou diminuída pela presença de dopantes metálicos.

Este processo se mostra economicamente viável para as indústrias têxteis, e permitirá que os efluentes com a presença de corante recebam um tratamento antes do seu despejo em corpos hídricos, evitando a poluição do meio.

REFERÊNCIAS

AQUINO, S.F., Brandt, E.M.F., Chernicharo, C.A.L., **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura**. Eng Sanit Ambient | v.18 n.3, 2013 , PAG. 187-204.

CAMPANHA, M. B. **Contaminantes emergentes: ocorrência e distribuição espaço-temporal no rio do Monjolinho e avaliação de remoção pela estação de tratamento de esgoto de São Carlos**. 2015. 182 f. Tese (Doutorado)- Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

CARDOSO, Natali F., **REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO DE EFLUENTE AQUOSOS UTILIZANDO CASCA DE PINHÃO IN NATURA E CARBONIZADA COMO ADSORVENTE**. 2010, 54f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

COLLADO, N.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; GROS, M.; et al. **Pharmaceuticals occurrence in a WWTP with significant industrial contribution and its input into the river system**. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), v. 185, p. 202–12, 2014. Elsevier Ltd.

CUNHA, D.L. et al. **Regulamentação do estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil**. Cad. Saúde Pública. v. 32, n. 3, 2016.

Lee HB, Liu D. **Degradation of 17 β -estradiol and its metabolites by sewage bacteria**. Water Air Soil Pollution. 2002;134:353-68.

CUNHA, D. L.; PAULA, L. M.; SILVA, S. M. C.; BILA, D. M.; FONSECA, E. M.; OLIVEIRA, J. L. M.. **Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos**. Revista Ambiente e Água, Taubaté, v. 12, n. 2, p. 249-262, 2017.

DU, B.; PRICE, A. E.; SCOTT, W. C.; et al. **Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent**. The Science of the total environment, v. 466-467, p. 976–84, 2014

Fontana, K., Chaves, E.S., Sanchez, J. S, Watanabe, E.L.R., Pietrobelli, J.M.T.A., Lenzi, G.G., **Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic**. Ecotoxicol Environ Saf. V. 124: 329-336. 2016.

LUNARDI, Layane Martins. **Remoção de corantes têxteis por adsorção com pó de serragem de pinus sp.** 2014. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.

MANIKANDAN B.; RAMAMURTHI V.; KARTHIKEYAN R.; SUNDARARAMAN T. R. **Biobleaching of Textile Dye Effluent Using Mixed Culture Through an Immobilized Packed Bed Bio Reactor (IPBBR)**. Modern Applied Science. v. 3, p.131–135, 2009.

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

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão**. Quim. Nova, Vol. 36, No. 1, 123-130, 2013.

Pandoli, Omar et al. 2015. **“Prototyping of Photocatalytic Microreactor and Testing of Photodegradation of Organic Dye.”** Química Nova 38(6): 859–63. Properties, Electronic. 2010. “Quim. Nova,.” 33(4): 810–15.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W.; **Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions**. Journal of Cleaner Production, 2013.

RAUF M.A.; M.A. MEETANI; S. HISAINDEE. **An overview on the photocatalytic degradation dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. Deselination**. Vol. 276, p. 13-27, 2011.

SALLEH, Mohamad A. M.; MAHMOUD, Dalia K.; KARIM, Wan A. W. A.; AZNI, Idris. **Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review**. Desalination, v. 280, p. 1-13, 2011.

SANTOS, Andressa.; **ARGILAS MONTMORILONITAS NATURAIS E MODIFICADAS COM SURFACTANTE APLICADAS NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO E PNITROFENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA**. 2010, 114 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada. Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2010.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; et al. **Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals**. The Science of the total environment, v. 461-462, p. 302–16, 2013

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. **Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts**. Catalysis Communications, v. 10, p. 178-182, 2008.

TEIXEIRA, L. S. V.; TEIXEIRA, M. A. **Determinação Espectrofotométrica de Etililestradiol após reação de acoplamento com 2,4-Dinitroanilina**. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., 2006, Águas de Lindóia, SP. Trabalhos... São Paulo: SBQ, 2006.

TERNES, T.; JOSS, A.; OEHLMANN, J. **Occurrence, fate, removal and assessment of emerging contaminants in water in the water cycle (from wastewater to drinking water)**. Water Research, v. 72, p. 1–2, 2015

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. **Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption.** *Environmental Pollution*, v. 159, n. 10, p. 2929–2934, 2011.

WANG, J.; LI, R.; ZHANG, Z.; SUN, W.; XIE, Y.; XU, R.; XING, Z.; ZHANG, X. **Solar Photocatalytic Degradation of Dye Wastewater in the Presence of Heat-Treated Anatase TiO₂ Powder.** *AIChE, Environmental Progress*. v. 27, p. 242-249, 2008a.