

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Lídia Gaudêncio Ribeiro Silva

**REMOÇÃO DA ESTROGENICIDADE UTILIZANDO O PROCESSO DE FOTO-
FENTON LED EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO
DOMÉSTICO**

Belo Horizonte

2018

Lídia Gaudêncio Ribeiro Silva

REMOÇÃO DA ESTROGENICIDADE UTILIZANDO O PROCESSO DE FOTO-FENTON LED EM EFLUENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Orientador: Prof^a Dr^a. Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte

2018

S586r	<p>Silva, Lídia Gaudêncio Ribeiro. Remoção da estrogenicidade utilizando o processo de foto-Fenton LED em efluente de estação de tratamento de esgoto doméstico [recurso eletrônico] / Lídia Gaudêncio Ribeiro Silva.- 2018. 1 recurso online (95 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Camila Costa de Amorim.</p> <p>Mestrado (dissertação) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 84-95. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Esgotos - Tratamento - Teses. 4. Águas residuárias - Teses. I. Amaral, Camila Costa de Amorim. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 628(043)</p>
-------	--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte – BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

“Remoção da Estrogenicidade Utilizando o Processo de Foto-Fenton LED em Efluente de Estação de Tratamento de Esgoto Doméstico”

LÍDIA GAUDÊNCIO RIBEIRO SILVA

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Prof.a. CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL

Prof. CESAR ROSSAS MOTA FILHO

Prof. SÉRGIO FRANCISCO DE AQUINO

Prof. ENRICO MENDES SAGGIARO

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Prof. Nilo de Oliveira Nascimento
Coordenador

Versão Final aprovada por

Prof.^a. Camila Costa de Amorim Amaral
Orientadora

Belo Horizonte, 19 de abril de 2018.

*Dedico esta dissertação
aos meus amados pais*

AGRADECIMENTOS

À Deus pela força em cada etapa deste trabalho. Ao meu pai por todo ensinamento que deixou antes de partir, aos quais me recorro a todo instante. À minha mãe pelo exemplo de resiliência e por me encorajar sempre que estou insegura. Aos meus irmãos, cunhados e à Lila por se fazerem presentes. Aos meus sobrinhos, pela simples alegria que transmitem. Ao Leandro pelo companheirismo sob todas as circunstâncias enfrentadas por nós nestes dois anos.

Agradeço à professora Camila pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal, pela compreensão quando foi necessário pelas orientações que transformaram o projeto do início ao fim, sempre para melhor.

À equipe do LAQUA/UFJF em especial à professora Renata pela parceria, à professora Sue Ellen pelo apoio e à Taíza por tamanha presteza em executar as análises de estrogenicidade. À professora Ann Mounteer e à Nirlane pela gentileza em me receber no LESA/UFV.

Ao professor Robson do DEQUI/UFOP por vários esclarecimentos fundamentais para a pesquisa e pela colaboração com as análises cromatográficas. Agradeço também à Ananda pela disponibilidade em me ajudar na obtenção dos resultados.

Aos professores do SMARH pelos conhecimentos transmitidos e por terem auxiliado sempre que foi preciso.

À banca pela contribuição neste trabalho.

Ao querido GruPOA pelo amparo em todos os momentos compartilhados e pela constante torcida, sou muito grata pela convivência com pessoas incríveis! Aos ICs pela grande ajuda no laboratório, em especial ao Kleyffer e à Karol.

Ao Lucas Machado, Daniel Dutra e Lucas Chamhum agradeço o apoio. Agradeço também aos demais alunos do SMARH, uma lista enorme, a tantos que me ajudaram ao longo destes dois anos em diversas situações.

Por fim, gostaria de agradecer à CAPES pela bolsa de pesquisa, ao CNPq e à FAPEMIG pelos recursos concedidos para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Após o desenvolvimento de técnicas analíticas de identificação e aperfeiçoamento dos limites de detecção dos métodos de análise, os contaminantes de preocupação emergente têm sido encontrados em baixas concentrações em diferentes matrizes aquosas. Alguns destes contaminantes, os desreguladores endócrinos, são reconhecidos pelos receptores de células hormonais nos seres vivos e podem causar efeitos preocupantes, avaliados, muitas vezes, pela atividade estrogênica da substância. O processo denominado foto-Fenton é um processo de oxidação avançada que constitui de uma tecnologia recente para tratamento de águas residuárias que contenham contaminantes de preocupação emergente, uma vez que estes processos permitem a degradação de muitas substâncias tóxicas e de difícil remoção por processos biológicos. O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho do processo de foto-Fenton irradiado por LED visando a remoção de estrogenicidade, através do teste *Yeast Estrogen Screen* (YES), e degradação de onze microcontaminantes (ibuprofeno, 4-octilfenol, 4-nonilfenol, genfibrozila, naproxeno, bisfenol A, diclofenaco, estrona, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e estriol) em um efluente secundário de estação de tratamento de esgoto. Os ensaios foram realizados segundo planejamento fatorial (2^2) em um fotorreator de LED (455 nm; 1,5 litros) o qual apresentou uma intensidade luminosa de $1,6 \times 10^{-6}$ Einstein.s⁻¹. Os melhores percentuais de remoção foram obtidos na condição experimental em que foram utilizados 20 mg.L⁻¹ de ferro e 100 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), que resultou em 62% e 59% de remoção de estrogenicidade e de carbono orgânico dissolvido (COD), respectivamente, durante 120 minutos de reação. Os resultados mostraram ainda, que o esgoto tratado não apresentou toxicidade aguda à *Allivibrio fischeri*. Apenas duas condições testadas indicaram efeitos tóxicos após o tratamento, sendo que estas apresentaram os menores percentuais de remoção de COD. Ensaio controle de coagulação férrica, radiação UVC, LED e solar e somente oxidação com H₂O₂ foram conduzidos com a melhor condição encontrada. O processo de coagulação férrica apresentou 40% de remoção de estrogenicidade e para os demais controles a remoção máxima foi limitada a 3%. Os processos de foto-Fenton solar, foto-Fenton UVC, fotoperoxidação e Fenton foram comparados com o foto-Fenton LED. Os processos irradiados com UVC e o solar apresentaram menor eficiência para remoção de estrogenicidade em comparação com o LED. A eficiência do Fenton foi igual à do foto-Fenton com LED, porém, como esperado, houve maior geração de lodo o que indica que os compostos podem ter sido sorvidos e não degradados. Estes resultados mostram a aplicabilidade de fotorreatores utilizando LED no polimento do esgoto tratado como uma alternativa inovadora e ambientalmente sustentável pela utilização de uma fonte luminosa mais eficiente energeticamente.

Palavras-chave: processos fotoquímicos; radiação LED; atividade estrogênica; tratamento de esgoto; micropoluentes.

ABSTRACT

After the development of analytical techniques and the refinement of detection limits pertaining to analytical methods, contaminants of emerging concern have been found at low concentrations in different aqueous matrices. Some of these contaminants, specifically the endocrine disrupters, are recognized by hormone cell receptors in living beings and can cause worrisome effects, often due to the estrogenic activity of the substance. The photo-Fenton process is an advanced oxidation process that consists of recent technology in wastewater treatment, containing contaminants of emerging concern, as these processes allow the chemical degradation of substances that are both toxic and of difficult removal by biological processes. The goal of this work was to evaluate the performance of the LED-irradiated photo-Fenton process in the removal of estrogen by using the Yeast Estrogen Screen (YES) test and by degrading eleven microcontaminants (ibuprofen, 4-octylphenol, 4-nonylphenol, genfibrozil, naproxen, bisphenol A, diclofenac, estrone, 17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol and estriol) from a sewage treatment plant's secondary effluent. The tests were performed following a factorial design (22) in an LED photoreactor (455 nm; 1.5-L) for which photonic flux is equivalent to 1.6×10^{-6} Einstein.s⁻¹. The experimental condition which led to highest removal percentages was that in which 20 mg.L⁻¹ of iron and 100 mg.L⁻¹ of hydrogen peroxide (H₂O₂) were applied, and resulted in 62% removal of estrogenicity, 59% removal of dissolved organic carbon (DOC), during 120 minutes of reaction. Results also indicated that treated sewage did not present any acute toxicity towards *Allivibrio fischeri*. Only two of the tested conditions indicated toxic effects after treatment, these also presenting the lowest percentages of DOC removal. Control experiments were carried out for the best condition and consisted of iron coagulation, UV, LED and solar irradiation only and oxidation with H₂O₂. The iron coagulation process presented 40% of estrogenicity removal while, maximum removals were limited to 3% for the other controls. The solar photo-Fenton, UVC photo-Fenton, photoperoxidation and Fenton processes were compared with the LED photo-Fenton. The irradiated processes with UVC and solar presented lower efficiency for estrogenicity removal compared to LED. The efficiency of Fenton was equal to that of LED photo-Fenton, however, as expected, this process generated a higher amount of sludge indicating that the compounds may have been sorbed to the solid phase rather than degraded. These results confirm the applicability of LED irradiated photoreactors to improve the quality of secondary treated sewage as an innovative option which explores a sustainable radiation source.

Keywords: photochemical processes; LED radiation; estrogenic activity; sewage treatment; micropollutants.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Rotas de exposição aos microcontaminantes.	18
FIGURA 3.2 – Efeitos de desregulação endócrina a) resposta natural b) efeito agonista c) efeito antagonista (resposta inibida).	21
FIGURA 3.3 – Espectro de absorção de radiação pelos hormônios E1, E2, EE2 e E3.	30
FIGURA 4.1 – Aparato experimental utilizado para a executar a extração em fase sólida.	54
FIGURA 4.2 – Esquema da etapa analítica pós Extração em Fase Sólida.	55
FIGURA 4.3 – Esquema representativo do fotorreator de LED utilizado nos experimentos. .	60
FIGURA 4.4 – <i>Suntest</i> aberto com recipiente de vidro em seu interior.	65
FIGURA 4.5 – Fotorreator UVC.	65
FIGURA 5.1 – Distribuição dos dados de atividade estrogênica.	67
FIGURA 5.2 – Actinometria do fotorreator de LED.	68
FIGURA 5.3 – Espectro de radiação da fita de LED utilizada na montagem do fotorreator. .	69
FIGURA 5.4 – Percentual de remoção de DQO dos ensaios preliminares.	70
FIGURA 5.5 – Parâmetros monitorados ao longo do tempo de reação dos ensaios do planejamento fatorial. a) Degradação do H ₂ O ₂ . b) Degradação do COD.	71
FIGURA 5.6 – Remoção de DQO nos experimentos do planejamento fatorial.	72
FIGURA 5.7 – Remoção de estrogenicidade nos experimentos do planejamento fatorial.	74
FIGURA 5.8 – Degradação dos microcontaminantes ao longo do tempo, por ensaio.	76
FIGURA 5.9 – Remoção de estrogenicidade e COD nos ensaios do planejamento fatorial. ..	78
FIGURA 5.10 – Valores de toxicidade aguda do efluente tratado por foto-Fenton LED.	79
FIGURA 5.11 – Toxicidade aguda dos ensaios controle.	80
FIGURA 5.12 – Remoção de estrogenicidade para os ensaios controle.	80
FIGURA 5.13 – Degradação dos microcontaminantes para os ensaios controle.	81
FIGURA 5.14 – Comparativo entre os processos Foto-Fenton LED, Solar e UVC, Fenton e Fotoperoxidação UV.	83
FIGURA 5.15 – Comparativo da remoção dos microcontaminantes a) Fenton e foto-Fenton LED b) foto-Fenton (FF) solar e foto-Fenton (FF) UVC.	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Excreção diária de estrogênios por humanos.....	23
TABELA 3.2 – Potencial estrogênico obtido pelo ensaio YES.	24
TABELA 3.3 – Propriedades físico-químicas dos microcontaminantes de interesse.	27
TABELA 3.4 – Remoção de estrogenicidade e contaminantes de preocupação emergente através da aplicação de POA.	39
TABELA 3.5 – Processos oxidativos avançados na remoção de contaminantes de preocupação emergente em efluente de ETE.	41
TABELA 3.6 – Aplicação de POA com radiação LED para tratamento de efluentes.	50
TABELA 4.1 – Relação de parâmetros analisados e seus respectivos métodos utilizados.	52
TABELA 4.2 – Condições cromatográficas.....	57
TABELA 4.3 – Condições experimentais dos ensaios preliminares de foto-Fenton.	62
TABELA 4.4 – Matriz do planejamento fatorial.....	62
TABELA 4.5 – Análises de acompanhamento realizadas durante os experimentos de foto-Fenton LED seguindo o planejamento fatorial.....	63
TABELA 4.6 – Condições experimentais dos ensaios controle.....	64
TABELA 5.1 – Caracterização do efluente da ETE após tratamento secundário.	66
TABELA 5.2 – Tempos de reação até o consumo total de H ₂ O ₂ para os ensaios preliminares.	69
TABELA 5.3 – Valores de atividade estrogênica dos ensaios de foto-Fenton LED.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

a.T.U	Unidade de Toxicidade Aguda (<i>Acute Toxicity Unit</i>)
BPA	Bisfenol A
CG/MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CPC	Coletor Parabólico Composto
CPRG	Substrato cromogênico clorofenol vermelho- β -Dgalactopiranosida
DCF	Diclofenaco
DE	Desreguladores Endócrinos
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E1	Estrona
E2	17 β -estradiol
E3	Estriol
EE2	17 α -etinilestradiol
CE ₅₀	Concentração de 50% da população afetada
ELISA	Ensaio de imunoabsorção enzimática
Eq.E2	Equivalente de 17 β -estradiol
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FF	Foto-Fenton
GFB	Genfibrozila
H	Constante da lei de Henry
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBP	Ibuprofeno
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
log	Logaritmo
pka	Constante de dissociação ou acidez
K _{bio}	Constante de degradação de pseudo-primeira ordem
K _d	Coefficiente de sorção ou de distribuição água-sólido
K _{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
LD	Limite de detecção
LOEC	Concentração de menores efeitos observados
LQ	Limite de quantificação

min	Minuto
MP	Micropoluento
ng.L ⁻¹	Nanograma por litro
NOEC	Concentração de efeitos não observados
NP	Nonilfenol
NPX	Naproxeno
OP	4-octifenol
POA	Processos Oxidativos Avançados
UVC	Radiação ultravioleta ($\lambda > 254 \text{ nm}$)
RPR	<i>Raceway Pound Reactor</i>
s	Solubilidade em água a 25°C
SST	Sólidos Suspensos Totais
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
UE	União Europeia
VTG	Vitelogenina
YES	<i>Yeast Estrogen Screen</i>
λ	Comprimento de onda
h ν	Radiação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	17
3.1.1	<i>Desreguladores endócrinos</i>	19
3.1.2	<i>Microcontaminantes de interesse para a presente pesquisa</i>	22
3.2	IDENTIFICAÇÃO DOS MICROCONTAMINANTES DE INTERESSE	30
3.3	EFEITOS DOS MICROCONTAMINANTES NO MEIO AMBIENTE.....	32
3.3.1	<i>Toxicidade aguda</i>	32
3.3.2	<i>Estrogenicidade</i>	32
3.4	REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE POR TRATAMENTOS CONVENCIONAIS ..	36
3.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	38
3.5.1	<i>Processo de foto-Fenton</i>	42
3.5.1.1	Utilização do LED em processos fotoquímicos	45
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1	AMOSTRAGEM DO EFLUENTE	51
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	51
4.3	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA.....	52
4.4	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA – TESTE YES	55
4.5	IDENTIFICAÇÃO DOS MICROCONTAMINANTES	57
4.6	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA	58
4.7	MONTAGEM DO FOTORREATOR COM RADIAÇÃO LED.....	59
4.8	ENSAIOS PRELIMINARES DE FOTO-FENTON LED	61
4.9	PLANEJAMENTO FATORIAL DOS ENSAIOS DE FOTO-FENTON LED	62
4.10	ENSAIOS CONTROLE	63
4.11	ENSAIOS DE COMPARAÇÃO COM FENTON, FOTO-FENTON SOLAR, FOTO-FENTON UVC E H ₂ O ₂ /UVC ..	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	66
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO FOTORREATOR LED.....	67
5.3	ENSAIOS PRELIMINARES DE FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO LED.....	69
5.4	ENSAIOS DE FOTO-FENTON SEGUNDO O PLANEJAMENTO FATORIAL	70
5.5	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA	72
5.6	AVALIAÇÃO DOS MICROCONTAMINANTES DE INTERESSE	74
5.7	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA	78
5.8	ENSAIOS CONTROLE.....	79
5.9	ENSAIOS DE COMPARAÇÃO COM FENTON, FOTO-FENTON SOLAR, FOTO-FENTON UVC E H ₂ O ₂ /UVC	82
6	CONCLUSÕES	86
7	RECOMENDAÇÕES	87
	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

Contaminantes de preocupação emergente são compostos que apresentam potencial risco ambiental e possíveis efeitos nocivos à saúde humana e animal, cujas informações são escassas quanto à toxicologia, propriedades das substâncias, ocorrência e comportamento no meio ambiente. Em decorrência disso, ainda não estão sujeitos às normas regulatórias de proteção ambiental ou da saúde, a exemplos de alguns pesticidas, fármacos e outros produtos químicos.

Estes contaminantes têm sido encontrados no meio ambiente em baixas concentrações e por essa razão muitas vezes também são denominados como micropoluentes. A identificação e quantificação dos mesmos tem se tornado possível devido ao desenvolvimento de técnicas analíticas e consequente aperfeiçoamento dos limites de detecção dos métodos de análise laboratorial. Entretanto, o fato de existirem a baixas concentrações não diminui o potencial que estes compostos estão associados a causar efeitos deletérios como aumento da ocorrência de câncer de mama e próstata ou feminilização de peixes machos (UNIÃO EUROPEIA, 1999).

O principal meio de contaminação por estes compostos se dá através do lançamento de esgoto doméstico não tratado e também por efluentes secundários provenientes de estações de tratamento que utilizam tecnologias convencionais, que muitas vezes não os removem (USEPA, 2009). Segundo o IBGE (2011) até o ano de 2008, apenas 28,5% dos municípios brasileiros possuía tratamento de esgoto, o que equivale a 68,8% do volume total de esgoto coletado no país.

Uma das grandes preocupações relacionadas aos contaminantes de preocupação emergente, no que tange à classe dos desreguladores endócrinos (DE), está na capacidade em que estas substâncias têm de se ligarem aos receptores de células hormonais, denominada atividade estrogênica, ou estrogenicidade, que pode ser detectada através de bioensaios *in vitro* ou *in vivo*, os quais analisam a resposta que os contaminantes geram em determinados organismos.

Considerando que a maioria dos micropoluentes não está inclusa em programas de monitoramento ambiental no Brasil, muitos possuem potencial para inserção na legislação pertinente, destaca-se a importância em superar alguns obstáculos existentes, como identificar os efeitos dos mesmos no meio ambiente e assim estabelecer limites de concentrações para

estes contaminantes, uma vez que eles podem sofrer transformações no meio ambiente ou serem produzidos sinteticamente, o que dificulta a padronização da remoção dos mesmos das matrizes aquosas. Como alternativa, sugere-se a avaliação do potencial efeito dos contaminantes de preocupação emergente, como a ecotoxicidade e estrogenicidade, através de ensaios biológicos *in vitro* ou *in vivo*, seja em amostras ambientais dos corpos d'água receptores ou das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE).

O processo denominado foto-Fenton é um processo de oxidação avançada que constitui de uma tecnologia recente para tratamento de águas residuárias que contenham contaminantes de preocupação emergente, uma vez que estes processos permitem a degradação de muitos contaminantes tóxicos e de difícil remoção por processos biológicos.

Entre as variações para processos fotoquímicos, os Diodos Emissores de Luz ou *Emitting Diodes* (LED) surgiram recentemente como uma fonte de radiação alternativa, que apresenta menor consumo energético para a mesma intensidade luminosa quando comparado a outras fontes existentes no mercado. Tal característica propicia a redução da emissão de gases de efeito estufa e permite que um processo esteja mais próximo às práticas sustentáveis.

Sendo assim, o foco do presente estudo está em conhecer a remoção da estrogenicidade em efluentes reais de ETE, além de investigar a remoção de alguns contaminantes de preocupação emergente e avaliar a toxicidade do efluente após o tratamento por foto-Fenton LED.

Adicionalmente, este projeto vem dar continuidade a estudos já realizados no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, através do GruPOA – Grupo de Pesquisa sobre Processos Oxidativos Avançados em Aplicações Ambientais – que vem trabalhando com micropoluentes (COSTA, 2017; BOTTREL, 2016; MARCELINO, 2014) e processos sustentáveis, utilizando por exemplo, a radiação solar (MARCELINO, 2014; STARLING, 2016; COSTA, 2017 e ROCHA, 2017).

No trabalho de Rocha (2017) foi aplicado foto-Fenton solar utilizando reatores do tipo Coletor Parabólico Composto (CPC) e *Raceway Pond Reactor* (RPR). Constatou que esse processo possui elevada aplicabilidade para a remoção de estrogenicidade. Entretanto, tal trabalho anterior utilizou como matriz um efluente sintético de estação de tratamento de esgoto com

processo de lodos ativados convencional, o que torna a presente pesquisa relevante ao avaliar a interferência dos compostos presentes em um efluente real.

Outro ponto importante a se destacar é a investigação da aplicação prática desta tecnologia como método alternativo operado na ausência de radiação solar ou a possibilidade de operação conjugada com processos fotoquímicos solares para tratamento de efluente visando à remoção de estrogenicidade.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a remoção da estrogenicidade de um efluente de estação de tratamento de esgoto doméstico (ETE), após tratamento secundário, utilizando o processo de foto-Fenton com radiação LED (*Light Emitting Diode*).

2.2 *Objetivos específicos*

- Avaliar as condições otimizadas das concentrações de ferro, peróxido de hidrogênio e tempo de reação, para remoção da estrogenicidade utilizando a reação de foto-Fenton com radiação LED;
- Avaliar a presença de contaminantes de preocupação emergente (ibuprofeno, 4-octilfenol, 4-nonilfenol, genfibrozila, naproxeno, bisfenol A, diclofenaco, estrona, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e estriol) no efluente e a remoção dos mesmos após o tratamento proposto;
- Avaliar a toxicidade aguda do efluente da ETE após tratamento por foto-Fenton LED;
- Avaliar a eficiência da remoção de estrogenicidade e contaminantes de preocupação emergente através dos processos de Fenton, foto-Fenton com radiação solar, foto-Fenton com radiação UVC e fotoperoxidação UV em comparação ao foto-Fenton LED.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *Contaminantes de preocupação emergente*

O termo “contaminantes emergentes” foi usado em meados de 1990 para identificar substâncias químicas presentes no meio ambiente, para as quais não existiam padrões regulatórios. Com o desenvolvimento de técnicas analíticas e aperfeiçoamento dos limites de detecção dos métodos de análise, estas substâncias foram encontradas em cursos d’água em baixas concentrações e foram associadas a vários efeitos deletérios na fauna aquática, levando a preocupações na sociedade. Por este motivo, o termo atual para se referir a estas substâncias é “contaminantes de preocupação emergente” (USEPA, 2008).

As principais preocupações neste tema estão relacionadas aos efeitos que estas substâncias podem gerar, em quais concentrações, às substâncias responsáveis e qual(is) o(s) mecanismo(s) de ação envolvido(s) na origem desses efeitos. Questiona-se também se há uma concentração segura de exposição a estes contaminantes, como medir e prever esses efeitos através de ensaios laboratoriais e se esses ensaios podem ser reproduzidos em larga escala para monitoramento ambiental (BILA e DEZOTTI, 2007).

De acordo com a USEPA (2008), estes contaminantes são substâncias químicas que não são necessariamente novas, porém as técnicas analíticas que permitiram a detecção da ocorrência e dos efeitos dessas substâncias no meio ambiente foram desenvolvidas recentemente por isso, uma vez que a substância possui propriedades e dinâmica ambiental conhecida, bem como seu potencial efeito, a mesma deixa de ser considerada de preocupação emergente, tendo estabelecidas as medidas legais cabíveis ou a comprovação de que não há risco associado à mesma.

Os contaminantes de preocupação emergente abrangem muitas classes de substâncias, como os Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP) que, no geral, são fármacos consumidos pelos seres humanos, como antidepressivos, analgésicos, cosméticos e produtos de higiene pessoal. Também estão incluídos medicamentos veterinários e desreguladores endócrinos, que são compostos com potencial para causar danos ao sistema endócrino humano ou animal (STARLING *et al.*, 2018).

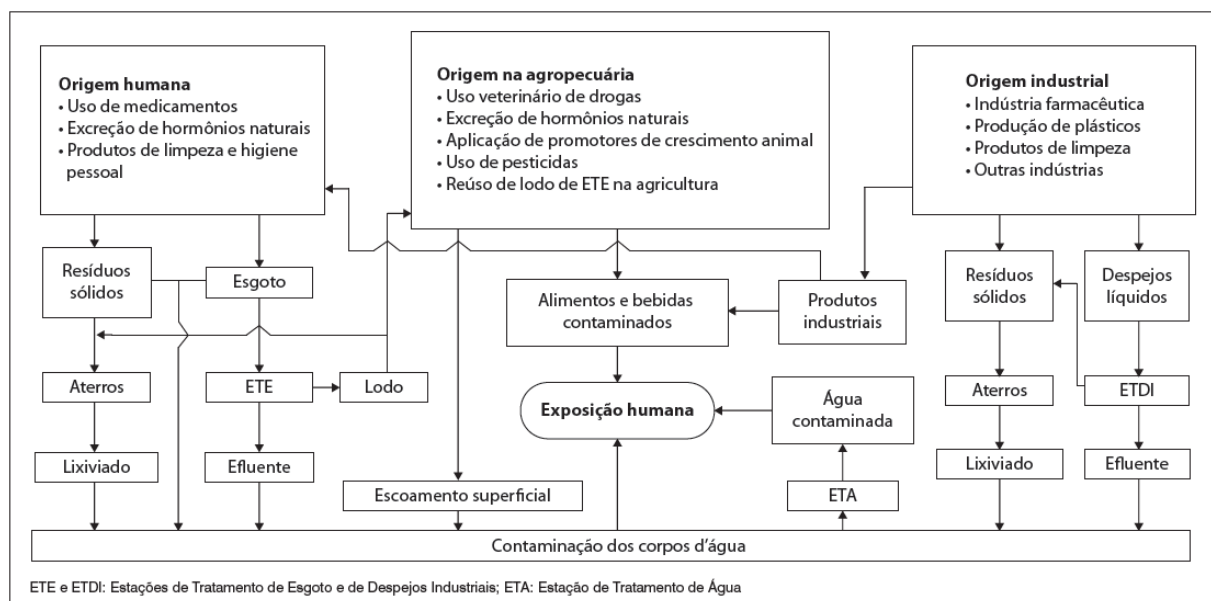
Os contaminantes de preocupação emergente são encontrados no meio ambiente, principalmente nas matrizes aquosas, em concentrações de ordem nano ou microgramas por

litro (ng.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$), por isso também são chamadas de micropoluentes ou microcontaminantes (AQUINO *et al.*, 2013). Até o momento, tais poluentes ainda não foram incluídos em programas de monitoramento no Brasil, mas é possível que sejam inseridos em futuras legislações dependendo de suas características de ecotoxicidade, efeitos à saúde humana e frequência de ocorrência no meio ambiente.

Os seres vivos são expostos a estes compostos de diversas formas, por exemplo, (i) através do contato direto com produtos que contenham estas substâncias como maquiagem, cremes e artigos para cabelo e banho; (ii) por meio da inalação de ar contaminado; (iii) ingestão de água e alimentos que contenham estas substâncias, ou ainda em (iv) contato com o solo contaminado (BILA e DEZOTTI, 2007).

A contaminação dos corpos d'água também tem sua origem de várias fontes, como esquematizado na FIGURA 3.1.

FIGURA 3.1 – Rotas de exposição aos microcontaminantes.



Fonte: AQUINO *et al.*, 2013.

Esta contaminação da água superficial por contaminantes de preocupação emergente pode ocorrer diretamente pelo lançamento de excretas dos seres humanos, lançadas nos corpos hídricos em municípios que não possuem estações tratamento de esgoto ou pelos efluentes lançados das estações de tratamento do esgoto municipal, uma vez que o tratamento convencional de efluentes, geralmente por processos biológicos, não é eficaz na remoção

destes compostos. Os contaminantes também podem ser inseridos ao ambiente por meio do escoamento superficial advindo de atividades agrosilvipastoris ou de despejos industriais que possuem tratamentos inadequados ou que sejam ineficientes para remoção dos compostos em questão. Por fim, a contaminação pode ocorrer por lixiviados de aterros sanitários, controlados ou lixões, uma vez que muitas vezes os produtos não usados ou com prazos de validade ultrapassados são descartados no lixo (GHISELLI e JARDIM, 2007; BRANDT, 2012).

Entre os contaminantes de preocupação emergente, destacam-se os desreguladores endócrinos, classe associada diretamente a compostos que conferem estrogenicidade às matrizes aquosas e no caso dos seres humanos, estima-se que mais de 90% dos desreguladores endócrinos são absorvidos por via digestiva, principalmente através de alimentos e água contaminada (BILA e DEZOTTI, 2007).

3.1.1 Desreguladores endócrinos

As substâncias classificadas como desreguladores endócrinos (DE) possuem esta nomenclatura por causarem alterações no sistema endócrino quando presentes no organismo de seres vivos. No Brasil, esta denominação pode variar para interferentes endócrinos, perturbadores endócrinos ou interferentes hormonais, como consequência das diferentes traduções do termo em inglês: *Endocrine Disrupting Chemical* (EDCs) (GHISELLI e JARDIM, 2007).

O Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), criado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP), Organização Internacional do Trabalho (OIT) em conjunto com o Japão, Estados Unidos da América (EUA), Canadá, Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD) e União Europeia (UE), definiram como desreguladores endócrinos um composto ou substância exógena que altera as funções do sistema endócrino e conseqüentemente causa efeitos adversos na saúde de um organismo, ou nos seus descendentes, ou ainda em subpopulações (COM 706, 1999).

No ano de 2000 foi elaborado, pela União Europeia (UE) (COM 262/2001) uma lista de potenciais DE com 553 substâncias sintéticas e nove hormônios naturais e sintéticos. O potencial de desregulação endócrina foi comprovado para 118 substâncias dessa lista como, por exemplo, 4-nonilfenol (NP), 4-octilfenol (OP), bisfenol A (BPA), 17 α -etinilestradiol

(EE2), estrona (E1), 17 β -estradiol (E2). Além disso, 109 substâncias foram banidas, sofreram restrições para fabricação e consumo ou foram incluídas em outras legislações da UE. Em outra diretiva aprovada pela União Europeia (2008/105/EC), o NP e o OP foram enquadrados como substâncias prioritárias, para as quais foram estabelecidas concentrações limites para ocorrência em águas superficiais. Outras substâncias foram enquadradas em uma segunda lista de substâncias sujeitas à revisão para possível inclusão na listagem citada anteriormente, como o BPA, por exemplo.

Também em 2008, o governo australiano lançou um documento com diretrizes visando o gerenciamento de riscos ambientais e à saúde, no qual determinou valores guia de exposição a diversos fármacos e seus subprodutos, nesta listagem, novamente, estão os hormônios E1, E2, EE2 e alguns fármacos como diclofenaco (DCF), ibuprofeno (IBP), naproxeno (NPX) e genfibrozila (GFB) (EPHC/NHMRC/NRMMC, 2008). Em 2015, a União Europeia (2015/495/EC), incluiu outros compostos na listagem de substâncias que devem ser monitoradas e não podem ocorrer em concentrações acima dos limites pré-estabelecidos. Dentre esses compostos estão o DCF, E2, EE2 e E1.

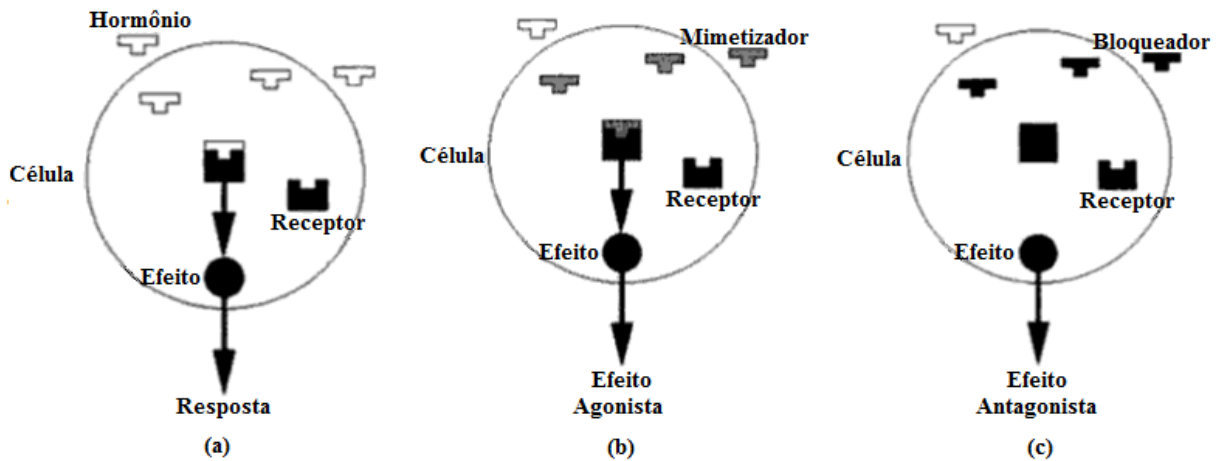
Considerando a constante produção e desenvolvimento de novos compostos, a seleção de uma lista de substâncias nocivas à saúde e ao meio ambiente e seus consequentes efeitos é um grande desafio. Afinal, o processo completo de investigação dos impactos é lento, gradual e complexo, uma vez que abrange um conjunto de variáveis, como a matriz em que o composto está presente, a interação entre as substâncias químicas entre si e com os componentes da matriz e os efeitos possíveis em espécies animais distintas.

Basicamente, existem duas classes de substâncias que podem causar distúrbios endócrinos, os hormônios naturais ou idênticos aos naturais e as substâncias sintéticas, também chamadas de xenoestrogênios. Os xenoestrogênios ainda podem ser divididos em dois grupos: (i) os hormônios produzidos sinteticamente e (ii) as substâncias químicas designadas para uso industrial como agentes de limpeza, pesticidas utilizados na agricultura e aditivos plásticos amplamente utilizados, como o BPA. Subprodutos de processos industriais também são incluídos neste grupo, como, por exemplo, as dioxinas (COM 706, 1999).

Os DE podem interferir no funcionamento do sistema endócrino de, pelo menos, duas maneiras: (i) mimetizando a ação do hormônio natural e desencadeando reações químicas

semelhantes, denominado efeito agonista, ou (ii) bloqueando os receptores de hormônios que, ao se conectarem impedem a ação do hormônio natural, denominado efeito antagonista (FIGURA 3.2) ainda, podem prejudicar a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção dos hormônios, descontrolando as concentrações dos hormônios naturais e inibindo a resposta que seria enviada às células (COM 706, 1999).

FIGURA 3.2 – Efeitos de desregulação endócrina a) resposta natural b) efeito agonista c) efeito antagonista (resposta inibida).



Fonte: BIRKETT e LESTER, 2003.

Diversos efeitos provocados pelos DE nos seres humanos tem sido investigados. Os DE podem alterar desde a fisiologia do tecido adiposo, como aumento da adiposidade, até o eixo central do sistema nervoso, como hipotálamo-hipófise-adrenal, o que altera o desenvolvimento do cérebro. Como já salientado, os DE levam ao desajuste dos hormônios esteróides o que pode provocar a disfunção tireoidiana, o prejuízo da resposta imune, a endometriose, o retardo de crescimento, a diabetes e efeitos reprodutivos como a diminuição da quantidade de sêmen, infertilidade, disfunção erétil, alterações de comportamento, desmasculinização, feminilização, malformações genitais e aumento dos índices dos cânceres de mama e próstata (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Devido à maior facilidade de estudos em animais silvestres do que em seres humanos, há mais resultados dos efeitos que os desreguladores endócrinos podem causar em animais, como alterações nos níveis de vitelogenina (VTG), uma proteína sintetizada pelo fígado por meio do hormônio 17β -estradiol presente no plasma de peixes e o principal constituinte do vitelo de vertebrados ovíparos; feminização de peixes machos, diminuição na eclosão de ovos de

pássaros, peixes e répteis, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, indução ao hermafroditismo, inibição no desenvolvimento de gônadas, *imposex* – características de ambos os sexos em um mesmo organismo, declínio na taxa de reprodução, entre outros efeitos (BILA e DEZOTTI, 2007).

Dentre as substâncias presentes nas listagens internacionais para monitoramento e estudo dos contaminantes de preocupação emergente, para o presente trabalho destacam-se os compostos: ibuprofeno (IBP), 4-octilfenol (OP), 4-nonilfenol (NP), genfibrozila (GFB), naproxeno (NPX), bisfenol A (BPA), diclofenaco (DCF), estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2) e estriol (E3), cujas propriedades físico-químicas serão detalhadas a seguir. Tais propriedades são de suma importância no presente trabalho, uma vez que elas ditam a possibilidade de um composto sofrer transformações naturais como fotólise ou hidrólise, de ser removido por um tipo de tratamento específico ou de persistir no ambiente.

3.1.2 Microcontaminantes de interesse para a presente pesquisa

Quatro dos compostos de interesse, E1, E2, EE2 e E3, são hormônios classificados como desreguladores endócrinos. Os hormônios são moléculas produzidas por glândulas do sistema endócrino, principalmente nos testículos e ovários, têm o colesterol como precursor e se deslocam pela corrente sanguínea elucidando respostas em outros órgãos do corpo, eles são responsáveis pelas características femininas como desenvolvimento do endométrio e dos seios e controle do ciclo menstrual (USEPA, 1997).

Os hormônios podem ser classificados como sexuais femininos (estrógenos), masculinos (andrógenos) ou gestacionais (progestogênios). Além desses há os fitoestrogênios, que são hormônios naturais presentes nas plantas e têm mostrado efeitos benéficos à saúde humana como prevenção de doenças cardiovasculares e osteoporose. Os fitoestrogênios estão presentes nos grãos de soja e brotos de alfafa e, uma vez ingeridos pelo homem por meio da dieta, ocorre a metabolização dessas substâncias seguida de excreção, em curto período de tempo. Logo, eles não apresentam efeito cumulativo nos tecidos (COM 706, 1999; ARAÚJO, 2006). No ambiente aquático, os fitoestrogênios e os xenoestrogênios apresentam concentrações mais elevadas que os estrogênios, porém estes últimos geralmente apresentam maior atividade estrogênica que os demais (AURIOL *et al.*, 2006).

Dentre os estrogênios, existem os naturais, que são produzidos e excretados diariamente, em maior concentração, pelas mulheres e animais fêmeas, sendo também produzidos por homens, porém em menor quantidade, como a estrona (E1), estradiol (E2) e o estriol (E3). Há também os estrogênios sintéticos que são produzidos industrialmente para serem usados em medicamentos contraceptivos e para controle e reposição hormonal, como o 17 α -etinilestradiol (EE2), o levonorgestrel (LEV), o mestranol (MES) e o dietilestilbestrol (DES), sendo que este último não é mais comercializado, uma vez que foi associado com o desenvolvimento de carcinoma vaginal em meninas as quais as mães ingeriram este medicamento durante a gravidez com a finalidade antiabortiva.

Johnson *et al.* (2000) estimaram as concentrações de alguns hormônios eliminados pelo organismo de homens e em diferentes momentos da vida das mulheres, os valores podem ser observados na TABELA 3.1. Os estrogênios são excretados na urina por humanos e animais como conjugados sulfatados ou glucoronídeos, porém as formas conjugadas das substâncias possuem menor potencial estrogênico que as formas parentais (AURIOL *et al.*, 2006). Entretanto, sabe-se que a clivagem destes compostos durante o tratamento de esgoto ou no sistema coletor de esgoto aumenta a estrogenicidade no efluente o que justifica o monitoramento da atividade estrogênica dos compostos nas formas desconjugadas.

TABELA 3.1 – Excreção diária de estrogênios por humanos.

Categorias	Estrona (μgE1/dia)	17β-estradiol (μgE2/dia)	Estriol (μgE3/dia)	17α-etiniltradiol (μgEE2/dia)
Homens	3,9	1,6	1,5	-
Mulheres durante a menstruação	8	3,5	4,8	-
Mulheres na menopausa	4	2,3	1	-
Mulheres grávidas	600	259	6000	-
Mulheres que ingerem pílulas contraceptivas contendo EE2	-	-	-	35

Fonte: JOHNSON *et al.* (2000).

Dentre os estrogênios sintéticos, o EE2 é aquele que apresenta maior atividade estrogênica enquanto entre os naturais é o E2, tendo a estrona potencial estrogênico bastante inferior em relação ao E2, como pode ser observado pelas informações contidas na TABELA 3.2, referente ao potencial relativo à CE₅₀, que é a Concentração suficiente para afetar 50% da população estudada.

Jarosová *et al.* (2014) estudaram diversos compostos e apontam os quatro estrogênios: E1, E2, E3 e EE2 como os principais responsáveis pela atividade estrogênica presente nos efluentes de estação de tratamento de esgoto.

TABELA 3.2 – Potencial estrogênico obtido pelo ensaio YES.

Substâncias	Potencial relativo à CE ₅₀ (mol.L ⁻¹)
17β-estradiol (E2)	1,00
17α-etinilestradiol (EE2)	1,25
Estrona (E1)	0,25
Estriol (E3)	5,9 x 10 ⁻³
Bisfenol A (BPA)	1,2 x 10 ⁻⁴
4-nonifenol (NP)	1,8 x 10 ⁻⁵
4-octilfenol (OP)	3,1 x 10 ⁻⁵

Fonte: BECK *et al.* (2006).

Ainda sobre a estrona, de acordo com Auriol *et al.* (2006), este composto parece ser o desregulador endócrino de origem natural mais importante. Isto ocorre porque a quantidade de substâncias que contém estrona nas águas dos corpos receptores de efluente de estações de tratamento de esgoto é dez vezes maior que a quantidade de produtos que contém 17β-estradiol. Outro fator relevante a ser considerado é que muitos compostos, no ambiente aquático, se convertem em estrona, principalmente por meio da desconjugação.

Sun *et al.* (2013) também tiveram como objetos de estudo vários compostos classificados como desreguladores endócrinos e afirmam que, entre os compostos estudados, o E1, E2 e EE2 devem ser prioridade para estudo nos sistemas de tratamento de esgoto. Esta afirmação se baseou na comparação entre a atividade estrogênica de oito desreguladores endócrinos, de diferentes categorias com o risco ecológico destas substâncias através do cálculo do quociente de risco (QR). Foi observado que o E3 possui menor estrogenicidade dentre os quatro estrogênios analisados (E1, E2, E3 e EE2) e os outros três apresentaram altos valores de risco ecológico. Outros compostos fenólicos foram comparados aos estrógenos e apresentaram baixo potencial estrogênico, porém ainda possuem efeitos de desregulação endócrina.

Já sobre o 17β -estradiol, juntamente com seus derivados ésteres, a progesterona, testosterona e os sintéticos: acetato de melengestrol (MGA), trenbolona e zeranol, foram proibidos para uso pecuário na União Europeia desde 1996. O motivo da proibição foi decorrente da detecção de resquícios desses compostos nos alimentos produzidos, bem como a possível ação hormonal, tireostática ou beta-agonista nos consumidores, além das propriedades carcinogênicas (COM 22, 1996).

Entre os estrogênios sintéticos, de acordo com Cunha (2014), o 17α -etinilestradiol é o mais utilizado nas pílulas contraceptivas. Este composto foi desenvolvido através da adição de um radical etinil à molécula de 17β -estradiol, no carbono 17, o que garantiu a essa substância maior potencial estrogênico quando comparado ao composto original, além de maior resistência à degradação (IARC, 2007).

Deve-se ressaltar que muitas substâncias químicas sintéticas, denominadas poluentes orgânicos persistentes (POPs), como alguns pesticidas, não apresentam atividade estrogênica em nível de observação por meio de ensaios *in vitro* como aquele utilizado por Beck *et al.* (2006), ou potencial estrogênico ínfimo. Embora pareçam ser menos nocivos, eles são persistentes no ambiente, o que culmina na bioacumulação e biomagnificação dessas substâncias no organismo, podendo ser encontradas em sedimentos ou na própria biota, mesmo décadas após a interrupção da produção destes POPs (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Também é importante salientar a classe dos fármacos, que pode abranger duas categorias dos contaminantes de preocupação emergente, os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs) e os medicamentos veterinários. Diversas substâncias são pertencentes a esta classe como os antiinflamatórios, antibióticos, antilipêmicos, analgésicos, antitérmicos, antifúngicos, dentre outros. Os princípios ativos presentes nesses medicamentos não estão amplamente relacionados com os efeitos de desregulação endócrina, apesar de estudos já terem identificado atividade estrogênica em alguns fármacos. Isidori *et al.* (2009) identificou atividade estrogênica na furosemida (diurético), predinisona (corticóide), genfibrozila (regulador lipídico) e em outros sete compostos, por meio dos testes YES e *E-screen*. A maior preocupação em relação a algumas classes destas substâncias está associada a um grande risco indireto à saúde humana como, por exemplo, a geração de bactérias resistentes a antibióticos através da mutação genética destes organismos com exposição crônica a tais contaminantes (ESPLUGAS *et al.*, 2007).

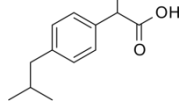
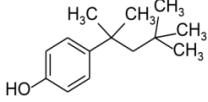
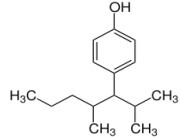
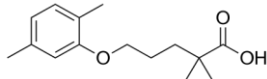
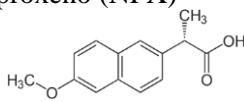
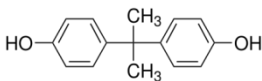
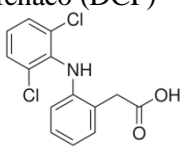
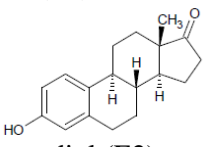
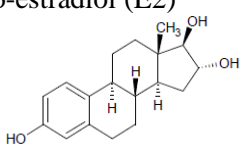
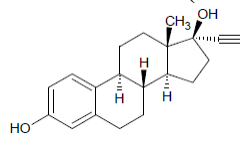
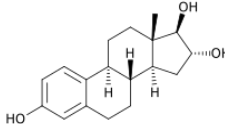
Ainda relacionado aos desreguladores endócrinos, o bisfenol A (BPA) é uma substância sintética utilizada na indústria química com diversas finalidades, consequentemente, é amplamente encontrado no meio ambiente. O BPA pode ser utilizado como um monômero na produção de polímeros, policarbonatos, resinas ou até como fungicidas, retardantes de chama e estabilizante na produção de plásticos.

A principal preocupação relacionada a esse composto é consequência do seu uso nas embalagens de alimentos com ampla utilização de plásticos e também como revestimento interno das latas de alumínio, ou até como selante dentário, o que levou à proibição do emprego do BPA nessas funções em vários países (LUNA, 2016). Inclusive, no Brasil, através da Resolução ANVISA RDC nº 41, de 16 de setembro de 2011, houve a proibição da importação e fabricação de mamadeiras que contenham bisfenol A decorrente da susceptibilidade dos usuários do referido produto, sendo as demais utilizações ainda permitidas, porém seguindo um limite máximo de migração do BPA para o alimento (OMS, 2011).

Os compostos, 4-nonilfenol (NP) e 4-octilfenol (OP), também classificados como desreguladores endócrinos, são liberados no meio ambiente a partir do processo de biodegradação dos alquilfenóis etoxilados, que são surfactantes não iônicos, produzidos industrialmente em grande escala na formulação de detergentes. Alguns países já alteraram a formulação dos produtos evitando estes contaminantes, porém eles ainda são utilizados como agentes emulsificantes nas formulações de tintas e alguns pesticidas, como aditivos plásticos ou agentes flocculantes (LICURGO, 2016).

O comportamento dos microcontaminantes no meio ambiente, bem como a capacidade de um processo de tratamento na degradação/remoção desses compostos está relacionado com as características e propriedades físico-químicas das substâncias. Algumas destas propriedades estão expostas na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 – Propriedades físico-químicas dos microcontaminantes de interesse.

Substância	H (atm.m ³ .mol ⁻¹)	pKa	log K _{ow}	K _{bio} (L.g ⁻¹ SS.d ⁻¹)
Ibuprofeno (IBP) 	1,5 x 10 ⁻⁷	4,9	3,97	21-35
4-octilfenol (OP) 	-	10,3	4,22	-
4-nonifenol (NP) 	4,5 x 10 ⁻⁵	10,3	5,71	-
Genfibrozila (GFB) 	1,2 x 10 ⁻⁸	4,5	4,77	6,4-9,6
Naproxeno (NPX) 	3,4 x 10 ⁻¹⁰	4,2	3,18	1.0-1,9
Bisfenol A (BPA) 	4,1 x 10 ⁻¹⁰	10,2	3,32	-
Diclofenaco (DCF) 	4,7 x 10 ⁻¹²	4,2	4,51	< 0,1
Estrona (E1) 	6,2 x 10 ⁻⁷	10,5	3,13	200-300
17β-estradiol (E2) 	2,5 x 10 ⁻¹⁰	10,4	4,01	550-950
17α-etinilestradiol (EE2) 	7,9 x 10 ⁻¹²	10,4	3,67	7-9
Estriol (E3) 	1,3 x 10 ⁻¹²	10,5	2,45	-

Fonte: TOXNET (acesso em 2018); K_{bio} para sistemas de lodos ativados (JOSS *et al.*, 2006).

A estrutura molecular de uma substância pode dizer muito sobre o potencial estrogênico, visto que os desreguladores endócrinos assemelham-se quanto à posição relativa da hidroxila (OH) no anel aromático, conformação importante para a alta afinidade da ligação com o receptor de estrogênio, aproximando assim à estrutura do 17 β -estradiol, substância controle para os ensaios de estrogenicidade, decorrente da alta atividade estrogênica do mesmo (BIRKETT e LESTER, 2003). Como pode ser observado, as estruturas dos desreguladores endócrinos OP, NP, BPA, E1, EE2 e E3 apresentadas na TABELA 3.3 são similares à estrutura do E2 no que se refere à posição do OH.

A constante de Henry (H) é a relação entre a solubilidade de gases, ou substâncias voláteis, com a pressão. Este parâmetro é utilizado na análise realizada na decisão a cerca do tratamento a ser aplicado e dos reatores a serem utilizados, que por vezes, podem alterar a temperatura do líquido e ocasionar uma perda de compostos orgânicos para a atmosfera por volatilização (MALATO *et al.*, 2009). Uma vez que as substâncias presentes na TABELA 3.4 apresentam baixíssimos valores de H, a volatilidade pode ser desprezada mesmo em processos que aumentam a temperatura do efluente, como os irradiados.

A constante de dissociação (pKa) determina o grau de dissociação de grupos ácidos, ou básicos, presentes em uma substância, quando em meio aquoso, e depende diretamente do pH do meio. Estes valores irão influenciar na capacidade de adsorção desses compostos em matrizes ambientais, uma vez que eles podem estar ionizados ou dissociados no meio. Contaminantes com valores de pKa inferiores a 7, são ácidos e superiores a 7, básicos (AQUINO *et al.*, 2013). Os compostos ácidos (IBP, GFB, NPX, DCF), quando presentes em águas naturais que possuem pH neutro (≈ 7) estarão na forma desprotonada, ou seja, com carga negativa, o que dificulta o processo de adsorção em argilas ou outros materiais que também possuem carga superficial negativa. Já os compostos básicos (OP, NP, BPA, E1, E2, EE2 e E3), estarão neutros em condições naturais, o que pode facilitar a adsorção, a depender também de outras propriedades, como o grau de hidrofobicidade.

O grau de hidrofobicidade, representado pelo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), expresso em sua forma logarítmica (log), recebe esta denominação por consistir da divisão da concentração da substância em n-octanol sobre a concentração da mesma em água (GHISELLI e JARDIM, 2007; AQUINO *et al.*, 2013). Compostos que apresentam baixos valores de log K_{ow} ($< 2,5$) são pouco hidrofóbicos e altamente hidrofílicos, conseqüentemente,

eles apresentam baixa tendência de adsorção nos sólidos presentes no meio. Compostos com valores medianos de $\log K_{ow}$ (2,5 a 4,0) possuem tendência moderada à adsorção, desta forma compostos com altos valores de $\log K_{ow}$ ($> 4,0$) são altamente hidrofóbicos e, com isso, possuem baixa mobilidade aquática, logo, tendem a serem encontrados sorvidos nos sólidos presentes nas matrizes aquosas, como por exemplo, em lodos (TER LAAK *et al.*, 2005).

A polaridade de uma substância também está diretamente relacionada à hidrofobicidade, uma vez que a ausência de grupos polares diminui a solubilidade do composto. Moléculas apolares são mais hidrofóbicas e logo, mais lipofílicas, o que aumenta a afinidade com tecidos adiposos, portanto possuem maior probabilidade de bioacumularem em tecidos da fauna aquática (AURIOL *et al.*, 2006). Das substâncias selecionadas na TABELA 3.4, a maioria dos compostos apresenta moderada a alta hidrofobicidade, por isso tendem a estar mais presentes nos sólidos suspensos e lodos.

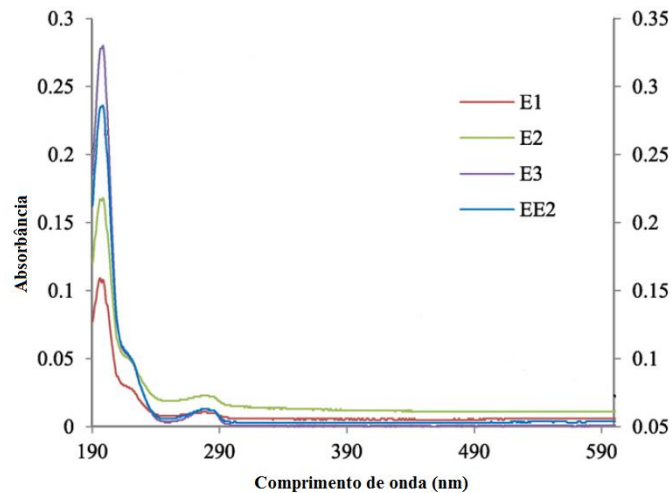
O último parâmetro apresentado na TABELA 3.4 trata-se da constante de degradação aeróbica de pseudo-primeira ordem (K_{bio}) ou a capacidade de biodegradação do contaminante. Baixos valores de K_{bio} estão associados a compostos que não são significativamente removidos por biodegradação, ou seja, apresentam características recalcitrantes, enquanto altos valores de K_{bio} indicam o contrário (JOSS *et al.*, 2006). Ou seja, os hormônios naturais, E1 e E2, são altamente biodegradáveis, os demais apresentam baixa (DCF) ou moderada biodegradabilidade, o que requer tratamentos de efluentes anaeróbios ou de caráter físico-químico visando sua degradação.

Outro fator que deve ser levado em consideração é a fotodegradação dos compostos. Para ocorrer a fotodegradação apenas por incidência da radiação, os compostos devem absorver o mesmo comprimento de onda da radiação emitida. Os hormônios, por exemplos, E1, E2, E3 e EE2 absorvem radiação em uma pequena região e altamente energética, tendo seu pico a 190 nm com abrangência até 290 nm, como pode ser visto pela FIGURA 3.3, o que favorece o uso de radiação UVC para que ocorra a fotólise destes compostos.

Contudo, a fotólise no comprimento de onda da luz visível não é suficiente na degradação dos mesmos, o que pode ser revertido através da adição de catalisadores por meio dos processos de fotocatalise, como o foto-Fenton, cuja degradação se dará por meio de oxidação radicalar.

No processo de foto-Fenton o ferro atua como catalisador e a fotodegradação dependerá tanto da fotocatalise, quanto da concentração inicial dos poluentes, suas propriedades, a fonte de radiação, o fluxo fotônico e das características da matriz aquosa (pH, temperatura e matéria orgânica dissolvida).

FIGURA 3.3 – Espectro de absorção de radiação pelos hormônios E1, E2, EE2 e E3.



Fonte: SORNALINGAM *et al.*, 2016.

Tendo em vista o número de contaminantes existentes no ambiente e a variação das propriedades de cada um deles, a identificação, a quantificação e a remoção destes compostos torna-se um grande desafio. Afinal, as propriedades individuais de cada composto interferem no método analítico a ser utilizado e no equipamento mais apropriado para cada classe ou grupo de contaminantes de preocupação emergente, como discutido a seguir.

3.2 Identificação dos microcontaminantes de interesse

Além de haver características específicas a serem consideradas no estudo destes contaminantes, um dos grandes obstáculos que tem sido superado está relacionado à investigação da ocorrência dos mesmos no meio ambiente, uma vez que a concentração destes é de ordem tão baixa que se faz necessário o desenvolvimento e constante aprimoramento das técnicas de identificação e do procedimento de preparo da amostra ambiental.

Outra variável importante nesta área é a complexidade da matriz ambiental, como efluentes de estações de tratamento de esgoto, águas superficiais e subterrâneas, bem como sedimentos marinhos e lodos, os quais apresentam muitos interferentes nas análises dando origem a

obstáculos que não existem quando os compostos são estudados em água ultra pura, água destilada ou solução sintética.

Estas interferências são chamadas de efeito matriz, de acordo com a IUPAC, é o efeito dos componentes da amostra causando respostas diferentes daquela produzida somente pela substância que está sob análise. A interferência destes componentes se dá através da supressão ou intensificação do sinal gerado pelo equipamento de análise e por isso, o efeito matriz deve ser levado em consideração ao calcular a área do pico encontrado. Basicamente, uma das maneiras de proporcionar o cálculo deste efeito é fortificar a amostra em análise com os analitos que se deseja a detecção e quantificação e comparar com a mesma amostra não fortificada (QUEIROZ, 2011; SANSON, 2012).

De maneira geral, para a determinação das concentrações dos microcontaminantes presentes nas amostras ambientais, tem-se utilizado equipamentos sensíveis quanto a detecção e robustos quanto a operação. Precedidos de procedimentos de extração dos compostos, os métodos analíticos estão sendo desenvolvidos e validados, principalmente, utilizando os equipamentos de cromatografia gasosa (CG) e líquida (LC), acoplados a espectrômetros de massas (MS) devido à alta especificidade e baixos limites de detecção destes equipamentos (AWWA RESEARCH FOUNDATION, 2007; BILA e DEZOTTI, 2007).

Quanto ao preparo das amostras ambientais, os processos de extração são necessários para que ocorra a concentração e o isolamento dos compostos, que se encontram a baixas concentrações no meio ambiente em uma matriz complexa. A extração em fase sólida é uma técnica que tem apresentado vantagens em relação às demais, como menor consumo de solvente, facilidade de operação e baixa geração de resíduos, porém apresenta algumas desvantagens também, uma vez que os acessórios necessários apresentam alto custo comercial, como o *Manifold* e os cartuchos de extração, além de demandar longo período de tempo nesta etapa da análise (USEPA, 2007; JARDIM, 2010; QUEIROZ, 2011; SANSON, 2012).

Muitas vezes, as substâncias, como os estrogênios, podem ser encontradas em concentrações abaixo do limite de detecção do método analítico e mesmo assim podem apresentar efeitos tóxicos na fauna aquática, como ocorreu em peixes estudados por Petrovic *et al.* (2002). Por este motivo é importante descobrir a concentração dos compostos que não apresentem atividade estrogênica para os organismos, através de ensaios *in vitro* e *in vivo* que auxiliam na

determinação da Concentração de Efeitos Não Observados (NOEC) e da Concentração dos Menores Efeitos Observados (LOEC) através da CE₅₀.

3.3 Efeitos dos microcontaminantes no meio ambiente

3.3.1 Toxicidade aguda

Conforme mencionado anteriormente, apesar de os micropoluentes serem encontrados a baixas concentrações, muitas vezes é suficiente para serem tóxicos a vários organismos. Porém, os níveis de toxicidade são variáveis quando um mesmo poluente é testado para diferentes níveis tróficos, portanto é importante analisar uma mesma amostra submetida a mais de uma espécie testada. Normalmente, os bioensaios utilizam organismos representativos de ecossistemas marinhos, terrestre e de água doce, como algas, bactérias, peixes e minhocas (FREITAS *et al.*, 2017).

A toxicidade aguda pode ser detectada através de análises mais simples que aquelas que resultam em toxicidade crônica, pois ela detecta o início rápido dos sintomas, incluindo a morte dos organismos, enquanto a crônica trata-se de exposições em longo prazo em doses relativamente baixas. Geralmente, a contaminação que ocorre no meio ambiente se dá através dos efeitos de toxicidade crônica, porém as análises de toxicidade aguda tendem a conter informações complementares de fácil acesso, rápida resposta e de suma importância (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Além da toxicidade conferida pelos microcontaminantes, a maioria dos tratamentos terciários, como no caso da incompleta mineralização ocasionada por um processo de oxidação avançada, por exemplo, produz subprodutos de degradação que podem conferir toxicidade e até mesmo estrogenicidade, em alguns casos, às matrizes ambientais, e esses efeitos podem ser maiores que aquelas atribuídas aos seus precursores (AURIOL *et al.*, 2006; KLAMERTH *et al.*, 2013). Sendo assim, é fundamental monitorar a toxicidade afluente e efluente ao processo de tratamento empregado.

3.3.2 Estrogenicidade

Um dos principais efeitos que tem causado preocupação da sociedade em relação aos contaminantes de preocupação emergente, mais precisamente aos desreguladores endócrinos, é o efeito de desregulação endócrina, que uma de suas causas se dá através do acoplamento de

uma substância exógena ao receptor de estrogênios no organismo, ocasionando assim uma resposta estrogênica, conhecida também como atividade estrogênica.

A atividade estrogênica é medida por meio de ensaios de estrogenicidade que analisam a ação do contaminante no organismo, podendo ser *in vivo* ou *in vitro*. Em ensaios *in vivo*, como o nome sugere, são testes laboratoriais que analisam efeitos dentro do organismo vivo submetido ao contato com os compostos de interesse. Os ensaios *in vitro* são feitos por meio da observação de respostas que organismos vivos produzem em um ambiente conhecido e compara a resposta do contaminante à resposta do estrogênio padrão humano, o 17 β -estradiol (E2). Por isso, a unidade de medida destes testes normalmente é o equivalente de 17 β -estradiol (Eq.E2).

Uma das maneiras de analisar a atividade estrogênica em ensaios *in vivo* nos peixes é através da concentração da vitelogenina (VTG), que normalmente os machos a produzem em baixíssimas concentrações em comparação a peixes fêmeas, então quando há alteração destas concentrações em peixes machos, é sinal de alteração hormonal ocasionada pelo meio externo. Por isso desde a década de 90 ela tem sido utilizada como uma substância bioindicadora de atividade estrogênica. Este teste já foi feito em trutas como a *Oncorhynchus mykiss* e a *Rutilus Rutilus* (ROUTLEDGE *et al.*, 1998), carpas como a *Cyprinus carpio* (PETROVIC *et al.*, 2002), entre outras espécies.

Outros tipos de análises também são feitas em peixes através de medições no final do ensaio, chamadas de *endpoint*, as quais incluem pesagem e análise de órgãos reprodutivos, exame de sangue a fim de analisar níveis de hormônios, síntese de proteínas, ativação de um gene específico, desenvolvimento da gravidez, anatomia e morfologia do animal (BILA, 2005), observação das gônadas, quantidade de *imposex*, se há prevalência do fenótipo de fêmea e a quantidade e qualidade dos ovos (*testis-ova*) como foi feito com a espécie *Japanese Medaka* (*Oryziaslatipes*) por Metcalfe *et al.* (2001).

Para amostras ambientais, devido à complexidade, tem-se recomendado a combinação de ensaios *in vitro* e *in vivo*, uma vez que os ensaios *in vivo* apresentam resultados mais detalhados, como estudos dos mecanismos de ação dos compostos, absorção, metabolismo e excreção, por exemplo. Porém, estes ensaios apresentam baixa especificidade, o que em

contrapartida, é encontrado nos ensaios *in vitro*, com respostas específicas para baixas dosagens (BILA, 2005).

Os ensaios *in vitro* destacam-se em relação aos *in vivo* devido a sua simplicidade, o que possibilita a aplicação em grande quantidade de amostras ambientais e sensibilidade para avaliar várias substâncias simultaneamente. Além do fato relevante de não aplicar testes em animais, são mais rápidos e econômicos (SILVA, 2015).

Alguns dos bioensaios *in vitro* baseiam-se na interação dos contaminantes com receptores hormonais humanos e outros na proliferação celular. O ensaio mais comum de proliferação celular é o *E-screen*, proposto por Soto *et al.* (1995), que quantifica as células cancerígenas mamárias (MCF-7) quando expostas aos compostos com atividade estrogênica.

Ou ainda o método “*Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*” (ELISA) ou ensaio de imunoabsorção enzimática, o qual foi proposto por Aherne *et al.* (1985) e devidamente detalhado e utilizado em matrizes ambientais por Huang e Sedlak (2001). Este método é realizado com o auxílio de microplacas contendo 96 poços e um *kit* comercializado contendo conjugados enzimáticos com anticorpos e cromóforos, os quais são adicionados juntamente com as amostras nos poços da microplaca e levados à incubação por 60 minutos para propiciar o desenvolvimento de um conteúdo colorido, que é lido por uma leitora de microplacas a 630 nm e 450 nm.

Já os ensaios de ligação competitiva aos receptores de estrogênios normalmente utilizam a mesma levedura, a *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificada com a inserção do gene receptor de estrogênio humano (REh) no genoma da levedura.

Dentre os ensaios que utilizam este método, o *Ultrasensitive Recombinant Cell Bioassay* foi proposto por Klein *et al.* (1994) para estudar o nível de hormônios através de amostras de sangue de jovens na puberdade, também utilizou microplacas, que são levadas à incubação a 30°C, nas quais continha um substrato incolor, *oorto-nitrofenolgalactopiranosidase* (ONPG), com a amostra e a levedura geneticamente modificada. Após esse tempo, a reação ocorrida nos poços das placas resulta em um produto de coloração amarela e mede-se a absorbância a 416 nm, diversas vezes durante 6 horas.

Um outro método, amplamente utilizado, é o *Yeast Estrogen Screen* (YES), proposto por Routledge e Sumpter (1996), este ensaio também é realizado com o auxílio de microplacas contendo poços para diluição seriada da amostra de interesse e posterior adição do meio de análise contendo a levedura, um substrato cromogênico clorofenol vermelho- β -Dgalactopiranosida (CPRG) e compostos que propiciem o crescimento biológico em incubação por 72 horas a 34 ± 1 °C.

Após esse período, também com o auxílio de uma leitora de microplacas, é possível estimar a quantidade de substância estrogênica a partir da medida de absorbância por espectrofotometria nos comprimentos de onda de 540 nm (cor) e 620 nm (turbidez). Uma vez que o composto estrogênico, ao se acoplar ao REh, induz a expressão da *β -galactosidase*, metabolizando o CPRG, presente no meio de análise, o qual possui coloração amarela e transforma-se em *chlorophenolred* (CPR), de coloração vermelha. Com os valores encontrados são determinados os valores de CE₅₀ (concentração que representa uma atividade igual a 50% do controle positivo: 17 β -estradiol). A potência estrogênica é comparada com a potência do estrogênio natural padrão humano, 17 β -estradiol (E2).

A obtenção de resultados destes ensaios toxicológicos baseia-se na relação de dose-resposta, e não em valores absolutos de acumulação dos poluentes, visto que existe uma alta complexidade em avaliar o efeito em indivíduos diferentes, enquanto uns são mais sensíveis a baixas concentrações de contaminantes, outros necessitam de altas doses para apresentar o mesmo efeito (GHISELLI e JARDIM, 2007).

Um método que foi desenvolvido um pouco mais recente e também vem sendo utilizado para análise de estrogenicidade é o *Bioluminescent Yeast Estrogen Assay* (BLYES), proposto por Sanseverino *et al.* (2005). Quando o composto estrogênico ultrapassa a membrana plasmática da célula e se conecta ao receptor de estrogênio humano, ao invés de produzir resposta cromogênica, forma um complexo proteico que ativa a transcrição de *luxA* e *luxB* que produz a enzima luciferase. Esta enzima atua no substrato produzido pelos genes *luxCDE* (inseridos no preparo das cepas), resultando na emissão de luz, que é medida com auxílio de uma leitora de microplacas e os resultados são expressos em Eq.E2 como nos demais ensaios.

Sanseverino *et al.* (2005) compararam a estrogenicidade causada pelos compostos E1, α E2, β E2, EE2, DES, BPA e NP através dos ensaios BLYES e YES. Para ambos os ensaios, os

resultados foram similares para os valores de CE_{50} e para os limites de detecção, mínimo e máximo também. A principal diferença significativa foi que o tempo de ensaio do BLYES foi de 1 a 6 horas e do YES de 03 dias.

Quanto à concentração necessária para causar efeitos de desregulação endócrina, em sistemas aquáticos, medido por equivalência de 17β -estradiol (Eq.E2), tem causado divergências, alguns estudos mostraram que deve ser maior que 1 ng.L^{-1} (METCALFE *et al.*, 2001; YOUNG *et al.*, 2004; EUROPEAN COMMISSION, 2003; SUN *et al.*, 2013) enquanto Jarosová *et al.* (2014) afirmam que este valor é pertinente quando considerado limites para testes *in vivo* e que para os *in vitro*, este limite não representa corretamente o valor mais pertinente. Neste trabalho foram analisados 15 bioensaios e propuseram valores variados entre 0,1 a 0,4 ng.L^{-1} para exposições de longas durações e de 0,5 a 2 ng.L^{-1} para curtas exposições. Contudo, sugerem que a melhor aplicação destes valores como limites de exposição seja para áreas onde a presença de estrogênios já tenha sido correlacionada com efeitos de desregulação endócrina, pois este índice foi baseado para proteger indivíduos e não populações.

3.4 Remoção dos contaminantes de preocupação emergente por tratamentos convencionais

As estações de tratamento de esgoto (ETE) normalmente empregam o tratamento biológico e, em poucos casos, uma forma de tratamento terciário, que objetiva a remoção de nutrientes. Elas são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos e eventualmente, nutrientes e patógenos, não para remover compostos tóxicos, como os contaminantes de preocupação emergente. Desta forma, qualquer remoção desses compostos que possa ocorrer é fortuita e inerente ao processo de tratamento (USEPA, 2009).

O tratamento de efluentes a nível secundário pode reduzir as concentrações dos contaminantes de preocupação emergente, incluindo alguns fármacos e hormônios, devido às características dos mesmos, pois sabe-se que uma alta concentração de sólidos suspensos resulta em uma alta remoção destes compostos, decorrente tanto da sorção destas substâncias nos sólidos suspenso, quanto pela ação dos microorganismos, para aqueles que possuem tendência à biodegradação, entretanto, outros, com características recalcitrantes, são de difícil remoção dos efluentes (AURIOL *et al.*, 2006; ESPLUGAS *et al.*, 2007; EPHC/NHMRC/NRMMC, 2008).

Além dos mecanismos supracitados, outro comportamento importante que ocorre nos processos de tratamento biológicos e convencionais é a desconjugação dos compostos, o que pode ser interpretado como falsa remoção, uma vez que as bactérias presentes nos sistemas de lodos ativados, por exemplo, podem atuar clivando as estruturas dos compostos durante a reação no tanque de aeração. Uma vez que a maioria dos compostos, principalmente estrogênios e androgênios são excretados em forma conjugada, a ocorrência desses hormônios livres nas matrizes aquosas é provavelmente devido à ação dos microorganismos, como bactérias presentes nos sistemas de tratamento de esgoto (TERNES *et al.*, 1999; AURIOL *et al.*, 2006; CUNHA *et al.*, 2017).

Embora uma quantidade considerável de contaminantes seja adsorvida ao lodo ou os compostos sejam desconjugados, é estimado que menos de 10% dos estrogênios naturais e sintéticos são removidos através da biodegradação, portanto, o sistema de lodos ativados pode remover os desreguladores endócrinos, mas por vezes, pode não ser o suficiente para anular os efeitos da atividade estrogênica (AURIOL *et al.*, 2006).

Por este motivo, tem-se estudado processos de tratamento de efluentes, geralmente em nível terciário, para polimento do efluente, após a carga orgânica ter sido drasticamente reduzida. Processos de coagulação usando sais de ferro ou alumínio não têm mostrado remoção de desreguladores endócrinos, já o coagulante específico, cloreto de polialumínio (PAC), apresenta remoções consideráveis de contaminantes, como os hormônios.

Processos de filtração por membranas, usadas em sistemas conjugados, ou não, têm apresentado altas retenções de microcontaminantes, porém este processo faz-se necessário o tratamento do concentrado e da membrana (NOGUEIRA *et al.*, 2017), pois os compostos ainda encontram-se no meio, sendo que eventualmente os removem por exclusão de tamanho, outras por adsorção ao material da membrana.

Todavia, os processos oxidativos avançados (POA) permitem elevadas eficiências de remoção de substâncias recalcitrantes como alguns contaminantes de preocupação emergente, entretanto vários de seus subprodutos podem apresentar ecotoxicidade muitas vezes desconhecida ou maior que dos compostos de origem. Porém, para este último caso, uma vantagem considerável é a degradação dos compostos, ou seja, há pouca mudança de fase dos

contaminantes para o lodo, diferente de outros processos (AURIOL *et al.*, 2006; EPHC/NHMRC/NRMMC, 2008; BUI *et al.*, 2016).

Justamente por cada tratamento ainda possuir desvantagens que precisam ser resolvidas, Bui *et al.* (2016) afirmam que, devido à diversidade de contaminantes de preocupação emergente com particularidades distintas, uma única tecnologia de tratamento é incapaz de ser eficaz para todos os tipos de poluentes ao mesmo tempo, da mesma maneira, Svenson *et al.* (2003) relataram que as maiores remoções de atividade estrogênica foram obtidas em plantas com tecnologias de tratamentos combinados.

Alguns autores sugerem ainda que os POA estejam inseridos no sistema de tratamento entre dois processos biológicos, a fim de reduzir a competição da matéria orgânica no estágio de pré-tratamento e degradar os subprodutos resultantes da incompleta oxidação no estágio de pós-tratamento (SVENSON *et al.*, 2003; BUI *et al.*, 2016).

3.5 Processos Oxidativos Avançados (POA)

A oxidação química é um processo em que os elétrons são removidos de uma substância com consequente aumento do estado de oxidação da mesma. Os processos de oxidação convencionais utilizam o cloro, dióxido de cloro ou hipoclorito, porém estes agentes oxidantes possuem potencial de oxidação inferior àqueles utilizados pelos processos oxidativos avançados (POA) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Nos processos de oxidação avançada, normalmente são utilizadas reações que liberam o radical hidroxila (HO^\bullet). Para que isso ocorra é necessária a adição de oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), além da radiação ultravioleta (UV) ou combinações destes. Desse modo, os POA proporcionam a oxidação de uma grande variedade de substâncias orgânicas complexas, tornando-as mais simples e aumentando a biodegradabilidade da mesma por meio da quebra de ligações duplas e dos anéis aromáticos. Em condições ideais pode ocorrer a mineralização dos compostos, que consiste na formação de gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos (SO_4^{4-} , PO_4^{4-} , NO_3^{3-} , etc) como produtos finais (DEZOTTI, 2008).

O radical HO^\bullet formado nesses processos atua, basicamente, por três mecanismos: (i) adição a sistemas insaturados, (ii) abstração do hidrogênio e (iii) transferência direta de elétrons. A

principal vantagem da formação do HO^{*} é a atuação deste radical de forma não seletiva e em tempos relativamente mais curtos em comparação a outros, como o radical sulfato (SO₄^{2*}) (TANG, 2004). Porém, deve-se sempre considerar que a não seletividade do HO^{*} também permite que haja reações indesejadas com compostos não poluentes, como íons carbonato e bicarbonato, denominados *scavengers*, que competem com os compostos alvos. Logo, em efluentes que contenham estes compostos é importante considerar a ocorrência dessas reações por meio da adição de mais reagentes ou incremento de outras variáveis, como a radiação. (TARR, 2003).

Os POA podem ser constituídos de sistemas homogêneos, nos quais o catalisador e a matriz a ser tratada formam uma única fase, ou heterogêneos, quando o catalisador e a matriz formam um sistema de mais de uma fase, sendo que, normalmente, os catalisadores estão na forma sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Eles ainda podem ser divididos em duas outras classes, os processos fotoquímicos, que são aqueles irradiados, ou não fotoquímicos, em que não há fonte de radiação.

Referente à radiação, há uma variação relevante, visto que diferentes fontes possuem espectros diversos e podem emitir radiação dos tipos UVC (100 λ <math>< 280\text{ nm}</math>), UVB (280 λ <math>< 315\text{ nm}</math>), UVA (315 λ <math>< 400\text{ nm}</math>) ou visível (400 λ <math>< 700\text{ nm}</math>). Os valores dos comprimentos de onda (λ) interferem diretamente na eficiência do processo, uma vez que é desejável que a radiação emitida seja absorvida pelo composto alvo da degradação (fotólise) ou por catalisadores (fotocatálise) que auxiliarão para que ocorra a degradação dos contaminantes. A aplicação de POA para tratamento de efluentes objetivando a remoção de estrogenicidade tem apresentado eficácia, como pode ser visto através da TABELA 3.4.

TABELA 3.4 – Remoção de estrogenicidade e contaminantes de preocupação emergente através da aplicação de POA.

Matriz aquosa	POA	Reagentes e contaminantes	Contaminantes de preocupação emergente	Percentual de remoção	Referência
Solução aquosa	Fotocatálise LED UVA	500 mg.L ⁻¹ TiO ₂ 4µg.L ⁻¹ cada MP	E1, E2, EE2, E3 e BPA	> 99% em 120 min (pH 4)	ARLOS <i>et al.</i> (2016)
Efluente de ETE	Fotoperoxidação	50 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂ UVC 1000 mJ.cm ⁻² 5 mM cada MP	E1, E2 e EE2	≈ 96%	CÉDAT <i>et al.</i> (2016)
Efluente	Foto-Fenton	4 x 5,5 mg.L ⁻¹ Fe ³⁺	GFB, NPX e	> 80%	IBÁÑEZ <i>et</i>

de ETE	solar (pH neutro)	30 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂ 71,6 mg.L ⁻¹ EDDS	outros 52 MP		<i>al.</i> (2016)
Efluente de ETE	Ozonização	0,65 mg.L ⁻¹ O ₃ 5 mg.L ⁻¹ E1	E1	> 99% só O ₃ 75% O ₃ /UV em 60 min	SARKAR <i>et al.</i> (2014)
Efluente de ETE	Foto-Fenton solar (<i>Suntest</i>)	5 mg.L ⁻¹ Fe ²⁺ 17,2 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂ 200 µg.L ⁻¹ cada MP	E1, E2 e EE2	25% em 60 min	FRONTISTIS <i>et al.</i> (2011)

Como pode ser observado, a oxidação avançada em efluentes secundários provenientes de ETE têm se mostrado eficaz na remoção de estrogenicidade (25-99% eficiência). Entretanto, ainda são incipientes os trabalhos que realizam esse tipo de avaliação, principalmente no que diz respeito aos POA irradiados por LED.

Alguns trabalhos também relataram a remoção de contaminantes de preocupação emergente através da aplicação de POA, como pode ser observado na TABELA 3.5.

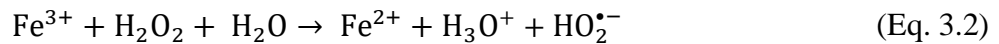
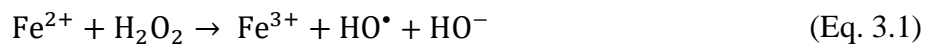
Apesar da ampla literatura acerca da remoção de contaminantes de preocupação emergente através da aplicação de processos oxidativos avançados, a maioria dos trabalhos utilizada concentrações das substâncias de interesse muito superiores àquelas normalmente encontradas nas matrizes ambientais e em soluções aquosas. Entende-se que tal metodologia é utilizada a fim de permitir a investigação do comportamento destes compostos frente aos tratamentos empregados e a quantificação dos mesmos, bem como a identificação dos intermediários formados. Entretanto, a limitação destes estudos se deve ao fato de que os poluentes podem se comportar de maneira diferente quando em concentrações elevadas, e a matriz aquosa real contém componentes naturais que aumentam a complexidade do sistema, podendo reduzir a taxa de mineralização destes compostos. Sendo assim, para que seja possível a aplicação de tais tratamentos em condições naturais, é importante que sejam conduzidos estudos de aplicação de POA em matrizes reais, como proposto no presente trabalho.

TABELA 3.5 – Processos oxidativos avançados na remoção de contaminantes de preocupação emergente em efluente de ETE.

Contaminantes de preocupação emergente	POA	Reagentes utilizados e concentração de contaminantes fortificados	Resultados	Referência
BPA e outros 4 MP	Foto-Fenton solar (pH neutro)	0,25 mM Fe ²⁺ 100 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂ 0,25 mM EDSS 100 µg.L ⁻¹ cada MP	90% em 35 min (<i>Suntest</i>) e 10 min (CPC)	PAPOUTSAKIS <i>et al.</i> (2015)
GFB, DCF, NPX, IBP e outros 28 NP	Foto-Fenton UVC (pH neutro)	5 mg.L ⁻¹ Fe ²⁺ 50 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂	Somatório 98% em 30 min	DE LA CRUZ <i>et al.</i> (2012)
GFB, NPX e outros 52 MP	Foto-Fenton solar (pH neutro)	4 x 5,5 mg.L ⁻¹ Fe ³⁺ 30 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂ 71,6 mg.L ⁻¹ EDSS	Somatório > 99%	IBANEZ <i>et al.</i> (2016)
GFB, NPX e outros 35 MP	Foto-Fenton solar (pH neutro – RPR)	3 x 20 mg.L ⁻¹ Fe ²⁺ 50 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂	Somatório > 99% em 90 min GFB e NPX > 99% também	FREITAS <i>et al.</i> (2017)
IBP e outros 4 MP	Foto-Fenton solar (pH neutro – CPC)	0,2 mM Fe 2 mM H ₂ O ₂ 0,4 mM EDSS 15 µg.L ⁻¹ cada MP	Somatório > 96% em 45 min	MIRALLES-CUEVAS <i>et al.</i> (2014)
DCF, IBP e outros 13 MP	Foto-Fenton solar (ph neutro – CPC)	5mg.L ⁻¹ Fe ²⁺ 50 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂ 100 µg.L ⁻¹ cada MP	> 94% em 90 min DCF > 99% em 32 min	KLAMERTH <i>et al.</i> (2011)
DCF, IBP, NPX, E1 e outros 17 MP	Ozonização/H ₂ O ₂	10 mg.L ⁻¹ O ₃ 10 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂	> 99% em 18 min	TERNES <i>et al.</i> (2003)
E2, EE2 e E3	Fotoperoxidação	4 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂ UVC 122,5 kJ.m ⁻²	> 99% E2 e EE2 91% para E3	SILVA <i>et al.</i> (2017)
E1, E2 e EE2	Foto-Fenton solar (<i>Suntest</i>)	5 mg.L ⁻¹ Fe ²⁺ 17,2 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂ 200 µg.L ⁻¹ cada MP	> 99% em 10 min	FRONTISTIS <i>et al.</i> (2011)

3.5.1 Processo de foto-Fenton

Um dos tipos de POA é o Fenton, a reação tem este nome devido ao pesquisador Henry J. H. Fenton quem descreveu a reação de Fe^{2+} com H_2O_2 em que o H_2O_2 é capaz de oxidar compostos na presença de sais de ferro (FENTON, 1894). Várias décadas depois Haber e Weiss (1934) descobriram que a espécie oxidativa gerada pela reação de Fenton é o radical HO^\bullet , como pode ser observado no resumo das reações globais de Fenton, Eq. 3.1 e Eq. 3.2. Na segunda equação, observa-se que o Fe^{3+} formado pode ser reduzido pela ação do H_2O_2 e assim permite iniciar a primeira reação novamente, porém vale ressaltar que a Eq. 3.2 é uma reação extremamente mais lenta que a primeira.



A reação de Fenton é conduzida sob condições ácidas, isto porque em pH próximo à neutralidade as espécies de hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, apresentam-se precipitadas, ou seja, diminuem as moléculas de ferro livres na solução para reação com o H_2O_2 . Isso não ocorre em pH próximo ao 3, pois há a predominância de compostos em solução, como o hidróxido de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que é mais fotoativo no complexo íon-água, podendo ser até 10 vezes mais ativo que a espécie férrica Fe^{2+} , o que aumenta a geração de radical hidroxila.

Uma particularidade da espécie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ é a capacidade de absorver a radiação em comprimentos de onda do espectro visível, ou maior que 410 nm. Tal característica amplia a possibilidade da utilização de fontes alternativas de radiação luminosa para o processo de foto-Fenton, em comparação a outros POA que requerem radiação na faixa UV, como por exemplo, a fotoperoxidação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

Cabe ressaltar que o pH abaixo de 2,5 também é prejudicial para a reação, pois leva à formação de compostos que também reagem mais lentamente com o H_2O_2 . Além disso, em pH ácido, a estabilidade do H_2O_2 é favorecida (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

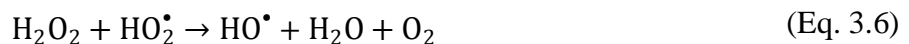
Além da especiação do ferro, o pH ácido também interfere na carga dos compostos orgânicos, o que afeta diretamente na degradação de cada um deles. Dependendo do pKa da substância, seja ela ácida ou básica, as espécies iônicas poderão ter caráter nucleofílico ($\text{pH} > 7$) ou eletrofílico ($\text{pH} < 7$) (AMORIM, 2010).

Contudo, com o aumento do pH, há o conseqüente aumento de espécies alcalinas, ou seja, há maior disponibilidade dos íons sequestrantes de radical HO•, como carbonatos e bicarbonatos. Logo, o consumo de HO• aumenta, reduzindo a eficiência do processo, como pode ser observado nas reações Eq. 3.3 e Eq. 3.4 (FISCHBACHER *et al.*, 2017).



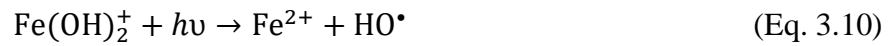
Além do pH, a temperatura também influencia no processo. Recomenda-se que o Fenton seja aplicado a temperaturas entre 20 e 40 °C, uma vez que acima deste valor, a eficiência do processo diminui devido ao aumento da cinética da reação e conseqüente decomposição acelerada do H₂O₂ em oxigênio e água (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Outra variável interferente no processo é a concentração de H₂O₂. Quando este reagente está em excesso, há o aumento exacerbado de radical hidroxila, o que pode originar reações competitivas, como as descritas pela Eq. 3.5 a Eq. 3.8. Tal fenômeno pode gerar um efeito inibitório para a degradação dos poluentes, pois atuam como sequestrantes de HO•. Quando a concentração deste reagente é inferior à dose ideal, o H₂O₂ será o fator limitante da degradação do composto. Entretanto, se a concentração de Fe²⁺ estiver em excesso em relação à concentração de H₂O₂, o mecanismo predominante de remoção será a coagulação e não o Fenton (TARR, 2003).



Com a finalidade de intensificar a reação de Fenton, aumentando a velocidade de reação e gerando menos lodo no processo, foi desenvolvida a tecnologia de foto-Fenton, a qual se baseia na aplicação de radiação visível ($\lambda = 400\text{-}700$ nm) ou ultravioleta ($\lambda = 100\text{-}390$ nm) durante o processo de tratamento. A principal atuação da radiação está na regeneração dos íons férricos (Fe³⁺) a íons ferrosos (Fe²⁺), como pode ser visto na Eq. 3.9, o que leva a uma maior formação de radicais hidroxilas aumentando, portanto, a eficiência do sistema

(PAPOUTSAKIS *et al.*, 2015). Esta eficiência se dá por três mecanismos de produção do radical HO•, a fotólise dos complexos de ferro (Eq. 3.10), a fotólise do peróxido de hidrogênio (Eq. 3.11), que ocorre apenas em processos irradiados no comprimento de onda UVC, e pela reação de Fenton, Eq. 3.1, potencializada com a ciclagem do ferro através presença da radiação (KLAMERTH *et al.*, 2011).



Normalmente, os processos fotoquímicos empregam como fonte de radiação luminosa lâmpadas com emissão no espectro UV, porque devido à alta energia das mesmas tendem a apresentar elevadas eficiências de degradação dos compostos. Porém, de acordo com Lui *et al.* (2016) a operação em comprimentos de onda inferiores, como UVC e outros, consome mais energia, dissipa mais calor, tem menor durabilidade e apresenta maiores riscos à saúde ocupacional.

A radiação solar tem sido bastante explorada como uma fonte alternativa e é bastante promissora, uma vez que consiste em uma fonte de energia renovável, reduz os custos energéticos e de manutenção, além de possuir 5% de UVA e 39% de luz visível, estando o restante no espectro do infravermelho (MALATO *et al.*, 2009). Entretanto, há uma lacuna a ser preenchida para situações adversas, como em dias nublados e chuvosos ou na necessidade de operação em sistemas contínuos (24 horas, dia e noite), que é o caso das ETEs municipais. Ademais, a implantação do foto-Fenton solar nas ETEs de grande porte pode ser limitada pela necessidade de uma elevada área para a instalação dos reatores solares, como o Coletor Parabólico Composto (CPC) e o *Raceway Pond Reactor* (RPR), com altura de lâmina d'água suficiente para que o efluente seja irradiado por completo.

Como uma alternativa à radiação solar, de modo a preencher a lacuna existente, destacam-se os semicondutores de LED, uma tecnologia inovadora que permite a escolha entre uma ampla variedade de comprimentos de onda disponíveis no mercado.

3.5.1.1 Utilização do LED em processos fotoquímicos

Os LEDs são feitos de componentes eletrônicos semicondutores, bipolares, com um terminal chamado cátodo e outro ânodo, que, quando polarizados, permitem a passagem de corrente elétrica emitindo energia na forma de fótons, gerando luz. O comprimento de onda e a cor da luz emitida dependem da composição química do material do semicondutor utilizado (NARDELLI *et al.*, 2016; SONG *et al.*, 2016).

Esta tecnologia tem sido estudada desde 1960, porém apenas em meados de 2000, os países Japão, China e Estados Unidos começaram os estudos para aplicação comercial, por conseguinte fabricação e comercialização (USEPA, 2005).

A utilização da tecnologia de LED tem sido promissora por apresentar diversas vantagens em relação a outras já existentes, como o tempo de vida útil, em que alguns estudos apontam ser 10 vezes maior que lâmpadas fluorescentes e 100 vezes maior que as incandescentes, isto porque uma lâmpada de LED, utilizada corretamente, com bom gerenciamento térmico, pode durar mais de 50.000 horas. Elas também consomem menos energia que as demais lâmpadas, para a mesma eficiência e serviço de iluminação, sendo um terço das fluorescentes e dezesseis vezes menos energia do que uma lâmpada incandescente (USEPA, 2005; NARDELLI *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2017).

Uma longa vida útil resulta em outros benefícios, além do aspecto financeiro, pois reduz o impacto ambiental através da diminuição da quantidade de resíduos e aumento do intervalo de tempo para substituição da lâmpada. Ainda em relação ao aspecto ambiental, a ausência de mercúrio, filamentos e outras substâncias tóxicas nas lâmpadas de LED é um grande diferencial, o que proporciona maior segurança ambiental e menos prejuízos à saúde de quem for exposto a ela ou manuseá-la.

Considerando o aspecto operacional, existem vantagens como o fato do LED apresentar dimensões reduzidas, uma vez que pode ser menor que 01 cm de diâmetro, mas também pode constituir sistemas conjugados como fitas de LED, o que possibilitam configurações maleáveis e flexibilidade no projeto de iluminação, além de permitir a produção de lâmpadas com formato convencional. Outra vantagem se refere ao tempo de resposta do semicondutor, que ao receber corrente elétrica emite luz em fração de microssegundos. Esta tecnologia possui grande diversidade de fluxos luminosos, ampla gama de cores e fornece uma

possibilidade de instalação simples, o que proporciona maior nível de segurança para o instalador (USEPA, 2005; ARLOS *et al.*, 2016; NARDELLI *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2017).

Como a tecnologia de LED está em constante desenvolvimento e sua aplicação é recente, há algumas desvantagens para uso como os custos de aquisição ainda serem altos, em relação a outros sistemas de iluminação. Todavia espera-se que com as melhorias no processo de fabricação e produção em maior escala, este custo seja reduzido. Saliente-se que, devido à incipiente legislação e fiscalização, o mercado ainda oferece muitos LEDs de baixa qualidade, que podem ter uma dissipação de calor ineficiente, aumentando a depreciação do lúmen e tendo como consequência, uma vida útil mais curta (NARDELLI *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2017).

Além disso, há algumas lacunas a serem estudadas que, por enquanto, também são consideradas como desvantagens do LED, como a toxicidade e risco ambiental dos elementos que compõem os semicondutores, ao considerar a destinação desses materiais a aterros sanitários ou incinerações, uma vez que são informações desconhecidas. Além disso, a viabilidade técnica e econômica da reciclagem do LED ainda não foi explorada, tendo em vista a quantidade de metais que pode haver em sua composição (NARDELLI *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2017).

Um fato que propicia o desenvolvimento do LED e outras tecnologias é que em 2013, na Conferência de Minamata, vários países assinaram um acordo que visa à eliminação gradual de produtos que contenham mercúrio, como diversas lâmpadas. Em concomitância, o Brasil, desde o ano de 2012, tem extinguido as lâmpadas incandescentes do mercado, proibindo sua fabricação e comercialização, gradativamente, a depender da potência da lâmpada, sendo que a última categoria foi retirada em 2016, conforme estabelecido pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) por meio da Portaria nº 76, de 24 de fevereiro de 2016.

Neste mesmo período, em 2013, surgiu a norma ABNT NBR IEC 62.560:2013 que regulamenta as lâmpadas de LED para serviço de iluminação em geral. Logo após, em 2014, o INMETRO divulgou a Portaria nº 389, de 25 de agosto de 2014, que aprova o Regulamento Técnico da Qualidade para Lâmpadas LED com Dispositivo Integrado à Base e em 13 de março de 2015, o INMETRO publicou a Portaria nº 144, que regulamenta a fabricação,

importação e comercialização de lâmpadas de LED branco, com prazo de 11 meses para adequações necessárias pelos fornecedores, portanto o ano de 2017 foi o primeiro ano que esta tecnologia esteve devidamente regulamentada no Brasil.

A utilização do LED na coloração branca foi desenvolvida na última década e é uma das tecnologias mais recentes que já foi desenvolvida com semicondutores emissores de luz. Sua constituição baseia-se na combinação de três substratos que emitem as três cores primárias (vermelho, verde e azul) para originar a luz branca através do equilíbrio das intensidades, ou na combinação de um emissor de comprimento de onda curto com material fluorescente, atingindo assim, uma faixa de comprimento de onda mais larga que aparece branco para o olho humano (BUI e HAUSER, 2014).

Todas estas circunstâncias interferem diretamente no preço do LED, fazendo com que aumente a demanda, a fabricação e logo, diminua o custo. Através dos avanços no setor de iluminação, há reflexos diretos na aplicação destas tecnologias para outros fins, como para tratamento de águas residuárias, uma vez que recebe mais investimentos em pesquisa e incentivo ao aprimoramento contínuo das mesmas.

Tendo em vista a crescente inserção do LED no mercado, seus usos já são vários, desde a iluminação urbana, semáforos, sinalizações e ainda residências, estabelecimentos comerciais, decorações internas, até em dispositivos analíticos (BUI e HAUSER, 2014), equipamentos médicos e em processos de tratamento de água e efluentes, como desinfecção (MORI *et al.*, 2007) e degradação de contaminantes de preocupação emergente (MATAFONOVA e BATOEV, 2018).

Segundo De la Obra *et al.* (2017), a tecnologia LED está suficientemente madura para ser considerada uma alternativa na fonte de radiação UV para utilização nos fotorreatores. De acordo com Carra *et al.* (2015), o LED tem sido mais eficiente que outras lâmpadas UV, devido à reduzida dissipação de calor e maior vida útil. Entretanto, a maioria dos LED-UVC que são produzidos atualmente, possui uma intensidade tão baixa que o grande número de lâmpadas necessárias para o tratamento eficaz de vazões de águas residuárias torna sua aplicação economicamente inviável. Entretanto, Matafonova e Batoev (2018) compararam eficiências de tratamento de efluente, por processos oxidativos avançados, utilizando radiação UV e UVLED e puderam concluir que, ao utilizar o LED, é necessário menos energia para

tratar os mesmos compostos, o que corrobora com os resultados comparativos do LED para iluminação no geral.

Desde 2010 (SUN *et al.*, 2010; WANG e LIM, 2010), os processos de oxidação avançada têm sido aplicados utilizando fotorreatores de LED UV no tratamento de diversos tipos de substâncias, em sua maioria, contaminantes de preocupação emergente e compostos fenólicos, que são de difícil degradação, além da remoção de cor, através do estudo com corantes, que é um parâmetro normalmente considerado em tratamentos terciários (TABELA 3.6).

Carra *et al.* (2015) utilizaram alta intensidade com radiação LED-UVC combinado com o processo foto-Fenton para degradação do inseticida acetaprimida, comumente utilizado nas plantações de cítricos. Os resultados obtidos demonstraram altas eficiências com reações em curto intervalo de tempo, assim como nos trabalhos de De la Obra *et al.* (2017) e Davididou *et al.* (2017), utilizando foto-Fenton, porém com LED-UVA.

Com auxílio da TABELA 3.6, ao utilizar lâmpadas de LED, pode-se verificar que o comprimento de onda emitido pela fonte de radiação exerce grande influência na eficiência do sistema, afetando diretamente a remoção do poluente (DE LA OBRA *et al.*, 2017).

Normalmente, a radiação mais utilizada é a UVA, isto porque apresenta menores riscos de manuseio das lâmpadas e os estudos têm objetivado alcançar práticas mais sustentáveis tanto quanto possível. A radiação UVA está presente em grande parte na radiação solar, ou seja, estudar esse comprimento de onda possibilita a aproximação a estudos que também sejam viáveis com a luz solar.

Ademais, a fotocatalise heterogênea é um dos POA que mais tem utilizado a radiação LED, sob diferentes comprimentos de onda, principalmente aquelas próximas do espectro visível, e por isso são reações lentas, sem, contudo, apresentar prejuízos quanto à eficiência do processo, uma vez que operacionalmente são bastante vantajosas. Moreira *et al.* (2016) concluíram que os LEDs que emitem comprimento de onda UVC podem ser até 10 vezes mais caros do que aqueles que emitem comprimento de onda visíveis ou próximo a essa faixa.

Como discutido anteriormente, quando a radiação LED está no espectro visível, ou seja, $400 < \lambda < 700$ nm, a degradação do contaminante é mais lenta (WANG e LIM, 2010; JAMALI *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2016; ZAZO *et al.*, 2016), por isso se faz necessário o uso de maiores

quantidades de reagentes para atingir a mesma remoção que processos que utilizam radiações com maior energia ou com comprimentos de ondas menores.

No entanto, como sugerido por Matafonova e Batoev (2018), o comprimento de onda preferencial para tratamento de efluentes utilizando processos oxidativos avançados, deve ser quanto maior possível, considerando UVA ou até mesmo faixa visível, devido aos valores de eficiência energética consideravelmente maior e custos mais baixos.

Quanto à matriz de estudo, os trabalhos são comumente realizados em soluções aquosas puras que analisam a degradação do poluente, alguns poucos trabalhos utilizaram processos com radiação LED em efluentes sintéticos e efluentes reais, portanto como já relatado por Matafonova e Batoev (2018) há uma lacuna a ser preenchida com mais trabalhos utilizando matrizes reais.

TABELA 3.6 – Aplicação de POA com radiação LED para tratamento de efluentes.

POA	λ	Matriz aquosa	Composto de interesse	Resultados	Referência
Fotocatálise	UVA 382 nm	Solução aquosa Efluente de ETE	Ibuprofeno $C_0 = 6 \text{ mg.L}^{-1}$	Solução aquosa > 99% Efluente de ETE: 18% Em 30 min	Jallouli <i>et al.</i> (2018)
foto-Fenton	UVA 365 nm	Solução aquosa	Antipirina $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$	> 99% em 60 min (20 mg.L^{-1} Fe e 100 mg.L^{-1} H_2O_2)	Davididou <i>et al.</i> (2017)
foto-Fenton	UVA 365 nm	Efluente sintético	Acetamiprida $C_0 = 200 \mu\text{g.L}^{-1}$	> 99% em 20 min (11 mg.L^{-1} Fe)	De la Opra <i>et al.</i> (2017)
Eletro-fenton	UVA 365 nm	Efluente de vinícola	Cor	51% COD – 60% Cor em 720 min	Díez <i>et al.</i> (2017)
Fotocatálise	455 nm	Solução aquosa	Acid Orange7 (AO7)	Com persulfato > 99% Sem persulfato 24% Em 90 min	Gao <i>et al.</i> (2017)
Cloração	UVC 280 nm	Solução aquosa	Carbamazepina	10 min > 99% (50 mg.L^{-1} Cl)	Wang <i>et al.</i> (2017)
Fotocatálise	UVA 365 nm	Solução aquosa	Dodecilbenzeno-sulfonado	94% em 480 min	Dominguez <i>et al.</i> (2016)
Fotocatálise	455 nm	Solução aquosa	Rhodamine B (RhB) $C_0 = 0,1 \text{ mM}$	> 99% em 180 min (7 mM de persulfato e $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ de k-Fe)	Gao <i>et al.</i> (2016)
foto-Fenton	UVA 365 nm	Efluente industrial	COD	75% COD em 360 min (286 mg.L^{-1} Fe e 5459 mg.L^{-1} H_2O_2)	Rodríguez-Chueca <i>et al.</i> (2016)
foto-Fenton	UVA 400 nm	Solução aquosa	Fenol	95% em 70 min (10 mg.L^{-1} Fe)	Pliego <i>et al.</i> (2016)
Fotocatálise	UVA 400 nm	Solução aquosa	Fenol	85% COD em 200 min	Zazo <i>et al.</i> (2016)
Fotocatálise /Ozonização	UVA 382 nm	Efluente de ETE	DCF, IBP, NPX, E2, EE2 e outros 17 MP	> 99% em 26 min	Moreira <i>et al.</i> (2016)
foto-Fenton	UVC 256 nm	Efluente sintético	Acetamiprida $C_0 = 100 \mu\text{g.L}^{-1}$	> 99% em 20 min ($3 \times 3 \text{ mg.L}^{-1}$ Fe^{2+} e 12 mg.L^{-1} H_2O_2)	Carra <i>et al.</i> (2015)
Fotocatálise	465 nm	Solução	Bisphenol A (BPA)	> 99% em 300 min	Wang e Lim (2010)

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostragem do efluente

O efluente utilizado na presente pesquisa foi proveniente de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (ETE) que utiliza o processo de lodos ativados convencional e foi projetada para atender uma vazão de $4,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e uma população de 1,6 milhões de habitantes.

O efluente foi coletado após o decantador secundário da ETE, foram utilizados recipientes de vidro para coleta a fim de evitar a adsorção dos contaminantes nas paredes dos mesmos. As coletas ocorreram no período da manhã, aproximadamente às 09h00 e as amostras foram diretamente encaminhadas para o Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG (DESA), onde foram armazenadas na câmara fria a uma temperatura de aproximadamente 4°C , para posterior caracterização e por conseguinte realização dos experimentos.

A amostragem foi realizada em três campanhas. A primeira delas consistiu de uma amostragem composta durante cinco dias, ocorrida no mês de setembro de 2017, dos dias 18 a 22, de segunda a sexta-feira. Nesta etapa, em todos os dias foram coletados cinco litros de efluente em uma garrafa de vidro. Para cada ensaio que utilizaria o efluente desta campanha, eram misturados 200 mL de cada garrafa, originando assim uma amostra composta, a qual também foi caracterizada.

A segunda campanha, referente a uma amostragem simples, ocorreu no dia 09 de janeiro de 2018, no volume de 28 litros. Este efluente foi utilizado para os ensaios constituintes do planejamento fatorial do foto-Fenton com radiação LED. Por fim, a terceira e última campanha foi coletada no dia 15 de fevereiro de 2018, no volume de 15 litros. Com este efluente coletado foram feitos os ensaios controle.

4.2 Caracterização do efluente

O efluente foi caracterizado de acordo com os parâmetros e seus respectivos métodos relacionados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 – Relação de parâmetros analisados e seus respectivos métodos utilizados.

Parâmetros	Métodos e equipamentos
Alcalinidade	APHA, 2012 (Método 2320B – Titulometria potenciométrica)
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	Analizador de Carbono Orgânico Total (Shimadizu TOC-V CPN)
Condutividade	APHA, 2012 (Método 2510B – Ponteciométrico)
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	APHA, 2012 (5220D– Colorimétrico de refluxo fechado)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	APHA, 2012 (Oximétrico – 5-Day BOD Test)
Dureza	APHA, 2012 (Método 2340C – Titulométrico)
Estrogenicidade	Routledge e Sumpter (1996) – Yeast Estrogen Screen (YES)
pH	APHA, 2012 (Método 4500B – Potenciométrico)
Sólidos Suspensos Totais (SST)	APHA, 2012 (Método 2440D)
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	APHA, 2012 (Método 2540A)
Toxicidade aguda	ABNT:NBR 15.411-3 (<i>AliivibrioFisheri</i> MICROTOX® modelo 500 Analyzer (SDI))

Para a análise de estrogenicidade e também para a identificação dos compostos de interesse, foi necessária uma etapa de extração em fase sólida dos compostos presentes no efluente.

4.3 Extração em Fase Sólida

A extração foi feita seguindo o método US EPA 1694 (USEPA, 2007), com o auxílio do equipamento *Manifold* (Waters 20 positions Extraction Manifold) ligado a uma bomba de vácuo, o qual permite o encaixe de cada cartucho de extração e por sucção a vácuo propicia a passagem do líquido pelo cartucho, retendo os analitos de interesse.

Cabe ressaltar que, com a finalidade de evitar possíveis contaminações toda a vidraria utilizada durante os experimentos e processo de extração foram limpas de acordo com o seguinte procedimento: primeiramente foram lavadas com uma solução de Extram® 2,5%, depois retirado todo o produto com água destilada, feito isso, foram submetidas à tríplice lavagem em banho de ultrassom (Elmasonic E 180H de 37 kHz) durante 15 minutos a 35°C, sendo a primeira lavagem feita com uma solução de ácido nítrico (HNO₃) 3% e as outras duas apenas com água ultra pura. O reator de LED e os garrafões de coleta de efluente foram lavados três vezes, a primeira lavagem com Extram® 2,5% e água destilada, a segunda com a

mesma solução de ácido nítrico e a terceira com água ultra pura (adaptado de QUEIROZ *et al.*, 2014), estes recipientes não foram submetidos ao banho de ultrassom.

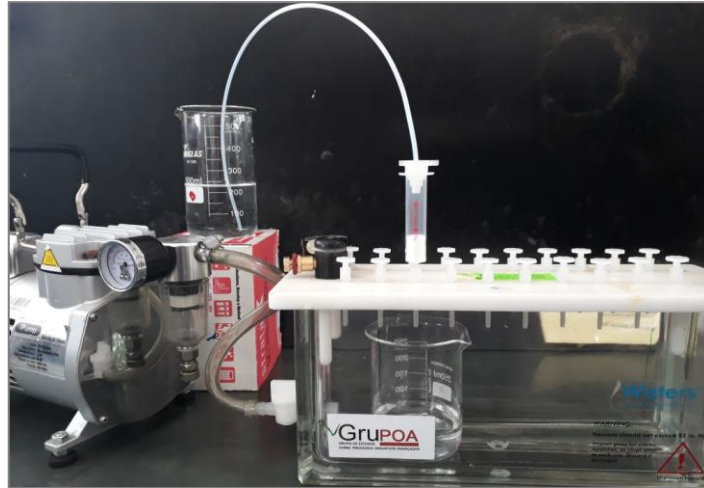
Inicialmente, as amostras no volume de 300 mL, seguindo a metodologia de Leite *et al.* (2010), foram filtradas a vácuo utilizando membranas pré-filtro de fibra de vidro (PVDF – Macherey-Nagel modelo 85/70BF com diâmetro 47 mm) porosidade de aproximadamente, 1,2 μm uma vez que, segundo Dias *et al.* (2015), retém menos compostos que conferem estrogenicidade em comparação a filtros com porosidade de 0,45 e 0,22 μm . Esta etapa da metodologia fez com que fossem analisados somente os compostos presentes na fase dissolvida da amostra ambiental. Após a filtração a vácuo, houve o ajuste do pH para 3, utilizando a solução de ácido clorídrico (HCl) 30% v/v (BILA, 2005).

Em seguida foi realizado o condicionamento do cartucho de extração (Phenomenex Strata X[®]), esta primeira etapa da extração tem como finalidade promover a ativação dos sítios de ligação da fase polimérica do cartucho, para que fiquem disponíveis para os analitos contidos na amostra. O cartucho utilizado para extração foi escolhido devido à sua capacidade de reter analitos polares e não-polares, uma vez que possui características de dois grupos diferentes, um hidrofílico e outro lipofílico (QUEIROZ *et al.*, 2014; SILVA, 2015).

Esta etapa consistiu em passar pelo cartucho as soluções na seguinte ordem: 2 alíquotas de 5 mL de metanol grau HPLC, para remover possíveis interferentes, 2 alíquotas de 5 mL de água ultra pura; 2 alíquotas de 3 mL de água ácida em pH 2, para que a fase estacionária do cartucho fique com uma matriz semelhante à amostra que será utilizada, ajustado com solução de HCl 30% v/v (QUEIROZ *et al.*, 2014). É importante salientar que, de acordo com o método US EPA 1694 (USEPA, 2007), o cartucho não pode secar entre os passos do condicionamento a fim de evitar o rompimento da fase estacionária.

Após o condicionamento do cartucho, a extração foi feita a uma vazão de 5-10 mL.min⁻¹, utilizando mangueiras com a finalidade de provocar a sucção em nível, do béquer com a amostra, até o cartucho, como pode ser visto na FIGURA 4.1. Após todo o líquido passado pelo cartucho, esperou-se o cartucho secar, por aproximadamente 5 minutos (USEPA, 2007) para realizar a etapa de eluição.

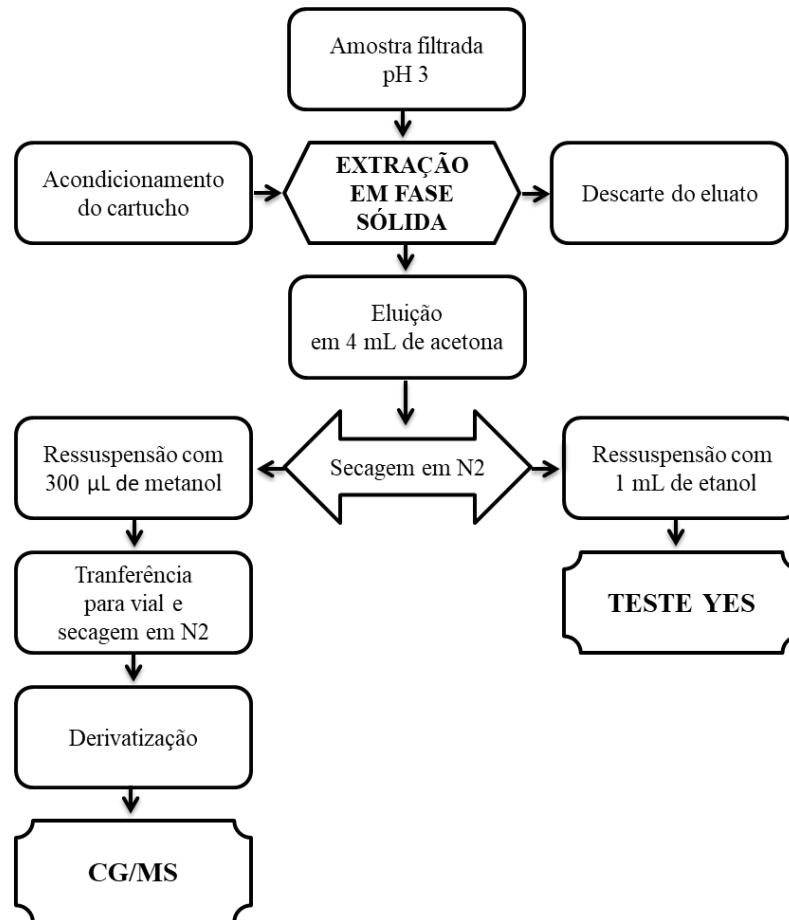
FIGURA 4.1 – Aparato experimental utilizado para a executar a extração em fase sólida.



Na próxima etapa, uma vez que o eluato já foi descartado e os compostos de interesse estão em sua maior parte retidos no cartucho, é realizada a eluição. Ainda com os mesmos equipamentos, agora com frascos âmbar de 20 mL para coletar o extrato eluído, são depositados sobre o cartucho, com cuidado de passar pelas paredes do mesmo e em todo ele, 4alíquotas de 1 mL de acetona grau HPLC (BILA, 2005). Os extratos eluídos foram evaporados em sua totalidade sob fluxo constante de nitrogênio (N₂).

Na etapa de ressuspensão, para as amostras que foram sujeitas ao teste YES, os extratos foram ressuspensos com 1 mL de etanol sob agitação por vórtex, caracterizando assim um fator de concentração de 300 vezes. Os extratos que foram submetidos à análise por cromatografia gasosa, foram ressuspensos com 300 µL de metanol, o que resulta em um fator de concentração de 1000 vezes.

As amostras do efluente antes dos ensaios de foto-Fenton e as amostras após o tratamento proposto seguiram o seguinte esquema representado pela FIGURA 4.2.

FIGURA 4.2 – Esquema da etapa analítica pós Extração em Fase Sólida.

4.4 Determinação da atividade estrogênica – Teste YES

A metodologia escolhida para determinação da atividade estrogênica foi o teste YES, os ensaios foram conduzidos em parceria com o laboratório de qualidade ambiental (LAQUA) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

O procedimento utilizado foi aquele originalmente desenvolvido por Routledge e Sumpter (1996) com algumas modificações de Bila (2005). As análises foram realizadas utilizando microplacas para cultura com 96 poços de fundo chato e tampa estéril e as ponteiros utilizadas foram novas e estéreis com posterior descarte após o uso. Com a finalidade de minimizar possíveis contaminações, todo o processo foi feito dentro de uma capela de fluxo laminar.

A primeira placa a ser utilizada para cada ensaio foi destinada à diluição da amostra. Foram transferidos para o primeiro poço de uma microplaca, 200 µL do extrato das amostras ressusensos em 1 mL de etanol, para efetuar a diluição seriada, em etanol, nos demais poços da microplaca na proporção 1:2. Isto foi realizado com a finalidade de garantir que os valores

encontrados de estrogenicidade da amostra estejam dentro da curva do controle positivo do ensaio.

A diluição seriada ocorreu da seguinte maneira: transferiu-se 100 µL da alíquota presente no primeiro poço para o poço seguinte (que continha 100 µL de etanol), realizou-se uma homogeneização do conteúdo e transferiu-se novamente 100 µL do segundo poço para o terceiro, e assim sucessivamente.

Depois das amostras diluídas, as mesmas são transferidas para a placa de análise; cabe destacar que durante o processo recomenda-se não encostar a ponteira na borda dos poços a fim de evitar contaminação dos poços vizinhos. A alíquota contida em cada poço da placa de diluição terá 10 µL de seu volume transferido para a placa de análise, em duplicata, saltando uma fileira entre uma amostra e outra para ocupá-la com o branco do ensaio, ou controle negativo, com a finalidade de evitar a contaminação cruzada. Para as fileiras do branco, adicionaram-se 10 µL de etanol em cada poço. Feito isso, os conteúdos foram evaporados totalmente para posterior ressuspensão.

A ressuspensão se deu através da adição de 200 µL do meio de análise, previamente preparado contendo solução de 80 mg.L⁻¹ de CPRG e levedura aproximadamente com 4.10^{-7} células, em todos os 96 poços da microplaca, colocando primeiro nas fileiras do branco, e depois nas amostras – prática que também tem a finalidade de evitar possível contaminação entre os poços. Vale ressaltar que, a cada batelada de ensaios, uma nova curva padrão do controle positivo de 17β-estradiol foi realizada como referência.

Após este preparo das placas de análise, elas foram seladas com fita adesiva e agitadas por 2 minutos com o auxílio do vórtex para então serem incubadas por 72 horas a uma temperatura de 35°C. Após o período de incubação, as placas foram novamente agitadas e deixadas em repouso por aproximadamente 1 hora, estando prontas para serem encaminhadas à leitora de placas, a qual determina a absorbância a 540 nm para cor e 620 nm para turbidez.

A medição de cor é relativa à atividade estrogênica da amostra, entretanto uma correção desse valor deve ser realizada devido ao crescimento da levedura durante a incubação, quantificada pela turbidez conferida à amostra, de acordo com a Equação Eq.4.1, onde A_{corr} é a

absorbância corrigida, $A_{540\text{Amostra}}$ e $A_{620\text{Amostra}}$ é o valor da leitura da amostra a 540 nm e 620 nm, respectivamente e $A_{620\text{Branco}}$ é o valor da absorbância a 620 nm do branco.

$$A_{\text{corr}} = A_{540\text{Amostra}} - (A_{620\text{Amostra}} - A_{620\text{Branco}}) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

De posse dos valores das absorbâncias corrigidas foram construídas as curvas de dose-resposta dos testes. A partir do ajuste sigmoideal, realizado com o software Origin Pro 8[®], foi possível calcular os valores de CE_{50} das amostras e encontrar os resultados expressos em Eq.4.2, através da equação Eq.4.2, onde y é igual A_{corr} , A_1 é a máxima indução da atividade estrogênica, A_2 é o limite de detecção, x é a concentração da substância estrogênica no ensaio, x_0 é igual ao valor de CE_{50} e p é a inclinação da região mediana da curva como estimado de uma regressão linear/log da parte linear da curva dose-resposta.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + (x/x_0)^p} + A_2 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

4.5 Identificação dos microcontaminantes

A identificação dos microcontaminantes foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (DEQUI/UFOP) com a utilização do cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GCMS-QP 2010 plus – Shimadzu[®]) conforme as condições descritas na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 – Condições cromatográficas.

Parâmetros	Valores utilizados
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da coluna	50 °C
Pressão da coluna	109,6kPa
Rampa de temperatura	10 °C/min; aumento para 260 °C a 150 °C/min; e aumento para 280 °C a 3°C/min (1 min)
Gás de arraste	Hélio
Velocidade linear - gás de arraste	45 cm.s ⁻¹
Tempo de corte do solvente	5,5 min
Modo de injeção	Splitless
Tempo total de análise	22,67 min

Fonte: SANSON, 2012.

Para realização da análise, a amostra previamente preparada, com 300 µL de volume, teve 100 µL transferidos para um *vial* de cromatografia gasosa, com um *insert* em seu interior, e 70 µL para outro *vial* também com *insert*, que representará a mesma amostra, porém fortificada com a finalidade de calcular o efeito da matriz em análise, no caso, o efluente da ETE. Estas alíquotas são novamente evaporadas sob fluxo constante de N₂. Após a evaporação, a amostra é novamente ressuspensa, desta vez a finalidade é a derivatização.

A derivatização consiste na inserção de um reagente derivatizante que substitui os hidrogênios ativos na molécula do contaminante por grupos de elevada massa molecular, resultando em um aumento na massa da estrutura molecular e redução da polaridade da mesma, que por consequência, reduz também as respectivas temperaturas de ebulição e altera o padrão de fragmentação do novo analito formado (SANSON, 2012).

Estas alterações nas propriedades dos contaminantes permitem uma melhoria na identificação e quantificação dos analitos, uma vez que os compostos de interesse, em sua maior parte, são polares com altas temperaturas de ebulição. Esta etapa consiste na adição de 25 µL do padrão interno deuterado, que contém 200 ppb de 4-nonilfenol com piridina como solvente, e 75 µL de BSTFA com 1% de TMCS (bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida com 1% de trimetilclorosilano). Com o *vial* devidamente tampado, o líquido é agitado manualmente e levado à estufa a 80°C por 30 minutos, passado este tempo, as amostras estão prontas para serem injetadas no equipamento (SANSON, 2012).

Assim, puderam ser identificados e quantificados através dos valores obtidos na integralização da área de pico para cada analito: IBP, 4-OP, 4-NP, GFB, NPX, BPA, DCF, E1, E2, EE2 e E3.

4.6 Avaliação da toxicidade aguda

Dentre os testes de toxicidade aguda, a utilização da bactéria luminescente *Aliivibrio fischeri* apresenta algumas vantagens como praticidade e simplicidade de operação, rapidez na análise, alta sensibilidade, pequeno volume de amostra e ausência de animais expostos a ensaios laboratoriais (JACOB *et al.*, 2016).

Desta forma, as amostras iniciais e finais de todos os ensaios das etapas de planejamento fatorial e dos ensaios controle foram submetidas à análise de toxicidade aguda utilizando

como organismo teste a bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri*, com a utilização do equipamento Microtox® Model 500 Analyser (SDI), segundo o procedimento descrito na norma técnica da ABNT:NBR 15411-3 (BRASIL, 2012) e as instruções do fabricante do equipamento.

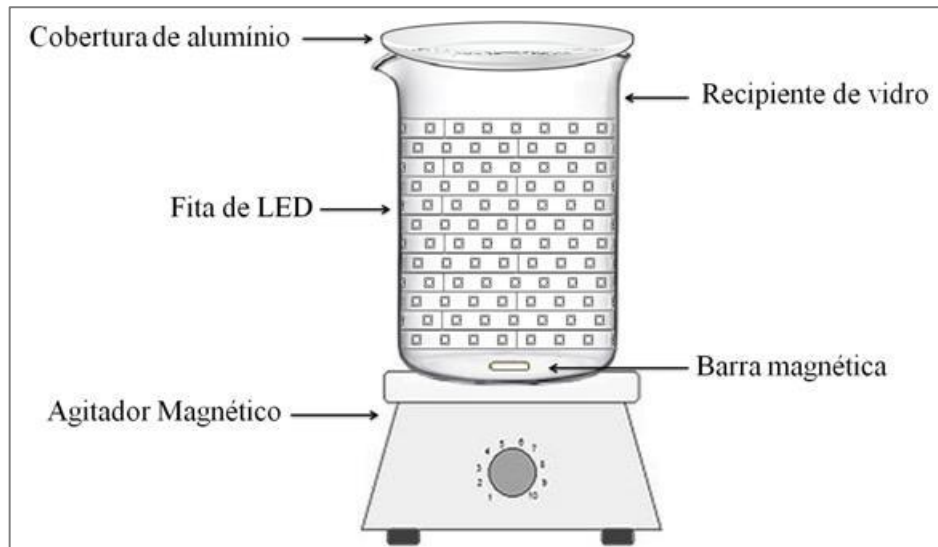
Neste teste inicialmente a bactéria encontra-se liofilizada a uma concentração de 10^8 células por ampola e é ressuspensa em solução de reconstituição fornecida pelo fabricante do kit comercial. Na sequência, as amostras que já se encontram filtradas e em pH ajustado para próximo de 7, são submetidas à diluição seriada utilizando solução de cloreto de sódio (NaCl) a 2%. Em seguida, a bactéria é exposta à amostra em diferentes diluições e realiza-se a leitura da fluorescência antes da exposição e após 5, 15 e 30 minutos de exposição.

A partir dos valores obtidos para a luminescência das amostras, é realizado o cálculo do efeito tóxico por meio do *software* Microtox Omni 4.1 que os compara com a luminescência do controle, no qual a bactéria é exposta à solução de diluição. No modo utilizado, *Basic Test*, a dose máxima de exposição da amostra à bactéria é de 81,9% e os resultados calculados pelo *software* são expressos em CE_{50} . Ressalta-se que, quanto menor a CE_{50} , maior a toxicidade da amostra. Estes valores foram convertidos a Unidade de Toxicidade Aguda (a.T.U) e nesta conversão, quanto maior a a.T.U, mais tóxica é a amostra (STARLING, 2016).

4.7 Montagem do fotorreator com radiação LED

Todos os experimentos que tiveram como radiação o LED foram conduzidos com a utilização de um fotorreator construído segundo Gao *et al.* (2017) e Wang e Lim (2010). O fotorreator, conforme esquema mostrado na FIGURA 4.3, foi feito em um béquer de 2L envolto por 5 m de fita LED (5 mm de altura) na cor branca com potência de 12 W.m^{-1} e revestido externamente em sua totalidade por papel alumínio; por fim, um vidro relógio também revestido por papel alumínio é usado como tampa do reator, para minimizar a influência da luz ambiente. O mesmo é colocado sobre o agitador magnético durante os experimentos.

FIGURA 4.3 – Esquema representativo do fotorreator de LED utilizado nos experimentos.



O espectro da radiação emitida foi medido com o auxílio de um espectroradiômetro da marca Ocean Optics, modelo USB2000+XR1-ES, que registra a radiação desde o comprimento de onda de 200 nm até 1025 nm.

Com a finalidade de conhecer as propriedades do fotorreator construído, foi realizado um ensaio de actinometria de acordo com o método proposto por Hatchar e Parker (1956), que permite obter o fluxo fotônico emitido pela fita de LED através da parede de vidro do reator. Foi utilizada a equação Eq. 4.3 com os dados obtidos no comprimento de onda de 458 nm, sendo o rendimento quântico de $\Phi_{\text{Fe}^{2+}} = 0.85$ e concentração da solução actinométrica igual a 0.15 mol.L^{-1} .

$$I = \frac{A * V1 * V2}{\Phi_{\text{Fe}^{2+}} * C * d * t * V3} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Sendo I: intensidade luminosa;

A: absorvância;

V1: volume de solução actinométrica irradiada;

V2: volume do balão utilizado para diluição;

$\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$: rendimento quântico do actinômero;

C: concentração da solução actinométrica;

d: diâmetro do reator;

t: tempo em minutos;

V3: volume da alíquota coletada.

4.8 Ensaios preliminares de foto-Fenton LED

Tendo o propósito de conhecer o comportamento da reação de foto-Fenton LED no efluente da ETE, assim como o tempo de reação e determinar a melhor razão $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, bem como as dosagens ótimas dos reagentes que serão utilizadas nos ensaios do planejamento fatorial, foram realizados ensaios preliminares de foto-Fenton LED com o efluente em estudo com pH ajustado próximo a 3.

A fonte de ferro utilizada se deu através do reagente sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Synth) e o peróxido de hidrogênio P.A (H_2O_2 – Merck) foi utilizado na concentração de 30% (m/v) com a aplicação do volume adequado para as concentrações utilizadas na TABELA 4.3. A duração destes ensaios era inicialmente indeterminada, ou seja, a reação foi observada até não haver mais peróxido de hidrogênio residual, que era medido ao longo do tempo de reação através do Método do Metavanadato (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

Além do peróxido de hidrogênio residual, também foi medida a DQO ao longo do tempo e monitorado o pH e a temperatura. Para realização das análises de acompanhamento foi adicionada a enzima catalase para parar a reação de Fenton, uma vez que a mesma é capaz de remover o peróxido residual, decompondo-o em água e oxigênio. Isto ocorreu através da adição de alíquotas de 0,1 de uma solução previamente preparada da enzima catalase (Sigma-Aldrich – C9322 – 460 mg.L^{-1} em tampão de fosfato) em 1,9 mL de efluente, proporcionalmente ao volume das amostras e as mesmas eram deixadas em repouso por 1 hora, segundo a metodologia proposta por Poole (2004).

Inicialmente, foi escolhido para análise as concentrações de 60 mg.L^{-1} de Fe^{2+} para 350 mg.L^{-1} de H_2O_2 , decorrente da condição ótima encontrada por Rocha (2017), que analisou a remoção da estrogenicidade aplicando foto-Fenton solar em efluente sintético proveniente de um sistema de tratamento por lodos ativados convencional.

Com a finalidade de conhecer o comportamento do efluente em estudo com o processo de foto-Fenton LED, esta condição foi considerada como ponto central e as demais condições utilizadas nos ensaios preliminares encontram-se na TABELA 4.3, com as respectivas concentrações dos reagentes. Sendo, para o Ferro, 20 mg.L^{-1} a menor concentração, 60 mg.L^{-1} , a condição média e 100 mg.L^{-1} o teor mais alto. E para o Peróxido de Hidrogênio, 200 mg.L^{-1} a menor, 350 mg.L^{-1} a média e 500 mg.L^{-1} o alto.

TABELA 4.3 – Condições experimentais dos ensaios preliminares de foto-Fenton.

Condições experimentais	Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	Razão Fe ²⁺ :H ₂ O ₂
1	20	200	1:10
2	100	200	1:2
3	60	350	1:5,8
4	60	500	1:8
5	20	500	1:25
6	100	500	1:5

4.9 Planejamento fatorial dos ensaios de foto-Fenton LED

A fim de otimizar as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio encontradas nos resultados dos ensaios preliminares, foi delineado um planejamento fatorial, com dois fatores, os quais consistem em diferentes valores, ou níveis, e assim executa-se experimentos para todas as combinações possíveis entre os níveis selecionados.

Este delineamento torna-se importante para analisar a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema possibilitando um ajuste de um modelo de regressão relacionando a resposta aos níveis dos fatores (MONTGOMERY, 1997). Por exemplo, ao aplicar o método de análise de superfícies de resposta, pode auxiliar na obtenção de um ajuste matemático que possibilitará a otimização e obtenção das concentrações ótimas dos reagentes testados (RIBEIRO, 2009).

Para isso, foi considerada a concentração de Fe²⁺ e a concentração de H₂O₂, em dois níveis, baixo e alto, (-1 e +1), resultando em uma matriz do planejamento fatorial 2², como pode ser visto na TABELA 4.4. Todas as 05 combinações (20:100; 20:300; 60:100; 60:300 e o ponto central 40:200; em [Fe²⁺]:[H₂O₂]) foram executadas em triplicata, totalizando 15 experimentos.

TABELA 4.4 – Matriz do planejamento fatorial.

Parâmetros	-1	0	+1
Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)	20	40	60
H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	100	200	300

Todos os ensaios foram realizados durante o tempo de reação de 120 minutos. Nas alíquotas retiradas durante o tempo de reação e no efluente final tratado para análise houve a adição da solução de catalase.

As análises feitas nos pontos de coleta durante a reação foram de acordo com a TABELA 4.5. Ressalta-se que para as análises de COT, DQO e toxicidade, as alíquotas tiveram adição da solução de catalase, ajuste de pH para neutralidade e foram filtradas com membranas de nitrocelulose com porosidade 0,45 μm (Unifil modelo 512.025). Já para as análises de estrogenicidade e CG/MS eram filtradas com membranas pré-filtro PVDF com porosidade 1,2 μm (Macherey-Nagel modelo 85/70BF com diâmetro 47 mm) com pH ajustado para 3 para realização da extração em fase sólida no dia seguinte ao ensaio. E àquelas que foram destinadas à toxicidade, foram congeladas até a análise ser realizada. O pH e a temperatura foram monitorados durante todo o experimento.

TABELA 4.5 – Análises de acompanhamento realizadas durante os experimentos de foto-Fenton LED seguindo o planejamento fatorial.

Tempo de coleta (min)	Análises
0	DQO, Toxicidade, Estrogenicidade (ou CG/MS) e COT
5	COT e H_2O_2 residual
15	COT e H_2O_2 residual
30	Toxicidade, Estrogenicidade (ou CG/MS), COT e H_2O_2 residual
60	COT e H_2O_2 residual
90	Toxicidade, Estrogenicidade (ou CG/MS), COT e H_2O_2 residual
120	Toxicidade, Estrogenicidade (ou CG/MS), COT e H_2O_2 residual

4.10 Ensaios controle

Com o propósito de analisar a influência da coagulação férrica, do peróxido de hidrogênio e da radiação incidente na forma de LED, UVC ou solar, foram realizados ensaios controle na melhor condição encontrada pelos ensaios de foto-Fenton LED (20 mg.L^{-1} de Fe^{2+} e 100 mg.L^{-1} de H_2O_2) (TABELA 4.6).

Os ensaios de coagulação férrica foram feitos com o reagente cloreto férrico (FeCl_3 – Merck) como fonte de Fe^{3+} , espécies responsáveis pela coagulação no pH 3. Após o ajuste do pH do efluente para 3, foi inserido o Fe^{3+} e após o tempo de reação desejado, o pH foi novamente ajustado para próximo de 7, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH - 2 mol.L^{-1})

e foi deixado em repouso por aproximadamente 30 minutos para finalizar o processo de coagulação com a consequente precipitação das espécies férricas.

TABELA 4.6 – Condições experimentais dos ensaios controle.

Controles	Ensaio	Radiação	Ferro (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)
C1	Controle solar	solar	x	x
C2	Controle UVC	UVC	x	x
C3-C4	Coagulação	x	20	x
C5	H ₂ O ₂	x	x	100
C6	Controle LED	LED	x	x

Todos os ensaios controle foram realizados durante 120 minutos e tiveram seus pontos iniciais e finais analisados para determinação dos seguintes parâmetros: pH, temperatura, COD, DQO, toxicidade, estrogenicidade e CG/MS para análise dos microcontaminantes. Deve-se salientar que os jarros do equipamento *Jar-test*, utilizados para os experimentos controle na ausência da radiação, foram substituídos por béqueres de vidro, para evitar a possível adsorção dos contaminantes nas paredes plásticas ou acrílicas.

4.11 Ensaios de comparação com Fenton, foto-Fenton solar, foto-Fenton UVC e H₂O₂/UVC

Foram realizados ensaios de comparação com outros processos oxidativos avançados a fim de se conhecer a interferência dos mesmos na reação, no caso do reagente de Fenton e a influência da fonte de irradiação luminosa seja pela luz solar ou luz UVC. Além disso, a fotoperoxidação UV também foi utilizada como comparação diante da simplicidade operacional deste processo e por ser uma tecnologia já utilizada em algumas ETE.

Os ensaios de Fenton foram realizados em béqueres de 2 L revestidos de papel alumínio para evitar a interferência da luz ambiente, ambos preenchidos com 1,5 litros, utilizando a melhor condição encontrada para o Foto-Fenton LED, 20 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂, em pH próximo a 3. Tiveram duração de 120 minutos e nos pontos iniciais e finais foram feitas análises de COD, pH, temperatura, H₂O₂ residual, toxicidade aguda, estrogenicidade e submetidos à cromatografia gasosa para identificação dos microcontaminantes, respeitando o preparo da amostra para cada análise. O mesmo foi realizado para os ensaios de fotoperoxidação UV e foto-Fenton solar e UVC.

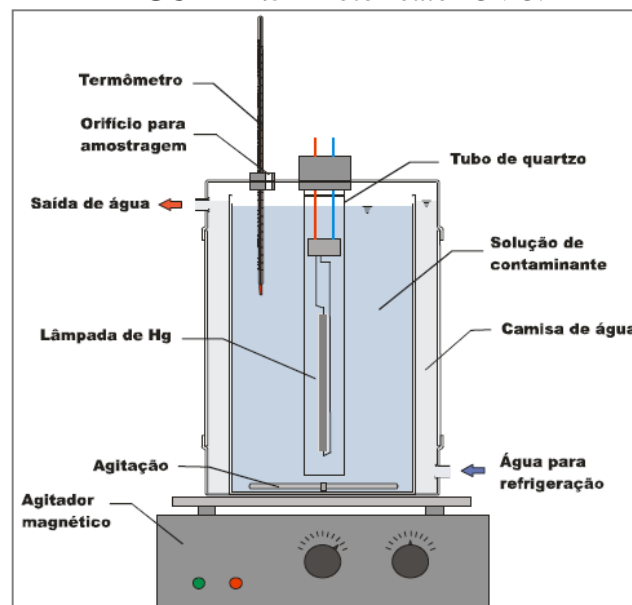
Os ensaios de foto-Fenton solar foram realizados no equipamento *Suntest* (ATLAS CPS+ *solar box*) que possui faixa de emissão de 250 a 765 W.m⁻², utilizando o volume de 500 mL de efluente (FIGURA 4.4).

FIGURA 4.4 – *Suntest* aberto com recipiente de vidro em seu interior.



Os ensaios de foto-Fenton com radiação UVC e fotoperoxidação UV foram realizados no fotorreator circular de bancada, com capacidade para 900 mL, com lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 80 W, inserida em tubo de quartzo de 2 cm de diâmetro com sistema de resfriamento com a finalidade de manter a temperatura próximo de 25°C (FIGURA 4.5).

FIGURA 4.5 – Fotorreator UVC.



Fonte: BOTTREL, 2012.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do efluente

A caracterização do efluente, apresentada na TABELA 5.1, é uma etapa muito importante, pois as concentrações dos parâmetros obtidos pelas análises ajudam a entender o processo e interpretar os resultados dos tratamentos propostos.

TABELA 5.1 – Caracterização do efluente da ETE após tratamento secundário.

Parâmetros	Coleta 01	Coleta 02	Coleta 03	Média anual*
pH	7,7	6,6	7,2	7
Temperatura (°C)	24	27,2	26,5	25,5
Condutividade (µS)	642	428	435	532
SST (mg.L ⁻¹)	76	90	58	41
SDT (mg.L ⁻¹)	280	284	247	314
DQO (mg.L ⁻¹)	64	63	84	73
DBO (mg.L ⁻¹)	40	28	33	31
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	84	81	75	89,3
Dureza (mg.L ⁻¹)	20	23	21	N.A.
Estrogenicidade (ng.L ⁻¹ Eq.E2)	6,8	5,8	4,3	N.A.
COD (mg.L ⁻¹)	19	15	20	N.A.

*dados fornecidos pela ETE referente ao ano de 2015. N.A. – não aplicável.

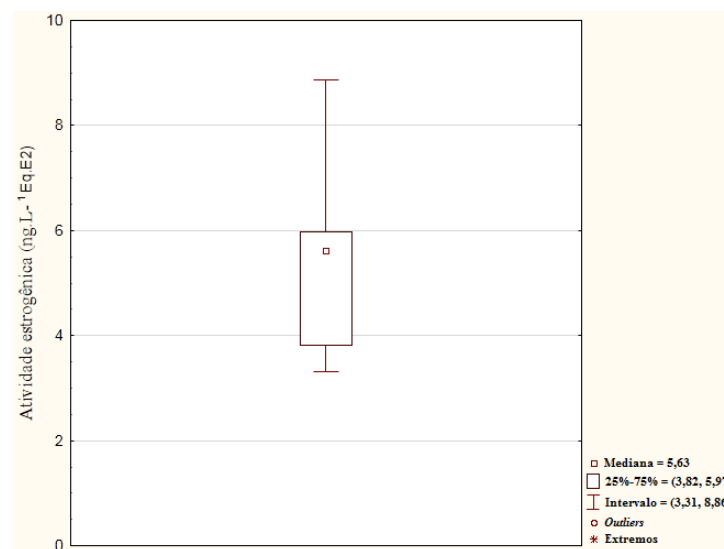
Destaca-se que os parâmetros dureza, estrogenicidade e COD não fazem parte do monitoramento da ETE.

No geral, os valores encontrados de estrogenicidade em efluente de ETE são bastante heterogêneos, Jarosová *et al.* (2014) analisaram 78 efluentes de ETE que utilizaram um mesmo método de análise denominado MVLN. Destes 78, vários valores encontraram-se abaixo do limite de detecção do método, considerando-os como metade do valor de LD, foi encontrado uma média geral de 11,9 ng.L⁻¹ Eq.E2 e mediana de 6,3 ng.L⁻¹ Eq.E2, com um único valor máximo destoante de 173 ng.L⁻¹ Eq.E2. Desconsiderando as amostras abaixo de LD, resultaram em 32 amostras de efluentes, os quais obtiveram o valor médio de 13,9 ng.L⁻¹ Eq.E2 e a mediana de 5,7 ng.L⁻¹ Eq.E2. Os valores encontrados nas três coletas do presente trabalho corroboram com a mediana encontrada no trabalho supracitado.

Como era esperado, verifica-se que não há grande variação na caracterização do efluente da ETE. Dessa forma escolheu-se a forma de amostragem pontual para realização da maioria dos experimentos.

Para cada ensaio de foto-Fenton LED do planejamento fatorial foi realizada uma análise de estrogenicidade do efluente da ETE, considerando todos os valores encontrados nestas análises, expostos na TABELA 5.3, observa-se que o valor médio encontrado foi de 5,39 ng.L⁻¹ Eq.E2 que se aproxima ao valor encontrado de mediana, 5,63 ng.L⁻¹ Eq.E2, como pode ser visto na FIGURA 5.1.

FIGURA 5.1 – Distribuição dos dados de atividade estrogênica.



Conforme encontrado na caracterização do efluente (TABELA 5.1), o valor de estrogenicidade do efluente da ETE, no dia em que a coleta foi realizada, foi de 5,8 ng.L⁻¹ Eq.E2, valor similar ao da mediana encontrada na FIGURA 5.1, ou seja, pressupõe-se que não houve grandes alterações no efluente que estava armazenado a 4 °C ao decorrer dos dias em que foram realizados os experimentos.

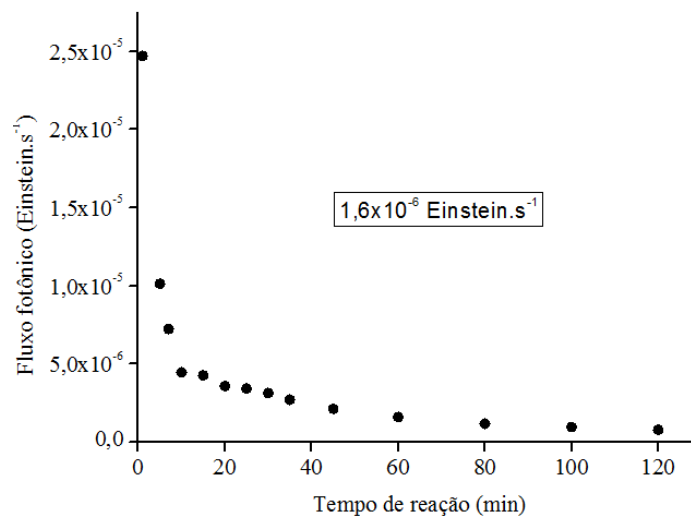
5.2 Caracterização do fotorreator LED

Através do ensaio de actinometria, foi possível observar que a fita de LED demora aproximadamente 30 minutos para estabilizar a emissão de fótons, como elucidado observado pela FIGURA 5.2, por isso, foi importante aguardar este tempo antes de iniciar a reação de foto-Fenton, caso contrário, o estudo da cinética de degradação dos compostos de interesse poderia ser comprometido.

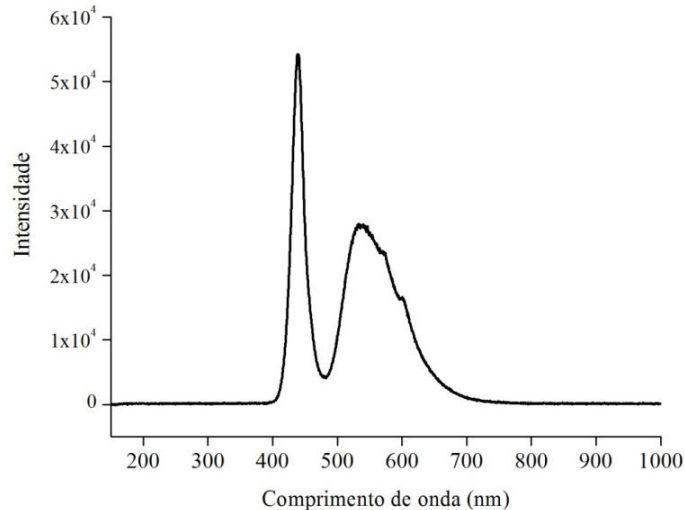
Foi encontrado o valor de $1,6 \times 10^{-6}$ Einstein. s^{-1} , próximo ao que foi encontrado no reator UV utilizado no trabalho de De La Cruz *et al.* (2012), $1,5 \times 10^{-6}$ Einstein. s^{-1} , que também utilizou o processo de foto-Fenton para remoção de contaminantes de preocupação emergente em efluente de ETE.

Com isso, comprovado pelo ensaio de actinometria, corroborado com os resultados de Kheyrandish *et al.* (2017), o LED, assim como outras tecnologias, também necessita de tempo de estabilização no que se refere ao fluxo fotônico e consequente aquecimento.

FIGURA 5.2 – Actinometria do fotorreator de LED.



Através da medição do espectro de radiação da fita de LED utilizada no fotorreator, pode-se obter o gráfico mostrado pela FIGURA 5.3, o qual possui radiação com o comprimento de onda a partir de 430 nm, com maior emissão a 455 nm, e nota-se uma emissão de banda larga a uma faixa de 500 a 650 nm, que está em concordância com os espectros encontrados na literatura para o LED branco (GAO *et al.*, 2017).

FIGURA 5.3 – Espectro de radiação da fita de LED utilizada na montagem do fotorreator.

5.3 Ensaios preliminares de foto-Fenton com radiação LED

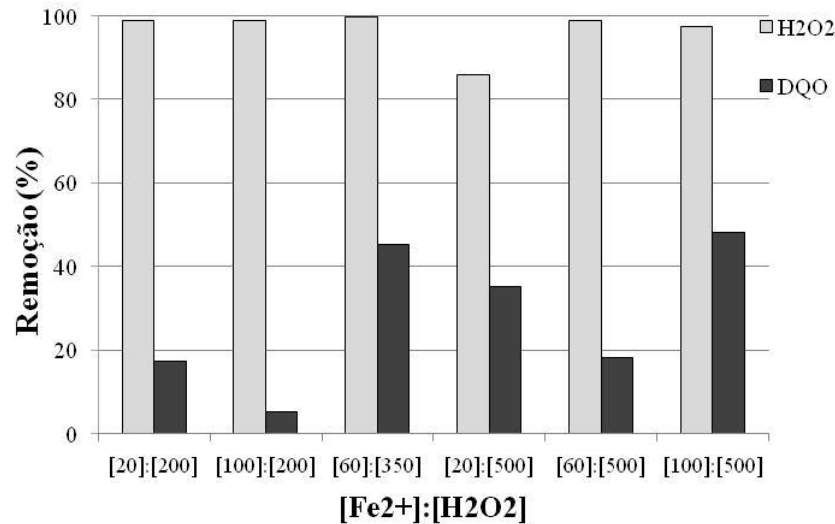
Através dos ensaios preliminares de foto-Fenton no fotorreator de LED, foi possível monitorar o pH, que manteve-se próximo a 3 em toda a reação e a temperatura, que apresentou aumento contínuo ao longo do tempo, com valores compreendidos no intervalo de 25 a $32 \pm 2^\circ\text{C}$, devido ao aquecimento ocasionado pela fita de LED.

Os tempos de reação de todos os ensaios até o completo consumo de H_2O_2 estão expostos na TABELA 5.2. Àqueles que apresentaram maior tempo de reação se deve ao excesso de H_2O_2 em relação à concentração de ferro, no caso da condição 5.

TABELA 5.2 – Tempos de reação até o consumo total de H_2O_2 para os ensaios preliminares.

Condições	Fe^{2+} (mg.L^{-1})	H_2O_2 (mg.L^{-1})	Razão $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$	Tempo (min)
1	20	200	1:10	210
2	100	200	1:2	180
3	60	350	1:5,8	180
4	60	500	1:8	210
5	20	500	1:25	360
6	100	500	1:5	240

Para avaliar a eficiência do processo através da remoção de DQO, expostas pela FIGURA 5.4, todas as condições foram comparadas considerando 180 minutos de reação, tempo que a maior parte dos ensaios já estava próximo do consumo de todo o H_2O_2 .

FIGURA 5.4 – Percentual de remoção de DQO dos ensaios preliminares.

Através dos resultados de remoção de DQO, a condição considerada como ótima dentre estas testadas foi a de número 3, sendo 60 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 350 mg.L⁻¹ de H₂O₂, uma vez que teve todo o H₂O₂ consumido com 45% de remoção de DQO. As análises de estrogenicidade para esta condição mostraram que o efluente inicialmente apresentava 6,8 ng.L⁻¹ Eq.E2 e reduziu para 3,3 ng.L⁻¹ Eq.E2, mais de 48% de remoção da atividade estrogênica.

Com a finalidade de otimizar as concentrações encontradas e aumentar a remoção de estrogenicidade, foi executado o planejamento fatorial.

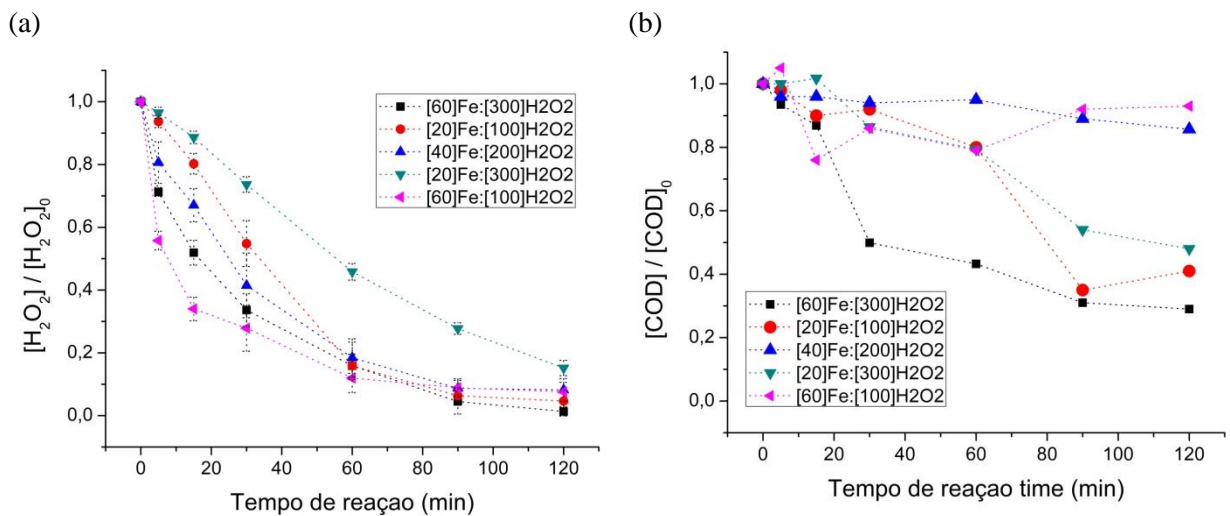
5.4 Ensaios de foto-Fenton segundo o planejamento fatorial

Em todos os ensaios de foto-Fenton com radiação LED o pH apresentou uma leve queda de 3,1 para 2,8 ± 0,05, fato que é justificado devido ao aumento de OH⁻ através das reações que ocorrem no sistema. A temperatura foi monitorada e ao final dos 120 minutos de reação o valor médio encontrado para todos os experimentos foi de 32 ± 2°C, valores tais que não são suficientes para promover alteração na reação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MALATO *et al.*, 2009).

Outro parâmetro monitorado foi o H₂O₂ residual e foi possível observar que a maioria das condições executadas tiveram o H₂O₂ totalmente consumido ou estiveram bem próximo disso, como pode ser observado através da FIGURA 5.5-A, com exceção da condição que utilizou 20 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 300 mg.L⁻¹ de H₂O₂, que apresentou excesso de H₂O₂ com valor médio de 46 mg.L⁻¹ de H₂O₂ ao final da reação.

Verificou-se também que o H_2O_2 pode ter sido limitante para a reação na condição [60]Fe:[100] H_2O_2 , uma vez que foi rapidamente consumido (70% nos primeiros 30 minutos de reação) não ficando portanto disponível para mineralização da fração orgânica restante no efluente. Por outro lado, a condição [20]Fe:[300] H_2O_2 apresentou excesso de H_2O_2 , em relação à concentração de ferro, pois foi a condição com menor consumo de H_2O_2 ao longo da reação, uma vez que na presença de menores concentrações do catalisador as reações tendem a ser mais lentas.

FIGURA 5.5 – Parâmetros monitorados ao longo do tempo de reação dos ensaios do planejamento fatorial. a) Degradação do H_2O_2 . b) Degradação do COD.

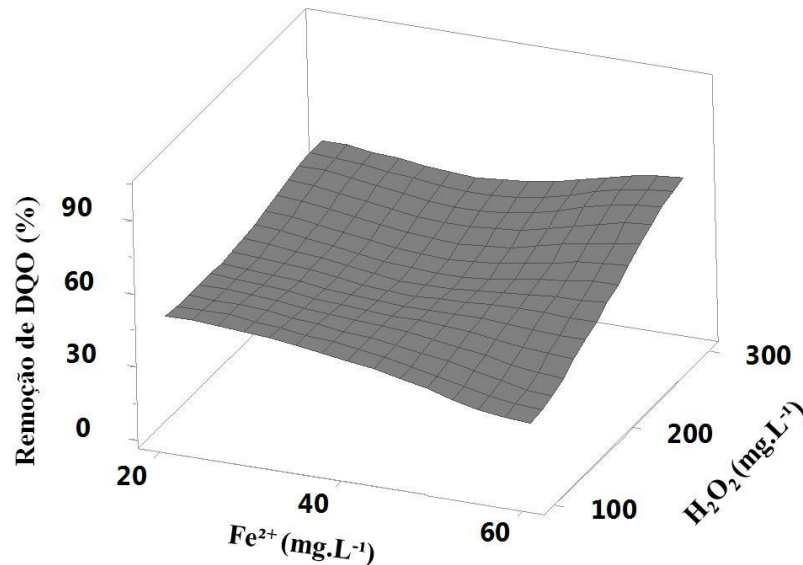


Em relação à mineralização dos compostos, medida pelos valores de degradação do carbono orgânico dissolvido (COD), apresentados na FIGURA 5.5-B, pode ser verificado que a proporção [20]Fe:[100] H_2O_2 proporcionou uma remoção de COD de 60% e consumo total de H_2O_2 , o que pode representar uma diminuição no consumo de reagentes, com conseqüente diminuição dos custos do processo, entretanto é necessário observar os valores de remoção de estrogenicidade, toxicidade e microcontaminantes associados a essa condição.

Considerando a remoção de DQO, o gráfico de superfície de resposta, representado pela FIGURA 5.6, indica uma maior dependência da eficiência de remoção de DQO na concentração de H_2O_2 , ou seja, quanto maior a concentração de H_2O_2 , maior a remoção de DQO. As substâncias sequestrantes de radical hidroxila presentes no efluente podem causar uma maior demanda de peróxido de hidrogênio, explicando assim maiores eficiências de remoção de DQO alcançadas com maiores concentrações de H_2O_2 . Após análise estatística, a

influência dos reagentes considerando estas concentrações testadas para remoção de DQO, não apresentou ajuste por nenhum modelo matemático.

FIGURA 5.6 – Remoção de DQO nos experimentos do planejamento fatorial.



Uma vez que o efluente tratado a nível secundário possui baixa concentração de DQO e já está adequado para lançamento, de acordo com a legislação pertinente, o parâmetro principal de análise foi a remoção de estrogenicidade.

5.5 Avaliação da atividade estrogênica

Como pode ser visto na TABELA 5.3, no geral, os valores de estrogenicidade encontrados ao final das condições experimentais de foto-Fenton estão em concordância com aqueles encontrados por Svenson *et al.* (2003), que também utilizou o método YES, em uma pesquisa feita compreendendo diferentes ETE que possuem o sistema de tratamento por lodos ativados, porém combinados com precipitação química utilizando diferentes reagentes, o mínimo encontrado foi menor que 0,1 e o máximo, 12,5 $ng.L^{-1}$ Eq.E2.

Todavia, os valores de atividade estrogênica ao longo do tempo das condições experimentais analisadas apresentaram-se com bastante variação, incluindo a replicata da mesma condição experimental com o mesmo efluente.

Durante a reação dos ensaios da condição de [60]Fe:[300]H₂O₂, houve a formação de compostos que conferiram atividade estrogênica ao longo do tempo, provavelmente

subprodutos de degradação incompleta (TERNES *et al.*, 2003). Na segunda condição, [20]Fe:[100]H₂O₂, houve remoção da estrogenicidade ao longo do tempo nos dois ensaios. A terceira condição, [40]Fe:[200]H₂O₂, ocorreu o mesmo que na primeira, um ensaio apresentou formação de subprodutos mais estrogênicos, e outro remoção da atividade estrogênica. As condições experimentais, [20]Fe:[300]H₂O₂ e [60]Fe:[100]H₂O₂, não apresentaram remoção de estrogenicidade ou proporcionaram o aumento da atividade estrogênica no efluente, com exceção do ensaio 1 da condição [60]Fe:[100]H₂O₂, que apresentou um percentual pouco expressivo igual a 21% de remoção.

TABELA 5.3 – Valores de atividade estrogênica dos ensaios de foto-Fenton LED ao longo do tempo, em ng.L⁻¹ Eq.E2.

Tempo (min)	[60]Fe:[300]H ₂ O ₂		[20]Fe:[100]H ₂ O ₂		[40]Fe:[200]H ₂ O ₂		[20]Fe:[300]H ₂ O ₂		[60]Fe:[100]H ₂ O ₂	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0	8,86	3,98	3,31	7,36	3,82	5,75	5,97	5,50	5,75	3,63
30	12,22	4,88	1,94	1,42	4,47	2,04	10,12	2,24	2,18	3,05
90	3,81	1,98	1,37	3,51	9,38	2,27	11,61	6,13	2,39	3,13
120	3,78	9,31	1,27	4,06	4,37	2,34	6,35	5,64	4,55	5,05

Ao avaliar as três condições do planejamento fatorial, nível mínimo, máximo e central, foi obtida uma concordância nos resultados em percentual de remoção de estrogenicidade, quando é considerado o ensaio de maior remoção para cada condição ([60]Fe:[300]H₂O₂, ensaio 1, remoção de 57%; [20]Fe:[100]H₂O₂, ensaio 1, remoção de 62%; [40]Fe:[200]H₂O₂, ensaio 2, remoção de 59%). Com a obtenção destes valores similares para a remoção de atividade estrogênica, é atingido um dos objetivos do planejamento fatorial, que é otimizar as concentrações de reagentes utilizados, ou seja, permite utilizar a condição, dentre aquelas testadas, com menor consumo de reagentes sem comprometer o resultado.

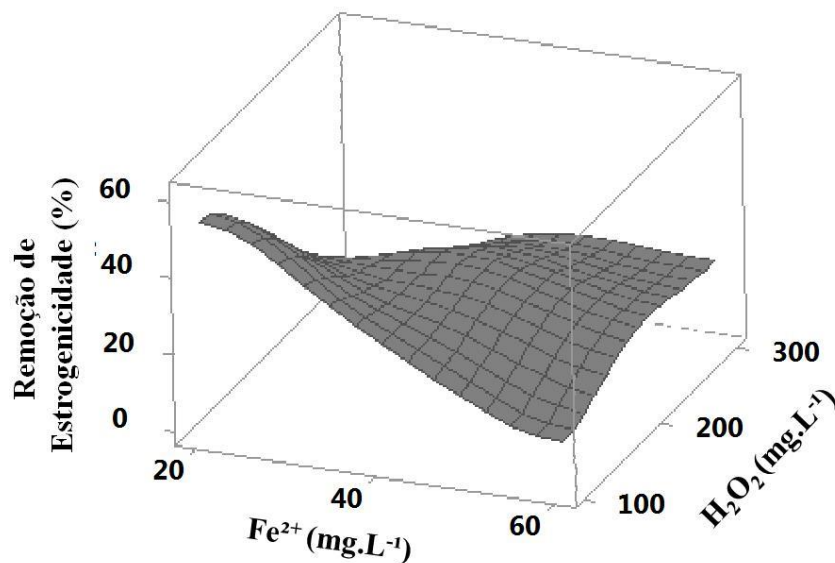
Seguindo este raciocínio, a condição com 20 mg.L⁻¹ e 100 mg.L⁻¹ apresenta o menor gasto de reagentes e dentre as condições analisadas, aquela mais favorável para remoção de estrogenicidade do efluente, também foi a condição que alcançou o menor valor absoluto de atividade estrogênica ao final do experimento (1,27 ng.L⁻¹ Eq.E2). Observa-se que este valor não sofreu grandes variações ao longo do tempo (30, 90 e 120 minutos), isto pode ser justificado devido à degradação final dos metabólitos ocorrer mais lentamente, em comparação ao composto inicial a concentrações mais elevadas (AURIOL *et al.*, 2006). Destaca-se que os processos oxidativos avançados como ozonização, fotocatalise e o foto-

Fenton, são conhecidos por serem capazes de remover significativamente a atividade estrogênica de efluentes, no entanto, em muitos casos, há a permanência de estrogenicidade residual no efluente pós-tratamento (ESPLUGAS *et al.*, 2007).

Há de se considerar, contudo, que alguns contaminantes podem reagir com outras substâncias presentes no efluente real, como brometos ou matéria orgânica residual dissolvida e originar novos compostos intermediários como bromatos, carbonilas e nitrosaminas, os quais podem alterar o comportamento frente aos ensaios de estrogenicidade, dessa forma aumentando o valor da mesma (BUI *et al.*, 2016).

Considerando os valores médios das duplicatas dos ensaios, foi possível obter um gráfico de superfície resposta exposto através da FIGURA 5.7. Para estas concentrações testadas, em relação à estrogenicidade, também não foi encontrado um modelo matemático que se ajuste a estes resultados.

FIGURA 5.7 – Remoção de estrogenicidade nos experimentos do planejamento fatorial.



5.6 Avaliação dos microcontaminantes de interesse

A avaliação da remoção dos 11 microcontaminantes foi calculada através do valor da área (A) do pico do analito no efluente pós-tratamento dividido pela área inicial (A_0) do analito no efluente da ETE. Estes valores estão apresentados na FIGURA 5.8.

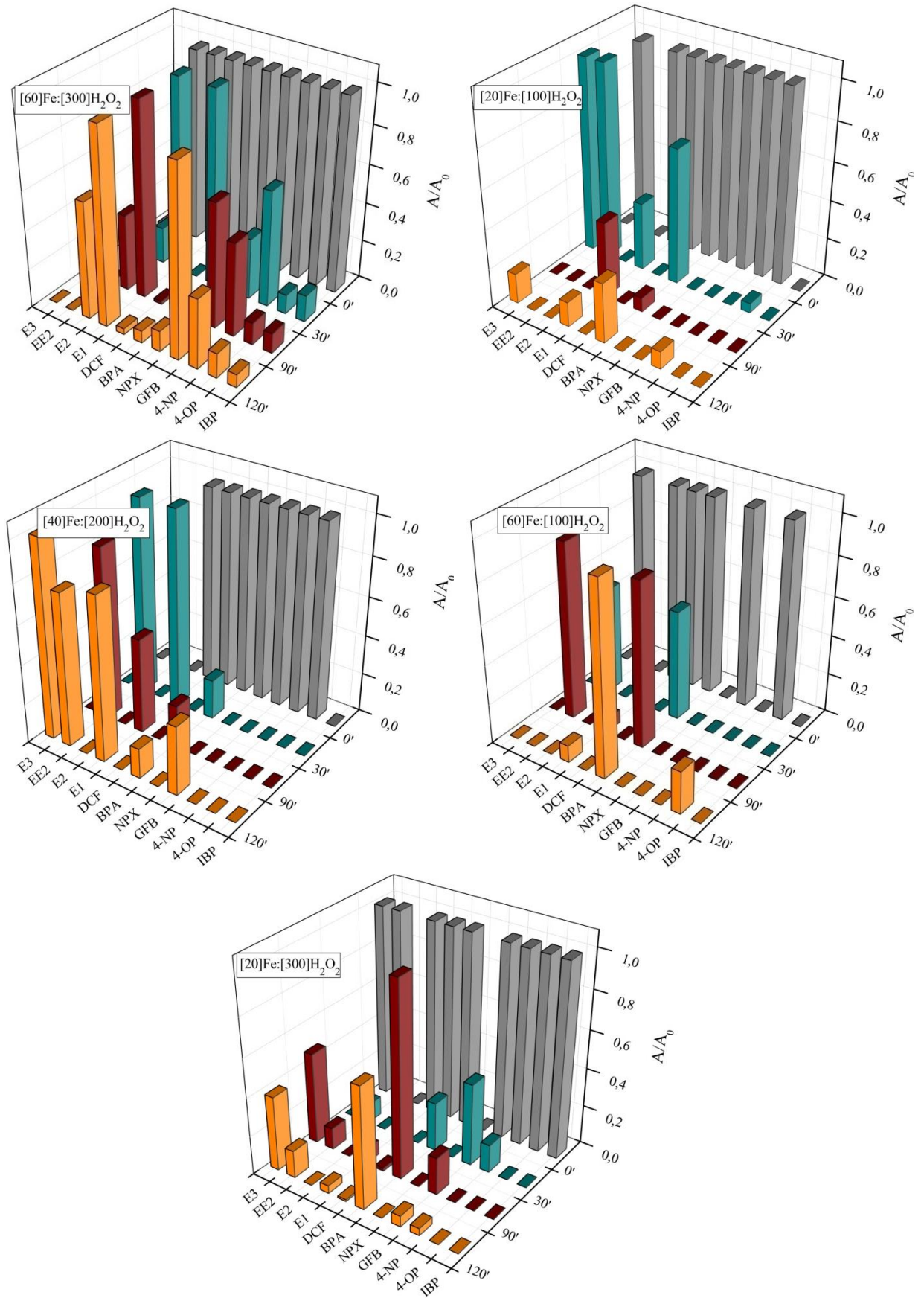
No geral, foi possível associar a atividade estrogênica com os valores obtidos da remoção dos contaminantes de preocupação emergente em estudo. Isto porque, dos 11 compostos analisados, 7 são amplamente associados à atividade estrogênica, que são os desreguladores endócrinos E1, E2, E3, EE2, BPA, 4-OP e 4-NP. Entretanto, alguns estudos apontam que a genfibrozila pode apresentar estrogenicidade, identificado pelo método de *E-screen* (ISIDORI *et al.*, 2009) assim como o diclofenaco, que foi detectado pelo método *in vivo* de análise por indução de VTG em peixes (GRÖNER *et al.*, 2017).

A condição experimental responsável pelo maior percentual de remoção de atividade estrogênica, [20]Fe:[100]H₂O₂, também foi a que apresentou maior diminuição na razão das áreas dos contaminantes analisados ao longo do tempo de reação. Verificou-se que ao final do tempo de reação, ainda havia 1,27 ng.L⁻¹ Eq.E2 remanescentes, através da análise dos contaminantes presentes, foi possível observar que os desreguladores endócrinos, E1, E3, BPA e 4-NP não foram completamente removidos, o que pode estar relacionado à não eliminação completa da atividade estrogênica.

Na condição [60]Fe:[300]H₂O₂, elevadas áreas dos picos cromatográficos foram verificados para estrona e 17β-estradiol, sabendo que esses dois compostos possuem elevado potencial estrogênico, os mesmos contribuíram para que os valores de atividade estrogênica estejam maiores nos tempos finais, principalmente a 120 minutos de reação.

Analisando a condição [40]Fe:[200]H₂O₂ também é observado o mesmo comportamento, houve a remoção expressiva no somatório dos microcontaminantes, porém não houve elevada remoção de estrogenicidade, cuja razão das áreas dos picos analíticos dos hormônios permaneceram altas, tais quais a estrona, o estriol e o 17α-etinilestradiol. Ainda para essa condição é importante ressaltar que, inicialmente, não foi detectado o estriol, porém com 120 minutos de reação este composto foi encontrado, isto pode estar associado à degradação/desconjugação de compostos como o 17α-etinilestradiol (TERNES *et al.*, 1999; AURIOL *et al.*, 2006).

FIGURA 5.8 – Degradação dos microcontaminantes ao longo do tempo, por ensaio.



Na condição [60]Fe:[100]H₂O₂ houve o aumento de alguns compostos ao longo do tempo, como bisfenol A e 17 α -etinilestradiol, ambos estrogênicos, que podem ter sido responsáveis pela baixa remoção da estrogenicidade neste ensaio. Contudo como foi um padrão de aumento ao longo do tempo, repetido tanto para as amostras de estrogenicidade, quanto àquelas analisadas por cromatografia, sugere-se que pode ser principalmente devido à formação de subprodutos de degradação.

A condição [20]Fe:[300]H₂O₂ apresentou boa remoção dos contaminantes, porém a degradação dos mesmos pode ter gerado produtos mais estrogênicos que os originais ou devido ao fato de não ter havido degradação por completo de compostos com alto potencial estrogênico, como o EE2. Sabe-se que, dentre os desreguladores endócrinos analisados, o EE2 é aquele com maior potencial estrogênico, portanto mesmo em baixas concentrações, pode ter sido o responsável pelo alto valor da atividade estrogênica.

O diclofenaco foi o único composto que foi removido em sua totalidade em todas as condições experimentais testadas, o que pode estar relacionado ao baixo valor de pKa, ou seja, é um composto com caráter ácido, em meio ácido do tratamento submetido, possivelmente esteve com carga neutra e por isso, favorece a degradação pelo processo de foto-Fenton (SOUZA, 2014).

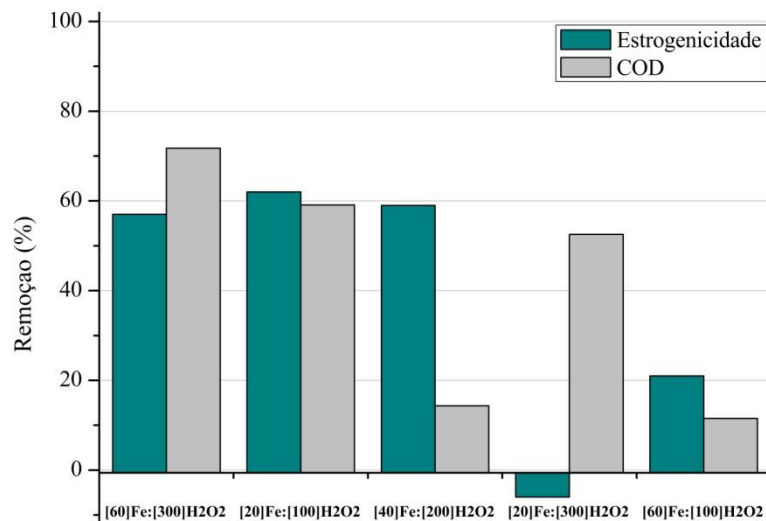
A estrona foi o composto que apresentou a menor recorrência de remoção entre os ensaios. Uma das possíveis justificativas é que, devido ao alto valor de pKa desta substância, o que confere a ela caráter básico em condições neutras, o ambiente ácido do processo de foto-Fenton pode ter influenciado a baixa degradação da mesma (SORNALINGAM *et al.*, 2016).

O estradiol foi o composto de menor ocorrência de detecção de todas as amostras de efluente, antes e pós-tratamento por foto-Fenton. Uma das possíveis causas é devido à alta hidrofobicidade e possivelmente, sua maior ocorrência seria do lodo gerado pela ETE e não no efluente. Ainda de acordo com esta propriedade do composto, o que também pode ter ocorrido é a afinidade com a fase estacionária do cartucho de extração e sua recuperação ter sido baixa. Também, de acordo com Joss *et al.* (2004), esta substância possui baixo tempo de meia vida e desconjuga-se no esgoto.

A FIGURA 5.9 apresenta os percentuais de remoção da estrogenicidade e do COD para os ensaios do planejamento fatorial. Considerando os resultados obtidos, ressalta-se a presença

de possíveis *scavengers*, como íons fosfato, por exemplo, que afetam negativamente a reação, principalmente devido à precipitação de ferro e possível formação do fosfato férrico ($\text{FePO}_{4(s)}$) (NOGUEIRA *et al.*, 2017). Portanto a complexidade das matrizes reais pode dificultar o uso de alguns processos como foto-Fenton, especialmente quando o efluente contém cargas elevadas de substâncias que formam complexos de ferro insolúveis, como constatado por Jallouli *et al.* (2018), ao comparar a degradação do ibuprofeno em solução sintética e matriz real. Bui *et al.* (2016) também ressaltaram que os processos oxidativos avançados podem não degradar completamente os micropoluentes, mas sim os transformar em compostos mais simples e de fácil degradação.

FIGURA 5.9 – Remoção de estrogenicidade e COD nos ensaios do planejamento fatorial.



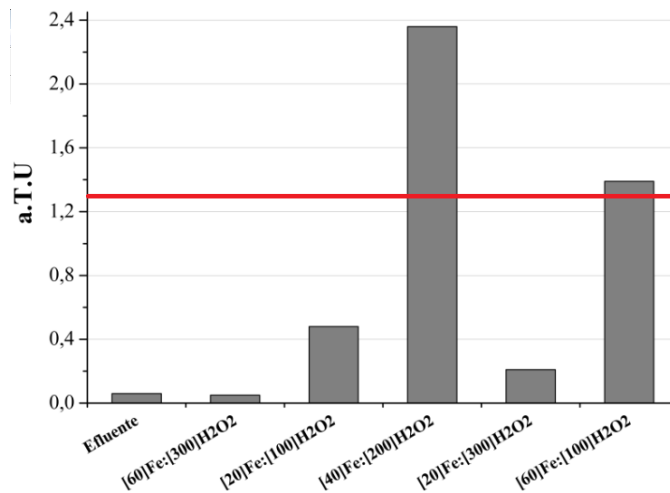
5.7 Avaliação da toxicidade aguda

Após análise de todas as amostras do efluente da ETE, nenhuma delas apresentou toxicidade aguda. Como pode ser observado na FIGURA 5.10, a partir de 1,3 a.T.U a amostra é considerada como tóxica considerando a sensibilidade da bactéria marinha *Aliivibrio fischeri*. Portanto, as condições experimentais, [40]Fe:[200]H₂O₂ e [60]Fe:[100]H₂O₂ do processo de foto-Fenton LED apresentaram toxicidade, possivelmente devido à formação de subprodutos de degradação incompleta, uma vez que estes ensaios tiveram os menores valores de remoção de COD, ou seja, baixa mineralização (TROVÓ *et al.*, 2012).

Por outro lado, três das cinco condições testadas não apresentaram toxicidade aguda ao final do ensaio, assim como ocorreu com o efluente de ETE tratado por foto-Fenton solar no trabalho de Freitas *et al.* (2017).

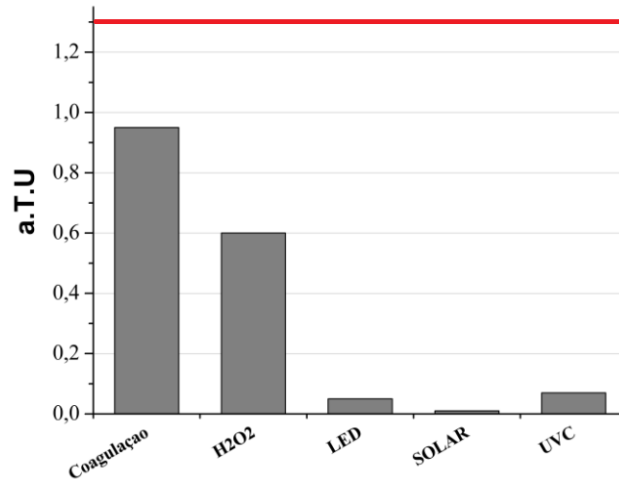
Pode-se dizer, portanto, que no geral, para este organismo, o efluente não apresentou toxicidade, porém não é possível afirmar que não seja tóxico para organismos de outros níveis tróficos. Sabe-se que vários contaminantes de preocupação emergente, como os antibióticos, são tóxicos à *Aliivibrio fisheri*, porém isso normalmente ocorre a concentrações de miligramas por litro (MARCELINO, 2014; FREITAS *et al.*, 2017).

FIGURA 5.10 – Valores de toxicidade aguda do efluente tratado por foto-Fenton LED.

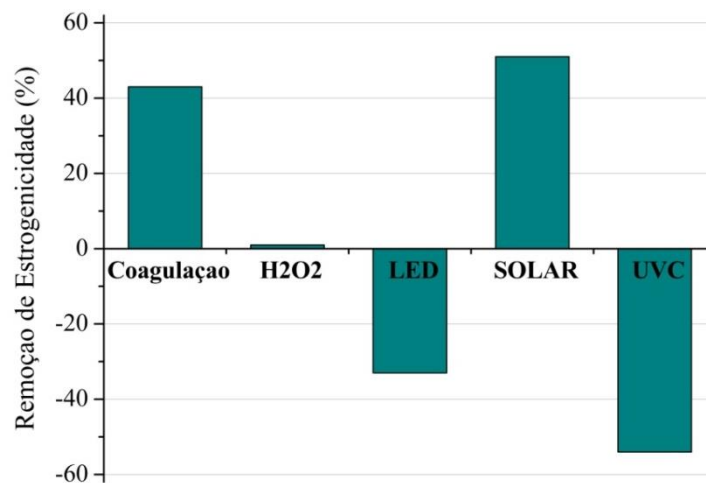


5.8 Ensaios controle

Através da realização dos ensaios controle foi possível observar que, em relação aos parâmetros de COD e DQO, os ensaios controle não apresentaram percentual de remoção. O pH e a temperatura se mantiveram constantes. Em relação à toxicidade aguda, nenhum dos ensaios controle conferiu toxicidade ao efluente, como pode ser observado através dos valores apresentados pela FIGURA 5.11.

FIGURA 5.11 – Toxicidade aguda dos ensaios controle.

Como previsto, o mecanismo de coagulação apresenta um papel importante no processo de tratamento, uma vez que o ferro (Fe^{3+}) alcançou 40% de remoção da atividade estrogênica, porém apresentou baixa remoção de micropoluentes, como pode ser observado na FIGURA 5.12 e na FIGURA 5.13.

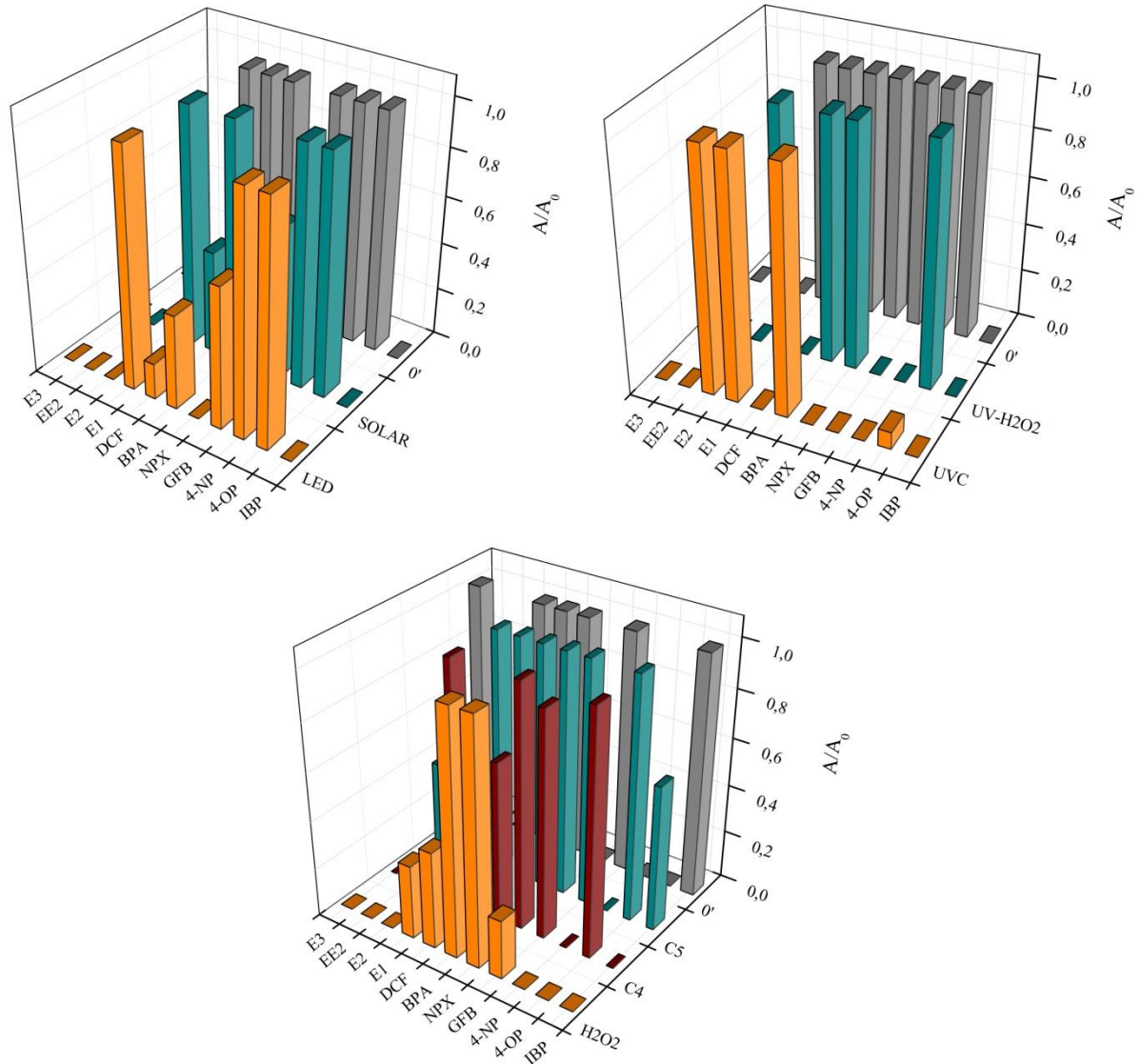
FIGURA 5.12 – Remoção de estrogênica para os ensaios controle.

O ensaio com somente inserção do H_2O_2 , a 100 mg.L^{-1} , não apresentou variação para nenhum parâmetro, o que também foi comprovado por Sarkar *et al.* (2014) que não há contribuição na remoção de estrogênica da oxidação por H_2O_2 .

A radiação do LED, no comprimento de onda visível, não é suficiente para realizar a fotólise direta dos compostos, porém, segundo Yan e Song (2014), a fotólise indireta pode ocorrer em efluentes mediada por matéria orgânica. Nesse processo, algumas moléculas presentes no

meio são excitadas pela radiação incidente e, após sua clivagem, um elétron permanece em cada um de seus fragmentos formando radicais livres que podem contribuir, de forma ocasional, para a degradação dos micropoluentes.

FIGURA 5.13 – Degradação dos microcontaminantes para os ensaios controle.



De acordo com a União Europeia (COM, 2003), a presença de acetatos de alquilfenóis interfere diretamente nos valores de atividade estrogênica, obtidos através do método YES, suprimindo a estrogenicidade dos hormônios e dos próprios alquilfenóis. A amostra do efluente do ensaio controle com apenas radiação solar, apresentou valores exacerbados nas áreas dos picos dos compostos 4-nonilfenol e 4-octilfenol, 50 vezes e 680 vezes maior que a área inicial, do efluente bruto, fato que pode ter contribuído para o alto percentual de remoção de estrogenicidade, se o valor de estrogenicidade foi suprimido, o valor de remoção foi erroneamente aumentado.

Diversos autores estudam a fotólise dos micropoluentes e com isso, sabe-se que a fotólise UVC, direta e indireta, é um processo que, ao quebrar a molécula de alguns hormônios, como o E2 e o EE2, podem originar outros, como E1, além de subprodutos não conhecidos que geram estrogénicidade, portanto é esperado para o ensaio controle com apenas radiação UVC o aumento da atividade estrogénica no efluente (SOUISSI *et al.*, 2014). A não remoção de BPA e 4-OP também pode ter contribuído para o aumento da atividade estrogénica.

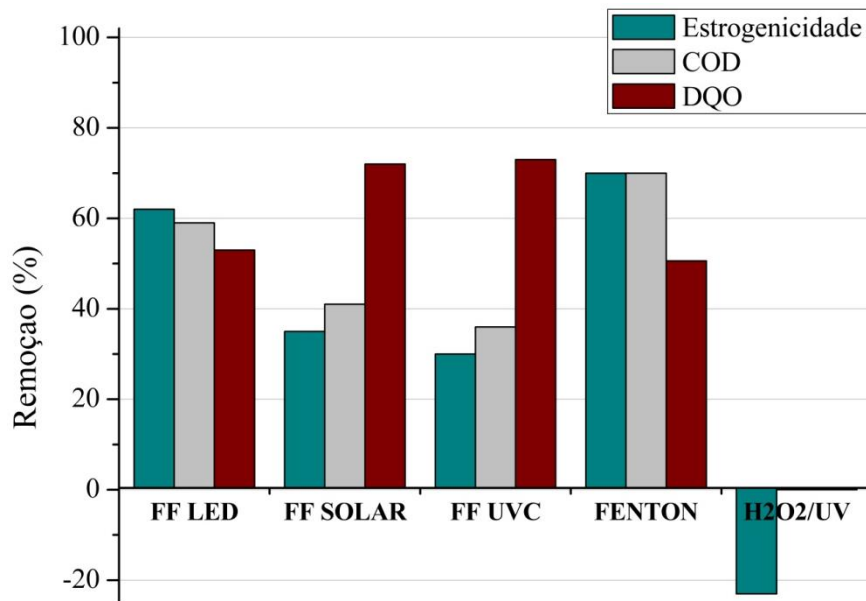
5.9 Ensaio de comparação com Fenton, foto-Fenton solar, foto-Fenton UVC e H₂O₂/UVC

Ao comparar o foto-Fenton LED com o Fenton, com 120 minutos de reação, o peróxido de hidrogénio foi 80% consumido para ambos os ensaios de Fenton. Diferente do que ocorreu para o foto-Fenton, que houve 100% de consumo do peróxido para 120 minutos, comprovando o papel da luz na ciclagem das espécies de ferro presentes na solução ocasionando um aumento na produção dos radicais hidroxila o que aumenta o consumo do H₂O₂. O efluente da reação de Fenton também não apresentou toxicidade aguda, tendo o valor médio de 0,20 a.T.U.

Como pode ser observado na FIGURA 5.14, em comparação com o foto-Fenton LED [20]Fe:[100]H₂O₂, o Fenton apresentou maior percentual de remoção para estrogénicidade, obtendo remoção média de 70%.

Acredita-se que o principal motivo para essa elevada remoção da estrogénicidade se deve ao fato do processo Fenton gerar mais lodo e com isso, os compostos com tendência à sorção podem ter sido aderidos ao mesmo, ocasionando assim uma elevada eficiência de remoção, uma vez que grande percentual de remoção pode ser devido ao mecanismo de coagulação, que atingiu, aproximadamente, 40% de remoção da atividade estrogénica.

FIGURA 5.14 – Comparativo entre os processos Foto-Fenton LED, Solar e UVC, Fenton e Fotoperoxidação UV.

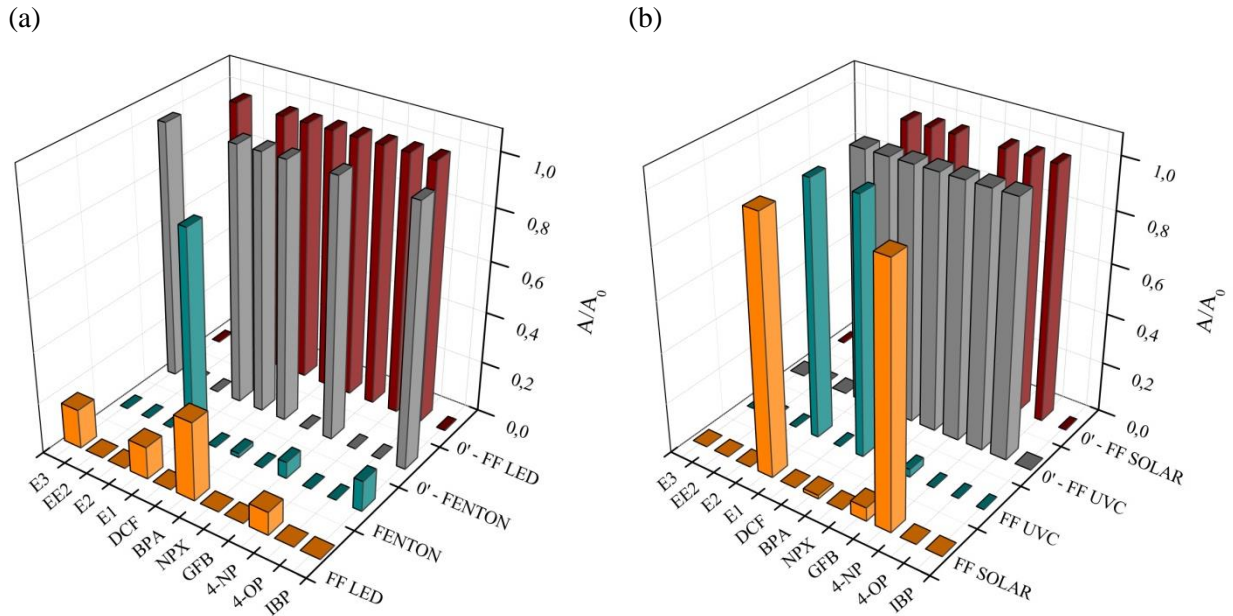


Para os ensaios no *Suntest* e no fotorreator UVC, o pH se manteve praticamente constante, de 3,1 no início com decaimento para 2,8. A temperatura apresentou um leve aumento de 24,5 para 28,8 °C no foto-Fenton solar e manteve-se constante no foto-Fenton UVC, pois o fotorreator possui sistema de resfriamento. Assim como no efluente tratado por Fenton e foto-Fenton LED, o efluente tratado por foto-Fenton solar e foto-Fenton UVC também não apresentou toxicidade aguda, apresentando resultados iguais a 0,45 a.T.U e 0,02 a.T.U., respectivamente.

Como pode ser observada a remoção da atividade estrogênica utilizando LED como fonte de radiação do processo foi maior que as demais remoções, algo que não era esperado de acontecer, uma vez que o espectro de emissão da radiação solar é mais amplo e, por abranger a faixa UVA, considera-se que é mais potente, não mais que a radiação UVC, que deveria ter sido mais potente que as demais pela emissão em uma faixa altamente energética. Novamente, é importante ressaltar uma discussão relevante decorrente da presença de subprodutos de degradação incompleta, já difundido na literatura, os quais podem apresentar estrogenicidade maior que os compostos originais, o que resulta na aparente baixa remoção deste parâmetro; que foi o que parece ter ocorrido no ensaio de foto-Fenton solar, que houve relevante remoção dos micropoluentes no geral, maior que no LED, porém o mesmo não ocorreu com a estrogenicidade, ou seja, houve a remoção da maioria dos compostos conhecidos por causar atividade estrogênica, porém como pode ser observado pela FIGURA 5.15, a estrona e o 4-

nonilfenol não foram removidos e houve um percentual restante de bisfenol A, todos estes compostos conferem atividade estrogênica ao efluente.

FIGURA 5.15 – Comparativo da remoção dos microcontaminantes a) Fenton e foto-Fenton LED b) foto-Fenton (FF) solar e foto-Fenton (FF) UVC.



Outro fator que contribui para a constatação da degradação incompleta das substâncias são os valores de carbono orgânico dissolvido (COD), uma vez que a remoção de COD utilizando LED foi maior que o solar e o UVC, o que garante que nestas condições, houve maior mineralização dos compostos na reação de foto-Fenton LED que nas demais.

Estes resultados estão semelhantes àqueles encontrados por Frontistis *et al.* (2011), utilizando o teste YES, que com a aplicação de foto-Fenton solar em efluente secundário de ETE também concluíram que não foi possível a completa remoção de estrogenicidade, utilizando $5 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ para $17,2 \text{ mg.L}^{-1}$ de H_2O_2 obtiveram apenas 25% da remoção de estrogenicidade durante 60 minutos de reação.

É sabido que a reação de foto-Fenton solar e foto-Fenton UVC são reações mais rápidas devido ao comprimento da onda incidida destas fontes de radiação, em comparação à luz visível, como o LED utilizado no presente trabalho. Com isso, supõe-se que esta quebra abrupta e rápida das moléculas por radiação mais energética pode prejudicar na completa degradação dos compostos que conferem estrogenicidade ao efluente.

Ou seja, mesmo a reação de LED sendo mais lenta e com potencial menos eficiente para os parâmetros conhecidos, como remoção de DQO (que realmente teve o menor percentual de remoção dos três experimentos), a degradação gradual das moléculas, através da formação gradativa de radicais hidroxila, pode retardar a possível formação de compostos mais estrogênicos que aqueles já presentes no sistema.

Em relação ao foto-Fenton UVC, a baixa remoção de estrogenicidade também se baseia na justificativa encontrada para o foto-Fenton solar. A considerada baixa eficiência de remoção de estrogenicidade pode estar relacionada a não remoção do BPA e E1, que apresentaram valores maiores que o do efluente pré-foto-Fenton, portanto pode ter havido coeluição de outros compostos interferentes que alteraram o sinal cromatográfico, que no somatório dos micropoluentes apresentou a não remoção dos mesmos, apesar de ao analisar separadamente, isto não ter sido verdade, sendo que houve completa remoção de 4 compostos: 4-OP, 4-NP, DCF e NPX e parcial de um, GFB.

É sabido que, em processos com radiação UVC, a remoção da estrogenicidade é prejudicada, devido à formação de subprodutos de degradação, como comprovado por Sarkar *et al.* (2014), que ao comparar a ozonização com e sem radiação UVC, o ensaio que obteve maior remoção de estrogenicidade foi aquele não irradiado.

6 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a tecnologia de LED como radiação do processo de foto-Fenton para tratamento de efluentes deve ser considerada, uma vez que sua eficiência foi comprovada ao apresentar melhoria no processo e possuir características ambientalmente sustentáveis.

A condição experimental utilizando os níveis mínimos de reagentes, 20 mg.L⁻¹ de ferro e 100 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, dentre as condições testadas, foi determinada como a condição ótima para degradação dos microcontaminantes e remoção de atividade estrogênica do efluente de estação de tratamento de esgoto doméstico.

Ao analisar a estrogenicidade ao longo do tempo de reação, foi possível ver que algumas condições experimentais podem gerar subprodutos de degradação com maior efeito tóxico que aqueles encontrados ao final dos experimentos, isto não foi aprofundado neste trabalho, porém a condição elegida como ótima, aparentemente, não apresentou este comportamento.

No entanto, ainda existe concentração residual de atividade estrogênica e presença de microcontaminantes, o que sugere uma necessidade de polimento do efluente antes de ser aplicado o foto-Fenton, como a remoção de nutrientes e outros agentes sequestrantes de radical hidroxila, com a finalidade de minimizar a interferência do tratamento aqui proposto, visto que o mesmo possui grande potencial de degradação e eliminação dos compostos alvo.

Entre as fontes de radiação analisadas, o LED parece apresentar uma degradação lenta, porém sem a formação de subprodutos mais tóxicos que aquelas substâncias que os originaram, para afirmar esta situação é necessária uma maior investigação das reações, considerando que o uso de LED em processos oxidativos avançados é algo novo, principalmente utilizando comprimento de onda no espectro visível.

A reação de Fenton apresenta uma grande contribuição no processo de foto-Fenton, porém é necessário investigar os mecanismos de degradação dos contaminantes, da atividade estrogênica e o percentual de poluentes aderidos ao lodo gerado no processo de Fenton, com a finalidade de saber a real interferência da radiação LED no sistema.

O processo de coagulação férrica apresentou 40% de remoção de estrogenicidade e os demais controles não apresentaram remoção de estrogenicidade acima de 3%.

7 RECOMENDAÇÕES

Após os resultados obtidos, com a finalidade de dar continuidade aos conhecimentos já adquiridos, são feitas recomendações para trabalhos futuros:

- Analisar a atividade estrogênica e presença dos micropoluentes no lodo gerado pelo processo de Fenton e foto-Fenton;
- Comparar as reações de foto-Fenton com diferentes radiações através do estudo cinético de degradação da estrogenicidade e microcontaminantes;
- Identificar os possíveis subprodutos gerados durante a reação de foto-Fenton LED;
- Estudar a aplicação do foto-Fenton em pH neutro com radiação LED visando a remoção de estrogenicidade e microcontaminantes.

REFERÊNCIAS

- AHERNE, G. W.; ENGLISH, J.; MARKS, V. The role of immunoassay in the analysis of microcontaminants in water samples. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 9, n. 1, p. 79–83, 1985.
- AMORIM, Camila Costa de. **Utilização de resíduo do desempoeiramento do Alto Forno para tratamento de efluentes**. p. 192, 2010. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- APHA, AWWA, W. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2012.
- AQUINO, Sérgio. F. de; BRANDT, Emanuel M. F.; CHERNICHARO, Carlos 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, 2013.
- ARAÚJO, Juliana Coutinho de. **Estudo da eficiência do tratamento de efluentes domésticos da cidade de Araraquara-SP na remoção de hormônios sexuais**. 2006. Universidade de São Paulo, 2006.
- ARLOS, M. J.; LIANG, R.; HATAT-FRAILE, M. M.; BRAGG, L. M.; ZHOU, N. Y.; SERVOS, M. R.; ANDREWS, S. A. Photocatalytic decomposition of selected estrogens and their estrogenic activity by UV-LED irradiated TiO₂ immobilized on porous titanium sheets via thermal-chemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 541–550, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.048>>.
- AURIOL, M.; FILALI-MEKNASSI, Y.; TYAGI, R. D.; ADAMS, C. D.; SURAMPALLI, R. Y. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 3, p. 525–539, 2006.
- AWWA RESEARCH FOUNDATION. **Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking and reuse treatment processes**. 2007.
- 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, n. 11, p. 1870–1878, 2006.
- BILA, D. M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17β-estradiol pelo processo de ozonização**. 2005. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.
- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment process**. 1. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 2003.

BOTTREL, Sue Ellen C. **Avaliação da remoção da etilenotiouréia (etu) e 1,2,4-triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção**. 2012. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

BOTTREL, S.E.C.; PEREIRA, P. C. ; PEREIRA, R. O. ; AMORIM, C. C. Oxidation of ethylenethiourea in water via ozone enhanced by UV-C: identification of transformation products. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-12, 2018.

BRANDT, Emanuel M. F. **Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento)**. 2012. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

BRASIL. **NBR 15411-3:2012** Ecotoxicologia aquática — Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão da bioluminescência de *Vibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente) Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. 2012.

BUI, D. A.; HAUSER, P. C. Analytical devices based on light-emitting diodes - A review of the state-of-the-art. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, n. 1, p. 46–58, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.09.044>>.

BUI, X. T.; VO, T. P. T. T.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; NGUYEN, T. T. Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. **Science of the Total Environment**, v. 563–564, p. 1050–1067, 2016.

CARRA, I.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; MALATO, S.; AUTIN, O.; JEFFERSON, B.; JARVIS, P. Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 690–696, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.142>>.

CÉDAT, B.; DE BRAUER, C.; MÉTIVIER, H.; DUMONT, N.; TUTUNDJAN, R. Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. **Water Research**, v. 100, p. 357–366, 2016.

CHEN, J.; LOEB, S.; KIM, J.-H. LED revolution: fundamentals and prospects for UV disinfection applications. **Environ. Sci.: Water Res. Technol.**, v. 3, n. 2, p. 188–202, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EW00241B>>.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Community Strategy for Endocrine Disrupters - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. Community Strategy for Endocrine Disrupters a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament. **COM 706**. 1999. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:51999DC0706&from=EN>>.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Communication from the commission to the council and the european parliament on the implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife **COM 262**. v. 262, 2001.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Technical guidance document on risk assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on risk assessment for existing substances. Part II. EUR 20418 EN/2. **European Chemicals Bureau**, v. Part II, p. 7–179, 2003.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. **DIRETIVA 96/22/CE**. 1996.

COSTA, Elisângela P. da. **Degradação de carbendazim em água por foto-Fenton solar em um fotorreator semipiloto do tipo RPR**. 2017. Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

CUNHA, Danieli Lima da. **Avaliação do padrão de consumo do 17 α – etinilestradiol no município de Santa Maria Madalena - RJ**. 2014. Fundação Oswaldo Cruz, 2014.

CUNHA, D. L. da; PAULA, L. M. de; SILVA, S. M. C. da; BILA, D. M.; FONSECA, E. M. da; OLIVEIRA, J. L. da M. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2017.

DAVIDIDOU, K.; MONTEAGUDO, J. M.; CHATZISYMEON, E.; DURÁN, A.; EXPÓSITO, A. J. Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 172, p. 227–235, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.021>>.

DE LA CRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, 2012.

DE LA OBRA, I.; ESTEBAN GARCÍA, B.; GARCÍA SÁNCHEZ, J. L.; CASAS LÓPEZ, J. L.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Low cost UVA-LED as a radiation source for the photo-Fenton process: a new approach for micropollutant removal from urban wastewater. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 16, n. 1, p. 72–78, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6PP00245E>>.

DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 11, p. 1549–1558, 1998.

DEZOTTI, Márcia. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. E-papers, 2008.

DIAS, I. do N. **Degradação de fluoreno, sulfametoxazol e trimetoprima por fotocatalise, foto-fenton e foto-fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial**. 2015. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

DIAS, A. C. V.; GOMES F. W.; BILA, D. M.; SANT`ANNA JR, G. L.; DEZOTTI, M.

Analysis of estrogenic activity in environmental waters in Rio de Janeiro state (Brazil) using the yeast estrogen screen. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 120, p. 41-47, 2015.

DÍEZ, A. M.; ROSALES, E.; SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M. Assessment of LED-assisted electro-Fenton reactor for the treatment of winery wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 399–406, 2017.

DOMINGUEZ, S.; RIVERO, M. J.; GOMEZ, P.; IBÁÑEZ, R.; ORTIZ, I. Kinetic modeling and energy evaluation of sodium dodecylbenzenesulfonate photocatalytic degradation in a new LED reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 237–242, 2016.

EPHC/NHMRC/NRMMC. **Australian guidelines for water recycling: Augmentation of Drinking water supplies**. 2008.

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**, v. 149, n. 3, p. 631–642, 2007.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc. Trans.**, v. 65, p. 899–910, 1894.

FISCHBACHER, A.; VON SONNTAG, C.; SCHMIDT, T. C. Hydroxyl radical yields in the Fenton process under various pH, ligand concentrations and hydrogen peroxide/Fe(II) ratios. **Chemosphere**, v. 182, p. 738–744, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.039>>.

FREITAS, A. M.; RIVAS, G.; CAMPOS-MAÑAS, M. C.; CASAS LÓPEZ, J. L.; AGÜERA, A.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Ecotoxicity evaluation of a WWTP effluent treated by solar photo-Fenton at neutral pH in a raceway pond reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1093–1104, 2017.

FRONTISTIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; HAPESHI, E.; VENIERI, D.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 175–182, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.041>>.

GAO, Y.; LI, S.; LI, Y.; YAO, L.; ZHANG, H. Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53(Fe) under visible LED light mediated by persulfate. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 165–174, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.005>>.

GAO, Y.; ZHANG, Z.; LI, S.; LIU, J.; YAO, L.; LI, Y.; ZHANG, H. Insights into the mechanism of heterogeneous activation of persulfate with a clay/iron-based catalyst under visible LED light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 22–30, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.002>>.

GHISELLI, Gislaine; JARDIM, Wilson F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.

GRÖNER, F.; HÖHNE, C.; KLEINER, W.; KLOAS, W. Chronic diclofenac exposure affects gill integrity and pituitary gene expression and displays estrogenic activity in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Chemosphere**, v. 166, p. 473–481, 2017.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, v. 147, p. 332–351, 1934.

HATCHAR, C. G.; PARKER, C. A. **A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer**. Mathematical and Physical Sciences, 1956. v. 235, 1956

HUANG, C.-H.; SEDLAK, D. L. Analysis of Estrogenic Hormones in Municipal Wastewater Effluent and Surface Water Using Enzyme-Linked Immunosorbent Assay and Gas Chromatography / Tandem Mass Spectrometry. **Environmental Toxicology**, v. 20, n. 1, p. 133–139, 2001.

IBÁÑEZ, G. R.; BITTNER, M.; TOUŠOVÁ, Z.; CAMPOS-MAÑAS, M. C.; AGÜERA, A.; CASAS LÓPEZ, J. L.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; HILSCHEROVÁ, K. Does micropollutant removal by solar photo-Fenton reduce ecotoxicity in municipal wastewater? A comprehensive study at pilot scale open reactors. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 92, n. 8, p. 2114–2122, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Atlas de Saneamento. Saneamento e Meio Ambiente**. 2011.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC. **Combined estrogen-progestogen contraceptives and combined estrogen-progestogen menopausal therapy**. 2007.

ISIDORI, M.; BELLOTTA, M.; CANGIANO, M.; PARRELLA, A. Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Environment International**, v. 35, n. 5, p. 826–829, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2008.11.006>>.

JACOB, R. S.; SANTOS, L. V. de S.; DE SOUZA, A. F. R.; LANGE, L. C. A toxicity assessment of 30 pharmaceuticals using *Aliivibrio fischeri*: a comparison of the acute effects of different formulations. **Environmental Technology**, v. 37, n. 21, p. 2760–2767, 2016. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2016.1164249>>.

JALLOULI, N.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; RIBEIRO, A. R.; MOREIRA, N. F. F.; FARIA, J. L.; HENTATI, O.; SILVA, A. M. T.; KSIBI, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. October 2017, p. 976–984, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>>.

JAMALI, A.; VANRAES, R.; HANSELAER, P.; VAN GERVEN, T. A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol. **Chemical Engineering and Processing**:

Process Intensification, v. 71, p. 43–50, 2013. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2013.03.010>>.

JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes Extração em Fase Sólida : Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13–25, 2010.

JAROŠOVÁ, B.; BLÁHA, L.; GIESY, J. P.; HILSCEROVÁ, K. What level of estrogenic activity determined by in vitro assays in municipal waste waters can be considered as safe? **Environment International**, v. 64, p. 98–109, 2014.

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. **Science of the Total Environment**, v. 256, n. 2–3, p. 163–173, 2000.

JOSS, A.; ANDERSEN, H.; TERNES, T.; RICHLER, P. R.; SIEGRIST, H. Removal of estrogens in municipal wastewater treatment under aerobic and anaerobic conditions: Consequences for plant optimization. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 11, p. 3047–3055, 2004.

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; MCADELL, C. S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. **Water Research**, v. 40, n. 8, p. 1686–1696, 2006.

KHEYRANDISH, A.; MOHSENI, M.; TAGHIPOUR, F. Development of a method for the characterization and operation of UV-LED for water treatment. **Water Research**, v. 122, p. 570–579, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.015>>.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 241–246, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.074>>.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 833–840, 2013.

KLEIN, K. O.; BARON, J.; COLLI, M. J.; MCDONNELL, D. P.; CUTLER, G. B. Estrogen levels in childhood determined by an ultrasensitive recombinant cell bioassay. **Journal of Clinical Investigation**, v. 94, n. 6, p. 2475–2480, 1994.

LEITE, G. de S.; AFONSO, R. J. de C. F.; AQUINO, S. F. de. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas Tandem em alta resolução. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 482–488, 2010.

LICURGO, Flávia M. da S. **Desenvolvimento de metodologia para detecção de ftalatos e**

alquilfenóis em águas superficiais utilizando cromatografia gasosa e espectrometria de massas e avaliação de seus portenciais estrogênicos. 2016. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2016.

LUI, G. Y.; ROSER, D.; CORKISH, R.; ASHBOLT, N. J.; STUETZ, R. Point-of-use water disinfection using ultraviolet and visible light-emitting diodes. **Science of the Total Environment**, v. 553, p. 626–635, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.039>>.

LUNA, Mariana T. de. **Análise e ocorrência de Bisfenol A e atividade estrogênica em águas superficiais do Rio de Janeiro.** 2016. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2016.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MARCELINO, Rafaela B. P. **Aplicação de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente da produção de antibióticos.** 2014. Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177–189, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079>>.

METCALFE, C. D.; METCALFE, T. L.; KIPARISSIS, Y.; KOENIG, B. G.; KHAN, C.; HUGHES, R. J.; CROLEY, T. R.; MARCH, R. E.; POTTER, T. Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*). **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 20, n. 2, p. 297–308, 2001.

MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; PÉREZ, J. A. S.; MALATO, S. Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH. **Water Research**, v. 64, p. 23–31, 2014.

MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; PONCE-ROBLES, L.; PÉREZ, J. A. S.; MALATO, S. Removal of microcontaminants from MWTP effluents by combination of membrane technologies and solar photo-Fenton at neutral pH. **Catalysis Today**, v. 252, n. 2015, p. 78–83, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586114007974>>.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 4. ed. New Yourk: Wiley, 1997.

MOREIRA, N. F. F.; SOUSA, J. M.; MACEDO, G.; RIBEIRO, A. R.; BARREIROS, L.; PEDROSA, M.; FARIA, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; CASTRO-SILVA, S.; SEGUNDO, M. A.; MANAIA, C. M.; NUNES, O. C.; SILVA, A. M. T. Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic

resistance genes and estrogenic activity. **Water Research**, v. 94, p. 10–22, 2016.

MORI, M.; HAMAMOTO, A.; TAKAHASHI, A.; NAKANO, M.; WAKIKAWA, N.; TACHIBANA, S.; IKEHARA, T.; NAKAYA, Y.; AKUTAGAWA, M.; KINOUCI, Y. Development of a new water sterilization device with a 365 nm UV-LED. **Medical and Biological Engineering and Computing**, v. 45, n. 12, p. 1237–1241, 2007.

NARDELLI, A.; DEUSCHLE, E.; DE AZEVEDO, L. D.; PESSOA, J. L. N.; GHISI, E. Assessment of Light Emitting Diodes technology for general lighting: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, n. July 2015, p. 368–379, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.002>>.

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE, U. S. **TOXNET - Toxicology data network**. Disponível em: <<https://toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso em fev. 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NOGUEIRA, A. A.; SOUZA, B. M.; DEZOTTI, M. W. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-FENTON reaction at mild pH conditions: A case study on levofloxacin oxidation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 345, p. 109–123, 2017.

PAPOUTSAKIS, S.; BRITES-NÓBREGA, F. F.; PULGARIN, C.; MALATO, S. Benefits and limitations of using Fe(III)-EDDS for the treatment of highly contaminated water at near-neutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 303–304, p. 1–7, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.013>>.

PETROVIC, M.; SOLÉ, M.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 21, n. 10, p. 2146–2156, 2002.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

PLIEGO, G.; GARCIA-MUNOZ, P.; ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Improving the Fenton process by visible LED irradiation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 23, p. 23449–23455, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7543-y>>.

POOLE, A. K. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. **Water Research**, v. 38, p. 3458–3464, 2004.

QUEIROZ, F. B. de. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas**. 2011. Universidade

Federal de Ouro Preto, 2011.

QUEIROZ, F. B.; SILVA, J. C.; AQUINO, S. F.; COUTRIM, M. X.; AFONSO, R. J. C. F. Determination of endocrine disrupters and pharmaceuticals in sewage samples by tandem solid phase clean up/extraction and high performance liquid chromatography-negative and positive electrospray high-resolution mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 2, p. 298–312, 2014.

RIBEIRO, Marília C. M. **Avaliação da possibilidade de reúso de efluentes têxteis após tratamento complementar por processos oxidativos avançados**. 2009. Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

ROCHA, Nicole H. **Aplicação De Sistema Combinado: Biológico E Foto-Fenton Solar Para Remoção Da Atividade Estrogênica De 17 A -Ethinilestradiol E Estrona**. 2017. Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; AMOR, C.; FERNANDES, J. R.; TAVARES, P. B.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation-flocculation. **Chemosphere**, v. 145, p. 351–359, 2016.

ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. Estrogenic Activity of Surfactants and Some of Their Degradation Products Assessed Using a Recombinant Yeast Screen. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 241–248, 1996.

SANSEVERINO, J.; GUPTA, R. K.; LAYTON, A. C.; PATTERSON, S. S.; RIPP, S. A.; SAIDAK, L.; SIMPSON, L.; SCHULTZ, T. W.; SAYLER, G. S.; SIMPSON, M. L. Use of *Saccharomyces cerevisiae* BLYES Expressing Bacterial Bioluminescence for Rapid , Sensitive Detection of Estrogenic Compounds Use of *Saccharomyces cerevisiae* BLYES Expressing Bacterial Bioluminescence for Rapid , Sensitive Detection of Estrogenic Com. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 71, n. 8, p. 4455–4460, 2005.

SANSON, A. L. **Estudo da Extração e Desenvolvimento de Metodologia para Determinação Simultânea de Microcontaminantes Orgânicos em Água Superficial por GC-MS e Métodos Quimiométricos**. 2012. Universidade Federal de Ouro Preto, 2012.

SARKAR, S.; ALI, S.; REHMANN, L.; NAKHLA, G.; RAY, M. B. Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 16–24, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.078>>.

SILVA, Giselle G. M. da. **Avaliação da qualidade de águas superficiais e de sedimentos quanto à toxicidade e atividade estrogênica**. 2015. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2015.

SILVA, L. L. S.; SALES, J. C. S.; CAMPOS, J. C.; BILA, D. M.; FONSECA, F. V. Advanced oxidative processes and membrane separation for micropollutant removal from biotreated domestic wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6329–6338, 2017.

SONG, K.; MOHSENI, M.; TAGHIPOUR, F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. **Water Research**, v. 94, p. 341–349, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.003>>.

SORNALINGAM, K.; MCDONAGH, A.; ZHOU, J. L. Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: Progress and future challenges. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 209–224, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.086>>.

SOTO, A. M.; SONNENSCHNEIN, C.; CHUNG, K. L.; FERNANDEZ, M. F. Brogan & Partners The E-SCREEN Assay as a Tool to Identify Estrogens : An Update on Estrogenic Environmental Pollutants Olea , Fatima Olea Serrano Source : Environmental Health Perspectives , Vol . 103 , Supplement 7 : Estrogens in the. **Environmental Health**, n. 8, 1995.

SOUISSI, Y.; KINANI, S.; BOUCHONNET, S.; BOURCIER, S.; MALOSSE, C.; SABLIER, M.; CREUSOT, N.; MOMBELLI, E.; AÏT-AÏSSA, S. Photolysis of estrone generates estrogenic photoproducts with higher activity than the parent compound. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 13, p. 7818–7827, 2014.

SOUZA, Brígida P. de. **Avaliação da remoção de sulfametoxazol , diclofenaco e 17 β -estradiol em água por meio de processo oxidativo com cloro.** 2014. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2014.

STARLING, Maria Clara V. M. Aplicação de foto-fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso. 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

STARLING, M. C. V.M.; AMORIM, C. C. ; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 20, p. 1-20, 2018.

SUN, C.; CHEN, C.; MA, W.; ZHAO, J. Photodegradation of organic pollutants catalyzed by iron species under visible light irradiation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, n. 6, p. 1957–1969, 2010. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C0CP01203C>>.

SUN, Y. Y.; HUANG, H.; SUN, Y. Y.; WANG, C.; SHI, X. L.; HU, H. Y.; KAMEYA, T.; FUJIE, K. Ecological risk of estrogenic endocrine disrupting chemicals in sewage plant effluent and reclaimed water. **Environmental Pollution**, v. 180, p. 339–344, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.006>>.

SVENSON, A.; ALLARD, A. S.; EK, M. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4433–4443, 2003.

TANG, W. Z. **Physicochemical treatment of hazardous wastes.** CRC Press, 2004.

TARR, M. A. **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants - Environmental and Industrial Applications.** New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004, v. 3, 83 p.

Caderno Temático, v. 3, p. 83, 2004.

TER LAAK, T. L.; DURJAVA, M.; STRUIJS, J.; HERMENS, J. L. M. Solid phase dosing and sampling technique to determine partition coefficients of hydrophobic chemicals in complex matrixes. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 3736–3742, 2005.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1–2, p. 91–99, 1999.

TERNES, T. A.; STÜBER, J.; HERRMANN, N.; MCDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1976–1982, 2003.

TROVÓ, A. G.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5374–5380, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis**. EPA/630/R-96/012. n. February, p. 121, 1997.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **A Technology Assessment of Light Emitting Diode (LED) Solid-State Lighting for General Illumination**. 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 1694 : Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water , Soil , Sediment , and Biosolids by HPLC / MS / MS. **EPA Method**, n. December, p. 77, 2007.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern - Part I - General challenges and recommendations**. 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works**. EPA-821-R-09-009. 2009.

WANG, X.; LIM, T. T. Solvothermal synthesis of C-N codoped TiO₂ and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiated LED photoreactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1–2, p. 355–364, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.012>>.

WANG, Y.; LIANG, M.; FANG, J.; FU, J.; CHEN, X. Visible-light photo-Fenton oxidation of phenol with rGO- α -FeOOH supported on Al-doped mesoporous silica (MCM-41) at neutral pH: Performance and optimization of the catalyst. **Chemosphere**, v. 182, p. 468–476, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.037>>.

YAN, S.; SONG, W. Photo-transformation of pharmaceutically active compounds in the aqueous environment: a review. **Environ. Sci.: Processes Impacts**, v. 16, n. 4, p. 697–720, 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C3EM00502J>>.

YOUNG, W. F.; WHITEHOUSE, P.; JOHNSON, I. AND SOROKIN, N. **Proposed Predicted-No-Effect-Concentrations (PNECs) for Natural and Synthetic Steroid Oestrogens in Surface Waters** Environment Agency: R&D Technical Report P2-T04/1. 2004.

ZAZO, J. A.; PLIEGO, G.; GARCÍA-MUÑOZ, P.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. UV-LED assisted catalytic wet peroxide oxidation with a Fe(II)-Fe(III)/activated carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 350–356, 2016.