

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS
HÍDRICOS

**APLICAÇÃO DE SISTEMA COMBINADO:
LODOS ATIVADOS E FOTO-FENTON SOLAR
PARA REMOÇÃO DA ATIVIDADE
ESTROGÊNICA DE 17 α -ETINILESTRADIOL E
ESTRONA**

Nicole Hastenreiter Rocha

Belo Horizonte
2017

**APLICAÇÃO DE SISTEMA COMBINADO:
LODOS ATIVADOS E FOTO-FENTON SOLAR
PARA REMOÇÃO DA ATIVIDADE
ESTROGÊNICA DE 17 α -ETINILESTRADIOL E
ESTRONA**

Nicole Hastenreiter Rocha

Nicole Hastenreiter Rocha

**APLICAÇÃO DE SISTEMA COMBINADO: LODOS
ATIVADOS E FOTO-FENTON SOLAR PARA
REMOÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA DE 17 α -
ETINILESTRADIOL E ESTRONA**

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.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientadora: Prof. Dr^a Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2017

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço as energias reinantes no Universo que me conduziram e me sustentaram até aqui.

Agradeço à minha mãe, meu exemplo de mulher, que com muito amor e paciência me ampara em todas as situações. Ao meu pai, que mesmo em outro plano, se faz presente em meus pensamentos e coração. Aos meus irmãos por toda a implicância, broncas e conselhos, e pelo apoio incondicional nos momentos críticos. Aos meus sobrinhos que reascendem minha criança interna e trazem leveza aos meus dias.

À minha orientadora, Camila, por todo conhecimento compartilhado e por tamanha paciência em conduzir essa pesquisa comigo.

À professora Ann e todos os alunos do LESA/UFV pelas análises de estrogenicidade e por me receberem tão gentilmente. Em especial à Natália, pela disposição e paciência em me ensinar o teste e por toda atenção dada. À Taiza pela companhia e ensinamentos.

Ao professor Robson e à sua equipe do DEQUI/UFOP por cederem seu tempo e espaço nas análises cromatográficas. Em especial à Ananda pela disponibilidade em ajudar.

Agradeço a todos os membros do GruPOA. A Rafa pela positividade de sempre e por me lembrar de almoçar infinitas vezes, a Mah pelas conversas profundas e pelos conselhos, a San pela boa vontade nas análises de toxicidade e por suas hilárias histórias. Em especial à Cacá, pelas discussões de resultados, por toda a paciência, preocupação e amabilidade. E a Eliz, minha parceira de mestrado, por estar sempre disposta a ajudar e ouvir meus desabafos, o meu mais profundo agradecimento.

À Sue por todo o apoio e suporte antes e durante o mestrado. Ao Emanuel e ao Vassale pelo auxílio na etapa de extrações das amostras e toda ajuda e prestatividade essenciais à realização desse trabalho.

À Priscila pelas análises de granulometria e pelos inúmeros momentos compartilhados de reflexões sobre a vida.

A todos os ICs (Débora, Mariana, Karine, Natália e Pedro C.) que sem a imprescindível ajuda essa pesquisa não seria possível. Em especial à Lygia, pela parceria e por aguentar os momentos de tensão sempre com muita paciência e descontração. E ao Pedro P.e a Laís, por me salvarem infinitas vezes na manutenção do sistema biológico.

Aos amigos promovidos pela lendária salinha: Iá, Debs, Mexicano, Juscelino, Luizito, Jorgito e família, Isabela, Jessyca e Dioguito por tornarem essa jornada mais leve e agradável. Em especial ao Rodrigo por suas “verdades incontestáveis” e pelas inúmeras histórias compartilhadas durante esses dois anos.

À Lari e a Nat, minhas eternas roomies, por toda a paciência, todas as risadas, cantorias e pentelhações.

Ao Higor por todos os bons momentos, positividade e apoio.

À Jana, amiga pra vida, pelo suporte emocional e pelas nossas sessões Malleta que sempre rendiam bons papos e risadas.

À Paulinha por toda a atenção dada na reta final, pelas discussões filosóficas e pelos deliciosos almoços.

Aos funcionários do DESA e ao corpo docente do PPGSMARH, em especial a todos aqueles que contribuíram diretamente para essa pesquisa.

Por fim, gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de pesquisa concedida. Agradeço também ao CNPq, à CAPES e à FAPEMIG pelos recursos necessários ao desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

Os estrogênios têm sido detectados em águas superficiais, subterrâneas, de abastecimento e esgotos sanitários. Diversos efeitos deletérios decorrentes da exposição de humanos e outros animais a esses compostos têm sido relatados na literatura. O estrogênio natural estrona (E1) e o sintético 17 α -etinilestradiol (EE2) são reconhecidos como os principais compostos que conferem elevada atividade estrogênica aos esgotos sanitários, sendo que os tratamentos biológicos, comumente empregados nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs), não alcançam a devida remoção da atividade estrogênica no efluente. Tratamentos terciários que atenuem esse déficit vêm sendo estudados, como é o caso dos Processos Oxidativos Avançados (POAs). Sendo assim, no presente estudo testou-se a aplicabilidade da combinação do tratamento biológico do tipo lodos ativados com o POA, foto-Fenton solar, na remoção da atividade estrogênica de um esgoto doméstico sintético dopado com E1 e EE2. Análises de atividade estrogênica, a partir do teste YES, e toxicidade, com Microtox® (*Allivibrio fischeri*), foram conduzidas nos efluentes tratados pelos dois sistemas testados. O sistema de lodos ativados de bancada obteve uma remoção de 83% da atividade estrogênica, apresentando um residual de EQ-E2 de 1370 ng.L⁻¹. A toxicidade do esgoto sanitário sintético foi removida após passagem pelo tratamento biológico. Para os ensaios de foto-Fenton foram testados dois tipos de reatores em escala semi-piloto, o Coletor Parabólico Composto (CPC) e o *Raceway Pond Reactor* (RPR). Em ambos os reatores foram conduzidos ensaios mediante planejamento fatorial, variando-se as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ testadas. Em relação à remoção da atividade estrogênica, os dois reatores apresentaram comportamento similar e remoções superiores a 96% foram alcançadas em todos os ensaios nos primeiros 5 minutos de reação. Os melhores resultados, 99,7% para o CPC e 98,9% para o RPR, foram alcançados utilizando-se 60 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 350 mg.L⁻¹ de H₂O₂. Os menores valores de toxicidade foram alcançados nos ensaios conduzidos no fotorreator RPR, e a toxicidade foi completamente removida quando foram utilizadas concentrações mais elevadas de ambos os reagentes neste reator (100 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 500 mg.L⁻¹ de H₂O₂).

Palavras chave: desreguladores endócrinos, estrogênios, CPC, RPR, fotorreatores, teste YES.

ABSTRACT

Estrogens have been detected in surface water, groundwater, drinking water and wastewater. Several deleterious effects resulting from exposure of humans and other animals to these compounds have been reported in the literature. Estrone (E1), a natural estrogen, and synthetic 17 α -ethinylestradiol (EE2) are recognized as the main contributors to sanitary wastewater estrogenicity. However, biological treatments, which are commonly applied in urban wastewater treatment plants, do not achieve the proper removal of estrogenic activity. Therefore, tertiary treatments that address this flaw have been intensively studied, as is the case of Advanced Oxidative Processes (AOPs). In the present study, the applicability of activated sludge and its combination with an AOP, solar photo-Fenton, were tested for the removal of estrogenic activity of a synthetic domestic wastewater spiked with E1 and EE2. Wastewater and effluents from both treatment routes were analyzed for estrogenic activity and toxicity, through the YES test and Microtox® (*Allivibrio fischeri*), respectively. Activated sludge system alone presented 83% removal of estrogenic activity, showing a residual EQ-E2 of 1370 ng.L⁻¹. Toxicity of synthetic sanitary sewage was also removed after biological treatment. For the solar photo-Fenton assays, two types of semi-pilot reactors were tested, the Composite Parabolic Collector (CPC) and the Raceway Pond Reactos (RPR). In both reactors, experiments were carried out following a factorial design so that different concentrations of H₂O₂ and Fe²⁺ were tested. Regarding the removal of estrogenic activity, the two reactors presented similar behavior and removals were superior to 96% within the first 5 minutes of reaction. Best removal rates, 99.7% for CPC and 98.9% for RPR, were obtained when using 60 mg.L⁻¹ of Fe²⁺ and 350 mg.L⁻¹ of H₂O₂. Lowest values of toxicity were reached for reactions conducted in the RPR, and toxicity was completely removed when highest concentrations of both reagents were used in this reactor (100 mg.L⁻¹ of Fe²⁺ and 500 mg.L⁻¹ of H₂O₂).

Key words: endocrine disrupters, estrogens, CPC, RPR, photoreactors, YES test.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Contaminantes de preocupação emergentes (CEs).....	4
3.2 Desreguladores endócrinos (DEs).....	6
3.2.1 <i>Estrogênios naturais e sintéticos</i>	7
3.3 Metodologias de medição da atividade estrogênica	11
3.4 Remoção de estrogênios em Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs).....	12
3.5 Os Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação na remoção de estrogênios.....	17
3.6 Regulamentação sobre estrogênios em matriz aquosa	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 Esgoto doméstico sintético.....	30
4.2 Métodos analíticos.....	31
4.2.1 <i>Parâmetros físico-químicos avaliados</i>	31
4.2.2 <i>Determinação da atividade estrogênica</i>	32
4.2.3 <i>Determinação da concentração dos estrogênios</i>	34
4.3 Etapa 1: ensaios exploratórios em fotorreator de bancada	36
4.4 Etapa 2: Sistema de lodos ativados em escala de bancada.....	38
4.4.1 <i>Reator biológico</i>	38
4.4.2 <i>Partida e aclimação do sistema</i>	39
4.4.3 <i>Operação do sistema</i>	40
4.5 Etapa 3: ensaios foto-Fenton em escala semi-piloto	41
4.5.1 <i>Os fotorreatores solares</i>	41
4.5.2 <i>Planejamento fatorial nos fotorreatores solares</i>	43
4.6 Etapa 4: análises de toxicidade.....	44
5 RESULTADOS.....	45
5.1 Etapa 1: Ensaios exploratórios de foto-Fenton UV-Vis de bancada em soluções aquosas dos estrogênios.....	45
5.2 Etapa 2: Lodos ativados em escala de bancada.....	47
5.2.1 <i>Partida/Aclimação do sistema</i>	47
5.2.2 <i>Análise dos parâmetros físico-químicos do sistema biológico</i>	51
5.2.3 <i>Análise da estrogenicidade</i>	54
5.3 Etapa 3: Experimentos nos fotorreatores solar.....	55
5.3.1 <i>Planejamento fatorial dos ensaios de foto-Fenton solar</i>	55
5.3.2 <i>Cinética de remoção de COD e consumo de H₂O₂ durante os ensaios do planejamento fatorial</i>	60
5.3.3 <i>Análise da remoção da atividade estrogênica e dos estrogênios nos ensaios do planejamento fatorial</i>	63
5.4 Etapa 4: Avaliação da toxicidade aguda dos tratamentos propostos	65
6 CONCLUSÕES.....	69
7 RECOMENDAÇÕES.....	71
REFERÊNCIAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema com as vias de entrada dos microcontaminantes no ambiente e exposição humana	5
Figura 3.2- Rota biossintética dos estrogênios naturais	7
Figura 3.3 - Tipos de combinações utilizadas na formação de radicais hidroxila nos POAs...	18
Figura 3.4 - Esquema do fotorreator solar CPC	21
Figura 3.5 - Esquema do fotorreator solar RPR	21
Figura 4.1 - Esquema com as etapas metodológicas seguidas no presente trabalho	30
Figura 4.2 - Aparelho <i>manifold</i> utilizado para a concentração das amostras	32
Figura 4.3 - Disposição da curva e das amostras na microplaca de 96 poços	33
Figura 4.4 - Secagem das amostras sob fluxo constante de nitrogênio	35
Figura 4.5 - - Equipamento utilizado na cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massas	36
Figura 4.6 - Esquema do foto reator utilizado nos experimentos de bancada	37
Figura 4.7 - Esquema (a) e foto (b) do aparato experimental biológico.....	38
Figura 4.8 -- Esquema abrangendo as fases do período de aclimação do sistema biológico	39
Figura 4.9 - Foto do reator solar CPC utilizado no presente trabalho e suas especificações ...	41
Figura 4.10 - (a) Esquema ilustrativo do reator RPR (b) Reator RPR finalizado	42
Figura 5.1 - Gráficos da remoção dos estrogênios e H ₂ O ₂ consumido durante os ensaios de foto-Fenton -. (Condições experimentais: [Fe ²⁺]= 5 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂]= 100 mg.L ⁻¹ ; pH= 3,0)..	45
Figura 5.2 - Valores de toxicidade aguda obtidos para as amostras extraídas durante ensaio de foto-Fenton de bancada para EE2.....	47
Figura 5.3 - Concentrações de SSV no reator biológico durante a fase de aclimação	47
Figura 5.4 – Gráfico das concentrações, afluente e efluente, de DQO _{filtrada} e COD durante período de aclimação	48
Figura 5.5 - Gráfico das concentrações, afluente e efluente, de DQO _{filtrada} e COD durante período de aclimação	49
Figura 5.6 - Valores de SSV e de OD obtidos durante o período de operação do reator de lodos ativados	54
Figura 5.7 - Valores obtidos de atividade estrogênica na entrada e na saída do sistema biológico e as eficiências de remoção correspondentes	54
Figura 5.8 - - Gráfico Box-plot da radiação incidente durante os ensaios foto-Fenton solar conduzidos nos reatores solares CPC e RPR.....	57
Figura 5.9 - Gráficos de superfície resposta gerados a partir dos resultados de remoção de COD no CPC e RPR.....	59
Figura 5.10 - Remoção de COD e consumo de H ₂ O ₂ durante os ensaios do planejamento fatorial realizados no reator solar CPC.....	60
Figura 5.11 - Remoção de COD e consumo de H ₂ O ₂ durante os ensaios do planejamento	

fatorial realizados no reator solar RPR.....	62
Figura 5.12 - Remoção da atividade estrogênica durante os ensaios do planejamento fatorial do foto-Fenton solar após tratamento biológico.....	63
Figura 5.13 – Remoção do E1 e do EE2 durante os ensaios do planejamento fatorial nos fotorreatores solares.....	64
Figura 5.14 - Gráficos da evolução da toxicidade aguda durante os ensaios do planejamento fatorial para cada reator testado.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Potenciais estrogênicos de algumas substâncias obtidos pelo ensaio YES (relativo à CE50 em mol.L ⁻¹).	7
Tabela 3.2- Excreção diária ($\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) de estrogênios por humanos.	8
Tabela 3.3 - Concentrações de estrogênios encontrados em esgoto sanitário, água superficial e água de abastecimento a partir de estudos no Brasil e no mundo	9
Tabela 3.4 - Estrutura e propriedades físico-químicas da estrona (E1) e do 17 α -etinilestradiol (EE2).	10
Tabela 3.5 - Eficiências de remoção de estrogênios e da atividade estrogênica em ETEs	13
Tabela 3.6 - Trabalhos publicados com aplicação de POAs na remoção de estrogênios.	23
Tabela 4.1 - Composição do esgoto sintético utilizado no estudo.	30
Tabela 4.2 - Métodos e equipamentos utilizados nas análises de rotina	31
Tabela 4.3 - Condições cromatográficas utilizadas	36
Tabela 4.4 - Características do sistema biológico de lodos ativados utilizado.	39
Tabela 4.5 - Valores dos parâmetros utilizados no sistema de lodos ativados	40
Tabela 4.6 - Valores de referência no acompanhamento da operação do sistema biológico	40
Tabela 4.7 - Resumo do planejamento fatorial 2 ² para os experimentos de foto-Fenton.	43
Tabela 4.8 - Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de foto-Fenton solar.	43
Tabela 5.1 - Valores medianos dos parâmetros de controle durante a aclimação do sistema biológico	50
Tabela 5.2 - Valores medianos e o respectivo desvio padrão dos parâmetros de controle obtidos durante operação do sistema biológico.	51
Tabela 5.3 - Condições testadas e resultados obtidos para o delineamento experimental dos ensaios de foto-Fenton solar no reator CPC e RPR, após 5 horas de reação.	56
Tabela 5.4 - Resultados da análise estatística de <i>Kruskal-Wallis</i> para a radiação incidente durante os ensaios de foto-Fenton solar	57

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BSTFA – Bistrimethylsilyltrifluoroacetamide

CE – Contaminantes de preocupação emergente

CE 50 – Concentração Efetiva (50 %)

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

CCL – *Contaminant Candidate List*

COT – Carbono orgânico total

CPC – Coletor Parabólico Composto

CPRG – Clorophenol red- β -galactopyranoside

CWA – *Clean Water Act*

DE – Desreguladores endócrinos

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E1 – Estrona

E2 - 17 β -estradiol

EE2 - 17 α -etinilestradiol

E3 – Estriol

EFS – Extração em fase sólida

EQ-E2 – Equivalente de 17 β -estradiol

EQS – *Environmental Quality Standards*

ERE – Elemento de resposta de estrogênio

ETE – Estação de tratamento de esgoto

CG/EM - Cromatografia gasosa / espectrometria de massas

H – Constante da lei de Henry

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

K_{bio} – Constante de biodegradação do composto

K_d – Coeficiente de sorção ou de distribuição água-sólido

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água

kWh – Quilowatt-hora

LA – Lodos ativados

NBR – Norma Brasileira

OD – Oxigênio dissolvido

OMS – Organização Mundial da Saúde

PCP – Bifenilas policlorados

POP – Poluentes orgânicos persistentes

pKa – Constante de dissociação ácida

POA – Processos oxidativos avançados

Q_{UV} . Energia de radiação UV acumulada

rpm – Rotações por minuto

RPR – *Raceway Pond Reactor*

REh – Receptor de estrogênio humano

SDWA – *Safe Drinking Water Act*

SSV - Sólidos suspensos voláteis

TCMS - Trimetilclorosilano

TDH - Tempo de detenção hidráulica

UCM – *Unregulated Contaminant Monitoring*

U.T.a – Unidade de toxicidade aguda

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

UV – Radiação ultravioleta (> 254 nm)

UV-Vis – Radiação ultravioleta-visível (> 320 nm)

YES – *Yeast Estrogen Screen*

WFD – *Water Framework Directive*

θ_c – Idade do lodo

λ – Comprimento de onda

1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 1970, o estudo e o monitoramento no meio ambiente dos chamados contaminantes de preocupação emergente, ou mais comumente denominados microcontaminantes, tem ganhando visibilidade dentro da comunidade científica. Isso se deve ao reconhecimento dos riscos ecológicos associados à sua presença no ambiente, como: toxicidade aquática, genotoxicidade, desregulação endócrina, seleção de bactérias patogênicas resistentes, bioacumulação na cadeia alimentar, absorção por plantas, entre outros (HIGNITE e AZARNOFF, 1977; KIM e AGA, 2007; KÜMMERER, 2010; AQUINO *et al.*, 2013).

Detectados em matrizes aquosas ambientais em concentrações que variam de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$, os microcontaminantes podem ser divididos em: poluentes orgânicos persistentes (POP), produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, fármacos de uso veterinário, desreguladores endócrinos e nanomateriais (USEPA, 2008; MURRAY *et al.*, 2010).

Os desreguladores endócrinos (DEs) ganham destaque uma vez que apresentam elevado potencial de provocar efeitos adversos na saúde animal e humana ao se ligarem aos receptores hormonais, bloqueando ou mimetizando, dessa forma, as ações dos hormônios naturais (BOLONG *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2009).

Os estrogênios naturais e sintéticos, por apresentarem atividade estrogênica efetiva de cem a um milhão de vezes maior que a apresentada pelos demais compostos desreguladores, são considerados os principais provocadores de alterações endócrinas na fauna aquática (JOHNSON e SUMPTER, 2001; LAI *et al.*; 2002).

Dentre os estrogênios detectados em matrizes aquosas ambientais, o estrogênio natural, estrona, e o sintético, 17α -etinilestradiol, são identificados como os dois principais compostos que conferem elevada atividade estrogênica aos esgotos sanitários (KOLODZIEJ *et al.*, 2003; ORLANDO *et al.*, 2004; CHANG *et al.*, 2011). Dessa forma, o estudo de métodos e tratamentos combinados aos tratamentos biológicos, comumente utilizados nas ETEs, que garantam o não lançamento desses compostos nos corpos hídricos, torna-se de suma relevância.

Os denominados processos oxidativos avançados (POAs) constituem uma alternativa interessante na remoção dos estrogênios, uma vez que são processos baseados na formação de espécies químicas altamente reativas, capazes de promover a mineralização de diversas

moléculas orgânicas (ESPLUGAS *et al.*, 2007).

Entre os POAs, processos que façam uso de fotorreatores capazes de utilizar a radiação solar para a realização das reações catalíticas no sistema tornam-se mais atrativos, uma vez que reduzem custos relacionados à gastos energéticos. Assim sendo, o processo de foto-Fenton mostra-se como uma viável técnica terciária de tratamento.

Subprodutos não mineralizados podem ser formados durante a oxidação dos estrogênios, gerando, muitas vezes, compostos com estruturas semelhantes aos originais. Dessa forma, é importante que a avaliação da eficiência do tratamento utilizado não se baseie apenas na medição da redução dos compostos originais, mas também na avaliação dos efeitos remanescentes e, até mesmo, na formação potencial de nova atividade estrogênica (VON SONNTAG E VON GUNTEN, 2012).

Dentro desse contexto, o presente trabalho possui como foco a avaliação da aplicabilidade do tratamento combinado, lodos ativados e foto-Fenton solar, na remoção da atividade estrogênica presente em esgoto doméstico sintético dopado com os estrogênios estrona e 17 α -etinilestradiol.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a remoção da atividade estrogênica dos desreguladores endócrinos, 17 α -etinilestradiol e estrona, aplicando o tratamento biológico por lodos ativados e o processo oxidativo avançado de foto-Fenton solar.

2.2 Objetivos específicos

- Investigar a degradação dos estrogênios em estudo mediante a aplicação de processos foto-Fenton de bancada utilizando a luz UV-visível (>320nm);
- Avaliar a operação do sistema de lodos ativados de bancada mediante a remoção de estrogenicidade e toxicidade;
- Avaliar a remoção da estrogenicidade e toxicidade do tratamento combinado de lodos ativados e foto-Fenton solar;
- Comparar os fotorreatores solar CPC (coletor parabólico composto) e RPR (*Raceway Pond Reactor*) na remoção da estrogenicidade, carbono orgânico total e toxicidade.
- Avaliar a remoção dos estrogênios após foto-Fenton solar utilizando técnicas cromatográficas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *Contaminantes de preocupação emergentes (CEs)*

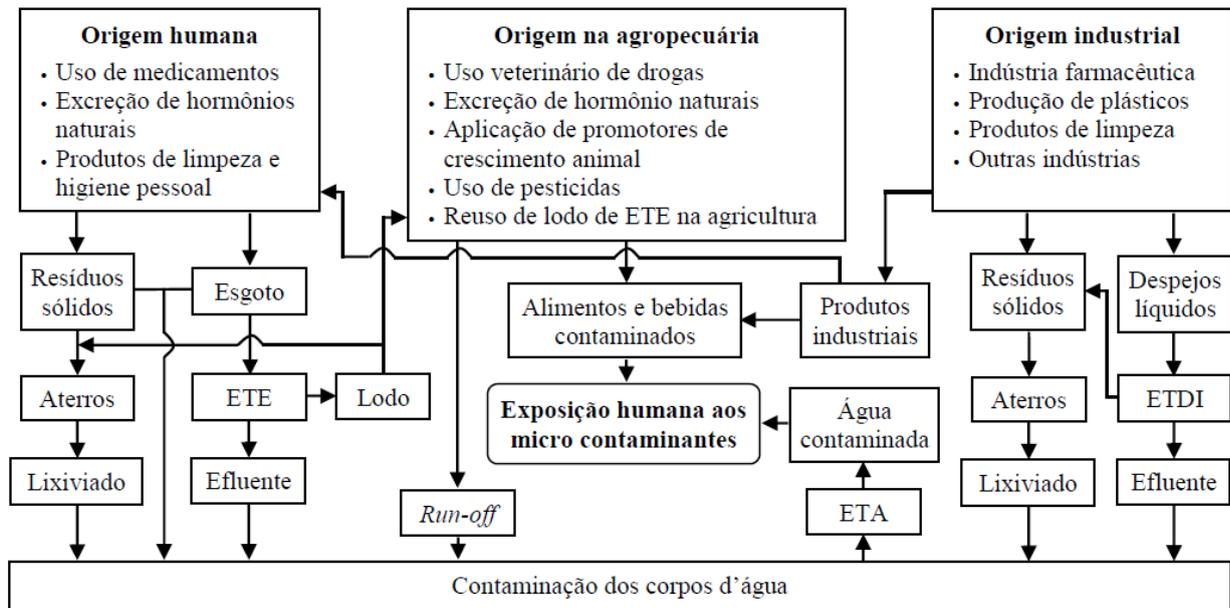
Com a finalidade de suprir a crescente demanda por serviços e bens de consumo pela população mundial, vêm-se produzindo um vasto número de compostos para uso industrial, agrícola e doméstico. Concomitante a isso, técnicas analíticas de detecção de compostos nas diversas matrizes ambientais têm sido aprimoradas levando à descoberta de uma variedade de compostos orgânicos sintéticos em amostras de águas superficiais, águas subterrâneas, esgotos sanitários e em águas de abastecimento (MURRAY et al., 2010).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2008), a essas substâncias é atribuído o termo “contaminantes de preocupação emergente”. Esses contaminantes são potenciais geradores de efeitos adversos sobre a saúde humana e animal e apresentam regulamentação escassa e ainda não foram incluídos nos monitoramentos ambiental de rotina. Os termos xenobióticos, microcontaminantes e micropoluentes emergentes também são encontrados na literatura para se referir a esses tipos de compostos, que são encontrados em concentrações traço no ambiente, na ordem de ng.L^{-1} a $\mu\text{g.L}^{-1}$ (MURRAY *et al.*, 2010; BRANDT, 2012; FISCHER, 2013; SANTANA, 2013).

O desenvolvimento de uma lista de caráter oficial que especifique os compostos que podem ser classificados como CEs tem se mostrado um verdadeiro desafio à comunidade científica e legislativa devido à contínua criação, produção e detecção de novos compostos químicos (FENT *et al.*, 2006). De acordo com USEPA (2008), os contaminantes emergentes podem ser divididos em: poluentes orgânicos persistentes (POP), produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, fármacos de uso veterinário, desreguladores endócrinos e nanomateriais.

As práticas agrícolas, descargas industriais e atividades humanas, em geral, são as principais vias de entrada dos microcontaminantes emergentes em corpos d'águas naturais como, rios, lagos, lençóis freáticos e mares. A Figura 3.1 apresenta um esquema com as principais vias de entrada dos microcontaminantes nas matrizes naturais.

Figura 3.1 - Esquema com as vias de entrada dos microcontaminantes no ambiente e exposição humana



ETE e ETDI = Estações de Tratamento de Esgoto e de Despejos Industriais; ETA = Estação de Tratamento de Água

Fonte: BRANDT, 2012.

A presença desses compostos nos esgotos sanitários tratados indica que os processos biológicos e químicos, comumente aplicados nas estações de tratamento, não são completamente eficientes na remoção desses compostos, o que faz com que, mesmo tratado, esse efluente possua potencial poluidor. Os avanços industriais e tecnológicos superam as práticas regulatórias, e assim, nenhuma ou muito poucas precauções têm sido tomadas para garantir que esses compostos e seus subprodutos não regulamentados não sejam liberados nas fontes de água (MURRAY *et al.*, 2010; SANTANA, 2013; QUIÑONES *et al.* 2015).

Os CE, por serem geralmente muito polares, apresentam grande mobilidade no ambiente aquático e são, em sua maioria, recalcitrantes e biologicamente ativos, o que justifica a preocupação quanto ao potencial poluidor de tais compostos. Estudos anteriores já demonstraram certos riscos ecológicos que incluem: desregulação endócrina, aumento da resistência microbiana às drogas, absorção pelas plantas e bioacumulação na cadeia alimentar. Estes riscos podem levar à perda de biodiversidade, surgimento de superbactérias, infertilidade humana e câncer (ANDERSSON e HUGHES, 2012; JEAN *et al.*, 2012; FOWLER *et al.*, 2012; SECONDES *et al.*, 2014).

3.2 Desreguladores endócrinos (DEs)

Entre os contaminantes de preocupação emergente destacam-se os desreguladores endócrinos, substâncias exógenas, que podem se ligar aos receptores hormonais e, assim, mimetizar ou bloquear as ações dos hormônios naturais, interferindo, portanto, no sistema endócrino de humanos e outros animais. Tais compostos afetam a síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação dos hormônios endógenos responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos (USEPA, 1997; BILA e DEZOTTI, 2007, BOLONG *et al.*, 2009).

Os DEs incluem diversas classes de substâncias. Essas podem ser sintéticas, como alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policlorados (PCB), bisfenol A, produtos farmacêuticos, ou substâncias naturais, como os estrogênios naturais e fitoestrogênios. Se tratando de produtos farmacêuticos, estes se dividem em grupos de acordo com sua finalidade de atuação, que podem ser: antibióticos, hormônios sintéticos, analgésicos e anti-inflamatórios, drogas antiepiléticas, beta-bloqueadores, meios de contraste, anti-hipertensivos, entre outros (LIU *et al.*, 2013).

Bila e Dezotti (2007) listaram, através de levantamento da literatura, diversos efeitos associados à exposição de espécies animais aos desreguladores endócrinos, como: diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos, e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Possíveis efeitos à saúde humana também já foram relatados e estão relacionados à redução da quantidade de espermatozoides, aumento de incidência de câncer de mama e de testículo, deformidades dos órgãos reprodutivos e disfunção da tireoide.

Dentre os desreguladores endócrinos, os hormônios esteroides são substâncias biologicamente ativas sintetizadas a partir do colesterol. Eles podem ser divididos em: (i) estrogênios naturais, como a estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e estriol (E3); (ii) androgênios naturais, como a testosterona, di-hidrotestosterona e androsterona; (iii) estrogênios ou androgênios sintéticos, como etinilestradiol (EE2), norgestrel e trembolona e (iv) fitoestrogênios, que são produzidos por plantas, e exemplos desses são a isoflavona e nonilfenol (HEBERER, 2002).

3.2.1 Estrogênios naturais e sintéticos

Considerando que o sistema endócrino dos organismos pode ser estimulado com concentrações de hormônios na ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por trilhão (ppt), os estrogênios naturais e sintéticos destacam-se como os principais provocadores de alterações endócrinas na fauna aquática. Isso porque apresentam atividade estrogênica efetiva em níveis de ng.L^{-1} , sendo de cem a um milhão de vezes maior que a apresentada pelos demais compostos desreguladores (ROUTLEDGE *et al.*, 1998; JOHSON e SUMPTER, 2001; LAI *et al.*; 2002). A Tabela 3.1 compara o potencial estrogênico de algumas substâncias, considerando como base a estrogenicidade do 17β -estradiol.

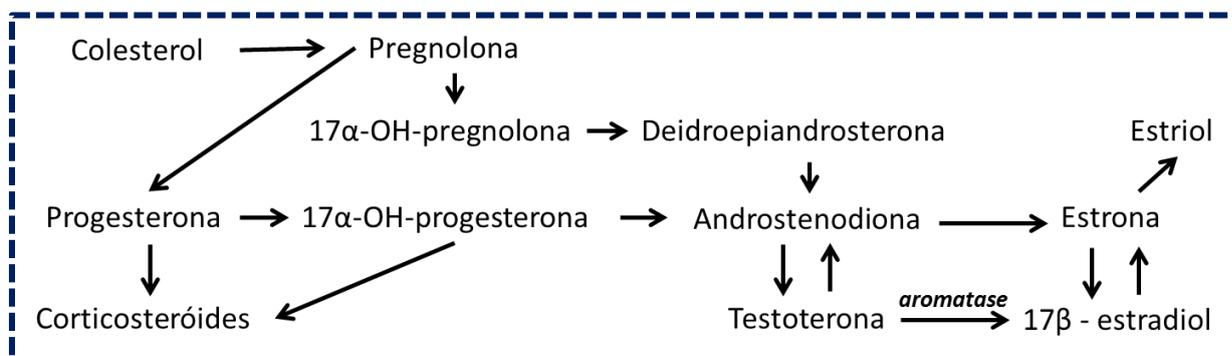
Tabela 3.1- Potenciais estrogênicos de algumas substâncias obtidos pelo ensaio YES (relativo à CE50 em mol.L^{-1}).

Substância	Potencial Estrogênico Relativo (mol.L^{-1})
17β -estradiol	1,00
17α -etinilestradiol	0,75
Estrona	0,20
Estriol	$8,18 \cdot 10^{-3}$
Genisteína	$1,80 \cdot 10^{-4}$
Daidzeína	$3,00 \cdot 10^{-6}$
Bisfenol	$1,20 \cdot 10^{-4}$
4-nonilfenol	$2,57 \cdot 10^{-5}$
4-terc-octilfenol	$5,81 \cdot 10^{-6}$

Fonte: BECK *et al.*, 2006.

Os estrogênios naturais são produzidos diariamente pelas glândulas humanas, principalmente nos testículos e nos ovários, e são excretados via urina e fezes. A Figura 3.2 apresenta a via biossintética dos estrogênios, na qual o colesterol atua como precursor.

Figura 3.2- Rota biossintética dos estrogênios naturais



Fonte: OSTERLUND e HURD, 2001.

A Tabela 3.2 apresenta os valores diários, estimados por Johnson *et al.* (2000), de estrogênios excretados por humanos.

Tabela 3.2- Excreção diária ($\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) de estrogênios por humanos

Categoria	Naturais			Sintético
	Estrona	Estradiol	Estriol	17 α -Etinilestradiol
Homens	3,9	1,6	1,5	-
Mulheres no ciclo menstrual	8,0	259,0	4,8	-
Mulheres grávidas	600,0	2,3	60000	-
Mulheres na menopausa	4,0	1,6	1,0	-
Mulheres que fazem uso de anticoncepcional	-	-	-	35,0

Fonte: JOHNSON *et al.*, 2000.

Apesar de a estrona possuir um potencial estrogênico cinco vezes inferior ao 17 β -estradiol (Tabela 3.1), estudos a identificaram como o estrogênio natural mais relevante com relação aos efeitos provocados no ambiente, uma vez que, em efluentes de ETEs, apresentam concentrações típicas superiores, provavelmente por se tratar de um dos metabólitos naturais do E2. Já o estriol (E3) é encontrado no ambiente em concentrações muito inferiores aos supracitados, e, ademais, apresenta afinidade relativamente baixa aos receptores estrogênicos quando comparado aos demais hormônios (BERNADELLI, 2014).

O estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol é um derivado do hormônio natural estradiol (E2) e, além de ser utilizado nas pílulas anticoncepcionais e em terapias de controle hormonal, também é aplicado na pecuária para melhor controle do crescimento, além da prevenção e tratamento de transtornos reprodutivos dos animais de criação. Já na aquicultura é utilizado para o desenvolvimento de populações de peixes do mesmo sexo, otimizando o crescimento dos mesmos (KORNER *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2012; ARIS *et al.*, 2014).

Na literatura se apresentam diversos estudos empenhados em realizar a detecção dos estrogênios no ambiente. A Tabela 3.3 apresenta alguns desses estudos realizados em esgotos sanitários, águas superficiais e de abastecimento.

Tabela 3.3 - Concentrações de estrogênios encontrados em esgoto sanitário, água superficial e água de abastecimento a partir de estudos no Brasil e no mundo

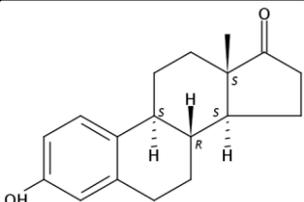
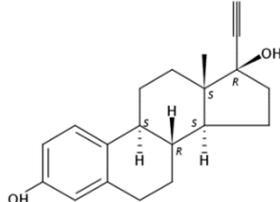
Matriz aquosa	Local	Estrogênios detectados	Concentração (ng.L ⁻¹)	Referência
Esgoto sanitário	Brasil (Curitiba – PR)	Estrona	0,87-1,38	Froehner <i>et al.</i> , 2011
		17β-estradiol	1,33 - 2,27	
		17α-etinilestradiol	0,6 - 1,26	
	Brasil (Belo Horizonte – MG)	17β-estradiol	< 9,3	Brandt, 2012
		17α-etinilestradiol	< 12,4	
	Brasil (Ceará)	Estrona	3050	Pessoa <i>et al.</i> , 2014
		17α-etinilestradiol	3180	
		17β-estradiol	776	
		17β-estradiol-17- acetato	2300	
	França	Estrona	181	Gabet-Giraud <i>et al.</i> , 2010
17α- etinilestradiol		< 60,43		
17β-estradiol		49,9		
17α-estradiol		10,3		
Inglaterra	Estriol	676	Kanda e Churchley, 2008	
	Estrona	44,7		
	17α-etinilestradiol	0,65		
Água de abastecimento	Brasil (Campinas – SP)	17β-estradiol	29	
		17α-etinilestradiol	< 250	Sodré <i>et al.</i> , 2010
		17β-estradiol	< 90	
Espanha	Estrona	< 320	Huerta-Fontela <i>et al.</i> , 2011	
	17α- etinilestradiol	0,3		
	Estriol	2,5		
Água superficial	Brasil (Belo Horizonte – MG)	26	Moreira <i>et al.</i> , 2009	
		17α-etinilestradiol		1,5 - 36,8
	China	17β-estradiol	3 - 54,0	Rao <i>et al.</i> , 2013
		Estrona	0,64 - 50,7	
		17α etinilestradiol	n.d* - 24,4	
	17β-estradiol	n.d* - 31,4		
	Estriol	n.d* - 37,2		

*n.d: não detectado

Pelo já exposto, pode-se dizer que, entre os compostos estrogênicos detectados nas matrizes aquosas ambientais, o estrogênio natural estrona (E1) e o estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol (EE2) foram identificados como os dois principais compostos que conferem elevada atividade estrogênica aos esgotos sanitários (KOLODZIEJ *et al.*, 2003; ORLANDO *et al.*, 2004; CHANG *et al.*, 2011). Somado a isso, tais compostos têm sido incessantemente introduzidos no ambiente, o que torna a preocupação quanto aos seus efeitos ambientais e o controle de sua introdução no ambiente justificável e urgente (LAI *et al.*, 2002), bem como o desenvolvimento de estudos que possuam esse foco, como é o caso do presente trabalho.

A estrutura básica dos estrogênios consiste em 18 carbonos que formam três anéis hexagonais, sendo uma deles um anel fenólico (anel aromático ligado a uma hidroxila), e um anel pentagonal. As posições relativas do grupo fenólico no primeiro anel hexagonal das moléculas são cruciais para a alta afinidade de ligação ao receptor de estrogênio e para estrogenicidade (BIRKETT e LESTER, 2003). A Tabela 3.4 apresenta a estrutura molecular dos estrogênios foco de estudo e algumas propriedades físico-químicas dos mesmos (SUAREZ *et al.*, 2008; SONG *et al.*, 2009; FREDJ *et al.*, 2011). Percebe-se que ambos compostos apresentam estrutura semelhante, com a diferença do EE2 apresentar um grupo etinil ligado a seu anel pentagonal.

Tabela 3.4 - Estrutura e propriedades físico-químicas da estrona (E1) e do 17 α -etinilestradiol (EE2)

Estrogênio	Estrutura química	H	Log K _d	s	logK _{ow}	pK _a
Estrona		$6,2 \cdot 10^{-7}$	2,4-2,9	12,42	3,1 -3,4	10,34
17 α -Etinilestradiol		$3,8 \cdot 10^{-7}$	2,5-2,8	4,83	2,8-4,2	10,24

H: constante da lei de Henry ($atm \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$); K_d: coeficiente de distribuição sólido-líquido (lodo biológico); s: solubilidade em água a 20°C ($mg \cdot L^{-1}$); K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água pK_a: constante de dissociação.

Pelas propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 3.4 pode-se observar que os estrogênios em estudo são compostos orgânicos hidrofóbicos, com um grau moderado de

solubilidade em água e que adsorvem, preferencialmente, em sedimentos/partículas sólidas (LAI *et al.*, 2002). No tópico 3.4 tais propriedades serão melhores abordadas.

3.3 Metodologias de medição da atividade estrogênica

À capacidade de simulação de respostas biológicas qualitativamente similares a aquelas produzidas pelos hormônios endógenos dos seres vivos se dá o nome de atividade estrogênica (DASTON *et al.*, 1997).

A atividade estrogênica de certa substância pode estar relacionada à sua estrutura química. Segundo Hamblen *et al.* (2003), componentes polares em uma estrutura aromática, como é o caso das hidroxilas no anel fenólico dos estrogênios, podem ser um dos fatores geradores de estrogenicidade. Com o objetivo de quantificar e analisar os efeitos que estas substâncias podem causar em humanos e animais expostos, uma variedade de técnicas analíticas, *in vivo* e *in vitro*, têm sido desenvolvidas.

Os ensaios *in vitro* são baseados em mecanismos de ação como: a interação com os receptores hormonais e a proliferação de células. Já os parâmetros analisados na detecção da estrogenicidade *in vivo* incluem massa de órgãos sexuais, diferenciação celular, expressão de proteínas e atividade enzimática. O ensaio *in vivo* mais frequentemente utilizado em ambientes aquáticos é o que utiliza a viteologenina, precursora da proteína de ovo, como um biomarcador, avaliando seu nível em plasma de peixe (BAKER *et al.*, 2001). Assim sendo, os ensaios *in vivo* são capazes de gerar conclusões em relação aos mecanismos de absorção, distribuição, metabolismo e excreção dos compostos estrogênicos, fatores que não podem ser avaliados a partir de ensaios *in vitro*. Entretanto, os experimentos *in vivo*, em geral, requerem maiores intervalos de tempo e maiores custos (SNYDER *et al.*, 2003).

Segundo Andersen *et al.* (1999) os ensaios *in vitro*, por serem altamente sensíveis e permitirem a rápida avaliação de um grande número de compostos, apresentam-se como uma ferramenta adequada para dar um primeiro indício de ocorrência de contaminantes estrogênicos em amostras ambientais, como água, efluentes e sedimentos.

Entre os ensaios *in vitro* destaca-se o desenvolvido por Routledge e Sumpter (1996), nomeado como Teste YES (*Yeast Estrogen Screen*). Este ensaio baseia-se no uso de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificadas. Tal modificação se deve à inserção de

um gene receptor de estrogênio humano (REh) e a expressão do plasmídeo com um elemento de resposta de estrogênio (ERE), um gene repórter lacZ, o qual codifica a enzima galactosidase. Dessa forma, o composto estrogênico, ao se acoplar ao RE, induz a expressão da β -galactosidase, metabolizando o substrato cromogênico clorofenol vermelho- β -D-galactopiranosida (CPRG) presente no meio de análise.

A indicação de compostos estrogênicos ocorre com a mudança de cor do meio, que vai de amarelo ao vermelho, sendo possível estimar a quantidade de substância estrogênica a partir da medida de absorvância (540 nm) por espectrofotometria (BILA, 2013). A potência estrogênica é comparada com a potência do estrogênio endógeno 17β -estradiol, sendo os resultados reportados em EQ-E2 (equivalente de 17β -estradiol).

Diversos estudos apontando o uso do Teste YES para a avaliação da remoção da atividade estrogênica de matrizes aquosas tratadas por processos biológicos e por processos oxidativos avançados são encontrados na literatura (FRONTISIS *et al.*, 2011; SAKAR *et al.*, 2014; MENSTAKOVA *et al.*, 2016; SHIEH *et al.*, 2016).

3.4 Remoção de estrogênios em Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs)

Em geral, os parâmetros de projeto das plantas de tratamento de esgotos convencionais são calculados visando a remoção, sumariamente, de matéria orgânica e nutrientes, como fósforo e nitrogênio, sem considerar a remoção dos microcontaminantes, como os estrogênios, usualmente presentes no esgoto sanitário. Qualquer remoção que possa ocorrer desses compostos é de maneira fortuita e inerente ao processo de tratamento (USEPA, 2008; NAKADA *et al.*, 2006).

Segundo Hashimoto *et al.* (2007), as estações de tratamento de esgoto, geralmente, não atingem reduções efetivas no nível de estrogenicidade do efluente. Considerando a realidade brasileira, na qual apenas 40,8% do esgoto sanitário gerado é tratado (BRASIL, 2014), o lançamento *in natura* pode ser contabilizado como uma das principais fontes desses estrogênios para o ambiente. A Tabela 3.5 apresenta alguns estudos que analisaram a eficiência de remoção de estrogênios e/ou de estrogenicidade em ETEs no mundo.

Tabela 3.5 - Eficiências de remoção de estrogênios e da atividade estrogênica em ETEs

Localidade	Compostos	Tipo de tratamento	Remoção dos estrogênios	Remoção da atividade estrogênica	Referência
Inglaterra	Estrona	Lodos ativados com nitrificação	97,80%	98,30%	Kanda e Churchley, 2008
	17 β -estradiol		96,30%		
	17 α -etinilestradiol		5,60%		
Coréia	Estrona	Lodos ativados convencional/ Lodos ativados modificado/ Tratamento simbiótico (condições aeróbias e anóxicas)	87,10%	n.a	Behera <i>et al.</i> , 2011
	17 β -estradiol		100%		
	Estriol		100%		
Japão	Estrona	Lodos ativados convencional	55,9%	70,3%	Hashimoto e Murakami, 2007
	17 β -estradiol		85,7%		
	Estriol		99,5%		
Coréia do Sul	Estrona	Lodos ativados/ Biodisco de contato	99,4%	98,74%	Duong <i>et al.</i> , 2010
	17 β -estradiol		98,76%		
	17 α -etinilestradiol		\geq 61,56%		
Suécia	n.a	Lodos ativados com precipitação química	n.a	58-94%	Svenson <i>et al.</i> , 2003.
		Filtro biológico percolador com precipitação química		33-75%	
		Lodos ativados com remoção de nitrogênio		>99%	

Tabela 3.5 - Eficiências de remoção de estrogênios e da atividade estrogênica em ETEs
(cont.)

Localidade	Compostos	Tipo de tratamento	Remoção dos estrogênios	Remoção da atividade estrogênica	Referência			
Brasil	Estrona	Lodos ativados convencional	~100%	n.a	Froehner <i>et al.</i> , 2011			
	17 β -estradiol		63,10%					
	17 α -etinilestradiol		44%					
	Estrona	UASB seguido de Flotação por ar dissolvido	~100%					
	17 β -estradiol		66,50%					
	17 α -etinilestradiol		99,10%					
Brasil	Estrona	Lagoas de estabilização	~100%	n.a	Pessoa <i>et al.</i> , 2014			
	17 β -estradiol		56,50%					
	17 α -etinilestradiol		99,10%					
	Estrona	Lagoa facultativa seguida de lagoa de maturação	62%					
	17 β -estradiol		81%					
	17 α -etinilestradiol		30%					
	Brasil	Estrona	Lagoa facultativa			31%	n.a	Pessoa <i>et al.</i> , 2014
		17 β -estradiol				62%		
		17 α -etinilestradiol				58%		
		Estrona	Lodos ativados convencional			84%		
		17 β -estradiol				96%		
		17 α -etinilestradiol				100%		
Brasil	Estrona	UASB	100%	n.a	Pessoa <i>et al.</i> , 2014			
	17 β -estradiol		87%					
	17 α -etinilestradiol		94%					

*n.a: não avaliado.

De acordo com Suarez *et al.* (2008), o conhecimento das características dos estrogênios é de suma importância para elucidação dos mecanismos de remoção desses compostos. Esses mecanismos incluem, além da biodegradação, a sorção, a fotodegradação e a volatilização, sendo esse último muito pouco atuante, por esses compostos apresentarem baixos valores de constante da lei de Henry, entre 3,8 a $6,3 \times 10^{-7}$ atm.m³.mol⁻¹. Além disso, parâmetros como a idade do lodo (θ_c), tempo de detenção hidráulica (TDH) e a presença das etapas de nitrificação e desnitrificação no sistema de tratamento têm sido identificados como fatores interferentes na degradação de estrogênios em ETEs. A atividade microbiana também é um importante fator de

influência, sendo que ela dependerá, concomitantemente, do tipo de processo empregado e das condições prevalentes no sistema (COMBALBERT e HERNANDEZ-RAQUET, 2010).

A biotransformação dos estrogênios tende a ocorrer através de processo direto, no qual os microorganismos utilizam os compostos como fonte de crescimento, mineralizando-os ou formando subprodutos menos complexos. Outro importante processo de degradação é o chamado cometabolismo, no qual os estrogênios são decompostos por enzimas geradas por uma degradação primária, não sendo, portanto, fonte de carbono e energia para o crescimento microbiano (VADER *et al.*, 2000).

Joss *et al.*(2006), através de ensaios de bancada com lodo aeróbio (0,5 g SSV.L⁻¹) proveniente de um sistema de lodos ativados ($\theta_c = 10-15$ dias), sugeriram um esquema de classificação simples para caracterizar a degradação biológica de 35 micropoluentes, entre eles os estrogênios, durante o tratamento de esgotos sanitários. A constante de biodegradação dos compostos (K_{bio}) foi obtida a partir do decaimento das concentrações dos micropoluentes, considerando um modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Valores de 7 a 9 L.gSS⁻¹.d⁻¹ e maiores que 100 L.gSS⁻¹.d⁻¹ foram encontrados para o EE2 e o E1, respectivamente, significando que esses compostos apresentam uma taxa de remoção por degradação biológica que varia de 20 a valores superiores a 90%.

Já a remoção por sorção dependerá, em parte, do coeficiente de partição sólido-líquido (K_d) dos compostos alvos. Tal coeficiente avalia, em se tratando de sistemas biológicos, a tendência de partição do composto entre a fase líquida e o lodo ou biofilme, levando em consideração o conteúdo orgânico dos sólidos e do tipo de lodo em questão. Desse modo, o K_d é relacionado à tendência de adsorção das moléculas à matriz sólida (KANDA e CHURCHLEY, 2008). Avanços nas técnicas analíticas permitiram a determinação das concentrações de diversos fármacos e DEs sorvidos em sólidos, sendo assim alguns valores de K_d já foram reportados na literatura. Em se tratando de sorção em lodo secundário em um sistema LA, os estrogênios E1 e EE2 apresentam valores de log K_d que variam de 2,5 a 3,0 (Tabela 3.4). Tais valores demonstram uma alta tendência desses compostos serem adsorvidos na matriz sólida em questão (AQUINO *et al.*, 2013; TERNES *et al.*, 2004).

O grau de lipofilicidade ou hidrofobicidade de um composto é quantificado através do coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e refere-se, sumariamente, à sua capacidade de absorção nas matrizes sólidas presentes na ETE. Os estrogênios E1 e EE2, em geral, apresentam valores de $\log K_{ow}$ entre 3,1 e 4,2 (Tabela 3.4) o que os caracterizam com moderada a grande tendência de serem absorvidos pelos sólidos orgânicos (SONG *et al.*, 2009; FREDJ *et al.*, 2011). Assim sendo, no processo de tratamento do esgoto sanitário pode ocorrer o transporte desses compostos da fase líquida para a sólida, constituindo, portanto, parte dos resíduos sólidos gerados nas ETEs (lodo ou biomassa excedente), potencializando, dessa forma, os riscos relacionados à disposição final ou ao reuso do lodo na agricultura.

O processo de lodos ativados (LA) tem sido exaustivamente aplicado no tratamento de esgotos sanitários, sendo que grande parte das plantas de tratamento no mundo o adotam como parte essencial do seu processo (LIU *et al.*, 2009). Por esta razão, ele tem sido o mais estudado em pesquisas que abordam o comportamento de fármacos e desreguladores endócrinos em ETEs.

Tal sistema de tratamento consiste em uma técnica na qual uma complexa associação de microorganismos, composta por bactérias, fungos e protozoários, oxidam os compostos orgânicos presentes no reator. Dentro do reator essa associação de microorganismos se desenvolve na forma de flocos suspensos, sendo posteriormente separados da porção líquida a partir da sua sedimentação no decantador (SPERLING, 2016).

Para Kanda e Churchley (2008), em sistemas de LA operando em baixa carga, com intuito de alcançar a nitrificação, a idade do lodo é relativamente alta (entre 10 a 15 dias) e, sob essas condições, o principal mecanismo de remoção dos estrogênios é a partir da biotransformação. Aquino *et al.* (2013) também relacionaram a idade do lodo do sistema com a degradação biológica dos DEs. Maiores idades do lodo permitem maior tempo para biodegradação e para a sorção dos compostos dissolvidos.

Korner *et al* (2000), ao analisarem o grau de estrogenicidade do afluente e efluente de uma ETE na região sudeste da Alemanha, operando em sistema de lodos ativados, observaram uma remoção de 90% desse parâmetro, sendo que baixíssimo grau de estrogenicidade foi encontrado no lodo desse sistema, atribuindo, então, à biodegradação a principal via de remoção dos compostos estrogênicos

Perante todo o exposto, pode-se dizer que há uma considerável variabilidade no que concerne a remoção de compostos estrogênicos em esgotos sanitários tratados por processos convencionais. Desse modo, têm se buscado estudar técnicas avançadas de tratamento com intuito de aumentar a eficiência do processo e levando, assim, a melhoria da qualidade dos efluentes tratados. Entre as tecnologias avançadas encontram-se em bastante destaque os denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs).

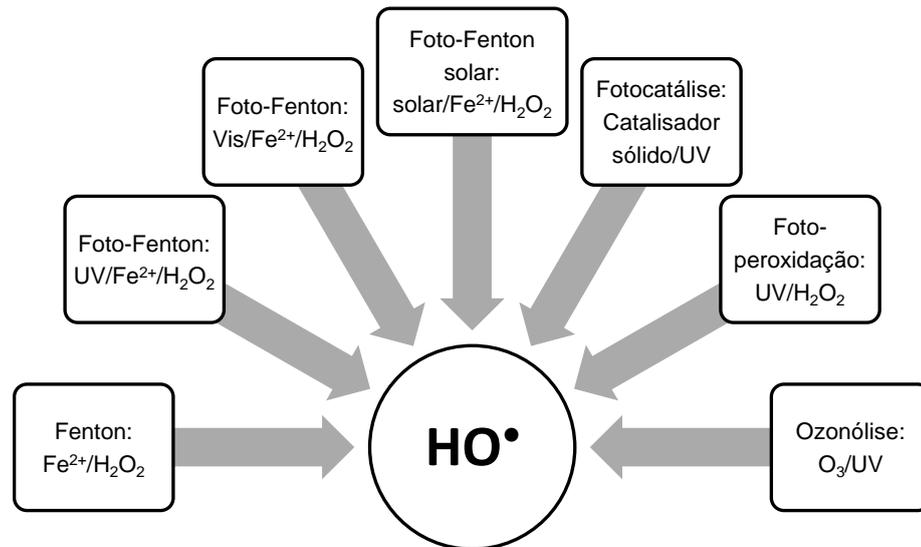
3.5 Os Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação na remoção de estrogênios

Os processos oxidativos avançados constituem uma promissora opção para o tratamento de efluentes contendo fármacos, produtos de higiene pessoal e desreguladores endócrinos. Isso por que são processos baseados na formação *in situ* de espécies químicas altamente reativas capazes de promover a mineralização de diversas moléculas orgânicas, formando como produtos finais gás carbônico (CO₂), água (H₂O) e íons inorgânicos (SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, etc) (ESPLUGAS *et al.*, 2007).

Dentre as espécies químicas geradas destaca-se o radical hidroxila (HO[•]). Esse radical apresenta elevado poder reativo e um potencial de redução (2,80 V) superior a de outros oxidantes comumente utilizados (cloro, hipoclorito e ozônio), perdendo apenas para o flúor (3,03 V). Além disso, atuam de forma não seletiva e possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes orgânicos tóxicos e biorecalcitrantes, independentes da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos (METCALF *et al.*, 2004; BOTTREL, 2012).

A geração dos radicais hidroxilas pode ser alcançada por diferentes rotas de reação que incluem combinações químicas, fotoquímicas e eletroquímicas. Dessa forma, os POAs são processos versáteis podendo, com relativa facilidade, serem incluídos em linhas de tratamentos já implantadas, especialmente para efluentes com elevada concentração de carbono orgânico total (COT) (IKEHATA e EL-DIN, 2006). Alguns sistemas de POAs para geração desses radicais estão apresentados no esquema da Figura 3.3.

Figura 3.3 - Tipos de combinações utilizadas na formação de radicais hidroxila nos POAs



Fonte: METCALF *et al.*, 2004.

Dentre os sistemas de POA existentes, os processos usando reagente Fenton baseiam-se na transferência de elétrons entre peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos. O que ocorre é uma reação de catálise homogênea ou heterogênea (utilizando sais de ferro ou óxidos de ferro na forma sólida), na qual são produzidos os radicais hidroxilas. A principal formação do HO• ocorre de acordo com a Equação 3.1 a seguir, sendo denominada de reação Fenton (HARBER e WEISS, 1934):



A tecnologia foto-Fenton baseia-se, sumariamente, na intensificação da reação Fenton (Eq.3.1) pela aplicação de radiação visível ($\lambda = 400\text{-}700 \text{ nm}$) ou ultravioleta ($\lambda = 100\text{-}390 \text{ nm}$). A principal atuação da radiação está na regeneração dos íons férricos a íons ferrosos, o que gera uma maior formação de radicais hidroxilas aumentando, portanto, a eficiência do sistema (Eq. 3.2).

As principais reações atribuídas ao uso da radiação nos processos Fenton estão demonstradas nas Equações 3.2, 3.3 e 3.4 (TAAR, 2003).





Dessa forma, conclui-se que o sistema foto-Fenton apresenta três vias de produção dos radicais hidroxilas: (1) pela fotólise direta do peróxido de hidrogênio (Eq.3.4); (2) pela fotólise direta de complexos de ferro (Eq. 3.3), sendo o Fe(OH)^{2+} a espécie mais foto ativa e (3) pela reação do Fe^{2+} e H_2O_2 (Eq. 3.1) (ACERO e BENITEZ, 2001; FENG *et al.*, 2005).

A eficiência da oxidação empregando reagente Fenton depende das condições do meio reacional, sendo muito importante sua avaliação. Alguns dos fatores que podem afetar esse tipo de processo são: a dosagem de reagentes, sendo importante a relação entre a dosagem de oxidante e catalisador; o tipo de catalisador, o tempo de reação, temperatura e o pH (BIDGA, 1995).

O pH ótimo para a geração dos radicais hidroxilas nesse sistema é em torno de 2,8, no qual aproximadamente metade dos íons férricos estarão na forma da espécie mais foto ativa, Fe(OH)^{2+} . Abaixo desse valor a concentração de Fe(OH)^{2+} diminui e acima dele ocorre a precipitação de Fe^{3+} (HUSTON e PIGNATELLO, 1999).

Uma particularidade interessante do íon Fe(OH)^{2+} é sua capacidade em absorver luz em comprimentos de onda maiores que 410 nm. Dessa forma, as reações no sistema foto-Fenton podem ser conduzidas sob radiação com comprimentos maiores que outros POAs, como O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, que necessitam de λ abaixo de 300 nm, demonstrando o potencial de exploração da energia solar para tal tratamento (HUSTON e PIGNATELLO, 1999).

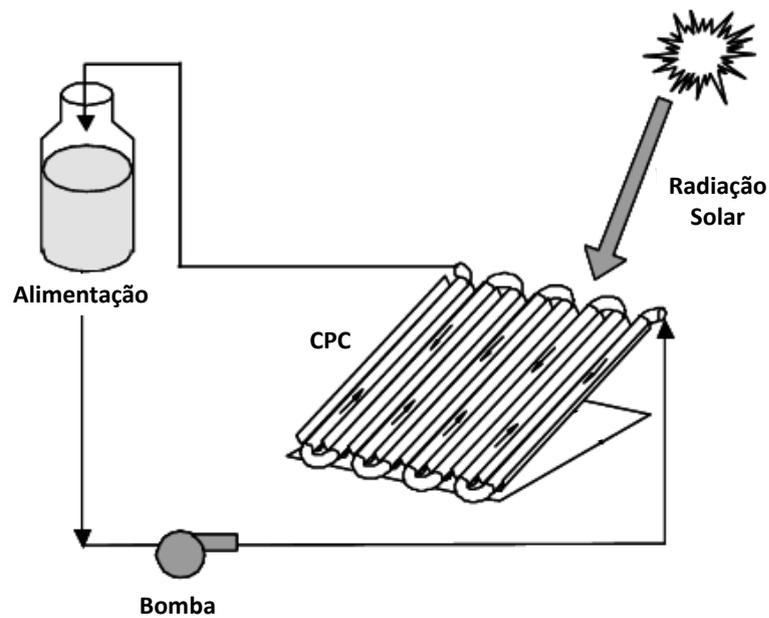
A radiação solar que chega à superfície terrestre consiste em 56% de infravermelho ($\lambda > 780$ nm), 39% de luz visível e apenas 5% de radiação ultravioleta (BALOGH *et al.*, 2011). A utilização dessa radiação no sistema foto-Fenton torna-se uma alternativa interessante, uma vez que reduz os custos energéticos de manutenção a partir do consumo de uma energia renovável. Em países tropicais, como o Brasil, o potencial da utilização da radiação solar é ainda maior, por receber altos níveis de radiação durante todo o ano, entre 4,5 e 6,5 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dia}^{-1}$ (MARTINS *et al.*, 2012). Apesar disso, poucas são as aplicações dessa tecnologia em nosso país (MONTEAGUDO *et al.*; 2010; STARLING, 2015).

Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea e o foto-Fenton são os processos mais estudados e utilizados com a aplicação de luz solar. Para que essa radiação seja utilizada na ativação dos catalisadores ou do meio reacional é necessário o uso de reatores desenvolvidos com a função de capturar e direcionar adequadamente a luz solar à matriz aquosa que se deseja tratar. A configuração desses reatores afetará não somente a absorção da energia solar, assim como a eficiência de tratamento do mesmo (TANVEER e TEZCANLI, 2013; MARCELINO *et al.*, 2015).

Criados a partir da concepção dos Coletores Concentradores Parabólicos (CCP), utilizados para aplicações térmicas, os fotorreatores solares podem ser classificados como sistemas concentradores ou sistemas não concentradores (MALATO *et al.*, 2009). A seleção do reator a ser utilizado dependerá, principalmente, da energia requerida, da concentração dos contaminantes no efluente a ser tratado e de sua viabilidade econômica (COMNINELLIS *et al.*, 2008).

Entre os reatores concentradores, o denominado Coletor Parabólico Composto (CPC) é um dos mais pesquisados na remoção de macropoluentes (concentração entre mg.L^{-1} e g.L^{-1}). Sua configuração permite um uso eficiente da energia solar óptica, sendo capaz de utilizar tanto a radiação direta como a difusa, gerando, portanto, uma alta produção de radicais hidroxilas no meio reacional. Por receberem uma grande quantidade de energia por unidade de volume apresentam pequeno requerimento de área (MALATO *et al.*, 2009; TANVEER e TEZCANLI, 2013). Na Figura 3.4 é apresentado um esquema do reator em questão.

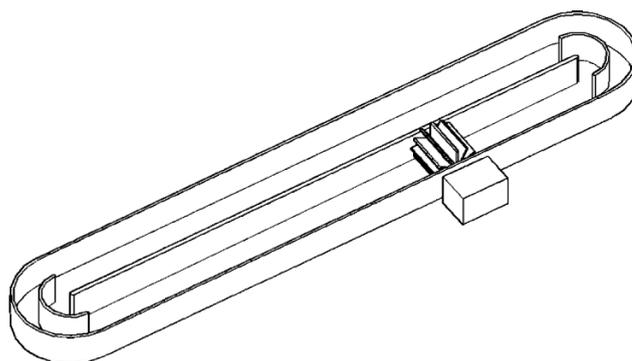
Figura 3.4 - Esquema do fotorreator solar CPC



Fonte: RODRIGUEZ, *et al.* (2005)

Os fotorreatores não concentradores, por sua vez, apresentam menores eficiências óticas, maior razão volume tratado/ superfície e são, em geral, mais econômicos e simples quando comparados aos concentradores. Exemplo desse tipo de reator é o *Raceway Pond Reactor* (RPR), que consiste em canais abertos onde o líquido flui através da energia cedida por um sistema mecânico acoplado a um agitador de eixo horizontal (Figura 3.5).

Figura 3.5 - Esquema do fotorreator solar RPR



Fonte: RIVAS *et al.*, 2015.

Há muito tempo já utilizado para culturas de microalgas (LI *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2016), o RPR surge, no contexto de tratamento terciário de águas residuárias por POAs solares, como uma alternativa de remoção de micropoluentes, isso porque, pelas baixas concentrações em que são encontrados nas matrizes aquosas, uma menor produção de radicais hidroxilas é necessária para sua remoção (RIVAS *et al.*, 2015).

Em relação à remoção de estrogênios, diversos estudos foram encontrados na literatura utilizando as mais variadas técnicas de tratamento, entre elas: microfiltração (RAGAB *et al.*, 2016), nanofiltração (JIN e HU, 2015; KHANSARY *et al.*, 2016), adsorção (CAI *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2017), extração líquido-líquido (FREDJ *et al.*, 2015) e osmose reversa (ALTURKI *et al.*, 2010). Entretanto, tais processos só realizam a transferência de fase desses compostos, não sendo capazes de realizar a real mineralização dos mesmos, motivo pelo qual os POAs afiguram-se como uma adequada alternativa para remoção desses compostos.

Contudo, um entrave à utilização dos POAs está relacionado aos custos associados à produção de energia e ao consumo de reagentes. Porém, tal custo pode ser substancialmente reduzido ao se fazer uso de fotorreatores capazes de utilizar a energia solar na condução das reações catalíticas. Além disso, a combinação com um pré-tratamento biológico de relativo baixo custo, como o sistema de lodos ativados, faz com que seja requerido menores concentrações de reagentes, o que torna o processo global mais barato e, portanto, mais atraente economicamente. Dito isso, justifica-se o fluxograma de tratamento proposto pelo presente trabalho.

A Tabela 3.6 apresenta uma revisão de artigos que aplicaram diferentes POAs na remoção de estrogênios.

Tabela 3.6 - Trabalhos publicados com aplicação de POAs na remoção de estrogênios

Tipo de matriz	Tratamento adotado	Estrogênios analisados	Condições	Resultados	Referência
Efluente sanitário secundário	Foto-Fenton	E1, E2 e EE2	<p>Ensaio de bancada com radiação solar simulada por uma lâmpada xênon de 150 W.</p> <p>Efluente sanitário advindo de tratamento secundário foi dopado com 200 µg.L⁻¹ de cada estrogênio.</p> <p>Faixa de concentração de reagentes testados: [Fe²⁺] = 1-5 mg.L⁻¹ e [H₂O₂] = 1,5-86 mg.L⁻¹ e variou-se o pH(3-8).</p>	<p>Remoção em torno de 99% para os três compostos em 10 min de reação, utilizando as seguintes concentrações de reagentes: [Fe²⁺] = 5 mg.L⁻¹ e [H₂O₂] = 17,2 mg.L⁻¹.</p> <p>Apesar da alta taxa de remoção dos compostos, a redução da atividade estrogênica do efluente final foi apenas de 10%. Valor alcançado com 60 minutos de reação.</p>	Frontisis <i>et al.</i> , 2011
Solução aquosa	Foto-Fenton	E1, E2 e EE2	<p>Ensaio de bancada utilizando lâmpada de haleto metálico de 250 W (λ≥313 nm).</p> <p>Inicialmente foram realizados ensaios apenas com E1 (2,5-10 mg.L⁻¹), nos quais variou-se o pH (3-8) e a faixa de concentração de reagentes testados foi: [Fe²⁺] = 0,3-2,32 mg.L⁻¹ e [H₂O₂] = 7,1-56,6 mg.L⁻¹.</p> <p>Um segundo experimento foi realizado com solução aquosa contendo 5 mg.L⁻¹ de cada estrogênio (E1, E2 e EE2).</p> <p>Concentração de reagentes testados: [Fe²⁺] = 0,58 mg.L⁻¹ e [H₂O₂] = 28 mg.L⁻¹ e pH=3.</p>	<p>Em 160 minutos de reação e com uma concentração inicial de 5mg.L⁻¹ de E1, alcançou-se uma remoção de 98,4% do composto, utilizando 1,16 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e 56,6 mg.L⁻¹ de H₂O₂.</p> <p>Para o segundo experimento a relação de degradação se deu na seguinte ordem: E2>EE2>E1 com valores compreendidos entre 70-90%.</p>	Feng <i>et al.</i> , 2005

Tabela 3.6 - Trabalhos publicados com aplicação de POAs na remoção de estrogênios (cont.)

Tipo de matriz	Tratamento adotado	Estrogênios analisados	Condições	Resultados	Referência
Solução aquosa	Fotólise	E1, E2 e EE2	<p>Ensaio de bancada utilizando lâmpada de vapor de mercúrio ($\lambda > 254$ nm) revestida de quartzo, para testes com radiação UV-C, e com vidro, para UV-A.</p> <p>Para testes com radiação solar o reator em escala de bancada foi posicionado no centro de um coletor parabólico composto (CPC).</p> <p>Solução aquosa com $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cada estrogênio.</p>	<p>Para os testes com radiação UV-C, os compostos foram quase totalmente removidos em 10 minutos de reação.</p> <p>Já para os testes com UV-A e radiação solar, não se apresentaram remoções substanciais dos estrogênios mesmo em tempos de reação maiores que 60 minutos.</p>	Marinho <i>et al.</i> , 2012
Solução aquosa	Fotocatálise	E1, E2 e EE2	<p>Ensaio de bancada com radiação UV-A e radiação solar.</p> <p>Solução aquosa com $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cada composto.</p> <p>Foram testados dois tipos de fotocatalisadores: $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{ZnO}] = 750 \text{ mg.L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,0$.</p>	<p>Com o uso de TiO_2, o processo assistido por UV-A permitiu a rápida degradação de E2 e EE2, com uma remoção de aproximadamente 80% em um tempo de reação de 5 min.</p> <p>O processo fotocatalítico assistido por energia solar com TiO_2 apresentou uma taxa de degradação inicial menos favorável, com remoção quase total de E2 e EE2 em tempos de reação de 15 min.</p> <p>Para os testes com ZnO a eficiência de degradação foi similar para as duas radiações analisadas, aproximadamente 50% com 45 minutos.</p>	Marinho <i>et al.</i> , 2012

Tabela 3.6 - Trabalhos publicados com aplicação de POAs na remoção de estrogênios (cont.)

Tipo de matriz	Tratamento adotado	Estrogênios analisados	Condições	Resultados	Referência
Solução aquosa	Fotólise	EE2	<p>Ensaio de bancada utilizando lâmpada UV (254 nm - 30 W).</p> <p>Foram realizados testes com três concentrações iniciais de EE2: 610, 1210 e 1950 µg.L⁻¹ e 5 intensidades de radiação: 2456, 2669, 4299, 7771 e 15093 W.m⁻².</p>	<p>Foram encontrados, após 30 minutos de reação, remoções de EE2 de 91,6; 75,2 e 64,1%, para as concentrações de 610, 1210 e 1950 µg.L⁻¹, respectivamente.</p> <p>Para os ensaios com variação da intensidade de radiação houve maiores remoções quanto maior radiação incidente.</p>	Sarkar <i>et al.</i> , 2014
Solução aquosa	Fotoperoxidação (UV/H ₂ O ₂)	EE2	<p>Ensaio de bancada utilizando lâmpada UV de 30W (254 nm).</p> <p>Faixas testadas: [EE2]₀ = 400-1980 µg.L⁻¹, [H₂O₂] = 0-50 mg.L⁻¹ e Intensidade de UV = 2456-15093 W.m⁻²</p>	<p>A taxa de remoção de EE2 aumentou com o aumento da intensidade de radiação UV, indo de 10,5% para 98,7%, no momento de 10 minutos.</p> <p>Em 20 minutos de reação, a remoção de EE2 caiu de 97,5% para 68,7% com o aumento da concentração inicial do estrogênio.</p> <p>A atividade estrogênica aplicando [EE2]₀ = 2.63 mg.L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 5mg.L⁻¹, I₀ = 2.669W.m⁻² e pH 6.8 foi 78% removida, sendo a concentração final de EE2 igual a 0,53 mg.L⁻¹.</p>	Sarkar <i>et al.</i> , 2014

Tabela 3.6 - Trabalhos publicados com aplicação de POAs na remoção de estrogênios (cont.)

Tipo de matriz	Tratamento adotado	Estrogênios analisados	Condições	Resultados	Referência
Solução aquosa	Fotólise	E1	Ensaio de bancada utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de 13 W (253,7 nm) e intensidade de 18mW.m ⁻² . Solução aquosa com 5 mg.L ⁻¹ de E1.	A máxima remoção do composto (~99%) foi alcançada com tempo de reação maior que 60 minutos.	Sarkar <i>et al.</i> , 2014
Solução aquosa	Fotoperoxidação (UV/H ₂ O ₂)	E1	Ensaio de bancada utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de 13W (253,7 nm) e intensidade de 18mW.m ⁻² . Solução aquosa com 5 mg.L ⁻¹ de E1. Concentrações de H ₂ O ₂ testadas: 20, 40 e 60 mg.L ⁻¹ .	A adição de 20 mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ ao tratamento por UV aumentou em quase 30% o coeficiente da reação (k). Para o aumento de três vezes da concentração de H ₂ O ₂ , esse coeficiente aumentou em apenas 27%.	Sarkar <i>et al.</i> , 2014
Solução aquosa	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ e O ₃ /UV	E1	Ensaio de bancada utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de 13W (253,7 nm) e intensidade de 18mW.m ⁻² . Solução aquosa com 5 mg.L ⁻¹ de E1. [O ₃] = 1,31 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 20 mg.L ⁻¹ e [COT] = 9,6 mg.L ⁻¹ .	Os tratamentos O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ e O ₃ /UV obtiveram os seguintes coeficientes de reação: 0,117; 0,129 e 0,134 min ⁻¹ . Comparada à solução aquosa, os coeficientes de reação no efluente sanitário secundário variaram em torno de 5%. A remoção da atividade estrogênica, para O ₃ e O ₃ /UV, apresentou valores próximos a 100%.	Sarkar <i>et al.</i> , 2014

Tabela 3.6 - Trabalhos publicados com aplicação de POAs na remoção de estrogênios (cont.)

Tipo de matriz	Tratamento adotado	Estrogênios analisados	Condições	Resultados	Referência
Água de abastecimento e efluente sanitário secundário	Fotólise	E1, E2 e EE2	<p>Ensaio de bancada utilizando lâmpada de baixa pressão 55W ($\lambda = 254$ nm).</p> <p>As matrizes avaliadas foram dopadas com as seguintes concentrações dos estrogênios: [E1] = 1,3 mg.L⁻¹, [E2] = 1,3 mg.L⁻¹ e [EE2] = 1,5 mg.L⁻¹.</p> <p>1. COD (efluente sanitário secundário) = 8,35 mg.L⁻¹.</p>	<p>Para água de abastecimento a degradação seguiu a seguinte ordem: E1 (70%)>EE2(13%)>E2(7%).</p> <p>A mesma ordem foi encontrada para o efluente sanitário secundário, entretanto as taxas de degradação foram de 60%, 13% e 6%, respectivamente.</p> <p>Para ambas matrizes as taxas de remoção do E2 e EE2 foram irrisórias. Já o E1 apresentou considerável remoção, porém foram necessárias energias de radiação de 1300 a 1800 mJ.cm⁻² para o alcance de 80% de remoção.</p>	Cédât <i>et al.</i> , 2016
Água de abastecimento e efluente sanitário secundário	Fotoperoxidação (UV/H ₂ O ₂)	E1, E2 e EE2	<p>Ensaio de bancada utilizando lâmpada de baixa pressão 55W ($\lambda = 254$ nm).</p> <p>As matrizes avaliadas foram dopadas com as seguintes concentrações dos estrogênios: [E1] = 1,3 mg.L⁻¹, [E2] = 1,3 mg.L⁻¹ e [EE2] = 1,5 mg.L⁻¹.</p> <p>1.</p> <p>Concentrações de H₂O₂ testadas 10,40 e 90 mg.L⁻¹.</p>	<p>Para ambas as matrizes percebeu-se um aumento da remoção dos estrogênios com o aumento da concentração de H₂O₂, entretanto, de 40 para 90 mg.L⁻¹ esse acréscimo não foi considerado substancial. As máximas remoções obtidas para os três estrogênios foi de >90% para água de abastecimento e, aproximadamente, 99% para o efluente sanitário secundário.</p>	Cédât <i>et al.</i> , 2016

3.6 Regulamentação sobre estrogênios em matriz aquosa

No que concerne à legislação pertinente a compostos estrogênicos em água cabe comentar que existem duas formas de abordagem das normas legislativas: as que avaliam os parâmetros de qualidade da água visando a manutenção e proteção da vida aquática, e as que se referem à qualidade da água para fins de abastecimento humano.

Em busca da recuperação e proteção dos seus rios, a União Europeia aprovou, em dezembro de 2000, a Diretiva 2000/60/CE. Conhecida como *Water Framework Directive* (WFD), tal diretiva estabeleceu uma série de medidas com intuito de integralizar a qualidade dos corpos hídricos europeus, além de prazos para que tais objetivos fossem alcançados. Em 2008, a lista de substâncias prioritárias apresentada no Anexo X da WFD foi revisada pela Diretiva 2008/105/CE, que a reduziu de 45 para 33 compostos e, pela primeira vez, apontou concentrações-limite (*Environmental Quality Standards* - EQS) para tais substâncias em águas superficiais. Atendendo ao requisito de revisões periódicas da WFD, em 2011 a Comissão europeia propôs, através da COM(2011)876, a adição de 15 novas substâncias prioritárias e seus respectivos EQS, na qual constava o estrogênio 17α -etinilestradiol com limite de concentração de $0,035 \text{ ng.L}^{-1}$ em corpos d'água interiores (rios, lagos bem como corpos d'águas artificiais ou modificados) e de $0,007 \text{ ng.L}^{-1}$ para demais corpos hídricos. Após análises da Comissão de Meio Ambiente do Parlamento Europeu, foi aprovada, através da Diretiva 2013/39/EU, a inclusão de 12 novas substâncias prioritárias das 15 propostas pela COM(2011)876. Dentre as não aprovadas estava o 17α -etinilestradiol, o qual foi inserido em uma Lista de Vigilância a fim de realizar maiores levantamentos de dados de monitoramento (CUNHA *et al.*, 2016).

Quanto à qualidade das águas destinadas ao consumo humano nos países que fazem parte da União Europeia, segue-se a Diretiva 98/83/CE, que lista 48 parâmetros que devem ser monitorados e testados regularmente, contudo, nenhum estrogênio está incluído nessa listagem.

A Agência de Proteção Ambiental americana promulgou, em 1974, a lei federal denominada *Safe Drinking Water Act* (SDWA), que teve como premissa a criação de padrões nacionais para as águas destinadas a abastecimento humano. Ainda não listados nessa lei, o 17α -etinilestradiol e a estrona encontram-se como foco de monitoramento do programa conhecido como *Unregulated Contaminant Monitoring* (UCM), que visa coletar dados de poluentes não regulados passíveis de serem encontrados nos copos d'água. Tais poluentes são periodicamente

listados nas denominadas *Contaminant Candidate List* (CCL). No caso dos compostos estrogênicos eles são citados pela primeira vez na CCL 3, publicada em agosto de 2009 (CUNHA *et al.*,2016).

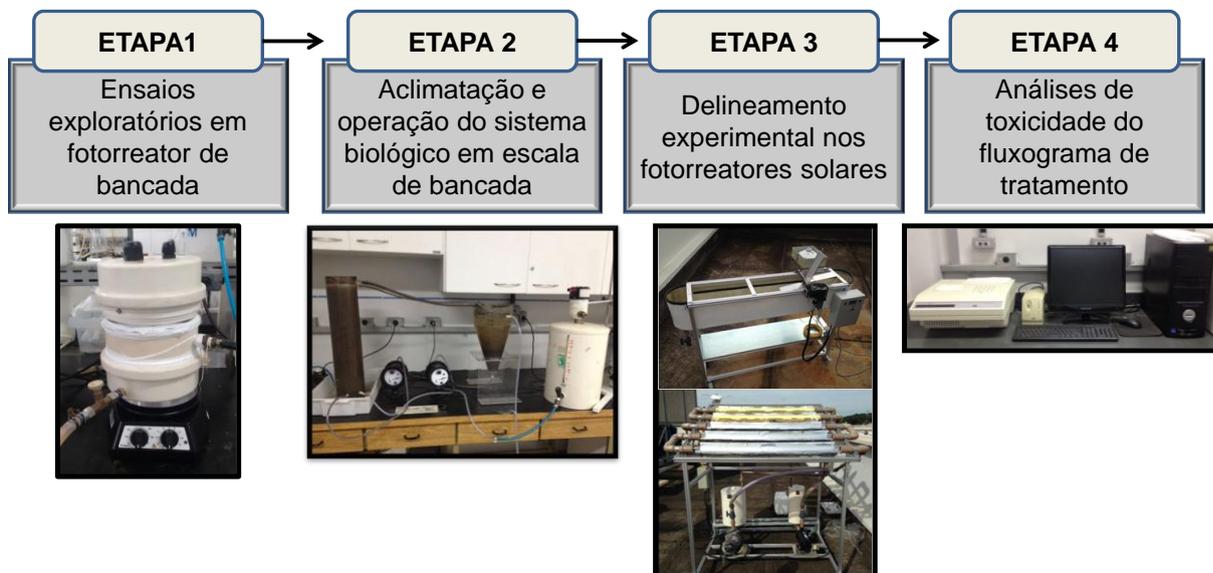
O *Clean Water Act* (CWA), que estabelece a estrutura básica para regular as descargas de poluentes nas águas dos Estados Unidos e regulamenta as normas de qualidade para as águas superficiais também não apresenta como parâmetro nenhum composto estrogênico.

Em relação à legislação brasileira, pode-se dizer que nem a Resolução CONAMA 430/2011 (CONAMA, 2011), que dita sobre os padrões de lançamento de efluentes, e tampouco a Portaria 2914/2011 (BRASIL, 2011) do Ministério da Saúde, que dispõe os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, abordam os compostos estrogênicos em seu escopo. Entretanto, em janeiro de 2015, o Ministério da Saúde lançou uma proposta de texto para consulta pública para alteração da Portaria nº2914/2011. O prazo de consulta foi finalizado em março de 2015 e desde então diversas discussões sobre o novo texto tem acontecido com relação à adição de novos parâmetros de controle. O tema dos desreguladores endócrinos tem sido pauta dessas discussões.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi dividido em etapas metodológicas a fim do melhor entendimento do mesmo. O esquema da Figura 4.1 elucida tais etapas.

Figura 4.1 - Esquema com as etapas metodológicas seguidas no presente trabalho



4.1 Esgoto doméstico sintético

A matriz aquosa utilizada no presente estudo tratou-se de efluente sintético simulando esgoto doméstico bruto, com uma DQO média teórica de 500 mg.L⁻¹. Sua composição seguiu a metodologia adaptada proposta por Moreira *et al.* (2008), que consistiu em uma mistura de carboidratos, proteínas e metais traços. As constituições juntamente com as concentrações utilizadas para a produção da solução sintética de esgoto doméstico estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição do esgoto sintético utilizado no estudo

Composto	Concentração
Extrato de carne	208 mg.L ⁻¹
Amido	114 mg.L ⁻¹
Celulose	34 mg.L ⁻¹
Sacarose	35 mg.L ⁻¹
Óleo de soja	0,056 mg.L ⁻¹
Cloreto de cálcio	4,5 mg.L ⁻¹
Cloreto de magnésio	7,0 mg.L ⁻¹
Cloreto de sódio	250 mg.L ⁻¹
Solução tampão fosfato	18 mL.L ⁻¹

O esgoto doméstico sintético era produzido diariamente e a ele eram acrescentados 100 µg.L⁻¹ de cada estrogênio foco de estudo: estrona e 17α-etinilestradiol. Tal dosagem foi baseada em estudos anteriores sobre degradação de estrogênios (FRONTISTIS *et al.*, 2011; CÉDAT *et al.*, 2016).

4.2 Métodos analíticos

4.2.1 Parâmetros físico-químicos avaliados

As análises físico-químicas de acompanhamento para os tratamentos propostos foram realizadas seguindo os métodos padronizados estabelecidos na *American Health Public Association* (APHA, 2012). Os métodos e equipamentos utilizados para tais análises estão sumarizadas na Tabela 4.2.

O peróxido residual das amostras dos ensaios solares foi quantificado de acordo com o método colorimétrico do metavanadato, estabelecido por Nogueira *et al.* (2005). O método baseia-se na reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio que atribui à amostra uma coloração marrom-avermelhada, quantificada em espectrofotômetro ($\lambda=450$ nm). O valor da absorvância (nm) é associado a uma concentração específica de peróxido residual, seguindo uma curva previamente estabelecida com concentrações conhecidas de H₂O₂.

Tabela 4.2 -Métodos e equipamentos utilizados nas análises de rotina

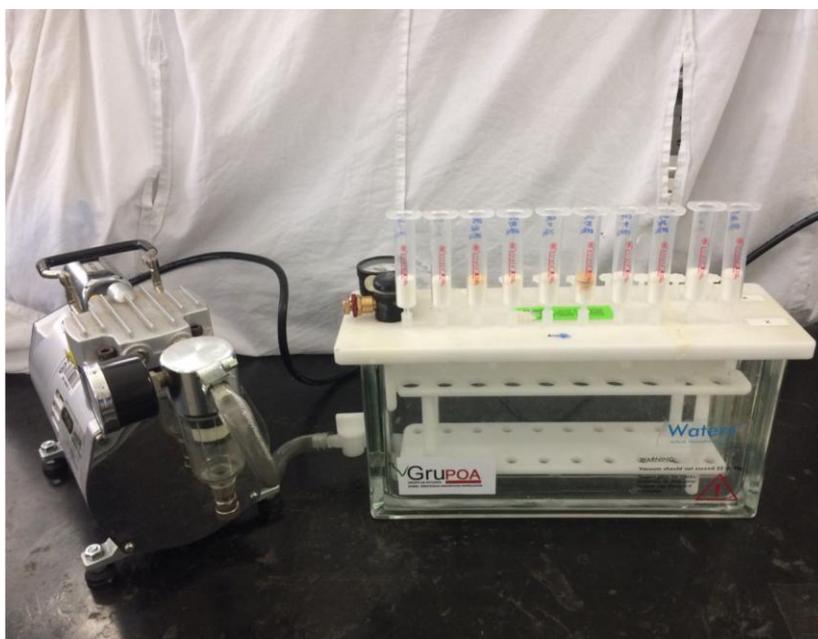
Parâmetros/ Análise	Método Analítico	Equipamento
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	5220D	Espectrofotômetro (HACH DR 2000)
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	-	Analizador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu TOC- V CPN)
pH	-	pHmetro (Digimed DM-22))
Sólidos Suspensos Totais	2440D	-
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	2540E	-
Oxigênio dissolvido (OD)	-	Oxímetro Hanna
pH	-	pHmetro DM-22
Granulometria do lodo	-	Laser <i>Scattering Particle Size Distribution</i> (HORIBA – LA 950V2)
Absorvância	Leitura no λ máximo – Integral da abs (400-900 nm)	Espectrofotômetro (AJ Micronal AJX-3000 PC)

4.2.2 Determinação da atividade estrogênica

Os testes de estrogenicidade foram realizados nas instalações do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA) do Departamento da Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (UFV), utilizando a técnica *in vitro* denominada *Yeast Estrogen Screen* (YES), descrita, previamente, por Routledge e Sumpter (1996).

Análises de estrogenicidade foram realizadas em amostras do esgoto doméstico sintético, da saída do sistema biológico e retiradas durante os ensaios com POA. As amostras após recolhidas eram mantidas refrigeradas até a realização da concentração das mesmas por meio de extração em fase sólida (EFS). Para extração, 50 mL das amostras com pH ajustado para 2 eram passadas em cartuchos Strata-X® (Phenomenex, 500 mg de 6 mL) sob fluxo de 5 mL.min⁻¹ utilizando um aparelho *manifold* e uma bomba a vácuo. Os cartuchos eram previamente acondicionados com 10 mL de metanol e 6 mL de água acidificada com HCl (pH = 2). Após extração, os eluatos eram descartados e o cartuchos eram, então, eluídos com 5 mL de etanol (fator de concentração = 10). A Figura 4.2 apresenta a imagem do aparelho utilizado para a concentração das amostras.

Figura 4.2 - Aparelho *manifold* utilizado para a concentração das amostras

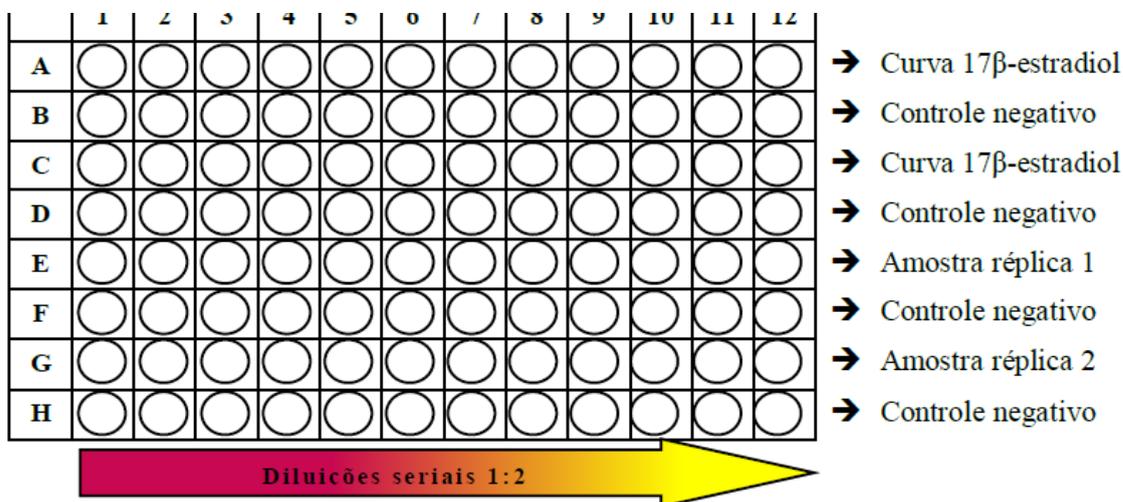


Para os ensaios do teste YES, foram utilizadas microplacas de 96 poços estéreis e as análises foram conduzidas em capela de fluxo laminar, a fim de minimizar vias de contaminação. O primeiro passo para o início do teste YES consistiu na diluição 1:2 das amostras a serem analisadas e da solução padrão 17 β -estradiol, utilizada para a construção da curva do ensaio.

As diluições foram feitas a partir da adição de 200 μL da solução estoque de 17β -estradiol ($54,48 \mu\text{g.L}^{-1}$) e das amostras na primeira coluna de poços da placa. Nas 11 colunas subsequentes foram adicionados 100 μL de etanol. A diluição era prosseguida com a passagem, utilizando uma pipeta automática (HLT Lab Solutions), de 100 μL do conteúdo da do primeiro poço para o poço seguinte. Realizava-se a devida homogeneização, quando novamente 100 μL do segundo poço era transferido para o próximo, e assim, sucessivamente, até chegar ao último poço.

Após preparada a placa de diluição iniciou-se a preparação da placa de análise. Para isso alíquotas de 10 μL dos 12 poços da placa de diluição foram transferidas para a placa de ensaio, através do uso de uma pipeta multicanal (HLT Lab Solutions). Em seguida esperou-se a secagem das alíquotas transferidas e, então, foram adicionadas, a cada poço da placa, 200 μL do meio de análise, contendo: meio de cultivo, solução de 80mg.L^{-1} de CPRG e levedura em um conteúdo aproximado de 4.10^{-7} células. Controles negativos contendo apenas etanol absoluto e meio de análise também foram analisados. A disposição da curva de 17β -estradiol, das amostras e dos controles negativos nas placas de análise está apresentada na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Disposição da curva e das amostras na microplaca de 96 poços



Fonte: MAGALHÃES, 2016.

Posterior à preparação das placas de análises, essas foram seladas com fita crepe e deixadas em agitação por 2 minutos em um agitador do tipo Vortex (Vixar, modelo VM3000) e então, foram incubadas a $34^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ por um período de 72 horas.

Após as 72 horas de incubação, as placas foram novamente agitadas e deixadas em repouso por aproximadamente 1 hora, estando prontas para serem submetidas à determinação da absorbância à 540 nm para cor e 620 nm para turbidez na leitora de placas. A medição de cor é relativa à atividade estrogênica da amostra, entretanto uma correção de seu valor (Equação 4.1) deve ser realizada devido ao crescimento da levedura durante a incubação, quantificada pela turbidez que gera à amostra.

$$A_{cor\ amostra} = A_{540\ amostra} - (A_{620\ amostra} - A_{620\ branco}) \quad \text{Eq. 4.1}$$

De posse dos valores das absorbâncias corrigidas foram construídas as curvas dose-resposta dos testes. A partir do ajuste sigmoidal das curvas, realizado com o software *GraphPad Prism7*®, chegou-se aos parâmetros necessários para a determinação dos valores EC_{50} (a concentração que elucida uma atividade igual a 50% do controle positivo 17 β -estradiol) das amostras (Equação 4.2).

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

Onde:

x é a concentração da substância estrogênica no ensaio;

y é o valor de $A_{cor\ amostra}$;

A_1 é o limite de detecção.

A_2 é a máxima indução da atividade estrogênica;

x_0 é o valor de EC_{50} ;

p é a inclinação da região mediana da curva como estimado de uma regressão linear/log da parte linear da curva dose-resposta.

Finalmente, os resultados foram expressos em equivalentes de estradiol (EQ-E2), que condiz com a concentração requerida de 17 β -estradiol para elucidar a mesma resposta da amostra.

4.2.3 Determinação da concentração dos estrogênios

A análise da eficiência de degradação dos estrogênios nos sistemas de tratamento propostos foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto (DEQUI/UFOP).

A metodologia consistiu em duas etapas: (i) preparação das amostras e concentração das mesmas por extração em fase sólida (EFS) e (ii) análise dos compostos por cromatografia gasosa (GC) acoplada à espectrometria de massa.

Para a extração em fase sólida, 300 mL das amostras, com pH ajustado para 2, eram passadas em cartuchos Strata-X® (Phenomenex, 500 mg de 6 mL) sob fluxo de 5 mL.min⁻¹ utilizando um aparelho *manifold* e uma bomba a vácuo. Os cartuchos eram previamente acondicionados com 10 mL de metanol e 6 mL de água acidificada com HCl (pH = 2). Para a recuperação dos compostos de interesse, os cartuchos eram eluídos com 5 mL de metanol. Os extratos eram colocados para evaporar sob fluxo constante de nitrogênio (Figura 4.4).

Figura 4.4 - Secagem das amostras sob fluxo constante de nitrogênio



A amostra seca era então ressuspensa em 1 mL de metanol e novamente evaporadas. A determinação da concentração dos analitos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) utilizando o equipamento GCMS-QP2010 plus, (Shimadzu®) (Figura 4.5).

Figura 4.5 - - Equipamento utilizado na cromatografia gasosa seguida de espectrometria de massas



Antes do envio ao equipamento de CG-MS as amostras passavam pelo processo de derivatização, que consiste na conversão de moléculas polares ou não voláteis da amostra em suas formas voláteis. Essa conversão era alcançada por meio da adição de BSTFA (trifluoroacetamida)+1% TCMS (trimetilclorosilano) aos extratos secos.

As condições cromatográficas utilizadas apresentam-se listadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Condições cromatográficas utilizadas

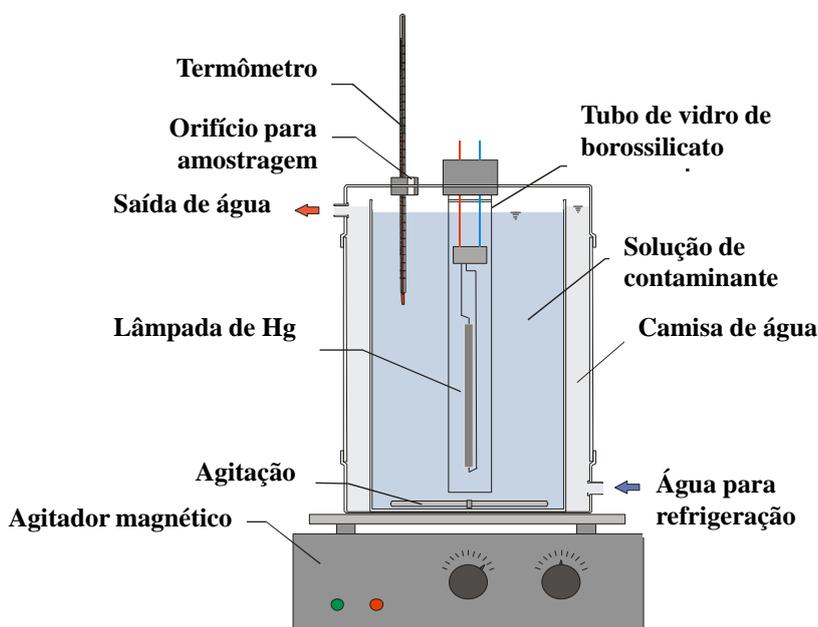
Parâmetros	Valores utilizados
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da coluna	50 °C
Pressão da coluna	90,7 kPa
Gás de arraste	Hélio
Velocidade linear - gás de arraste	45 cm.s ⁻¹
Tempo de amostragem	5 min
Modo de injeção	Splitless

4.3 Etapa 1: ensaios exploratórios em fotorreator de bancada

A fim de se obter resultados preliminares da aplicação do processo foto-Fenton nos compostos alvo de estudo, realizaram-se ensaios em um fotorreator de bancada utilizando lâmpada de

vapor de mercúrio (80 W) recoberta por um tubo de borossilicato de vidro. O esquema do reator está apresentado na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Esquema do foto reator utilizado nos experimentos de bancada



Fonte: BOTTREL,2012.

Os ensaios foram realizados utilizando soluções aquosas de cada composto. As concentrações iniciais utilizadas foram: $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o 17α -etinilestradiol e $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para a estrona. Ambas as soluções foram mantidas 24 horas em agitação constante a fim de se obter completa solubilização.

Após a adição de 900 mL de solução ao reator e ajuste do pH (≈ 3), os reagentes foram adicionados ao sistema: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$. Amostras foram retiradas nos intervalos de: 5, 10, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Uma solução de $56,4 \text{ mg.L}^{-1}$ de bissulfito de sódio foi preparada em água destilada e era adicionada à amostra a fim de que a reação fosse interrompida e então, filtradas em membranas de $0,45\mu\text{m}$ de nitrocelulose (Sartorius®). O bissulfito de sódio reage com o peróxido de hidrogênio residual na amostra, consumindo o mesmo (Equação 4.3).



Os parâmetros monitorados durante os ensaios foram: H_2O_2 residual, absorvância máxima

($\lambda=281$ nm) e toxicidade.

4.4 *Etapa 2: Sistema de lodos ativados em escala de bancada*

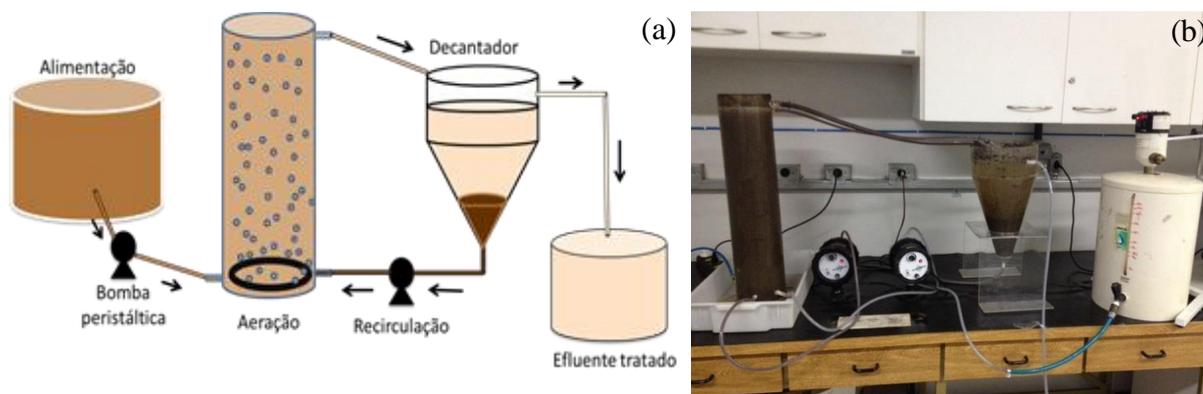
4.4.1 Reator biológico

Para a realização do tratamento biológico foi utilizado um sistema de bancada do tipo lodos ativados convencional, projetado e construído por Gonçalves (2015). O sistema consiste dos seguintes componentes:

- 01 barrilete com capacidade de 20 litros para alimentação com agitador mecânico;
- 02 bombas para alimentação do reator e recirculação do lodo de fundo do decantador;
- 01 reator cilíndrico em acrílico com uma mangueira de PVC difusora de bolhas média com diâmetro entre 3 e 6 mm (Boyu);
- 01 decantador circular em acrílico.

A Figura 4.7 apresenta esquema e imagem do sistema.

Figura 4.7 - Esquema (a) e foto (b) do aparato experimental biológico



As dimensões e características do sistema encontram-se sumarizadas na Tabela 4.4 a seguir (GONÇALVES, 2015).

Tabela 4.4 – Características do sistema biológico de lodos ativados utilizado

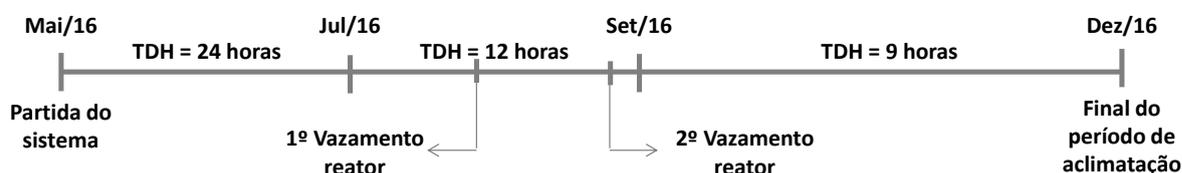
Características	Dimensões
Altura do reator	0,61 m
Diâmetro do reator	0,15 m
Volume útil do reator	9,0 L
Diâmetro do decantador	0,15 m
Altura do decantador	0,35 m
Volume útil do decantador	3,7 L
Vazão de alimentação	1,0 L.h ⁻¹
Vazão de recirculação do lodo	1,0 L.h ⁻¹
Vazão de ar no reator	3,0 L O ₂ .min ⁻¹

4.4.2 Partida e aclimação do sistema

Para a partida do sistema, o reator foi inoculado com 2,0 L do esgoto doméstico sintético e 7,0 L de lodo advindo da linha de recirculação do sistema de lodos ativados da ETE Arrudas, situada na cidade de Belo Horizonte-MG.

Devido a problemas operacionais, a aclimação do sistema durou 8 meses. Deve-se ressaltar a ausência de um protocolo para aclimação de reatores de lodos ativados na literatura. A metodologia de aclimação adotada nesse estudo foi adaptada de Gonçalves (2015), que consistiu no aumento gradativo da vazão a fim de alcançar o TDH de projeto de 9 horas. Dessa forma, nos dois primeiros meses posteriores à inoculação da biomassa o sistema foi alimentado a uma vazão de 375 mL.h⁻¹. No terceiro mês a vazão foi aumentada para 750 mL.h⁻¹ (TDH: 12 horas) e a partir do quarto mês chegou-se à vazão de operação 1 L.h⁻¹ (TDH: 9 horas). Esta última fase foi mantida por mais tempo (4 meses) devido à perda de biomassa que ocorreu no sistema, sendo necessária a adição de novo lodo. A Figura 4.8 apresenta um esquema resumido do período de aclimação.

Figura 4.8 -- Esquema abrangendo as fases do período de aclimação do sistema biológico



Durante a etapa de aclimação foram mantidas as seguintes análises de rotina: DQO, DBO, COD, SSV, pH, NT, Fosfato, Oxigênio Dissolvido e granulometria do lodo. Os pontos de amostragem foram na entrada do sistema (alimentação), na saída do reator e na saída do decantador.

4.4.3 Operação do sistema

Após o período de aclimação da biomassa, os estrogênios foram adicionados ao esgoto doméstico sintético e então se iniciou a etapa de operação do sistema. O reator foi operado por 90 dias, no período de dezembro/2016 a março/2017. Os parâmetros operacionais encontram-se apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores dos parâmetros utilizados no sistema de lodos ativados

Parâmetros	Valores utilizados
Vazão média afluyente	1,0 L/h
DQO média afluyente	620 mg/L → Carga: 0,015 kg/d
DBO média afluyente	540 mg/L → Carga: 0,013 kg/d
TDH reator	9 h
TDH do decantador	3,1 h

As análises de rotina realizadas na aclimação (DQO, DBO, COD, SSV, pH, NT, Fosfato, Oxigênio Dissolvido e granulometria do lodo) foram mantidas durante a operação do sistema, com os pontos de amostragem na entrada e saída do reator e na saída do decantador. A Tabela 4.8 apresenta alguns valores de referência adotados durante o acompanhamento do sistema.

Tabela 4.6 - Valores de referência no acompanhamento da operação do sistema biológico aeróbio

Parâmetro/Análise	Valor de referência	Referência
pH	6,5 - 7,5	Sperling, 2016
SSV (mg.L ⁻¹)	1500 - 3500	Sperling, 2016
Granulometria do lodo (µm)	> 25	Gonçalves, 2015
OD (mgO ₂ .L ⁻¹)	2-2,5	Ogunlaja, 2013
Relação DBO:N:P	100: 4,3-5,6: 0,9-1,2	Sperling, 2016

Amostras periódicas eram retiradas do ponto de alimentação e saída do decantador, filtradas a vácuo (membranas de 0,45µm de nitrocelulose) e submetidas então, às análises de estrogenicidade e toxicidade.

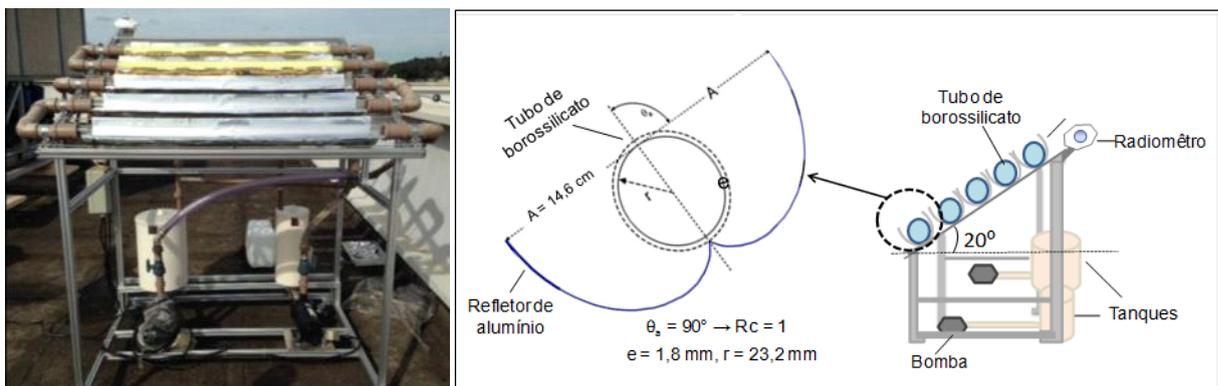
4.5 Etapa 3: ensaios foto-Fenton em escala semi-piloto

4.5.1 Os fotorreatores solares

Os ensaios de foto-Fenton foram conduzidos em dois reatores de escala semi-piloto, os denominados Coletor Parabólico Composto (CPC) e o *Raceway Ponds Reactor* (RPR), ambos projetados pelo grupo GruPOA (Grupo de Estudos sobre a Aplicação de Processos Oxidativos Avançados) seguindo critérios estabelecidos por Malato *et al.* (2009) e Carra *et al.* (2013).

De acordo com o projeto de Castro (2014), o reator CPC utilizado no presente trabalho (Figura 4.9) é constituído de cinco tubos de 1,20 m de comprimento cada, com diâmetro externo (d) igual a 50 mm e espessura da parede (e) de 1,8 mm. O reator está instalado no terraço da Escola de Engenharia da UFMG, com sua face voltada para o norte e apresenta um ângulo de inclinação de 20° , correspondente à latitude da cidade de Belo Horizonte. A capacidade total desse reator é de 40 L, podendo operar com volumes distintos de 12 L (2 tubos), 28 L (3 tubos) ou o total de 40 L. Para fins práticos, os ensaios de foto-Fenton foram conduzidos no sistema de 12 L.

Figura 4.9 - Foto do reator solar CPC utilizado no presente trabalho e suas especificações



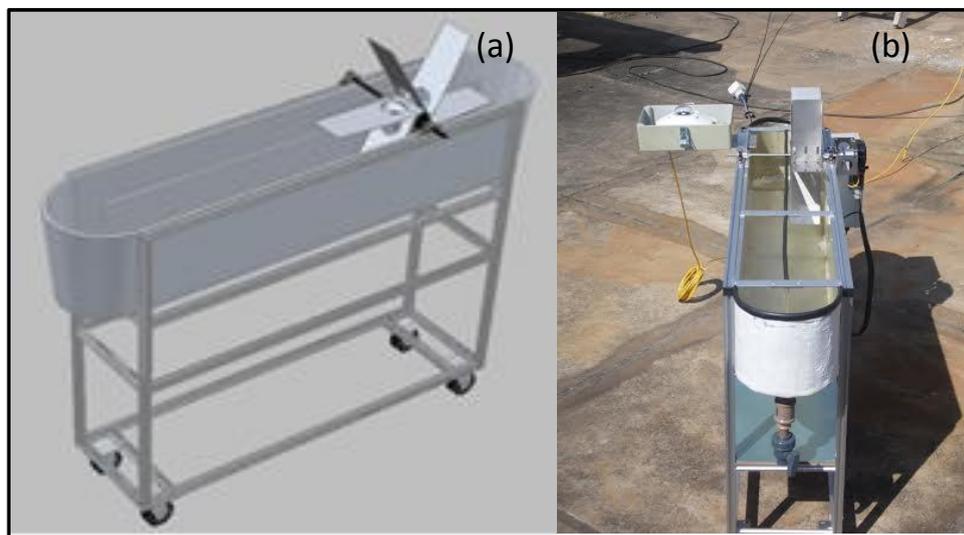
Fonte: STARLING, 2016.

O reator RPR, segundo projeto de Costa (2017), foi construído com uma relação comprimento/largura de aproximadamente 6,1, mantendo o valor aproximado utilizado por Carra *et al.* (2014), apresentado as seguintes dimensões: 1,22 m de comprimento; 1,02 m de parede central; 0,20 m de largura e 0,19 m de altura máxima do tanque (do fundo até a borda) (Figura 4.1).

No presente trabalho foi estabelecida uma lâmina d'água de 5 cm (volume de 12 L) para a condução dos experimentos, uma vez que essa permite uma melhor penetração de radiação por toda a superfície do líquido. Para se alcançar um regime turbulento (ideal para permitir uma

mistura homogênea dos reagentes), o sistema de pás foi mantido a uma rotação de 28 rpm (COSTA, 2017).

Figura 4.10 - (a) Esquema ilustrativo do reator RPR (b) Reator RPR finalizado



Ao longo dos tratamentos a radiação incidente foi monitorada a partir de um radiômetro (Kipp & Zonnen CMP10) acoplado na mesma inclinação dos reatores (CPC: 20° e RPR: 0°). A quantidade de energia da radiação solar absorvida foi calculada conforme as Equações 4.3 e 4.4, descrita por Malato *et al.* (2009).

$$Q = \frac{A}{V_t} \cdot \int_0^t I_{G,UV} \cdot (t) \cdot dt \quad \text{Eq. 4.3}$$

$$A = \frac{Q}{I_{G,UV}^0 \cdot \Delta c} \quad \text{Eq. 4.4}$$

Sendo, Q a energia de radiação UV acumulada por volume de efluente tratado ($\text{W} \cdot \text{L}^{-1}$), Δt_n o tempo de reação, t_n o tempo (s) relacionado a uma amostra n específica, V_t o volume total do reator (L); A a área irradiada por massa de matéria orgânica ($\text{m}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$), $I_{G,UV}$ a irradiância UV global padrão ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) medida e Δc é a diferença de concentração em relação ao parâmetro alvo analítico (concentração do contaminante, COT, DQO, etc.) entre o início e o final do tratamento ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Desta maneira, é possível realizar a relação entre a quantidade de radiação solar absorvida com a degradação da matéria orgânica.

4.5.2 Planejamento fatorial nos fotorreatores solares

Após passar pelo sistema biológico de bancada, o esgoto sintético era encaminhado aos ensaios de foto-Fenton com os reatores em escala semi-piloto. Esses ensaios foram realizados segundo a metodologia de design de experimentos Planejamento Fatorial, a qual percorreu dois níveis (alto e baixo) para cada um dos dois fatores analisados, sendo eles: $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Desse modo, obteve-se uma matriz planejamento fatorial 2^2 , totalizando 5 experimentos para cada fotorreator, considerando o ponto central. A Tabela 4.7 mostra o resumo do planejamento fatorial dos experimentos.

Tabela 4.7 - Resumo do planejamento fatorial 2^2 para os experimentos de foto-Fenton

Fatores	Níveis		Número de Experimentos $N = (n^\circ \text{ de replicatas}) \times (\text{níveis})^{(\text{fatores})} + \text{ponto central}$
	+1 (alto)	-1 (baixo)	
$[\text{Fe}^{2+}]$ mg/L	100	20	$N = 1 \times (2^2 + 1) = 5$
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mg/L	500	200	

Já a Tabela 4.8 apresenta a matriz de planejamento fatorial dos ensaios de foto-Fenton.

Tabela 4.8- Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de foto-Fenton solar

Experimentos	Fatores	
	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg.L ⁻¹)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg.L ⁻¹)
1	20	200
2	20	500
3	100	200
4	100	500
5	30	350

Após passar pelo sistema biológico de bancada, 12L do esgoto sintético tratado era filtrado em papel de filtro quantitativo de faixa branca (*Quanty JP40*) e seu pH ajustado para aproximadamente 2,8 com uma solução de H_2SO_4 1 mol. L⁻¹. O efluente era então direcionado ao fotorreator e os reagentes eram adicionados na respectiva ordem: Fe^{2+} seguido do H_2O_2 , momento o qual era considerado o início da reação.

As reações de foto-Fenton solar foram conduzidas por 300 minutos em dias ensolarados de verão (11-16h, entre os meses de Janeiro e Março de 2017). Amostras eram retiradas nos tempos de: 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos para o monitoramento de DQO (mg.O₂.L⁻¹), COD (mg.L⁻¹), H_2O_2 residual (mg.L⁻¹), atividade estrogênica, concentração dos estrogênios e toxicidade.

Em cada tempo analisado eram coletados 400 mL de amostra com auxílio de uma seringa descartável. Com intuito de cessar a reação de foto-Fenton era adicionada uma solução de 36,7 g. L⁻¹ de NaHSO₃ às amostras.

As amostras eram então, neutralizadas e filtradas à vácuo em membranas de 0,45 µm de nitrato de celulose e conduzidas para as análises de monitoramento. Além disso, foram coletados 1 mL de amostra, sem ajustes, para análise de peróxido de hidrogênio residual.

Ademais, a fim de avaliar se houve diferença significativa entre a radiação solar incidente em cada uma das condições testadas nos fotorreatores, os valores obtidos do monitoramento da radiação solar foram comparados utilizando o teste estatístico não paramétrico de *Kruskal-Wallis* ($\alpha = 5\%$), por meio do Software *Statistica 10*.

4.6 Etapa 4: análises de toxicidade

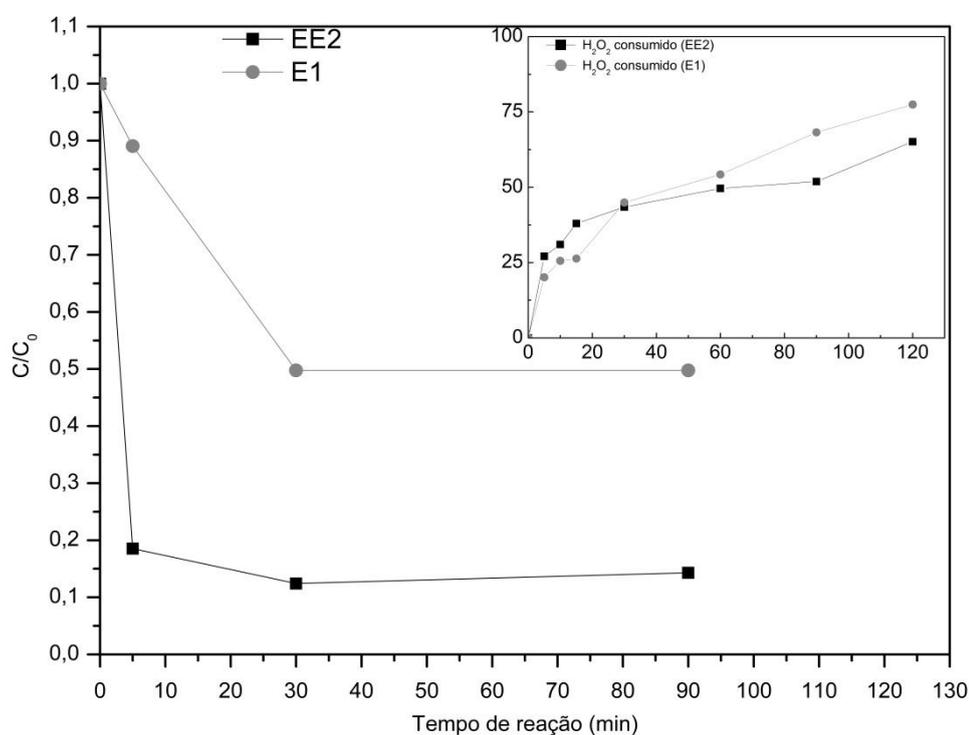
O monitoramento da toxicidade foi realizado nas amostras esgoto doméstico bruto, pós-tratamento biológico e pós-tratamento oxidativo avançado. A toxicidade aguda foi mensurada a partir da reação luminescente da bactéria marinha *Allivibrio fischeri* às amostras, fazendo uso do equipamento MICROTOX® modelo 500 Analyzer (SDI). Os ensaios foram conduzidos de acordo com as diretrizes estabelecidas na NBR 15411-3: Ecotoxicologia Aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Allivibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente) (BRASIL, 2012) e seguindo o procedimento estabelecido pelo software (® Omni Software, versão 4.1) do próprio equipamento.

5 RESULTADOS

5.1 Etapa 1: Ensaios exploratórios de foto-Fenton UV-Vis de bancada em soluções aquosas dos estrogênios

Os gráficos apresentados na Figura 5.1 mostram a remoção dos compostos E1 e EE2 e a concentração de peróxido de hidrogênio consumido durante os ensaios no fotorreator de bancada.

Figura 5.1 - Gráficos da remoção dos estrogênios e H₂O₂ consumido durante os ensaios de foto-Fenton -. (Condições experimentais: [Fe²⁺]= 5 mg.L⁻¹; [H₂O₂]= 100 mg.L⁻¹; pH= 3,0)



Perante o exposto, as remoções máximas obtidas para o EE2 e o E1 foram de 80% e 50%, respectivamente, sendo que a degradação do EE2 foi alcançada em um tempo de reação inferior à do E1 (5 min. vs 30 min.). Tal constatação pode indicar uma maior reatividade do EE2 com os oxidantes formados no sistema em relação ao E1 para o tratamento proposto. A mesma tendência também foi encontrada por Feng *et. al* (2005) que comparou a taxa de degradação de ambos os compostos aplicando foto-Fenton em uma solução aquosa de 5 mg.L⁻¹ de cada um.

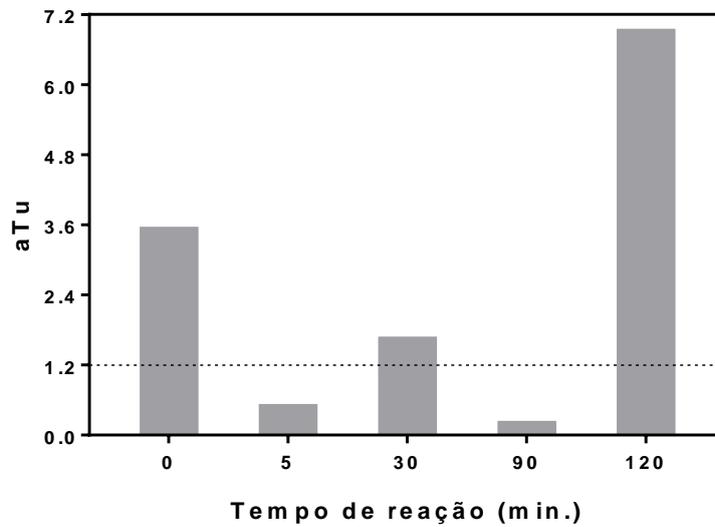
A degradação de ambos os estrogênios foi alcançada em tempo similar por Frontisis *et al.* (2011), que, ao simularem a radiação solar com uma lâmpada xênon de 150 W, chegaram a 99% de degradação em apenas 10 minutos de reação para ambos os compostos. A concentração inicial dos compostos foi de 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$, o que justifica a utilização de menores concentrações de reagentes ($[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$) se comparadas àquelas utilizadas nesse estudo. Um tempo mais longo de reação (160 min) foi necessário para que a mesma porcentagem de remoção fosse obtida por Feng *et al.* (2005) em solução aquosa de 5 mg.L^{-1} de estrona. Tal valor foi obtido utilizando 1,12 mg.L^{-1} de Fe^{2+} e 57 mg.L^{-1} de H_2O_2 .

Ainda observando o gráfico da Figura 5.1 percebe-se que para ambos os ensaios o peróxido de hidrogênio não foi consumido em sua totalidade durante as 2 horas de reação. Sendo que o ensaio com a solução aquosa de estrona apresentou um peróxido residual consideravelmente maior ($\sim 22 \text{ mg.L}^{-1}$) do que o ensaio com 17α -etinilestradiol ($\sim 5 \text{ mg.L}^{-1}$). O excesso de H_2O_2 implica em maiores custos para o tratamento o que não é satisfatório para a aceitação da tecnologia, dessa forma, torna-se importante testes com menores concentrações de H_2O_2 a fim de otimizar as dosagens desse reagente, o que justifica a realização do planejamento fatorial para a otimização das concentrações a serem utilizadas no pós-tratamento.

A Figura 5.2 apresenta os resultados dos testes de toxicidade aplicados nas amostras retiradas ao decorrer dos ensaios foto-Fenton do EE2. Para tal teste, amostras tóxicas são aquelas que apresentam valores de a.T.U. superiores a 1,2. Sendo assim, observando o gráfico, percebe-se que o tratamento por foto-Fenton removeu a toxicidade da solução bruta de EE2 com apenas 5 minutos de reação. Entretanto, no tempo de 30 minutos houve o ressurgimento da toxicidade, e no final da reação (120 minutos), a solução apresentava toxicidade ainda mais elevada se comparada à bruta. Uma possível explicação para esse fato é a formação de subprodutos mais tóxicos durante o decorrer do tratamento.

Com relação ao ensaio com E1, a solução bruta de 1,2 mg.L^{-1} não apresentou toxicidade, assim como em todos os outros tempos amostrados, o que infere que não houve a formação de subprodutos tóxicos durante o tratamento. Entretanto, deve-se lembrar da importância da detecção de outros subprodutos da degradação desse composto, que apesar de não apresentar toxicidade para *Allivibrio fischeri* pode, contudo, apresentar estrogenicidade. Dessa forma, verificando a aplicabilidade do processo foto-Fenton com radiação UV-Vis na remoção desses estrogênios, testes mais elaborados em escala semi-piloto foram conduzidos.

Figura 5.2 - Valores de toxicidade aguda obtidos para as amostras extraídas durante ensaio de foto-Fenton de bancada para EE2

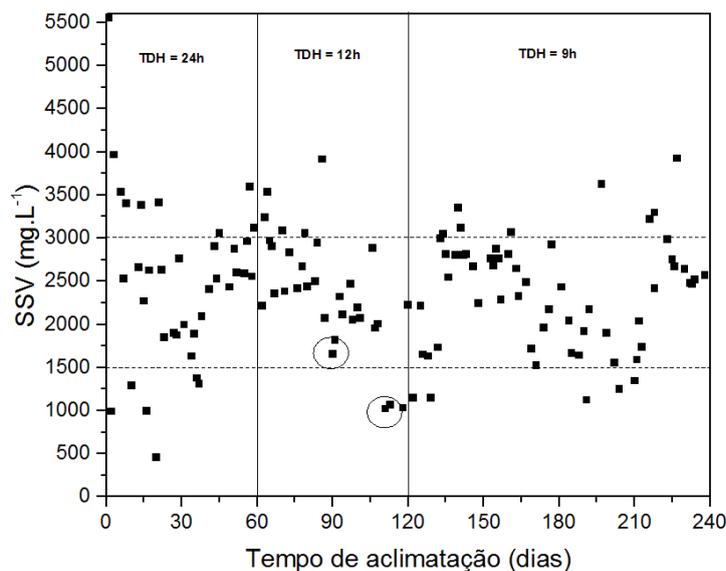


5.2 Etapa 2: Lodos ativados em escala de bancada

5.2.1 Partida/Aclimação do sistema

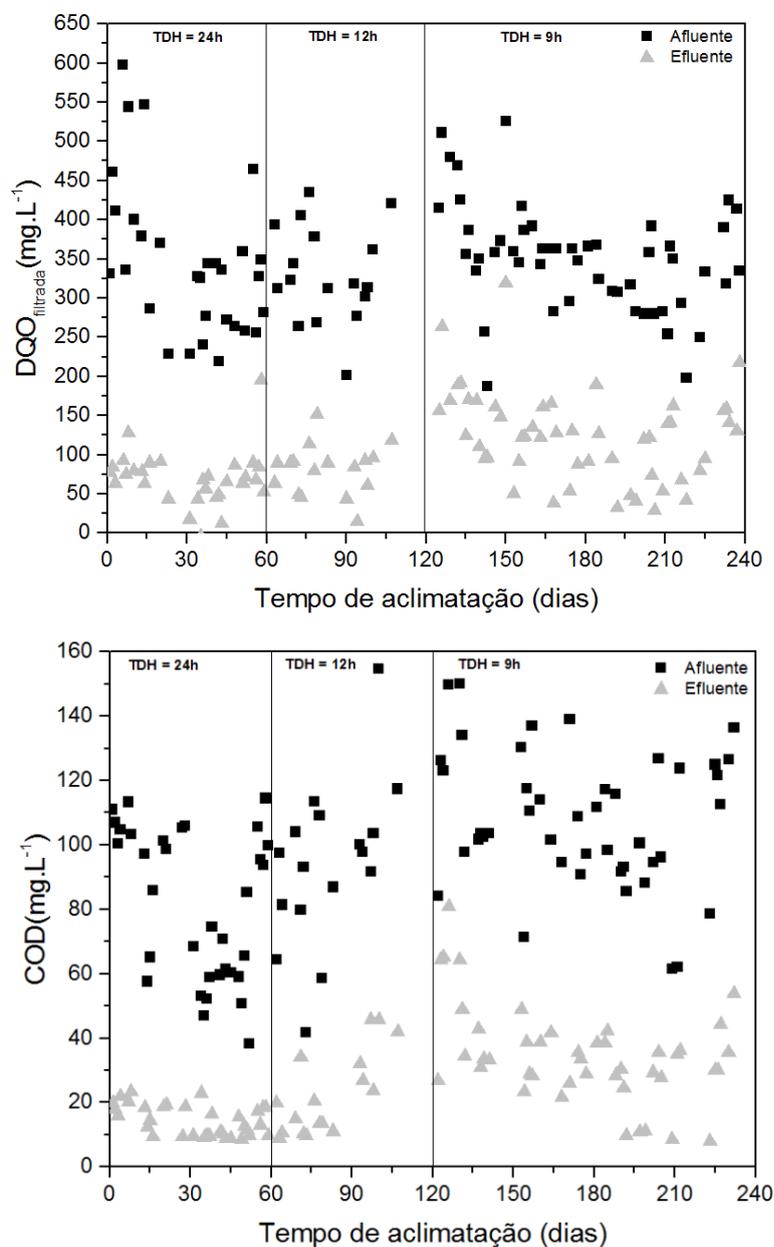
Na Figura 5.3 visualizam-se as concentrações de SSV obtidas no reator em cada fase de TDH aplicado durante o período de aclimação do sistema. As linhas horizontais tracejadas apresentam a faixa adequada de SSV, estabelecida na literatura, para um sistema de lodos ativados convencional (SPERLING, 2016), demonstrando que, no geral, o sistema permaneceu nos valores desejados para o parâmetro.

Figura 5.3 - Concentrações de SSV no reator biológico durante a fase de aclimação



Ainda analisando a Figura 5.3, percebe-se que o reator partiu com uma concentração inicial de SSV em torno de 5500 mg.L^{-1} que, como era esperado, decaiu nos primeiros dias de aclimação, alcançando considerável estabilidade após o 45º dia de aclimação. Estabilidade essa que não foi perdida mesmo com a diminuição do TDH do sistema. Os pontos destacados por um círculo têm o intuito de expor os momentos nos quais houveram problemas operacionais no sistema, acarretando considerável perda de sólidos, sendo necessária a reposição de lodo. A Figura 5.4 apresenta os gráficos de série temporal que expõe os valores, afluente e efluente, de DQO e COD obtidas durante o período.

Figura 5.4 – Gráfico das concentrações, afluente e efluente, de DQO_{filtrada} e COD durante período de aclimação



As eficiências de remoção médias de DQO para os TDH de 24 horas, 12 horas e 9 horas foram de 80, 74 e 64 %. Enquanto que para COD esses valores foram de 86, 80 e 66%. Nota-se, portanto, uma redução da taxa de remoção com a diminuição do TDH. A considerável diminuição dessa taxa durante o TDH de 9 horas pode ser justificada, também, pela perda de sólidos ocorrida no início dessa fase. Tal fato pode ser visualizado pela Figura 5.4, na qual pode se observar maiores concentrações efluente de DQO e COD entre o 120º e 135º dia de aclimação. Devido a isso, optou-se por permanecer nessa fase por mais tempo a fim da biomassa alcançar adequada estabilização.

A Tabela 5.1 sumariza os valores medianos dos parâmetros de controle analisados durante a etapa de aclimação do sistema biológico. Ao analisá-la observa-se que a relação A/M aumenta com a diminuição do TDH no sistema. Essa tendência é esperada, uma vez que com a diminuição do TDH tem-se o aumento da carga orgânica no reator, em contrapartida verificou-se que não ocorre uma variação considerável da concentração de SSV durante a fase de aclimação. Dessa forma, maiores cargas orgânicas necessitam ser degradadas por uma mesma concentração de biomassa, o que valida com as menores eficiências encontradas durante esta última fase.

Em relação aos resultados obtidos dos demais parâmetros, conclui-se que estes ficaram dentro das faixas descritas pela literatura. Destaque deve ser dado à OD, uma vez que para o cálculo do oxigênio a ser fornecido ao sistema deve se levar em consideração a carga orgânica afluente, a respiração endógena das células bacterianas e a ausência ou presença de nitrificação (SPERLING, 2016), apresentando, portanto, valores variáveis.

Tabela 5.1- Valores medianos dos parâmetros de controle durante a aclimação do sistema biológico

Parâmetro	Unidade	Alimentação	Reator			Saída do decantador			Valores de referência
			TDH			24h	12h	9h	
			24h	12h	9h				
SSV	mg.L ⁻¹	*	2530	2415	2470	*	*	*	1500-3500 ⁽¹⁾
OD	mgO ₂ .L ⁻¹	*	2,13	2,16	6,12	*	*	*	2-2,5 ⁽³⁾
A/M	kgDBO/kg SSV.d	n.a	0,09	0,19	0,30	*	*	*	0,30-0,80 ⁽¹⁾
Fosfato	mg.L ⁻¹	2,2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	*
pH	-	6,9	7,14	6,71	6,84	7,14	6,905	6,8	*
DQO filtrada	mg.L ⁻¹	344	52,50	64,00	136,00	70,00	90,00	125,00	*
COD	mg.L ⁻¹	98,61	13,27	13,47	38,90	13,87	20,01	33,65	*
Nitrogênio total	mg.L ⁻¹	21,10	10,575	6,57	10,47	10,74	5,82	9,84	*
Granulometria do lodo	µm	n.a	80,57	82,27	80,15	n.a	n.a	n.a	>25 ⁽²⁾

¹(SPERLING, 2016); ²(GONÇALVES, 2015); ³(OGUNLAJA, 2013)

5.2.2 Análise dos parâmetros físico-químicos do sistema biológico durante período de operação

A Tabela 5.2 apresenta os valores medianos dos parâmetros analisados durante os 90 dias de operação do sistema.

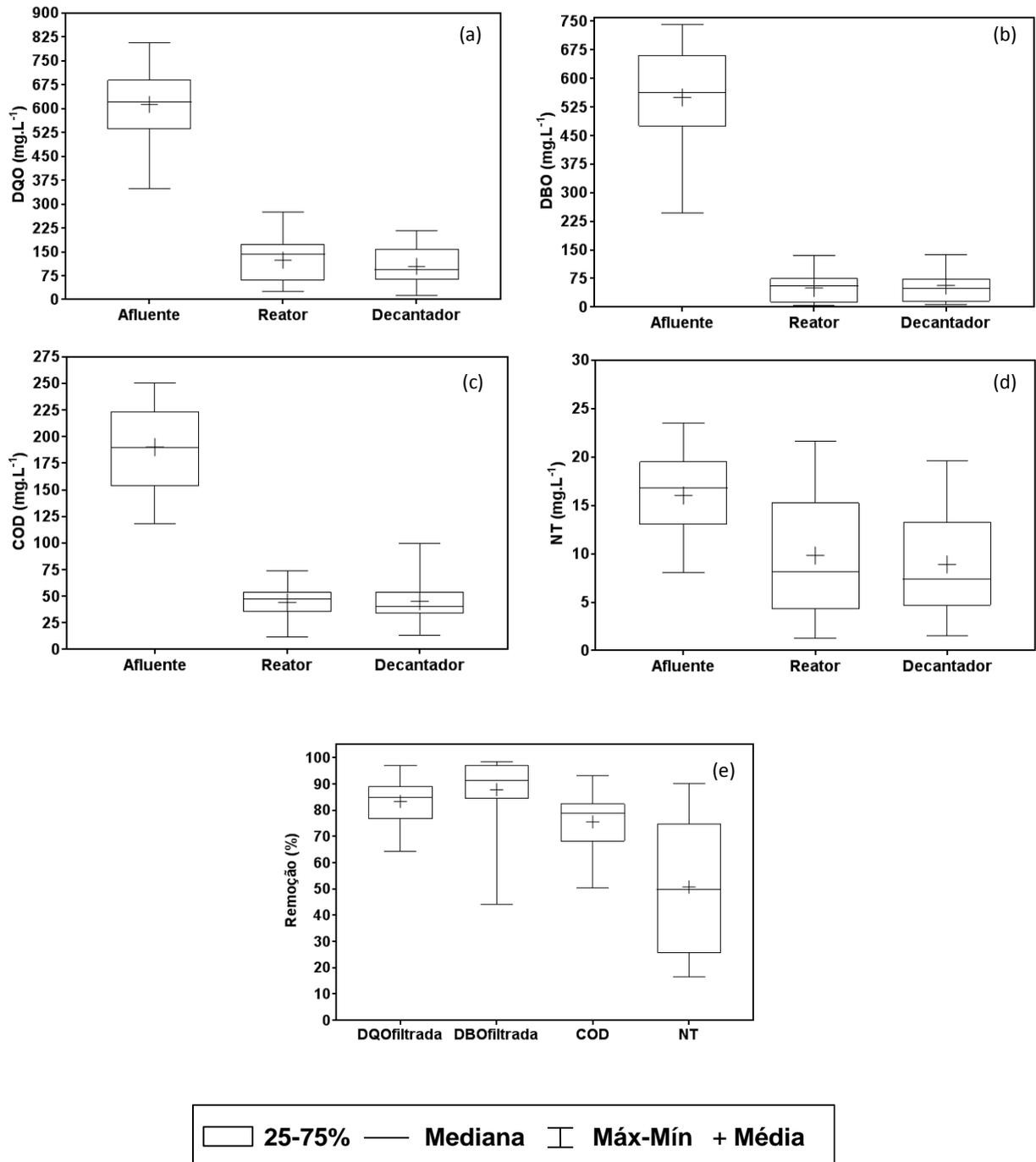
Tabela 5.2 - Valores medianos e o respectivo desvio padrão dos parâmetros de controle obtidos durante operação do sistema biológico

Parâmetro	Unidade	Alimentação	Reator	Saída do decantador	Eficiência de remoção (%)
SSV	mg.L ⁻¹	*	3132,5±509,1	*	*
OD	mgO ₂ .L ⁻¹	*	6,1±1,27	*	*
A/M	kgDBO/d.kg SSV	*	0,47 ± 0,12	*	*
pH	-	7,7 ± 0,2	7,5±0,2	7,5 ± 0,1	*
DBO filtrada	mgO ₂ .L ⁻¹	543,4 ± 146,4	55,9±41,5	48,1 ± 45,5	87,9±15,4
DQO filtrada	mgO ₂ .L ⁻¹	621,0 ± 119,5	143,0 68,3	94,5 ± 56,0	84,7±8,0
COD	mg.L ⁻¹	190,0 ± 38,7	47,4 ± 15,6	40,285 ± 19,9	78,8±10,7
DQO/DBO	-	1,1	2,6	2,0	*
Nitrogênio Total	mg.L ⁻¹	16,8 ± 4,3	8,2 ± 6,2	7,4±5,6	47,1±32,7
Granulometria do lodo	µm	*	45,5±6,5	*	*

*não aplicado

A Figura 5.5 apresenta os gráficos Box-Plot dos resultados de DBO filtrada, DQO filtrada, COD e NT, assim como a eficiência de remoção dos mesmos durante a etapa de operação do sistema biológico de lodos ativados.

Figura 5.5 - Gráficos Box-plot (a) DQO_{filtrada} afluente, reator e decantador (b) DBO_{filtrada} afluente, reator e decantador, (c) COD afluente, reator e decantador, (d) NT afluente reator e decantador e (e) eficiência de remoção de DQO_{filtrada}, DBO_{filtrada}, COD e NT



Pela observação dos resultados expostos na Tabela 5.2 e na Figura 5.6 pode-se dizer que, em relação às eficiências de remoção de DBO, DQO e Nitrogênio Total, o sistema apresentou valores típicos reportados pela bibliografia para sistema de lodos ativados convencional (remoção de DBO = 85-95%; DQO = 85-90% e NT 25-30%). O mesmo ocorre com o valor da relação A/M (0,25 a 0,50 kg DBO/d.kg SSV) (SPERLING, 2016).

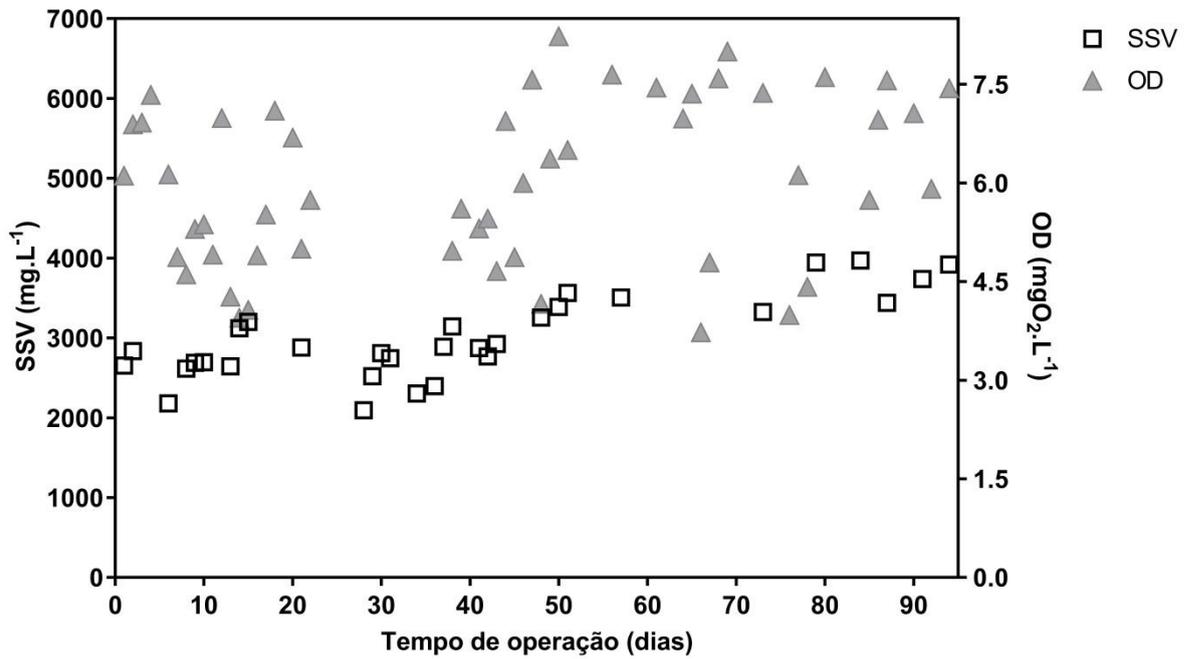
A relação DQO/DBO, que infere sobre a biodegradabilidade de dada matriz aquosa, aumentou após passar pelo sistema biológico. Tal tendência é esperada devido à redução gradativa da fração biodegradável presente no esgoto doméstico estudado (SPERLING, 2005).

A Figura 5.6 apresenta os valores de SSV e de OD obtidos durante operação do reator. Sobre esses parâmetros pode-se dizer que houve um crescimento considerável de SSV a partir do 45º dia de operação. Valores inferiores obtidos no primeiro mês podem ser explicados pelo possível período de aclimação da biomassa após a adição dos estrogênios à alimentação. Entretanto, durante todo o tempo de operação do sistema, os valores de SSV ficaram dentro da faixa esperada para o sistema (1500 a 3500 mgSSV.L⁻¹) (SPERLING, 2016).

Bernadelli (2014) analisou, através de ensaios de bancada, a remoção da estrona, 17β-estradiol e 17α- etinilestradiol em condições aeróbias e com diferentes concentrações de SSV. Chegou-se à conclusão que o valor de 3000 mg SSV.L⁻¹ foi o que conduziu à melhor eficiência de remoção dos compostos, o que justifica a concentração de SSV mantida no presente estudo.

Em relação à OD (Figura 5.6) observa-se que tal parâmetro variou entre 4,5 a 7,5 mg O₂.L⁻¹, ficando a mediana em torno de 6,1 mg O₂.L⁻¹. Ogunlaja et al. (2013) avaliou a eficiência de remoção de 12 micropoluentes, um deles a estrona, em uma estação de tratamento de esgoto com configuração de lodos ativados convencional. O OD obtido no tanque de aeração foi na faixa de 2 a 2,5 mg O₂.L⁻¹. Valores superiores a 6,0 mg O₂.L⁻¹ foram utilizados por Bernadelli (2014) em um sistema de lodos ativados em escala piloto. Assim como no citado estudo, o sistema de aeração do reator de LA do presente trabalho, além de ser responsável pelo fornecimento de oxigênio para o metabolismo das bactérias, foi responsável também pela homogeneização da camada líquida e da biomassa presente no reator, já que não foram introduzidos misturadores ao mesmo, podendo justificar, dessa forma, os valores elevados de OD obtidos. Esse valor superior de OD demonstra que a capacidade de aeração do sistema foi superior à taxa de consumo.

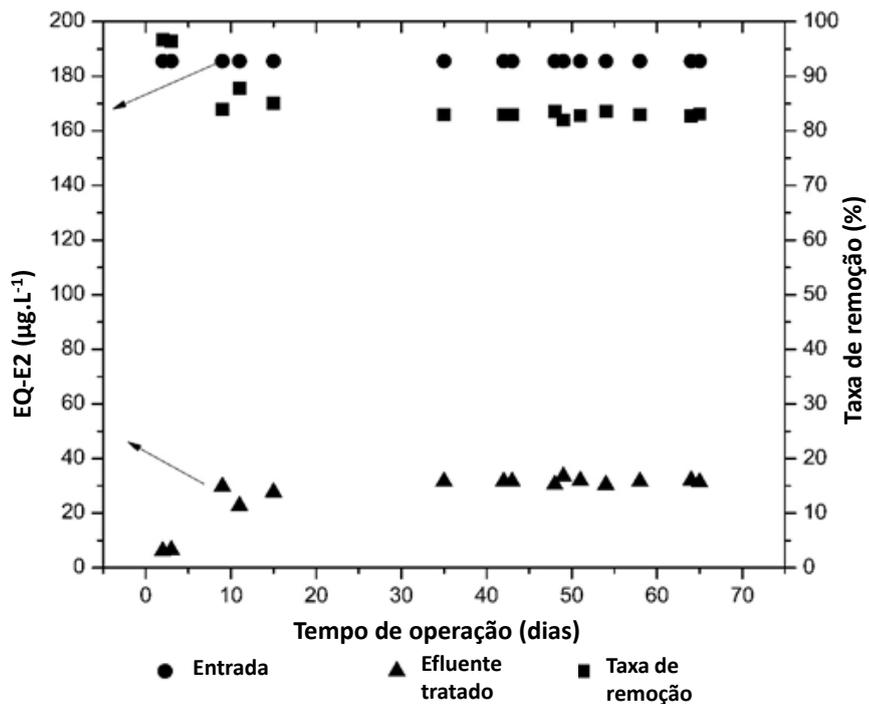
Figura 5.6 - Valores de SSV e de OD obtidos durante o período de operação do reator de lodos ativados



5.2.3 Análise da estrogenicidade

Os valores obtidos de estrogenicidade para o sistema biológico, juntamente com as eficiências de remoção alcançadas, encontram-se apresentados no gráfico da Figura 5.7.

Figura 5.7 - Valores obtidos de atividade estrogênica na entrada e na saída do sistema biológico e as eficiências de remoção correspondentes



A estrogenicidade média obtida no afluente do reator biológico foi em torno de 186 $\mu\text{g.L}^{-1}$ EQ-E2. Em relação aos resultados da saída do sistema, observa-se um valor médio próximo a 27,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ EQ-E2, sendo que a média de remoção de estrogenicidade foi 85%.

Valor aproximado (83%) foi obtido por Ogunlaja et al. (2013) ao analisarem a remoção da atividade estrogênica de esgoto sanitário bruto passando por uma planta piloto de lodos ativados convencional com uma idade de lodo de três dias. Os valores de EQ-E2 inicial e final médios foram 37,6 e 6,3 ng.L^{-1} , respectivamente. Remoções superiores foram encontradas por Korner et. al (2000) e Kanda e Churchley (2008), 90 e 98,3%, respectivamente, em sistemas de lodos ativados com nitrificação.

Diferentemente dos estudos citados anteriormente, os quais apresentavam diversos compostos passíveis de conceber atividade estrogênica ao esgoto sanitário, no presente trabalho a estrona e o 17 α -etinilestradiol são os únicos compostos estrogênicos introduzidos no sistema, podendo-se concluir que a taxa de remoção da atividade estrogênica está intrinsecamente relacionada à remoção dos mesmos. Entretanto, uma análise química quantitativa torna-se necessária a fim de se obter a influência individual de cada composto estudado na estrogenicidade do efluente tratado.

5.3 Etapa 3: Experimentos nos fotorreatores solares

5.3.1 Planejamento fatorial dos ensaios de foto-Fenton solar

A Tabela 5.3 apresenta as condições testadas e os resultados obtidos nos ensaios de foto-Fenton solar, seguindo o planejamento fatorial, nos dois fotorreatores avaliados.

Tabela 5.3 - Condições testadas e resultados obtidos no planejamento fatorial dos ensaios de foto-Fenton solar no reator CPC e RPR, após 5 horas de reação

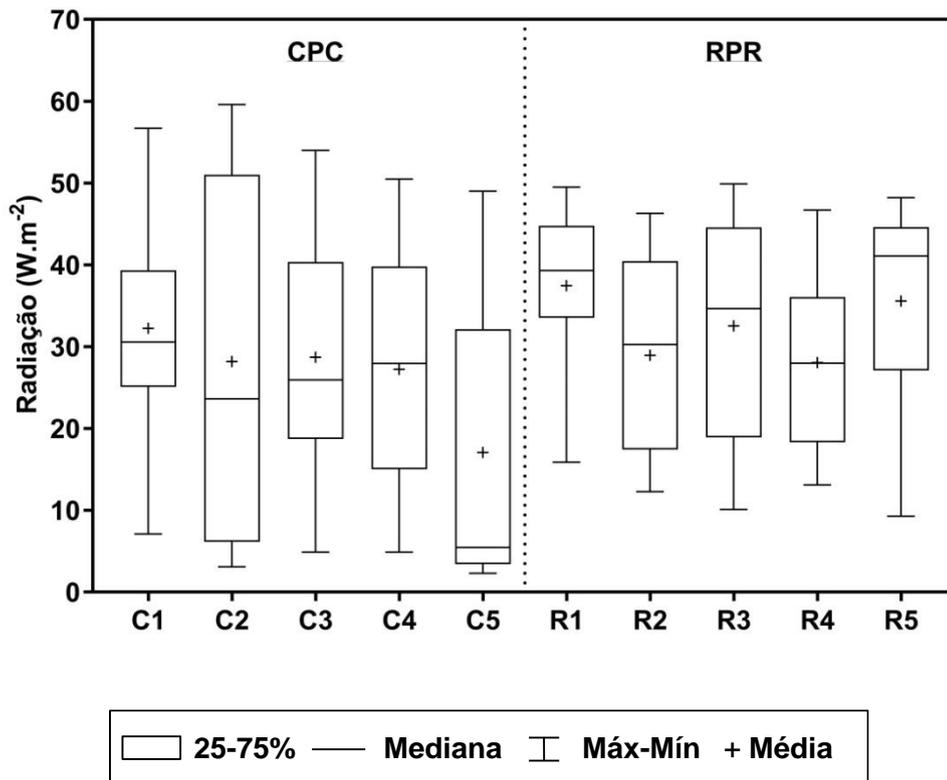
Ensaio	Reagentes (mg.L ⁻¹)		Remoção média (%)			Radiação Solar		
	Fe ²⁺	H ₂ O ₂	DQO	COD	Atividade estrogênica	Média (W.m ⁻²)	Acumulada (kJ.L ⁻¹)	
CPC	C1	20	200	82	54	99,9	32,26	18,23
	C2	20	500	30	30	99,8	25,01	14,13
	C3	100	200	70	62	99,8	29,28	16,40
	C4	100	500	50	54	99,7	27,24	15,40
	C5	60	350	77	83	99,9	17,07	9,65
RPR	R1	20	200	47	82	99,8	37,45	13,04
	R2	20	500	63	68	99,5	28,94	10,08
	R3	100	200	73	83	99,7	32,55	11,33
	R4	100	500	46	90	98,3	28,05	9,77
	R5	60	350	35	68	99,9	35,56	12,39

Comparando os dois reatores percebe-se que, considerando as mesmas condições experimentais, o RPR apresentou, com exceção do ensaio R5, maiores eficiências de remoção de COD, sendo que o valor de eficiência máxima obtida em cada reator foi consideravelmente próximo. Para o RPR tal eficiência foi alcançada no ensaio utilizando as maiores concentrações de reagentes (R4, [Fe²⁺] = 500 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 500 mg.L⁻¹). A melhor condição encontrada para o reator CPC foi aquela na qual foram utilizadas concentrações intermediárias (C5, [Fe²⁺] = 60 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 350 mg.L⁻¹).

O reator CPC, como já foi mencionado, apresenta uma maior eficiência ótica em relação ao RPR, sendo assim, esperar-se-ia que, em mesmas concentrações de reagentes, o CPC alcançasse maiores remoções. Essa tendência não foi observada no presente estudo. Uma possível explicação para tal fato pode ser dada considerando outra variável inerente aos processos solares e a qual não é passível de controle, a radiação solar incidente. Monteagudo et al. (2010) reportam que um excesso de radiação pode levar à diminuição na eficácia dos processos oxidativos solares, isso porque o peróxido de hidrogênio pode se decompor por vias secundárias, não ocorrendo, portanto, a formação dos radicais oxidantes.

Dito isso, ratifica-se a importância em realizar a medição da radiação durante os ensaios de foto-Fenton solar. A Figura 5.8 mostra o gráfico de Box-Plot obtido para os valores de radiação solar incidente (W.m⁻²), bem como os valores da mediana e percentis 25 e 75%, apresentados em cada uma das condições testadas, obtidos a cada 1 minuto durante 5 horas de exposição.

Figura 5.8 - - Gráfico Box-plot da radiação incidente durante os ensaios foto-Fenton solar conduzidos nos reatores solares CPC e RPR



A análise estatística de *Kruskal Wallis*, realizada com o objetivo de avaliar se houve diferença significativa entre a radiação solar incidente durante cada um dos experimentos realizados para o delineamento experimental, é apresentada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4- Resultados da análise estatística de *Kruskal-Wallis* para a radiação incidente durante os ensaios de foto-Fenton solar

	C1	C2	C3	C4	C5	R1	R2	R3	R4	R5	Ensaio
C1		=	=	↓	↓	↑	=	=	↓	↑	<i>C1</i>
C2	=		=	=	↓	↑	=	=	=	↑	<i>C2</i>
C3	=	=		=	↓	↑	=	↑	=	↑	<i>C3</i>
C4	↑	=	=		↓	↑	=	↑	=	↑	<i>C4</i>
C5	↑	↑	↑	↑		↑	↑	↑	↑	↑	<i>C5</i>
R1	↓	↓	↓	↓	↓		↓	↓	↓	↑	<i>R1</i>
R2	=	=	=	=	↓	↑		↑	=	↑	<i>R2</i>
R3	=	=	↓	↓	↓	↑	↓		↓	=	<i>R3</i>
R4	↑	=	=	=	↓	↑	=	↑		↑	<i>R4</i>
R5	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	=	↓		<i>R5</i>

= Grupo em negrito (linha 1) não se difere significativamente do grupo em itálico (à direita)
 ↑ Grupo em negrito (linha 1) é significativamente maior que o grupo em itálico (coluna à direita)
 ↓ Grupo em negrito (linha 1) é significativamente menor que o grupo em itálico (coluna à direita)

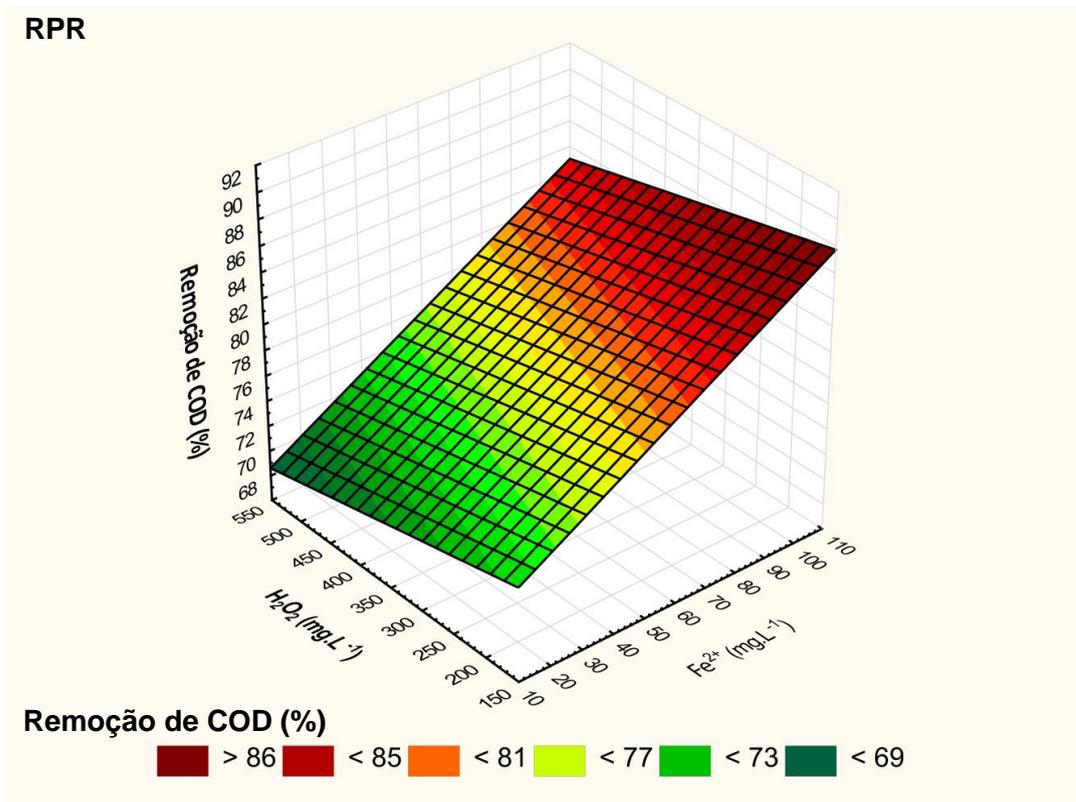
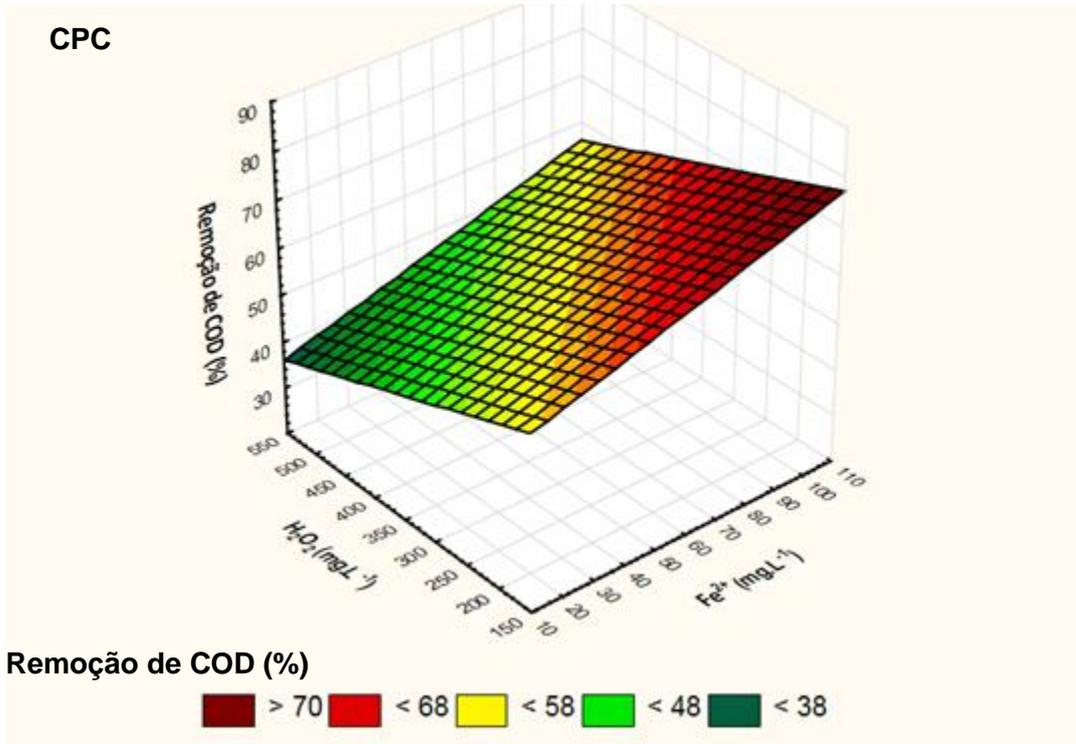
Observando a Figura 5.8, pode-se perceber uma grande variabilidade na radiação incidente nos ensaios C2 e C5. Esse comportamento já era esperado, uma vez que nos dias em que esses ensaios foram realizados havia uma grande presença de nuvens no céu, interferindo, portanto, na incidência solar.

Apesar de todos os experimentos terem sido realizados entre os meses de janeiro e março e no mesmo período do dia (11-16h), foram detectadas diferenças significativas entre os valores de radiação solar para alguns ensaios. Analisando a Tabela 5.4 pode-se dizer que o ensaio C5 apresentou radiação incidente significativamente menor que todos os outros ensaios, inclusive os conduzidos no reator RPR. Apesar disso, entre os ensaios no CPC, o C5 foi o que obteve a maior remoção de COD, o que ratifica o relatado por alguns autores sobre o excesso de radiação poder afetar a eficácia da reação.

A mesma tendência ocorreu com os ensaios no reator RPR, no qual o ensaio R4 obteve a melhor remoção de COD e apresentou, com exceção ao ensaio R2, radiação significativamente inferior as restantes. A radiação no ensaio R2 não apresentou diferença significativa ao ensaio R4, entretanto a concentração de Fe^{2+} aplicada foi inferior, o que pode justificar a sua pior eficiência na remoção do COD, uma vez que a disponibilidade dos reagentes no meio é um fator influenciador nos processos oxidativos avançados.

Pelos gráficos de superfície resposta gerados a partir dos resultados obtidos no planejamento fatorial e apresentados na Figura 5.9, evidenciam-se as maiores remoções de COD alcançadas pelo reator RPR em relação ao CPC. Além disso, percebe-se que a concentração de Fe^{2+} exerce maior influência na remoção desse parâmetro do que a concentração de peróxido de hidrogênio para ambos os reatores, sendo mais pronunciada, entretanto, no RPR.

Figura 5.9 - Gráficos de superfície resposta gerados a partir dos resultados de remoção de COD no CPC e RPR

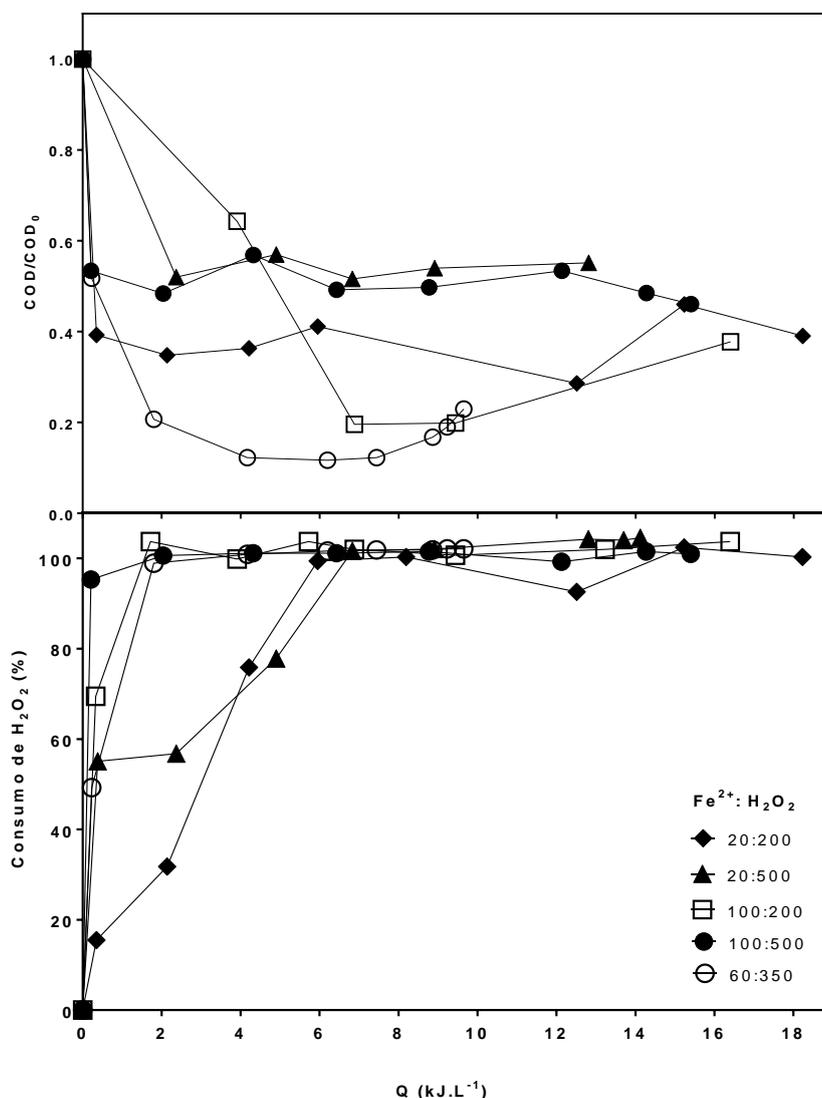


Em relação à remoção da atividade estrogênica, pode-se dizer que não houve variações consideráveis entre todas as condições testadas e para ambos os fotorreatores, sendo que remoções superiores a 98% foram alcançadas após os 300 minutos de reação. Dessa forma, com as concentrações testadas dos reagentes, não foi possível verificar a influência dos mesmos na remoção da estrogenicidade.

5.3.2 Cinética de remoção de COD e consumo de H₂O₂ durante os ensaios do planejamento fatorial

A Figura 5.10 mostra a cinética de remoção de COD e o consumo de peróxido de hidrogênio para cada um dos testes do delineamento experimental no reator CPC.

Figura 5.10 - Remoção de COD e consumo de H₂O₂ durante os ensaios do planejamento fatorial realizados no reator solar CPC



Analisando a cinética de remoção do COD no reator CPC (Figura 5.10), evidencia-se que o ensaio C5 apresentou a melhor eficiência, seguido do ensaio C3. Já o ensaio C2 apresentou a mais baixa remoção. Percebe-se que, com exceção do ensaio C3, as maiores inclinações para remoção de COD encontram-se próximas ao acúmulo de 4 kJ.L^{-1} de energia irradiada. Após esse ponto ocorreram pequenas variações nessa taxa.

Traçando um paralelo com o consumo de peróxido de hidrogênio, pode-se dizer que, nos ensaios C4 e C5, a estabilização da remoção de COD ocorreu concomitantemente ao consumo total desse reagente no meio. Nos ensaios utilizando as menores concentrações de Fe^{2+} (C1 e C2) a maior parte da remoção de COD ocorreu nos primeiros minutos da reação, com 2 kJ.L^{-1} de radiação acumulada. Após esse ponto não houve variação considerável de COD, alcançando remoções em torno de 60% e 50% respectivamente, indicando que o excesso de peróxido de hidrogênio no ensaio C2 causou efeito sequestrante dos radicais hidroxilas. Uma vez que o consumo total de peróxido de hidrogênio ocorreu com 7 kJ.L^{-1} , a concentração de ferro utilizada pode não ter sido suficiente para uma adequada eficiência do sistema.

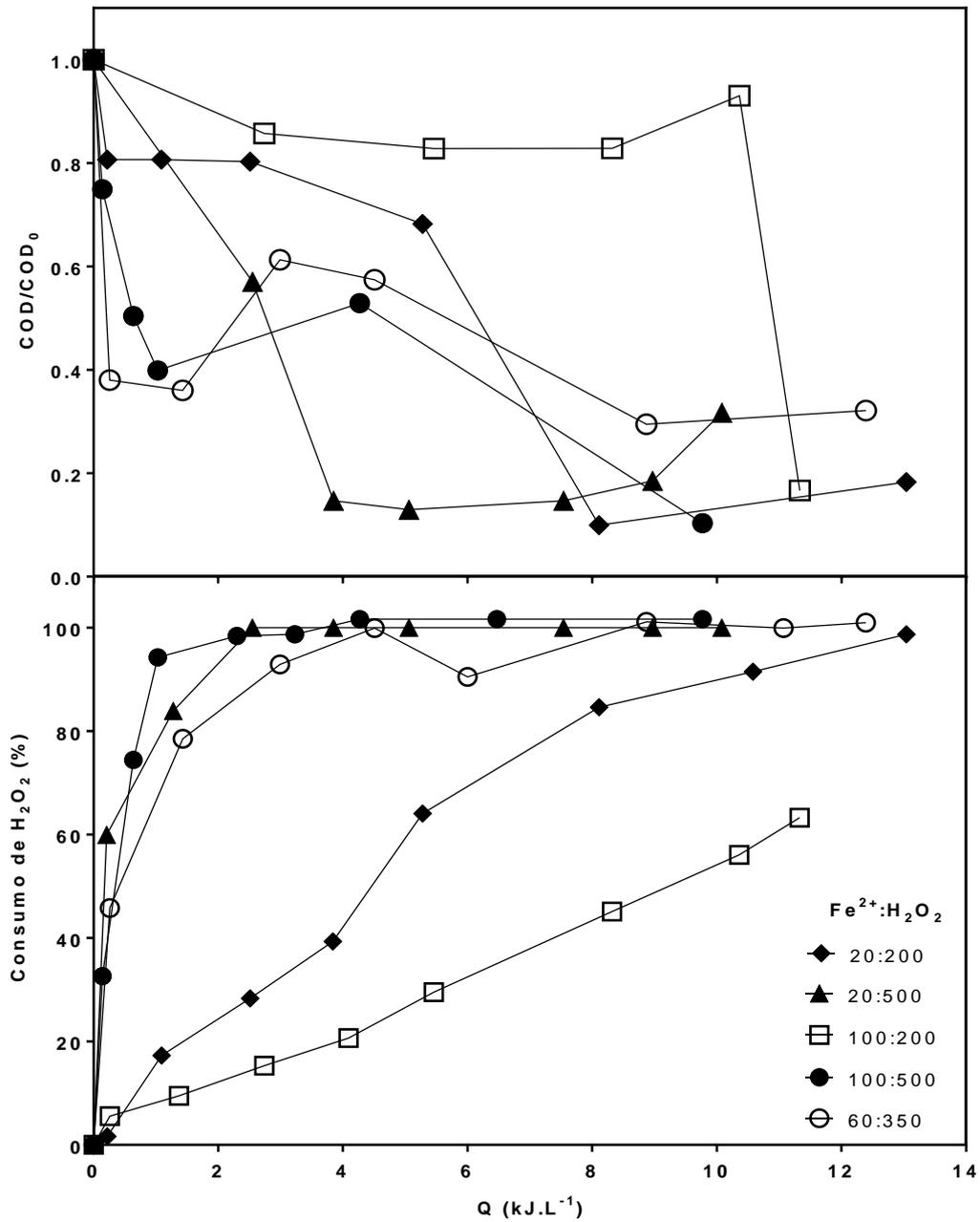
Em relação ao ensaio C3, percebe-se que considerável remoção de COD (~63%) foi alcançada mesmo após o total consumo do peróxido de hidrogênio. Duas hipóteses podem ser levantadas em relação a esse fato: (i) radicais oxidantes menos reativos que o $\cdot\text{OH}$ podem ter sido gerados e foram responsáveis pela degradação de parte da carga orgânica remanescente ou (ii) outras vias de remoção, como a fotólise e coagulação, atuaram na remoção de COD dos subprodutos gerados da oxidação inicial.

A Figura 5.11 apresenta a remoção de COD e o consumo de peróxido de hidrogênio no decorrer dos ensaios do planejamento fatorial conduzidos no RPR. A partir da análise dessa figura, pode-se ratificar que os ensaios R4, R3 e R1 alcançaram as maiores eficiências (>80%) de remoção de COD, após o acúmulo de 9,77; 11,33 e $13,04 \text{ kJ.L}^{-1}$ de radiação, respectivamente. Visto que as eficiências de remoção de R4, R3 e R1 foram muito próximas, e uma vez que o ensaio R1 foi conduzido com as menores concentrações de reagentes, infere-se que a utilização de maiores concentrações dos mesmos não implicou em substancial melhora na eficiência de remoção de COD.

Entre os ensaios conduzidos no reator RPR, os únicos que apresentaram peróxido residual após as 5 horas de reação foram o R1 e R3 ($2,8 \text{ mg.L}^{-1}$ e $63,29 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente). Nos demais

ensaios o peróxido de hidrogênio foi totalmente consumido a partir do acúmulo de 4 kJ.L^{-1} de energia irradiada acumulada.

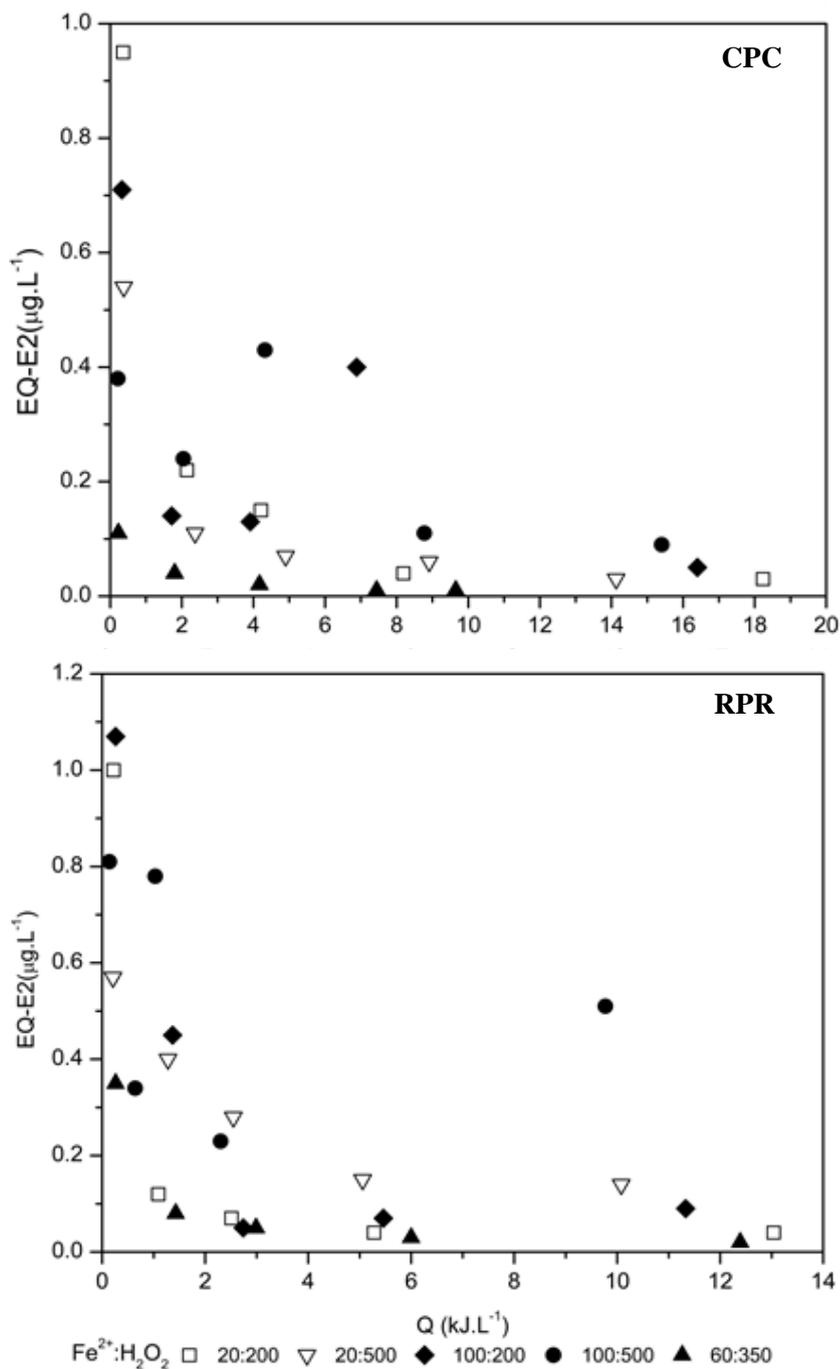
Figura 5.11 - Remoção de COD e consumo de H_2O_2 durante os ensaios do planejamento fatorial realizados no reator solar RPR



5.3.3 Análise da remoção da atividade estrogênica e dos estrogênios nos ensaios do planejamento fatorial

A evolução da atividade estrogênica durante os ensaios de foto-Fenton solar, conduzidos nos dois diferentes fotorreatores, está apresentada no gráfico de barras da Figura 5.12. O EQ-E2 médio obtido na saída do sistema biológico foi de $27,4 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Figura 5.12 - Remoção da atividade estrogênica durante os ensaios do planejamento fatorial do foto-Fenton solar após tratamento biológico

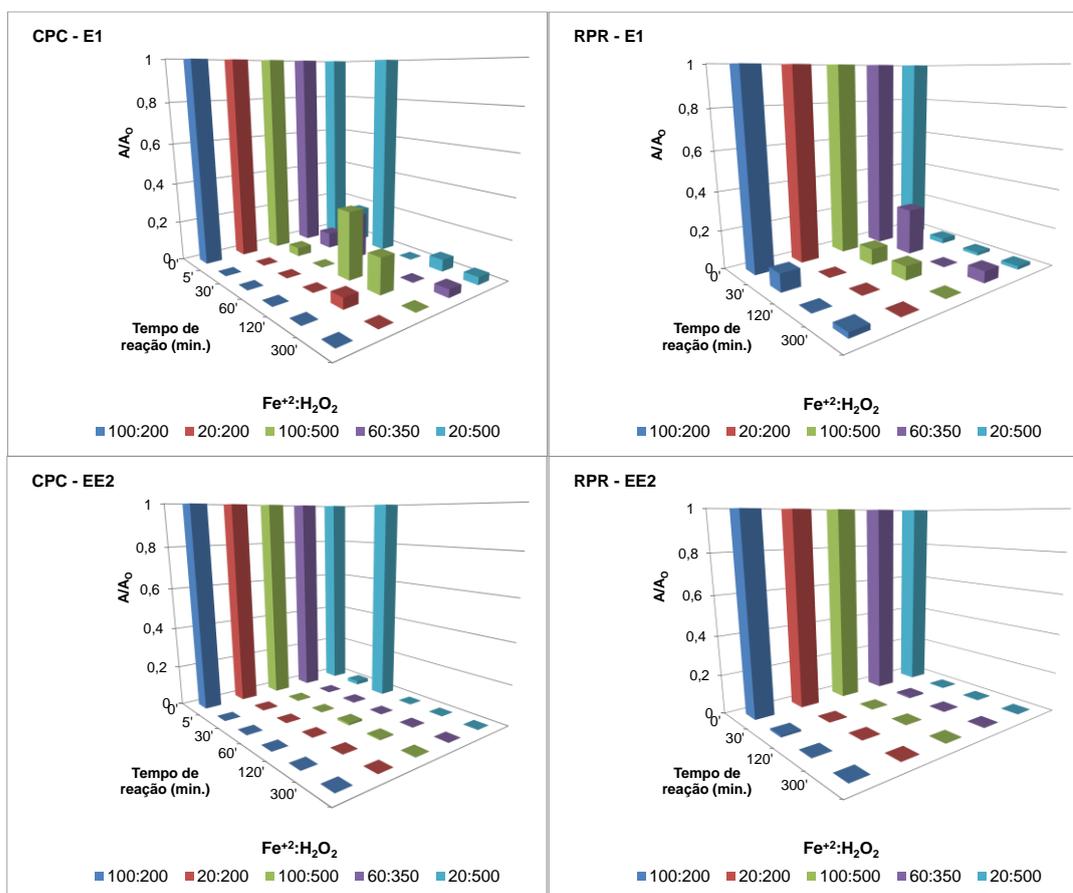


Pela análise gráfica da remoção da atividade estrogênica ratifica-se o comportamento similar apresentado pelos dois reatores testados. Remoções superiores a 96% foram alcançadas em todos os ensaios em apenas 5 minutos de reação, sendo que os ensaios utilizando concentrações intermediárias de reagentes ($[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 350 \text{ mg.L}^{-1}$) obtiveram os melhores resultados, 99,7 para o CPC e 98,9% para o RPR.

Desse modo, duas vias principais de remoção da atividade estrogênica podem ser consideradas: formação de subprodutos com menores potenciais estrogênicos e/ou a partir da quebra dos anéis fenólicos dos estrogênios, uma vez que são eles os responsáveis pela alta estrogenicidade dos mesmos. Ainda avaliando a Figura 5.12, pode-se dizer que nenhum ensaio testado apresentou formação de intermediários com maior atividade estrogênica que os compostos iniciais.

As remoções dos compostos estrogênicos nos fotorreatores, obtidas a partir dos dados de cromatografia – relação da Área/Área inicial – A/A_0 , também foram avaliadas para os ensaios do planejamento fatorial e encontram-se apresentadas na Figura 5.13.

Figura 5.13 – Remoção do E1 e do EE2 durante os ensaios do planejamento fatorial nos fotorreatores solares



A partir da análise da Figura 5.13, pode-se dizer que, assim como para a atividade estrogênica, os ensaios de planejamento fatorial apresentaram elevados níveis de remoção do 17 α -etinilestradiol e da estrona (~99%) em todas as condições testadas e para ambos os reatores.

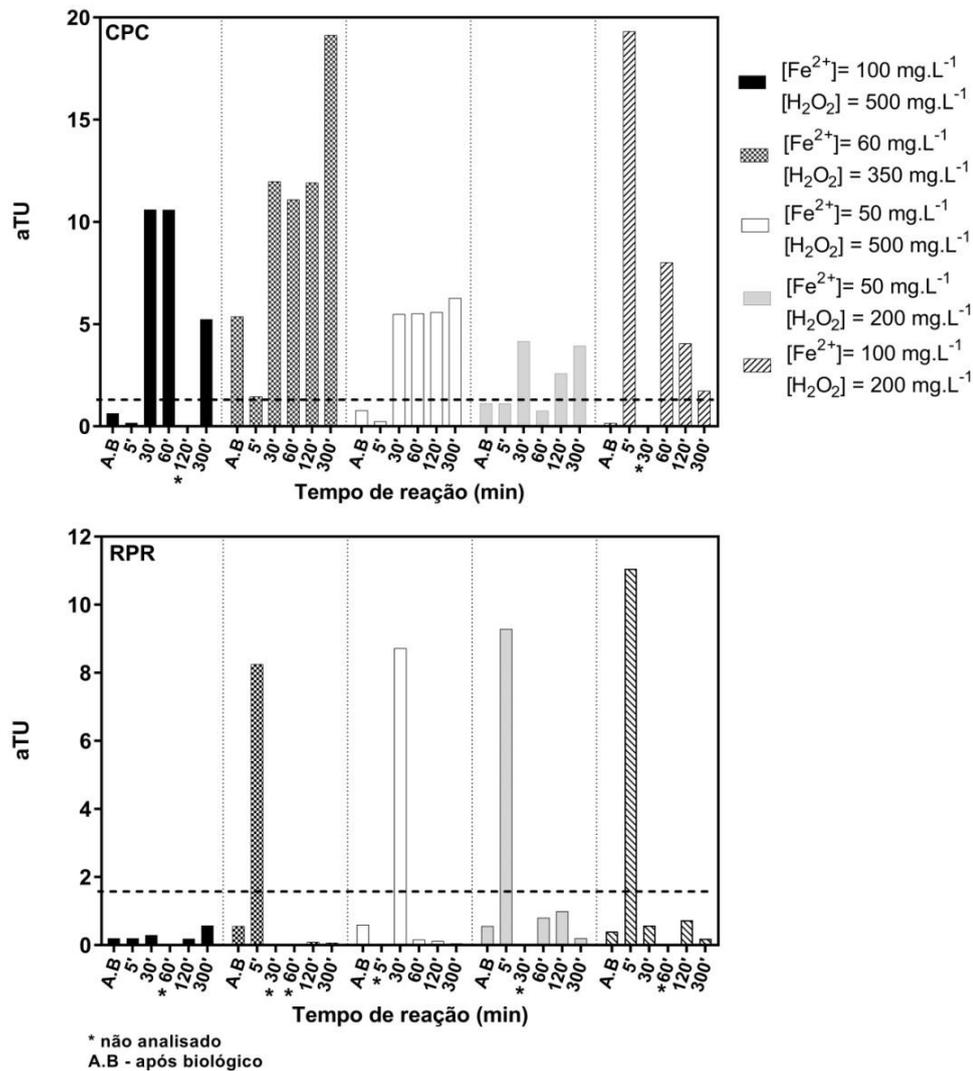
Pelo já exposto pode-se concluir que o foto-Fenton solar, nas condições testadas, apresenta-se como um tratamento terciário efetivo na remoção da estrogenicidade do esgoto sanitário sintético estudado. Ademais, os resultados obtidos na comparação dos reatores corroboram com o estudo de Carra *et al.* (2014) que sugerem a viabilidade do uso do reator RPR, mais simples e econômico quanto comparado ao CPC, na remoção de microcontaminantes por foto-Fenton solar.

Apesar da não constatação de formação de intermediários com maior grau estrogênico do que os compostos iniciais deve-se salientar que experimentos toxicológicos e ecotoxicológicos são necessários, a fim de avaliar se outros subprodutos tóxicos são gerados. Dessa forma, ensaios de toxicidade aguda foram conduzidos com intuito de obter mais dados sobre os subprodutos formados.

5.4 Etapa 4: Avaliação da toxicidade aguda dos tratamentos propostos

Testes de toxicidade aguda nas amostras extraídas durante os tratamentos de foto-Fenton solar foram realizados com o intuito de analisar a possibilidade de formação de intermediários mais tóxicos do que os compostos iniciais. A Figura 5.14 apresenta a evolução da toxicidade aguda durante os ensaios do planejamento fatorial para cada reator testado. A linha tracejada apresenta o limite o qual acima dela as amostras são consideradas tóxicas e A.B são as amostras tratadas após sistema biológico.

Figura 5.14 - Gráficos da evolução da toxicidade aguda durante os ensaios do planejamento fatorial para cada reator testado



Testes de toxicidade aguda também foram realizados com o esgoto doméstico sintético bruto dopado com os estrogênios e sem dopar. Os valores obtidos com esses testes foram de 2,0 e 0,99 aTU, respectivamente. Com tais resultados infere-se que a mistura dos estrogênios E1 e EE2, na concentração de 100 µg.L⁻¹ de cada, gera toxicidade para os organismos de análise. Observando a Figura 5.14 pode-se dizer que, com exceção do ensaio no reator CPC com concentrações intermediárias dos reagentes ([Fe²⁺] = 60 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 350 mg.L⁻¹), as amostras após passagem pelo sistema biológico não apresentaram toxicidade. Portanto, pode-se inferir que o tratamento de lodos ativados foi, em geral, satisfatório na remoção da toxicidade do esgoto sintético analisado.

Em relação à toxicidade durante os ensaios de foto-Fenton solar no reator CPC, pode-se dizer que, para os tempos amostrados, todos os ensaios obtiveram valores de toxicidade superiores à inicial, pressupondo-se, portanto, a formação de intermediários mais tóxicos durante os tratamentos. Os ensaios com as menores concentrações de reagentes apresentaram os menores valores de toxicidade, sendo que a toxicidade foi removida em sua totalidade nos tempos de 5 e 60 minutos.

Os ensaios conduzidos no RPR apresentaram menores valores de toxicidade quanto comparados ao CPC, sendo que no ensaio com as maiores concentrações de reagentes ($[\text{Fe}^{2+}] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 350 \text{ mg.L}^{-1}$) nenhuma amostra apresentou toxicidade. Nos demais ensaios percebe-se uma tendência de formação de intermediários tóxicos durante os primeiros minutos de reação (entre 5 e 30 minutos), indicado com o aumento do valor de toxicidade. Entretanto, após esse tempo, ocorre uma possível degradação desses compostos e, então, a toxicidade é removida.

Frontisis *et al.* (2011), ao tratar, por foto-Fenton solar em escala de bancada, efluente secundário dopado com E1, E2 e EE2, $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cada, também relataram o aumento da toxicidade da matriz ao decorrer do tratamento, com sua redução nos momentos finais da reação, que no caso foi analisado aos dois minutos.

Problemas analíticos podem estar associados aos maiores valores de toxicidade apresentados nos ensaios com o reator CPC. Como já mencionado, o bissulfito de sódio foi utilizado para parar a reação nas amostras coletadas. Tal composto, inicialmente, foi adicionado à amostra em uma concentração fixa referente, não avaliando a concentração residual do peróxido de hidrogênio, o que levou a um excesso de bissulfito em algumas amostras. Testes de toxicidade com o esgoto sanitário sintético após passagem pelo biológico foram realizados com as concentrações usadas de bissulfito de sódio, a fim de avaliar a toxicidade do mesmo. O resultado (0,80 aTU) foi que tal concentração não gerou toxicidade ao efluente. Entretanto, não foi analisada a influência do bissulfito de sódio em amostras nas quais a matriz aquosa se encontrava menos complexa devido à remoção de COD. Já para os ensaios conduzidos no RPR a concentração de bissulfito de sódio foi adicionada equimolar à concentração de peróxido de hidrogênio, portanto, não houve excesso de bissulfito de sódio em nenhuma amostra encaminhada aos testes de toxicidade.

Cabe ressaltar que os bioensaios realizados com *A.fischeri* são capazes de fornecer um indicativo do potencial de toxicidade aguda dos possíveis intermediários formados durante o tratamento por foto-Fenton, não sendo suficiente para avaliar outros tipos de toxicidades (genotoxicidade, neurotoxicidade, efeitos crônicos ou subletais, entre outros) que também devem ser consideradas.

6 CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo geral a avaliação da aplicabilidade do tratamento combinado, lodos ativados e foto-Fenton solar, na remoção da atividade estrogênica de um esgoto doméstico sintético dopado com os estrogênios: estrona (E1) e 17 α -etinilestradiol (EE2). Sendo assim, a partir da observação dos resultados obtidos, pode-se chegar às seguintes conclusões.

Nos ensaios exploratórios de foto-Fenton de bancada com as soluções aquosas dos estrogênios, as eficiências máximas de remoção para o EE2 e para o E1 foram de 80% e 50%, em tempos de reação de 5 minutos e 30 minutos, respectivamente. A toxicidade da solução aquosa de EE2 também foi removida em apenas 5 minutos de reação. Já a solução aquosa de E1 não apresentou toxicidade inicial e não houve surgimento da mesma durante o tratamento aplicado. Tais resultados corroboraram a viabilidade da aplicação do foto-Fenton UV-Vis na remoção dos estrogênios em estudo.

O sistema de lodos ativados convencional analisado apresentou operação satisfatória em relação às remoções de DBO (88%), DQO (85%) e NT (47%). Em relação à atividade estrogênica, o sistema alcançou uma remoção média de 85%, sendo que seu efluente tratado apresentou um residual de EQ-E2 de 1370 ng.L⁻¹. Tal resultado apontou, como já era esperado, a necessidade do encaminhamento desse efluente a um tratamento terciário.

Nos ensaios de foto-Fenton solar, o reator *Raceway Pond Reactor* (RPR) apresentou remoção de COD superior ao Coletor Parabólico Cilíndrico (CPC) em todas as condições de testadas. A remoção de 90% de COD foi alcançada utilizando as maiores concentrações de reagentes ([Fe²⁺] = 100 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 500 mg.L⁻¹) no RPR. No CPC a eficiência máxima foi de 85% utilizando concentrações intermediárias de reagentes ([Fe²⁺] = 60 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 350 mg.L⁻¹). A concentração de Fe²⁺ exerceu maior influência na remoção de COD do que a concentração de peróxido de hidrogênio, para ambos os reatores, sendo mais pronunciada, entretanto, no RPR.

Em relação à atividade estrogênica, os reatores apresentaram comportamento similar. A condição intermediária de reagentes ([Fe²⁺] = 60 mg.L⁻¹; [H₂O₂] = 350 mg.L⁻¹) apresentou as melhores remoções para ambos os reatores, 99,7 % para o CPC e 98,9% para o RPR. Os menores valores de toxicidade foram alcançados pelo RPR, sendo que no ensaio com as maiores

concentrações de reagentes ($[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg.L}^{-1}$) nenhuma amostra apresentou toxicidade. A análise da remoção dos estrogênios corroborou com os resultados obtidos na remoção da atividade estrogênica, uma vez que apresentou elevados valores (~99%) para todas as condições testadas em ambos os reatores.

O foto-Fenton solar, nas condições testadas, apresentou-se como um tratamento terciário efetivo na remoção da estrogenicidade do esgoto sanitário sintético estudado. Ademais, os resultados obtidos na comparação dos reatores corroboraram com o estudo de Carra *et al.* (2014) que sugerem a viabilidade do uso do reator RPR, mais simples e econômico quando comparado ao CPC, na remoção de microcontaminantes por foto-Fenton solar.

7 RECOMENDAÇÕES

Perante os resultados obtidos dessa pesquisa, algumas recomendações são sugeridas com intuito de gerar outros pontos de discussão sobre o tema.

- Análises da concentração dos estrogênios, assim como, da atividade estrogênica no lodo do sistema biológico, a fim de avaliar sua principal rota de remoção, via biodegradação ou sorção nos sólidos presentes no reator, sendo possível, portanto, o cálculo de balanço de massas desses compostos no sistema;
- Análises microbiológicas do lodo do sistema de lodos ativados, a fim de se realizar o levantamento dos gêneros e espécies de bactérias envolvidas no processo de biodegradação desses compostos.
- Estudo sobre o desempenho dos reatores RPR e CPC em condições de radiação menos intensas que a praticada no presente trabalho pode ser realizado, complementando assim, as informações necessárias para avaliar a projeção de um sistema em escala real e com operação contínua.

REFERÊNCIAS

- ACERO, J. L.; BENITEZ, F.J. Degradation of p-hydroxyphenylacetic acid by photoassisted Fenton reaction. *Water Sci Technol*; v.44, p.31–8, 2001.
- ALTURKI, A. A.; TADKAEW, N.; McDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; PRICE, W. E.; NGHIEM, L. D.. Combining MBR and NF/RO membrane filtration for the removal of trace organics in indirect potable water reuse applications. *Journal of Membrane Science*, v. 365, p. 206-215, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *NBR 12.209*. Elaboração de projetos hidráulico-sanitários de estações de tratamento de esgotos sanitários. Rio de Janeiro, 2011.
- ANDERSEN, H. R., ANDERSSON, A., ARNOLD, S. F., AUTRUP, H., BARFOED, M., BERESFORD, N. A., BJERREGAARD, R. D. P., CHRISTIANSEN, L. B., GISSEL, B., HUMMEL, R., JORGENSEN, E. B., KORSGAARD, B., GUEVEL, R. L., LEFFERS, H., MCLACHLAN, J., MOLLER, A., NIELSEN, J. B., OLEA, N., OLES-KARASKO, A., PAKDEL, F., PEDERSEN, K. L., PEREZ, P., SKAKKEBCKE, N. E., SONNENSCHNEIDER, C.; SOTO, A. M., SUMPTER, J. P., THORPE, S. M., GRANDJEAN, P.. Comparison of Short-Term Estrogenicity Tests for Identification of Hormone Disrupting Chemicals, *Environmental Health Perspectives*, v. 107, p. 89-108, 1999.
- ANDERSSON, D.I., HUGHES, D., Evolution of antibiotic resistance at non-lethal drug concentrations. *Drug Resist.*, v. 15, p.162–172, 2012.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 ed. Washington: APHA, 2012.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L.. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, p.187-204, 2013.
- ARIS, A. Z.; SHAMSUDDIN, A. S.; PRAVEENA, S. M.. Occurrence of 17 α - ethinylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. *Environment International*, v. 69, p. 104-119, 2014.
- BALOGH, T.S; VELASCO, M.V.R.; PEDRIALI, C.A.; KANEKO, T.M.; BABY, A.R.. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. *An. Bras. Dermatol*, v.86; p. 732–742, 2011.
- BECK, I. C.; BRUHN, R.; GANDRASS, J.. Analysis of Estrogenic Activity in Coastal Surface Water of the Baltic Sea Using the Yeast Estrogen Screen. *Chemosphere*, v. 63, p.1870-1878, 2006.
- BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.; PARK, H. Occurrence and removal of antibiotics and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 4351-4360, 2011.
- BERNADELLI, J. K. B.. *Biodegradação de estrona, 17 β -estradiol e 17 α - etinilestradiol em sistemas aeróbio de tratamento*. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- BIDGA, R.J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*. v. 91, p. 62-6, 1995

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

BILA, D. M.. *Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 β -estradiol pelo processo de ozonização*. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BIRKETT, J.W.; LESTER, J.N. *Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes*, 1ª Ed., IWA Publishing, Lewis Publishers CRC Press LLC: USA, 2003.

BOLONG, N.; ISMAIL, A.F.; SALIM, M.R.; MATSUURA, T.; A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, v. 239, p.229-246, 2009.

BOTTREL, S. C.. *Avaliação da remoção da etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção*. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

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

BRASIL. Ministério Da Saúde. Portaria nº2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*. Brasília, DF, 2011.

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

BRASIL. Ministérios das Cidades. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. Disponível em: < <http://www.snis.gov.br/>>. Acesso em 15 nov. 2015.

CAI, K.; PHILLIPS, D. H.; ELLIOT, C. T.; MULLER, M.; SCIPPO, M.; CONOLLY, L.. Removal of natural hormones in dairy farm wastewater using reactive and sorptive materials. *Science of The Total Environment*, v. 461-462, p.1-9, 2013.

CARRA, I.; JUANES, L., FERNÁNDEZ, F. G. A., MALATO, S.; PÉREZ, J. A. S. New approach to solarphoto-Fenton operation. Raceway ponds as tertiary treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 279, p. 322-329, 2014.

CASTRO, L. A. S.; MARCELINO, R. B. P.; STARLING, M. C.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.. Foto reator solar para remoção de poluentes e desinfecção de água: critérios de montagem e projeto. *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis, Santa Catarina, Outubro 19-22, p. 1-9, 2014.

CÉDAT, B.; BRAUER, C.; MÉTVIER, 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.

CHANG, H.; WAN, Y.; WU, S.; FAN, Z.; HU, J.. Occurrence of androgens and progestogens in wastewater treatment plants and removal and receiving river waters: Comparasion to estrogens. *Water Research*, v.45, p. 732-740, 2011.

CHEN, Z.; ZHANG, X.; JIANG, Z.. Light/dark cycle of microalgae cells in raceway ponds of paddlewheel rotations speeds and baffles installation. *Bioresource Technology*, v. 219, p. 387-391, 2016.

COMBALBERT, S.; HERNANDEZ-RAQUET, G.. Ocurrance, fate, and biodegradation of

estrogens in sewage and manure. *Appl Microbiol Biotechnol*, v.86, p. 1671-1692, 2010.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluente, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. *Diário oficial da União*. Brasília, DF, 2005.

COSTA, E. P.. *Degradação de carbendazim em água por foto-Fenton solar em um fotorreator semipiloto do tipo RPR*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

DASTON, G. P., GOOCH, J. W., BRESLIN, W. J., SHUEY, D. L., NIKIFOROV, A.I., FICO, T. A., GORSUCH, J. W. Environmental Estrogens and Reproductive Health: a Discussion of the Human and Environmental Data. *Reproductive Toxicology*, v. 11, p. 465-481, 1997.

DUONG, C. N.; RA, J. S.; JAEWEON, C.; KIM, S. D.; CHOI, H. K.; PARK, J.; KIM, K.W.; INAM, E.; KIM, S.D.. Estrogenic chemicals and estrogenicity in river Waters of South Korea and seven Asian countries. *Chemosphere*, v. 78, p. 286-293, 2010.

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. 19, p. 631-649, 2007.

FENG, X.; DING, S.; JIANFENG, T.; WU, F.; DENG, N. Degradation of estrone in aqueous solution by photo- Fenton system. *Science of the Total Environment*, v. 345, p. 229-237, 2005.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D.. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, v. 76, p. 122-159, 2006.

FOWLER, P.A; BELLINGHAM, M.;SINCLAIR, K.D; EVANS, N.P.; POCAR, P. ;

FISCHER, B.; Impact of endocrine-disrupting compounds (EDCs) on female reproductive health, *Mol. Cell. Endocrinol.*, v.355, p.231– 239, 2012.

FREDJ, S.B.; NOBBS, J.; TIZAOUIC.; MONSER, L. Removal of estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and 17 α - ethinylestradiol (EE2) from wastewater by liquid–liquid extraction. *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p.417-426, 2015.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K.S.; AISSE, M.M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. *Water Air Soil Pollut*, v. 216, p. 463-471, 2011.

FRONTISTIS, Z., XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; HAPESHI, E.; VENIERI, D.; 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.

GABET-GIRAUD, V; MIÈGE, C.; CHOUBERT, J.M; RUEL, M.; COQUERY, M..Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 4257- 4269, 2010.

GONÇALVES, L. O.; *Tratamento de efluentes da produção de biodiesel pela combinação de processos biológicos e oxidativos avançados*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

HABER, F.; WEISS, J.. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London. A*, v. 147, p. 332-351, 1934.

- HAMBLEN, E. L.; CRONIN, M. T. D.; SCHULTZ, T. W.. Estrogenicity and acute toxicity of selected anilines using a recombinant yeast assay. *Chemosphere*, v.52, p. 1173-1181, 2003.
- HASHIMOTO, T.; ONDA, K.; NAKAMURA, Y.; TADA, K.; MIYA, A.; MURAKAMI, T.. Comparison of natural estrogen removal efficiency in the conventional activated sludge process and the oxidation ditch process. *Water Research*, v. 41, p. 2117-2126, 2007.
- HEBERER, T.; Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, v.131, p.5-17, 2002.
- HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. : Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxybutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, v.20, p. 337-341, 1977.
- HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M. T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, v. 45, p. 1432-1442, 2011.
- HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J.. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*. v. 33, p.1238-1246, 1999.
- IKEHATA, K.; EL-DIN, M.G.. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, v. 5, p. 81-135.
- JEAN, J.; PERRODIN, Y.; PIVOT, C.; TREPO, D., PERRAUD, M., DROGUET, J.; Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents, *J. Environ. Manage.*, v.103, p.113-121. 2012.
- JIN,X.; HU. J.. Role of water chemistry on estrone removal by nanofiltration with the presence of hydrophobic acids. *Front. Environ. Sci. Eng.*, v. 9, p.164-170, 2015.
- JOHNSON, A.C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A.. Estimating steroid oestrogen into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *The Science Environment*, v. 256, p. 163- 173, 2000.
- JOHNSON, A. C.; SUMPTER, J. P.. Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 4697-4703, 2001.
- JORDÃO, E.P; PESSÔA, C.A. *Tratamento de Esgotos Domésticos*. 7ª ed. Rio de Janeiro: ABES, 2014.
- JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; McARDELL, 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, p. 1686-1696, 2006.
- KANDA, R.; CHURCHKEY, J. Removal of endocrine disrupting compounds during conventional wastewater treatment. *Environmental Technology*, v. 29, p. 315-323, 2007.
- KHANSARY, M.A.; MELLAT, M.; SAADAT, S.H.; FASIHI-RAMANDI, M.; KAMALI, M.; TAHERI, R. A.. An enquiry on appropriate selection of polymers for preparation of polymeric nanosorbents and nanofiltration/ultrafiltration membranes for hormone micropollutants removal from water effluents. *Chemosphere*, v.168, p.91-99, 2017.

- KIM, S. & AGA, D.S.. Potential ecological and human health impacts of antibiotics and antibiotic-resistant bacteria from wastewater treatment plants. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, v. 10, n. 8, p. 559-573, 2007.
- KOŁODZIEJ, E.P., GRAY, J.L., SEDLAK, D.L. Quantification of steroid hormones with hormonal properties in municipal wastewater effluent. *Environmental Contamination & Toxicology*, v. 22, p. 2622-2629, 2003.
- KORNER, O.; KOHNO, S.; SCHONENBERGER, R.; SUTER, M.J.F.; KNAUER, K.; GUILLETTE, L.J.; BURKHARDT-HOLM, P.. Water Temperature and Concomitant Waterborne Ethinylestradiol Exposure Affects the Vitellogenin Expression in Juvenile Brown Trout (*Salmo trutta*). *Aquatic Toxicology*, v.90, p. 188-196, 2008.
- KORNER, W.; BOLZ, U.; SUßMUTH, W.; HILLER, G.; SCHULLER, W.; HANF, V.; HAGENMAIER, H. Input/output of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere*, v. 40, p. 1131-1142, 2000.
- KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. *The Annual Review of Environment and Resources*, v. 35, p. 57-75, 2010.
- LAI, K.M.; SCRIMSHAW, M.D.; LESTER, J.N; The effects of natural and synthetic steroid estrogens in relation to their environmental occurrence. *Critical Reviews in Toxicology*, v.32, p. 113-132, 2002.
- LI, Q.; MA, X.; GAO, N.; CHU, W.. Removal of 17 α -ethynylestradiol from aqueous solutions by a hybrid PAC/UF process. *Water SA*, v. 43, p. 116-121, 2017.
- LI, S.; SHENGJUN, L.; GUO, R.. Efficiency of CO₂ fixation by microalgae in a closed raceway pond. *Bioresource Technology*, v. 136, p. 267-272, 2013.
- LIU, J.; WONG, M.; Pharmaceuticals and person care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China. *Environment International*, v. 59, p. 208-224, 2013.
- LIU, S.; YING, G.; ZHOU, L.; ZHANG, R.; CHEN, Z.; LAI, H.. Steroids in a Typical Swine Farm and Their Release into the Environment. *Water Research*, v. 46, p. 3754-3768, 2012.
- LIU, Z.; KANJO, Y.; MIZUTANI, S.. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of Total Environmental*, v. 407, p. 731 – 748, 2009.
- MAGALHÃES, D. N.. *Remoção de compostos biologicamente ativos em sistemas convencionais de tratamento de esgotos domésticos*. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 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, p. 1-59, 2009.
- MARCELINO, R.B.P.; QUEIROZ, M.T.A.; AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; BRITES-NÓBREGA, F.F. Solar Energy for Wastewater Treatment: Review of International Technologies and Their Applicability in Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, p. 762-773, 2015.
- MARINHO, B. A.. *Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea e dos processos Fenton para degradação de micropoluentes em águas residuárias (esgoto tratado)*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- MARTINS, F. R.; ABREU, S. L.; PEREIRA, E. B.. Scenarios for solar thermal energy applications in Brazil. *Energy Policy*, v.48, p. 640–649, 2012.

- MENSTAKOVA, H.; PARKER, A. M.; BRAMAZ, N.; CANONICA, K. S.; GUNTEN, U. V.; LINDEN, K. G.. Transformation of Contaminant Candidate List compounds during ozonation and advanced oxidation processes in drinking water: assessment of biological effects. *Water Research*, v. 93, p. 110-120, 2016.
- METCALF, L.; EDDY, H. P.; TCHOBANOGLOUS, G.. *Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse*. 4th. Ed. New York, 2004.
- MILS, L.J., CHICHESTER, C., Review of evidence: are endocrine-disrupting chemicals in the aquatic environment impacting fish populations? *Sci. Total Environ.* v. 343, p.1–34, 2005.
- MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; MARTÍN, I.S.; AGUIRRE, M.. Effect of light source on the catalytic degradation of photocatalytic acid in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, p. 486-495, 2010.
- MOREIRA, D. S.; AQUINO, S. F.; AFONSO, R.J.C.F.; SANTOS, E. P.P.C.; PÁDUA, V. L. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte metropolitan area, Brazil. *Environmental Technology*, v. 30, p. 1041-1049, 2009.
- MOREIRA, M. B.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D.; ZAIAT, M.; FORESTI, E.. Influence of organic shock loads in a ASBBR treating synthetic wastewater with different concentration levels. *Bioresource Technology*, v.99, p. 3256-3266, 2008.
- MURRAY, K. E.; THOMAS, S. M.; BODOUR, A. A.; Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, v. 158, p.3462-3471, 2010.
- NAKADA, N.; TANISHIMA, T.; SHINOHARA, H.; KIRI, K.; TAKADA, H. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. *Water Research*, v.40, p. 3297-3303, 2006.
- 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.
- OGUNLAJA, M. O.; PARKER, W. J.; METCALFE, C.; SETO, P.. Impact of activated sludge process configuration on removal of micropollutants and estrogenicity. *5th Canadian Wastewater Management Conference and 48th Central Canadian Symposium on Water Quality Research*, Hamilton, Ontario, March 6 – 8, p. 3501 a 3516, 2013.
- ORLANDO, E. F., KOLOK, A.S., BINZCIK, G. A., GATES, J. L., HORTON, M. K., LAMBRIGHT, C. S., GRAY, L. E., SOTO, A. M., GUILLETTE, L. J. Endocrine-disrupting effects of cattle feedlot effluent on an aquatic sentinel species, the fathead minnow. *Environmental Health & Perspective*, v. 112, p. 353-358, 2004.
- OSTERLUND, M. K.; HURD, Y. L.. Estrogen receptors in the human forebrain and the relation to neuropsychiatric disorders. *Progress in Neurobiology*, v. 3, p. 251-257, 2001.
- PESSOA, G.P.; SOUZA, N.C.; VIDAL, C.B.; ALVES, J.A.C.; FIRMINO, P.I.M.; NASCIMENTO, R.F.; SANTOS, A.B.. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 490, p. 288-295, 2014.
- QUIÑONES, D. H.; ÁLVAREZ, P. M.; REY, A.; BELTRÁN, F. J.; Removal of emerging contaminants from municipal WWTP secondary effluents by solar photocatalytic ozonation. A pilot-scale study. *Separation and Purification Technology*, v. 149, p. 132-139, 2015.
- RAGAB, D.; GOMAA, H. G.; SABOUNI, R.; SALEM, M.; ZHU, J. . Micropollutants removal

from water using microfiltration membrane modified with ZIF-8 metal organic frameworks (MOFs). *Chemical Engineering Journal*, v.300, p.273-279,2016.

RAO, K.; LEI, B.; LI, N.; MA, M.; WANG, Z. Determination of estrogens and estrogenic activities in water from three rivers in Tianjin, China. *Journal of Environmental Sciences*, v.25, p. 1164-1171, 2013.

RIVAS, G.; CARRA, I.; SÁNCHEZ, J.L.G.; LÓPEZ, J.L.C.; MALATO, S.; PÉREZ, J.A.S.. Modelling of the operation of raceway pond reactors for micropollutant removal by solar photo-Fenton as a function of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 178, p. 210-217, 2015.

RODRIGUEZ, M.; MALATO, S.; PULGARIN, C.; CONTRERAS, S.; CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.. Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, v.79, p. 360-368, 2005.

ROS, O.; IZAGUIRRE, J. K.; OLIVARES, M.; BIZARRO, C.; ORTIZ-ZARRAGOITIA, M.; CAJARAVILLE, M. P.; ETXEBARRIA, N.; PRIETO, A.; VALLEJO, A.. Determination of endocrine disrupting compounds and their metabolites in fish bile. *Science of the Total Environment*, v. 536, p. 261-267, 2015.

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, p. 241-248, 1996.

ROUTLEDGE, E. J. ; SHEAHAN, D.; DESBROW, C.; BRIGHTY, G. C.; WALDOCK, M.; SUMPTER, J.P.. Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent.2. In Vivo Responses In Trout and Roach. *Environmental Science and Technology*. v. 32, p. 1559-1565, 1998.

SAKAR, 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 Material*, v. 278, p. 16-24, 2014.

SANTANA, J. S.; *Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal*. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SECONDES, M. F. N.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V.; BALLESTEROS, F.; Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *Journal Of Hazardous Materials*, p.342-349, 2014.

SHIEH, B. H. H.; LOUIE, A.; LAW, F. C. P.. Factors affecting distribution of estrogenicity in the influents, effluents, and biosolids of Canadian wastewater treatments. *Arch Environ Contamin Toxicol*, v. 70, p. 682-691, 2016.

SNYDER, S.; VANDERFORD, B.; PEARSON, R.; QUINONES, O.; YOON, Y.. Analytical methods used to measure endocrine disrupting compounds in water. *Practical periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management*, v. 7, p. 224-234, 2003.

SODRÉ, F.F.; LOCATELLI, A. M. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. *Water Air Soil Pollut*, v.206, p. 57-67, 2010.

SONG, H.; NAKANO, K.; TANIGUCHI, T.; NOMURA, M.; NISHIMURA, O. Estrogen removal from treated municipal effluent in small-scale constructed wetland with different depth. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2945-2951, 2009.

SPERLING, M. V.. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. v. 1, 3ª

edição, DESA, Ed. UFMG, 2005.

SPERLING, M. V.. *Lodos ativados*. v. 4, 4ª edição, DESA, Ed. UFMG, 2016.

SUAREZ, S.; CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewater?. *Rev Environ Sci Biotechnology*, v.7, p.125-138,2008.

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

STARLING, M.C.V.M.. *Aplicação de foto-Fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

STOKMAN, P. G. W. Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. *Chemosphere*,v.41,p.1239-1243,2000

TAAR, M. A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants – Environmental and Industrial Applications. New York, NY, 2003.

TANVEER M, TEZCANLI, G..Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors: review of design and operational parameters. *Renew Sust Energ Rev*, v.24, p.:534-543, 2013.

TERNES, T. A.; HERRMANN, N.; BONERZ, M.; KNACKER, T.; SIEGRIST, H. JOSS, A...A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research*, v. 38, p. 4075-4084, 2004.

USEPA. Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis. U.S. Environmental Protection Agency, Report EPA/630/R-96/012, Washington D. C., EUA, 1997.

USEPA. Aquatic Life Criteria for contaminant of emerging concern- Parte I. General Challenges and Recommendations,2008.

VADER, J. S.; GINKEL, C. G.; SPERLING, F. M. G. M.; JONG, J.; BOER, W.; GRAAF, J. S.; MOST, M.; STOKMAN, P. G. W.. Degradation of ethinyl by nitrifying activated sludge. *Chemosphere*, v. 41, p. 1239-1243, 2000.

VON SONNTAG, C.; VON GUNTEN, U..*Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: from Basic Principles to Applications*. IWA Publishing, 2012.

.

