



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**

MARIA LUIZA DE FREITAS SOUSA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL
ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO**

CAMPINA GRANDE

2021

MARIA LUIZA DE FREITAS SOUSA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL
ATRAVES DA APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo) apresentado a Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima

CAMPINA GRANDE

2021

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.

S725e Sousa, Maria Luiza de Freitas.

Estudo da degradação de 17a-etinilestradiol através da aplicação da fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio [manuscrito] / Maria Luiza de Freitas Sousa. - 2021.
24 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. Degradação de poluentes. 2. Poluentes emergentes. 3. Indústria farmacêutica. 4. Tratamento fotocatalítico. I. Título

21. ed. CDD 628

MARIA LUIZA DE FREITAS SOUSA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL
ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA
UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso
(Artigo) apresentado a Coordenação
do Curso de Engenharia Sanitária e
Ambiental da Universidade Estadual
da Paraíba, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Sanitária e Ambiental.


Aprovada em: 21/05/2021.

Nota: 9,7(nove, sete)

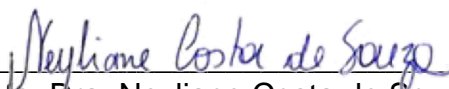
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dra. Márcia Ramos Luiz
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para encarar as dificuldades.

Aos meus pais Plínio e Lucinha, minha avó Luza e a minha irmã Emília pelos exemplos de coragem e simplicidade, por todo incentivo e amparo na realização dos meus sonhos.

A todos meus professores que constituem o Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UEPB, pelo ensino e amizade construída ao longo dos anos, em especial a Professora Gilvânia pela orientação na realização desse trabalho e as Professoras Márcia, Lígia e Neyliane por aceitarem o convite de participar da banca e por toda contribuição ao meu crescimento profissional.

À minha avó Lia (*In memoriam*), embora fisicamente ausente, me incentivou a cada momento dando-me força.

Aos amigos de classe Adolf, Julianna, Petra, Amanda e Jefferson pelos momentos de amizade e total apoio nessa caminhada.

E por fim, agradeço a todos que, de alguma forma contribuíram para a minha formação acadêmica.

“Boa sorte é o que acontece quando a oportunidade encontra o planejamento.”

Thomas Edison

RESUMO

O hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2), proveniente da indústria farmacêutica, quando descartado no meio ambiente pode causar impactos potenciais à saúde. Caracterizado por se apresentar em quantidades muito baixas, tem-se observado o desenvolvimento de técnicas analíticas com capacidade de detecção na ordem de microgramas e nanogramas. Diante dessa realidade, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm obtido grande atenção por se manifestarem como tratamentos eficientes e muito sensíveis. O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência do processo fotocatalítico na degradação do EE2 em um reator tipo tanque com irradiação UV artificial. A fim de avaliar a influência dos parâmetros operacionais, foram utilizados dois níveis para a carga do catalisador dióxido de titânio (TiO₂), aplicando variações de pHs e intensidade de radiação, utilizando 1 e 3 lâmpadas germicidas de 15 W, Philips, com intensidades médias de 1,20 e 4,76 mW/cm², respectivamente. Após adição do catalisador, o efluente foi submetido à radiação UV durante 4 horas, com coletas a cada 30 minutos. As amostras foram refrigeradas por 24 horas, em seguida, foram centrifugadas e preparadas para a extração, posteriormente, lidas por meio de um espectrofotômetro para análise da degradação do EE2. Os resultados indicam a eficiência da remoção do EE2 com valor médio de 68,5%, sendo o processo fotocatalítico, uma alternativa promissora no desenvolvimento contínuo de pesquisas e na remediação deste tipo de efluentes.

Palavras-Chave: Degradação de poluentes. Poluentes emergentes. Indústria farmacêutica. Tratamento fotocatalítico.

ABSTRACT

The hormone 17 α -ethinylestradiol (EE2), from the pharmaceutical industry, when discarded in the environment can cause potential health impacts. Characterized by being in very low quantities, the development of analytical techniques with detection capacity in the order of micrograms and nanograms has been observed. In view of this reality, Advanced Oxidative Processes (POAs) have received great attention as they appear as efficient and very sensitive treatments. The objective of this work was to evaluate the efficiency of the photocatalytic process in the degradation of EE2 in a reactor type tank with artificial UV irradiation. In order to assess the influence of operational parameters, two levels were used for the titanium dioxide (TiO₂) catalyst load, applying variations in pHs and radiation intensity, using 1 and 3 15 W germicidal lamps, Philips, with medium intensities 1.20 and 4.76 mW / cm², respectively. After adding the catalyst, the effluent was subjected to UV radiation for 4 hours, with collections every 30 minutes. The samples were refrigerated for 24 hours, then the samples were centrifuged and prepared for extraction, later read by scanning in a spectrophotometer for analysis of EE2 degradation. The results indicate the efficiency of EE2 removal with an average value of 68,5%, and the photocatalytic process is a promising alternative in the continuous development of research and in the remediation of this type of effluent.

Keywords: Pollutant degradation. Emerging pollutants. Pharmaceutical industry. Photocatalytic treatment.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1 17α-Ethinilestradiol	9
2.2 Legislação Pertinente	10
2.3 Processos Oxidativos Avançados	10
2.4 Tratamento fotocatalítico (TiO₂/UV)	11
3 METODOLOGIA	13
3.1 Experimentos	14
3.2 Sistema Experimental	14
3.3 Determinação da concentração de EE2	15
3.4 Parâmetros Monitorados	16
3.4.1 pH	16
3.4.2 Concentração de EE2	17
3.4.3 Concentração do Dióxido de Titânio	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
4.1 Intensidade da radiação	17
4.2 Degradação do EE2	18
4.3 Valores de remoção do EE2	21
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	22
REFERÊNCIAS	23

1 INTRODUÇÃO

A intensificação constante na produção e consumo de substâncias orgânicas sintéticas, cada vez maior no mundo, tem aumentado inevitavelmente a contaminação do meio hídrico. Originárias de fármacos, essas substâncias quando descartadas incorretamente tem causado grande preocupação, tornando imprescindível o monitoramento e controle da sua ocorrência em águas residuárias. O aumento na complexidade do tratamento de efluentes proveniente desse descarte têm motivado a busca por novas metodologias visando a remediação desses rejeitos (BRITO; SILVA, 2012).

Considerados como poluentes emergentes, os fármacos presentes no meio ambiente podem causar impactos potenciais no ambiente e efeitos adversos ecológicos ou sobre a saúde humana (GEISSEN *et al.*, 2015). Assim como, os desreguladores endócrinos, os fármacos têm chamado a atenção da comunidade científica, por se apresentarem em quantidades muito baixas. Tem-se observado o desenvolvimento de técnicas analíticas com capacidade de detecção na ordem de microgramas e nanogramas, a fim de avaliar esses micropoluentes e seus impactos no meio ambiente (LEITE, 2008).

Uma das principais referências a hormônios sintéticos, o 17 α -etinilestradiol (EE2) é o fármaco amplamente utilizado na formulação de contraceptivos orais (AQUINO *et al.*, 2013) e responsável por provocar alterações endócrinas nos organismos aquáticos e humanos.

Diante dessa realidade, a crescente preocupação com a presença do EE2 e seus possíveis impactos ambientais tem impulsionado a pesquisa por tratamentos eficientes e cada vez mais sensíveis (SANTOS *et al.*, 2007).

Nesse contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) devido seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, convertendo poluentes orgânicos em substâncias químicas menos tóxicas e/ou facilmente biodegradável.

Segundo Viali (2014), os POAs tem sido relevante ao longo dos últimos anos devido sua alta eficiência em degradação. Dentre os sistemas típicos de POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea, com dióxido de titânio e radiação ultravioleta

(TiO₂ e UV), que possui papel importante com relação às tecnologias mais recentes devido ao grande número de estudos sobre o tema frente a outros POAs (GOMES NETO, 2018).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo fotocatalítico na degradação do EE2 em um reator tipo tanque utilizando radiação artificial. Através da fotocatalise heterogênea, utilizando o TiO₂, como catalisador, verificar a influência de parâmetros como pH, carga do catalisador e intensidade de radiação, sobre a redução da concentração do fármaco e consequente redução da carga poluidora. E assim consolidar a aplicação da tecnologia do POA na descontaminação de efluentes provenientes da indústria farmacêutica, a fim de garantir a qualidade dos recursos hídricos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 17 α -Ethinilestradiol

De origem sintética, o fármaco EE2 é bastante utilizado para fins de reposições hormonais e como anticoncepcional, geralmente, é encontrado à venda sob a forma de comprimidos conjugados com outro tipo hormonal e suas concentrações variam de 15 a 50 μ g por comprimido (BRUNTON; CHABNER; KNOLLMANN, 2012).

Tendo em vista que o EE2 desperta preocupações devido sua contínua introdução no ambiente e seus potenciais efeitos desreguladores nos organismos (CHAVES, 2016). De acordo com Azevedo (2011), compostos como o EE2 podem estar relacionados ao desenvolvimento de diversos tipos de cânceres.

Bastante utilizado em ambientes urbanos, sua ocorrência em meio aquático se dá pela excreção, uma vez consumido, chega ao meio ambiente principalmente por fezes e urina humana e pelo seu descarte direto. Reforçando a necessidade de uma maior atenção, as tecnologias convencionais de tratamento de esgotos normalmente compostas de processos biológicos, eventualmente, aplicam técnicas complementares ao tratamento, não priorizando a remoção do EE2. Segundo Bianchetti (2008), o EE2 apresenta maior persistência quando comparado a outros fármacos e tempo de meia-vida em água de aproximadamente 17 dias (HESPANHOL, 2015; VIALI, 2014).

2.2 Legislação Pertinente

De responsabilidade do Ministério do Meio Ambiente por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A Resolução CONAMA nº 357/2005, posteriormente, complementada com a Resolução CONAMA nº 430/2011, dispõem sobre a classificação dos corpos de água superficiais e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Citando ainda em seu artigo oitavo que é proibido o lançamento de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Estes diferem do poluente em estudo por possuírem alta toxicidade.

Todavia, durante todo esse período após a publicação da Resolução CONAMA nº 357/2005, as diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos de água pouco avançaram, o que implica na busca por melhores condições de tratamento dos corpos hídricos, no que diz respeito ao poluente em estudo.

2.3 Processos Oxidativos Avançados

A presença do EE2 fomenta a necessidade de tratamentos avançados na mitigação desse tipo de ameaça à qualidade da água. O que direcionou ao desenvolvimento e adoção de novas tecnologias que atuassem diretamente na remoção desse tipo de fármaco (AZEVEDO, 2011).

Diante disso, os POAs surgiram como uma tecnologia promissora, em comparação aos tratamentos convencionais, atuando de forma altamente eficiente, levando em consideração a real eliminação de poluentes (BRITO; SILVA, 2012).

Baseados em oxidação química, os POAs têm como principal característica a produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que atacam os poluentes orgânicos de forma não seletiva, tornando-se capaz de oxidar e decompor várias espécies de poluentes. Esses radicais são produzidos através da aplicação de oxidantes primários e/ou radiação UV ou catalisadores (GOMES NETO, 2018).

Segundo Dezotti (2008), entre as principais vantagens da aplicação de POAs está o seu forte poder oxidante, a oxidação total de espécies inorgânicas e a decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente.

Os POAs podem ser classificados em homogêneo e heterogêneo. Os que envolvem reação homogênea, geralmente, utilizam compostos com alto poder de oxidação (O_3 , H_2O_2 e/ou UV), enquanto em reações heterogêneas, através de foto-indução são utilizados semicondutores, geralmente, o TiO_2 , ativados por irradiação UV ou luz visível, levando à formação dos radicais hidroxila (ARAÚJO, 2016).

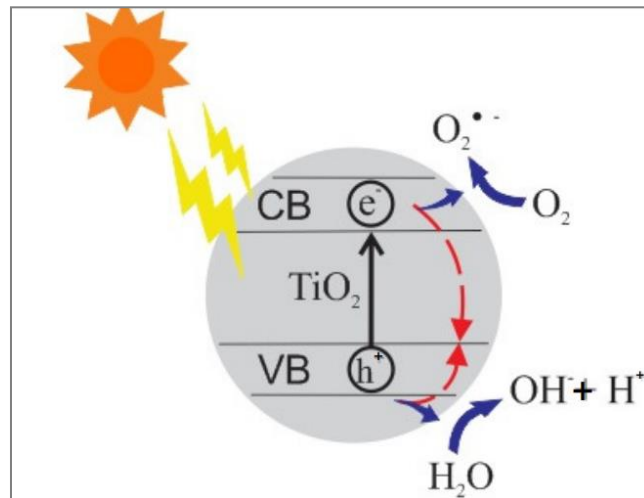
2.4 Tratamento fotocatalítico (TiO_2 /UV)

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea possui papel importante com relação às tecnologias mais recentes e ganha destaque devido ao grande número de investigações sobre o tema frente a outros POAs. Um dos principais tipos de POA fotoquímico, a fotocatalise heterogênea, é uma tecnologia de foto-indução, que consiste na utilização do catalisador sólido (superfície e suspensão) semicondutor, geralmente, o dióxido de titânio (TiO_2), sob irradiação UV ou luz visível (ARAÚJO, 2016; GOMES NETO, 2018).

Este método originou-se nos anos 70, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o intuito de produzir combustíveis a partir de materiais baratos, visando à transformação da energia solar em química, se compreende uma tecnologia simples e eficiente, eficaz na destruição de altas porcentagens de poluentes (BRITO; SILVA, 2012).

No processo heterogêneo, o semicondutor é separado por duas bandas: uma Banda de Valência (BV) de baixa energia e uma Banda de Condução (BC) de alta energia. A espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da BV para a BC (Figura 1). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, são criados sítios redutores e oxidantes, que são capazes de catalisar reações químicas (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Figura 1 – Esquema do processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semicondutor.



Fonte: Araújo (2016).

Na fotocatalise, a luz ultravioleta, com $\lambda < 390 \text{ nm}$, energia superior à barreira entre a banda de valência e a banda de condução do TiO_2 , induz a formação de elétrons na banda de condução e de vacâncias positivas na banda de valência (eq. 1). Estas espécies carregadas podem se recombinar liberando a energia absorvida como calor, ou podem migrar para a superfície da partícula do fotocatalisador (VIANNA; TÔRRES; AZEVEDO, 2008).

Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água absorvidas na superfície do semicondutor (eq. 2), os quais podem oxidar o contaminante orgânico.



A eficiência do processo depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor pelo oxigênio, evitando o processo de recombinação do par elétron-lacuna (VANDEVIVERE; BIANCHI; VERSTRAETE, 1998).

O semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos é o TiO_2 . Entre suas principais características se destacam: a possibilidade de ativação através da luz

solar, a insolubilidade em água, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, o baixo custo e a ausência de toxicidade (FREIRE *et al.*, 2000a).

Apesar de existir muitos estudos práticos envolvendo o TiO₂, seu mecanismo ainda não é completamente compreendido (FREIRE *et al.*, 2000a). Porém, a maioria dos pesquisadores concorda com alguns passos, tais como: a excitação da espécie condutora e a consequente formação dos pares h⁺BV e e⁻BC, o processo de recombinação entre elas, a adsorção de O₂, H₂O e espécies orgânicas na superfície do semicondutor, “*trapping*” em que espécies químicas doam ou recebem elétrons do par e⁻/h⁺ impedindo a recombinação. Ainda, supõe-se que o O₂ é a espécie principal responsável em dar continuidade às reações iniciadas no processo de foto-oxidação, reagindo com o radical orgânico formado e o levando à completa mineralização (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Entre os principais fatores que podem influenciar a taxa de degradação estão: pH, temperatura e força iônica. Além disso, algumas substâncias químicas podem retardar o processo de degradação por atuarem como sequestrantes de radical hidroxila (GOMES NETO, 2018).

Diante disso, a implementação do processo fotocatalítico em escala industrial ainda é uma realidade distante devido algumas dificuldades, como a aplicação da luz UV que pode encarecer o tratamento, a imobilização do semicondutor gera perdas na atividade fotocatalítica e há a necessidade de separação das finas partículas do catalisador (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Desse modo, estudos relacionados aos mecanismos de degradação por fotocatalise heterogênea e a influência dos diversos fatores operacionais são importantes, uma vez que visam otimizar a aplicação desse tipo de técnica.

3 METODOLOGIA

O trabalho foi realizado 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, em Campina Grande/PB.

3.1 Experimentos

Foram realizados 6 experimentos (Tabela 1), mantendo-se constante a concentração inicial do EE2 (30 mg/L), e variando a carga do catalisador em 0,5 g/L e 1,0 g/L, o pH ácido e alcalino, e intensidade de radiação, com intuito de avaliar a influência dos parâmetros operacionais. Os experimentos foram feitos em triplicata.

Tabela 1 – Experimentos realizados e seus parâmetros operacionais.

Nº do experimento	pH	Concentração do catalisador	Vazão/ Intensidade de radiação
I	5	0,5 g/L	1,77 (mW.cm ⁻²)
II	5	1,0 g/L	4,22 (mW.cm ⁻²)
III	5	1,0 g/L	1,77 (mW.cm ⁻²)
IV	9	0,5 g/L	4,22 (mW.cm ⁻²)
V	9	0,5 g/L	1,77 (mW.cm ⁻²)
VI	9	1,0 g/L	1,77 (mW.cm ⁻²)

Fonte: Autoria Própria (2018).

3.2 Sistema Experimental

O sistema experimental, constituído de uma câmara fotocatalítica (Figura 3) com dimensões 80cm x 40cm x 40cm contendo 3 lâmpadas germicidas de 15 W, Philips, as quais emitiam radiação UV no comprimento de onda de 254nm.

O reator estava integrado a um béquer de vidro de 1L, onde o efluente foi homogeneizado por meio de um agitador magnético a temperatura constante, durante o período de 4 horas, com coletas a cada 30 minutos.

Figura 2 - Sistema experimental operado com radiação artificial.



Fonte: Aatoria Própria (2018).

Durante a realização dos experimentos, foram medidas as intensidades de radiação UV artificial utilizando um radiômetro modelo Cole Parmer (254nm) (Figura 4) em ambos os reatores. As medições foram realizadas a cada 30 minutos.

Figura 3 – Radiômetro modelo Cole Parmer.



Fonte: Aatoria Própria (2018).

3.3 Determinação da concentração de EE2

Com a finalidade de identificar o melhor comprimento de onda a ser utilizado, inicialmente, foi realizada uma varredura do comprimento de onda ideal, a mesma foi realizada em um espectrofotômetro UV-Visível Fenton, modelo Plus 700. E através

dessa varredura, foi observado que o comprimento de onda de máxima absorvância foi de 531 nm.

Foi utilizado um efluente sintético preparado à base de EE2 P.A, (SIGMA – ALDRICH), dissolvido em metanol PA (MERCK) com concentração de 100 mg.L⁻¹ de EE2, denominada de solução estoque.

As amostras foram refrigeradas por 24 horas, centrifugadas por 30 minutos a 3500 RPM e preparadas para o processo de extração:

- Os cartuchos foram lavados com 1 mL de 50% metanol e 50% etnil;
- adicionado 10 mL da amostra;
- adicionado 1 mL de metanol.

Na preparação para as leituras foi adicionado:

- 1 mL de dinitrito em metanol;
- 1 mL de nitrito de sódio;
- 1 mL de ácido clorídrico (0,5 M);

Aguardando 2 minutos.

Em seguida foi adicionado:

- 2 mL de amostra;
- 2 mL de acetato;
- 0,1 mL de hidróxido de sódio;
- 2 mL de água destilada;

Aguardando 20 minutos.

E adicionado 2 mL de hidróxido de sódio e após 30 minutos, foi feito as leituras no espectrofotômetro. Para a preparação do branco não foi adicionado à amostra.

3.4 Parâmetros Monitorados

O efluente sintético foi caracterizado através dos seguintes parâmetros:

3.4.1 pH

A medição do pH ocorreu antes de iniciar os experimentos, foram pré-ajustados em 5 e 9 para as amostras, com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), respectivamente, proporcionando a avaliação da eficiência de remoção. O pH-metro utilizado foi o Tecnal modelo Tec3-MP.

3.4.2 Concentração de EE2

A concentração de EE2 foi feita através do método espectrofotométrico após reação de acoplamento com 2,4 dinitroanilina (TEIXEIRA; TEIXEIRA, 2006).

3.4.3 Concentração do Dióxido de Titânio

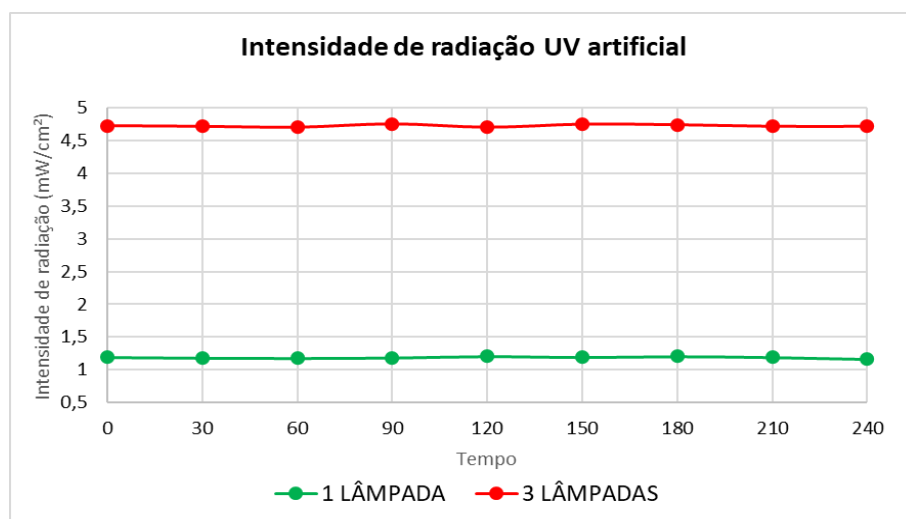
Utilizado como catalisador, o Dióxido de Titânio (TiO₂), P25 (DEGUSSA AG), com cargas de TiO₂ 0,05% e 0,1%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Intensidade da radiação

As intensidades de radiação com uma lâmpada e três lâmpadas germicidas de 15 W (Figura 4) não apresentaram diferenças significativas, com médias de 1,20 mW/cm² e 4,76 mW/cm², isso vai indicar que as lâmpadas estão em perfeitas condições de uso.

Figura 4 – Variação da intensidade de radiação UV artificial.



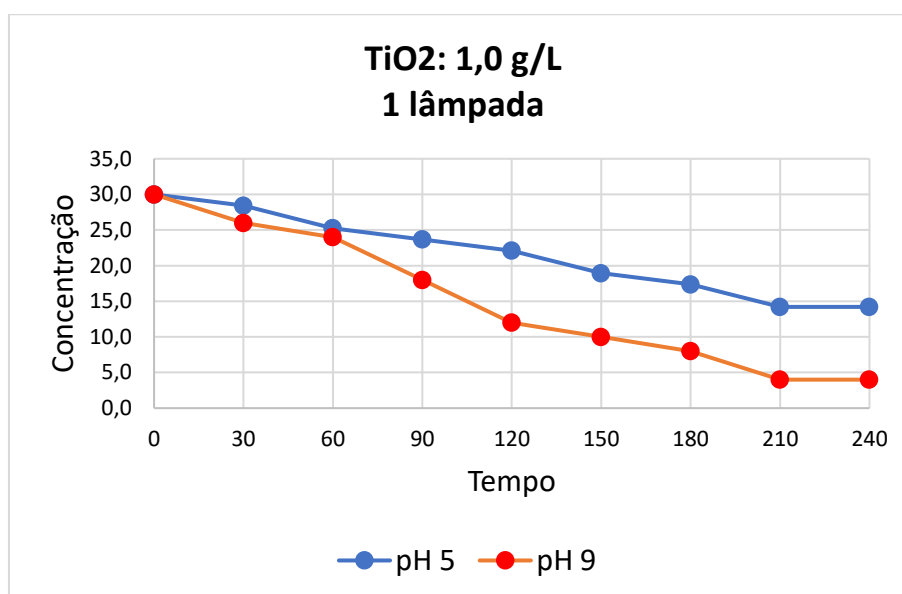
Fonte: Autoria Própria (2018).

4.2 Degradação do EE2

Para análise da degradação do EE2 foram utilizadas as concentrações do dióxido de titânio com valores de 0,5 g/L e 1,0 g/L, de acordo com a metodologia.

A Figura 5 apresenta os resultados em concentrações de acordo com o tempo, em minutos, das coletas das amostras. Experimentos com concentração de TiO_2 e pH diferentes foram realizados.

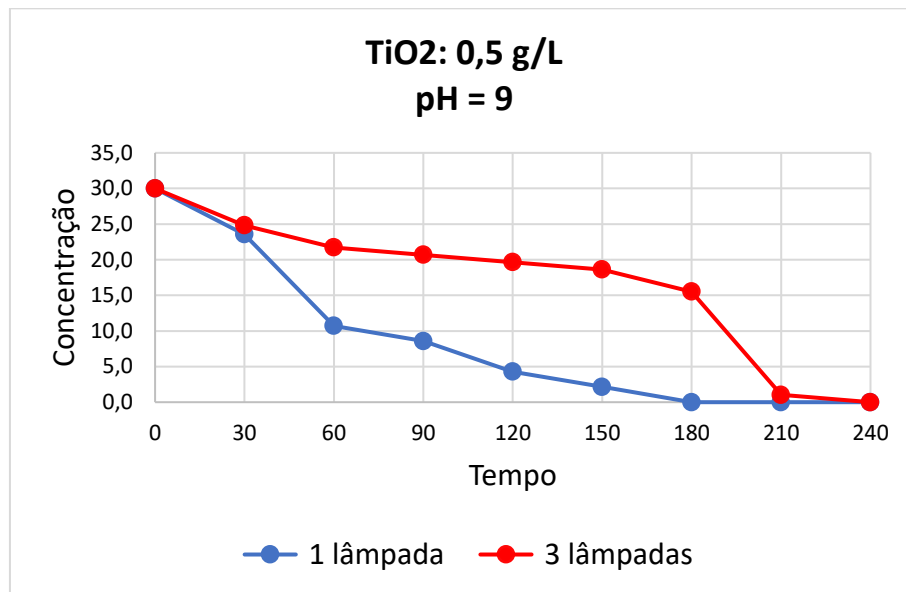
Figura 5 – Degradação do EE2 por meio da fotocatalise utilizando 1,0 g/L de TiO_2 , com pH = 5 e pH = 9 e uma lâmpada germicida de 15 W.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Tendo como base as informações evidenciadas na Figura 5, pode-se afirmar que o experimento com pH alcalino apresentou maior eficiência na degradação ao longo do tempo. Segundo Gomes Neto (2018) um pequeno aumento da taxa de degradação é observado devido a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ que é favorecido pela presença de radicais OH^- .

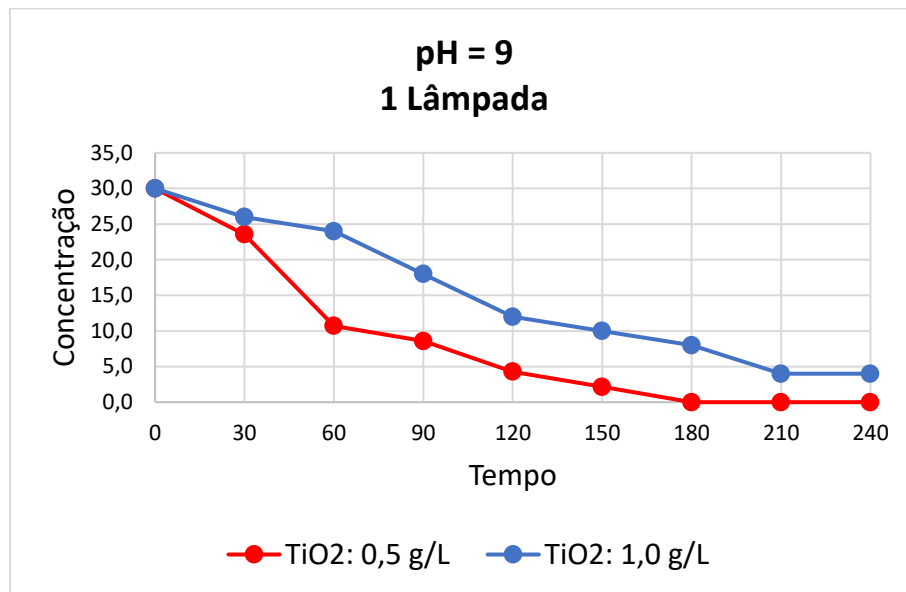
Figura 6 – Degradação do EE2 por meio da fotocatalise utilizando 0,5 g/L de TiO₂, pH = 9, com uma e três lâmpadas germicidas de 15 W.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Nos resultados para a variação da intensidade de radiação, houve maior eficiência de degradação para a menor intensidade (uma lâmpada) com constante decaimento ao longo do tempo. Ao final do experimento com três lâmpadas germicidas foi observado um declínio da concentração e ao fim, ambos os experimentos apresentaram valores semelhantes de degradação do EE2. Determinando que para essas condições de degradação a aplicação de menor radiação UV artificial é mais conveniente, pois o aumento da intensidade da radiação resultou na mesma eficiência de remoção.

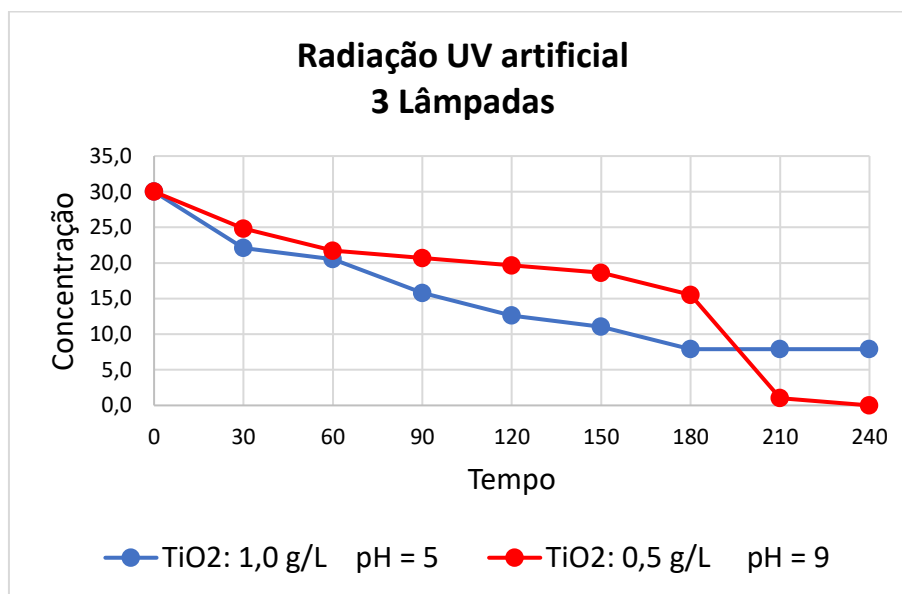
Figura 7 – Degradação do EE2 por meio da fotocatalise utilizando 0,5 g/L de TiO₂ e 1,0 g/L de TiO₂, com pH = 9, uma lâmpada germicida de 15 W.



Fonte: Autoria Própria (2018).

É possível observar que o efluente com pH alcalino obteve satisfatória eficiência de remoção, com melhor desempenho a uma concentração de 0,5 g/L. A menor carga de catalisador levou menos tempo para o decaimento da concentração, devido ao fato, que com maior carga de catalisador, a passagem da radiação é dificultada, resultando em um tempo maior de degradação.

Figura 8 – Comparativo da degradação do EE2 por meio da fotocatalise utilizando 0,5 g/L de TiO₂ e 1,0 g/L de TiO₂ e pH 9 e 5, respectivamente, com três lâmpadas germicidas de 15 W.



Fonte: Autoria Própria (2018).

Na Figura 8 a diminuição da concentração para 0,5 g/L e pH = 9 resultou em uma maior eficiência, porém necessitando de maior tempo para uma degradação final. O processo de degradação com 1,0 g/L e pH = 5 se apresentou menor nos primeiros 180 minutos, no entanto, após esse período manteve-se constante com uma degradação final bastante considerável.

4.3 Valores de remoção do EE2

Na Tabela 2 são apresentadas as médias dos valores de remoção do EE2 expressas em mg/L e em percentagem de remoção (%) para os experimentos realizados.

Tabela 2 – Valores de remoção do EE2.

Nº do experimento	Remoção do 17 α -etinilestradiol			
	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)	Remoção EE2 (mg/L)	Remoção EE2 (%)
I	30	6,31	23,69	78,97
II	30	7,89	22,10	73,67
III	30	14,21	15,79	52,63
IV	30	0	30	100
V	30	0	30	100
VI	30	4,00	16,00	53,33

Fonte: Autoria Própria (2018).

Observou-se que houve remoção do EE2 em todos os experimentos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se confirmar que a aplicação do processo fotocatalítico se mostrou eficiente da remoção do hormônio EE2 do efluente proveniente da indústria farmacêutica. Levando em consideração que as concentrações utilizadas obtiveram resultados satisfatórios em razão das alterações relativamente simples nos catalisadores e pHs aplicados no estudo. Destaca-se para a ocorrência de pH básico que aumentou a eficiência na degradação do catalisador ao longo do tempo.

Ambas as intensidades de radiações atestaram o esperado. A melhor condição para degradação do EE2 foi com a ocorrência de uma carga baixa do catalisador facilitando a passagem da luz, promovendo a ativação das partículas de TiO₂ e assim apresentando uma diminuição na concentração final do fármaco.

De forma geral, a remoção do hormônio EE2 por processos oxidativos avançados (POAs) apresentou bons resultados, sendo uma alternativa promissora no desenvolvimento contínuo de pesquisas e na remediação deste tipo de efluentes.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, K. S. de; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**, Taubaté, v. 11, n. 2, p. 387-401, jun 2016.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. **Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura**. Eng. Sanit. Ambient., v. 18, n.3, p. 187-204, jul. 2013.
- AZEVEDO, M. G. C. de O. **Estudo da potencialidade de aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação de 17 α -etinilestradiol em água**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2011.
- BIANCHETTI, F. J. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada**. 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 357 de 18/03/2005 (Federal)**.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução Nº 430 de 13/05/2011 (Federal)**.
- BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. **Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental**. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, v. 1, n. 3, p. 36–47, 20 abr. 2012.
- BRUNTON, L.L; CHABNER BA; KNOLLMANN BC. Goodman & Gilman: **As Bases Farmacológicas da Terapêutica**. 12^a ed. Rio de Janeiro, McGraw-Hill, 2012.
- CHAVES, K. S. **Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol-A, β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul**. 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Mestre em Biotecnologia Industrial, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.
- DEZOTTI, M. (Coord.). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.
- FIGLIORINI, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**: REGET, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, abr. 2014.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, p.504-511, 2000a.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; VAN DER PLOEG, M.; VAN DER ZEE, S.; RITSEMAA, C. Emerging pollutants in the environment: **A challenge for water resource management**. International Soil and Water Conservation Research, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GOMES NETO, J. S. **Investigação do mecanismo de degradação e da participação de agentes sequestrantes na fotocatalise com tio₂/uv do corante índigo carmina**. 2018. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Mestre em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

HESPANHOL, I. **Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes**. Revista Usp, São Paulo, n. 106, p. 79-94, ago. 2015.

LEITE, G. de S. **Caracterização, por espectrometria de massas, dos micropoluentes presentes no esgoto bruto e nos efluentes de um sistema de tratamento combinado anaeróbio-aeróbio**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

NASUHOGLU, D.; BERK, D.; YARGEAU, V. Photocatalytic removal of 17-ethinylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation. Chemical Engineering Journal, 185-186, p. 52-60, 2012.

SANTOS, J. H. Z. dos; PIZZOLATO, T. M.; CUNHA, A. C. B. da. **Desenvolvimento de metodologia analítica para quantificação de fármacos em meio aquático por extração em fase sólida e extração em fase sólida e extração em fase sólida e HPLC**. Revista de Ciências Ambientais, Canoas, v. 1, n. 2, p. 19-34, 2007.

TEIXEIRA, L. S. V.; TEIXEIRA, M. A. Determinação Espectrofotométrica de Etilnilestradiol 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.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.72, n.4, p.289-302, 1998.

VIALI, A. de M. **Avaliação da eficiência de remoção de hormônios em Estações de Tratamentos de Efluentes**. 2014. 71 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v.31, n.6, p.1353-1358, 2008.