UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

FRANCISCO GLAUCIO CAVALCANTE DE SOUZA

**Remoção de desreguladores endócrinos por fotocatalise heterogênea e
ozonização**

São Carlos
2009

FRANCISCO GLAUCIO CAVALCANTE DE SOUZA

**Remoção de desreguladores endócrinos por fotocatalise heterogênea e
ozonização**

Tese apresentada à Escola de Engenharia
de São Carlos da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Doutor em
Engenharia.

Área de concentração: Hidráulica e
Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Daniel

São Carlos
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S729r Souza, Francisco Glaucio Cavalcante de.
Remoção de desreguladores endócrinos por fotocatálise heterogênea e ozonização. / Francico Glaucio Cavalcante de Souza; orientador Luiz Antonio Daniel. São Carlos, 2011.

Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Sistema endócrino. 2. Desreguladores endócrinos. 3. Processos oxidativos avançados. 4. 17 β -estradiol. 5. Ozonização. 6. Fotocatálise heterogênea. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **FRANCISCO GLAUCIO CAVALCANTE DE SOUZA**

Tese defendida e julgada em 19/06/2009 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **LUIZ ANTONIO DANIEL (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO

Prof^a. Dr^a. **CRISTINA FILOMENA PEREIRA ROSA PASCHOALATO**
(Universidade de Ribeirão Preto/UNAERP/Campus de Ribeirão Preto)

Aprovado

Prof. Associado **SIDNEY SECKLER FERREIRA FILHO**
(Escola Politécnica/USP)

APROVADO

Prof^a. Dr^a. **ENY MARIA VIEIRA**
(Instituto de Química de São Carlos/USP)

Aprovado

Prof^a. Dr^a. **RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA**

(Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho"/UNESP
Campus de Araraquara)

APROVADO

Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Hidráulica e Saneamento

Prof. Titular **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

Dedico este trabalho à minha família, meu porto seguro, principalmente a Vicente Cavalcante de Souza e Maria Dilurdes Silva de Souza, meus pais.

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus, pelas oportunidades concedidas.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Daniel, pela oportunidade, orientação, incentivo, dedicação, atenção, apoio e confiança na execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ramin Farnood da Universidade de Toronto, pela oportunidade, co-orientação, confiança e apoio na execução de parte deste trabalho.

Ao Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade concedida.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida de doutorado no país nos primeiros meses da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pela bolsa de doutorado no país (142132/2006-3) nos últimos meses da pesquisa e pela bolsa de doutorado sanduíche (210259/2006-0).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo recurso concedido.

Aos professores do Departamento de Hidráulica e Saneamento, em especial Prof. Dr. Marco Antonio Penalva Reali, Prof. Dr. Marcelo Pereira de Souza, Prof. Dr. Silvia Claudia Semensato Povinelli e Prof. Dr. Maria do Carmo Calijuri, que nos anos de

convivência, muito me ensinaram, contribuindo para meu crescimento profissional e pessoal.

À Prof. Dr. Maria Olímpia de Oliveira Rezende, por colocar a disposição o laboratório de Química Ambiental.

À Maria Diva Landgraf, técnica do laboratório de Química Ambiental, pelo apoio técnico que foi fundamental para a conclusão deste trabalho e pelos momentos de descontração no laboratório.

À Maria Angela Tallarico Adorno (Janja), técnica do Laboratório de Processos Biológicos, à Glauce Guimarães Pereira, técnica do Latar, ao Paulo Fragiácomo e Júlio Cesar Trofino, técnicos do Laboratório de Saneamento e ao Antonio Wagner Lamon, pelo apoio técnico dispensado.

À Maria Auxiliadora de C. Altieri Pin (Sá) e Pavlovna Damião Rocha Bueno (Pavi), Rosemeire Aparecida de Jesus (Rose), Fernanda Maria Struzziatto, Flávia Gialorenço Canova, Francisco Carlos Bergamin (Chico), André Canale Garcia e Sérgio Paulo Doricci, funcionários do departamento, pelos serviços prestados.

Ao Alcino de Paula, funcionário da Prefeitura do Campus Administrativo de São Carlos, pela presteza em montar e dar suporte aos equipamentos utilizados na oxidação com ozônio.

À bióloga Daniele Vital Vich, por ter me ajudado na oxidação e extração dos hormônios na segunda etapa do trabalho.

Ao biólogo Fulvio Garcia Severino, por ter me ajudado diversas vezes no transporte das amostras na segunda etapa do trabalho.

Ao engenheiro Gabriel D'Arrigo de Brito Souto, pelos diversos favores prestados.

Ao engenheiro Rafael Ceribelli da Silva, pelos desenhos.

À engenheira Juliana Lourenção, pela ajuda na curva de calibração do ozonizador.

À engenheira Renata de Oliveira Pereira, pela ajuda na adaptação da segunda fase do trabalho.

Ao João Paulo pelo apoio na finalização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

SOUZA, F.G.C. **Remoção de desreguladores endócrinos por fotocátalise heterogênea e ozonização.** 2009. 90 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Desreguladores endócrinos são compostos que podem alterar o sistema endócrino dos indivíduos, bem como sua fertilidade e por em risco a saúde dos mesmos. Muitas questões relacionadas a esses compostos ainda não foram elucidadas, apesar de serem muito estudados recentemente. Diversas pesquisas têm sido feitas investigando-se o emprego de processos oxidativos avançados na degradação dos desreguladores endócrinos em águas naturais e residuárias. O presente trabalho teve como objetivo estudar a remoção do hormônio 17 β -estradiol em soluções aquosas por oxidação química. A pesquisa foi dividida em duas etapas, sendo que a primeira etapa consistiu na investigação do uso de brometo de prata/dióxido de titânio (AgBr/TiO₂) como catalisador no processo de fotocátalise com luz visível. Para isso, foram avaliadas a influência da concentração de AgBr/TiO₂ (0,020; 0,025; 0,050; 0,070 e 0,100 g L⁻¹) e a intensidade de luz visível incidente (6,6x10⁵ e 1,3x10⁶ lx) na eficiência de degradação do 17 β -estradiol. Na segunda etapa avaliou-se o emprego de ozônio na degradação de 17 β -estradiol em soluções aquosas, variando-se as dosagens de ozônio (1,7; 3,3, 5,0 e 7,5 mg O₃ L⁻¹) aplicadas e o pH (3; 5; 7; 9 e 11) das amostras. Na primeira etapa, os resultados demonstram que E2 foi bastante sensível aos processos oxidativos empregados. A fotocátalise foi eficiente para oxidar 17 β -estradiol, demandando tempo de exposição pequeno, em torno de 4 minutos para obtenção de remoção da ordem de 98%, quando aplicada concentração de AgBr/TiO₂ de 0,100 g L⁻¹ e a intensidade de luz visível incidente de 1,3x10⁶ lx. Na segunda etapa, observou-se que o aumento do pH promoveu maior rapidez na degradação do E2 e o aumento da massa de ozônio aplicada promoveu maior eficiência de degradação do 17 β -estradiol.

Palavras-chaves: Desreguladores endócrinos, Processos oxidativos avançados, 17 β -estradiol, Ozonização, Fotocatálise Heterogênea.

ABSTRACT

SOUZA, F.G.C. **Removal of Endocrine Disrupting Compounds by photocatalysis and ozonation.** 2009. 90 f. Thesis (Doctoral) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Endocrine disrupting chemicals are compounds that can alter the endocrine system of individuals and their fertility and threaten their health. Many issues related to these compounds have not been elucidated, although much studied recently. Many researchers have investigated the use of advanced oxidative processes in the degradation of endocrine disrupting compounds in water and wastewater. This work is a study of the removal of 17 β -estradiol in aqueous solutions by chemical oxidation. This work was divided into two stages. In the first one, the use of bromide of silver/titanium dioxide (AgBr/TiO₂) was investigated as catalyst in the photocatalysis activity under visible light irradiation. It was evaluated the influence of the concentration of AgBr/TiO₂ (0.020; 0.025; 0.050; 0.070 and 0.100 gL⁻¹) and the incident light intensity (6.6x10⁵ and 1.3x10⁶ lx) in the efficiency of degradation of 17 β -estradiol. In the second step, it was evaluated the use of ozone in the degradation of 17 β -estradiol in aqueous solutions, ranging up the masses of applied ozone (1.7; 3.3; 5.0 and 7.5 mg O₃ L⁻¹) and the pH (3, 5, 7, 9 and 11) of the samples. In the first stage, the results show that E2 was very sensitive to oxidative processes applied. The photocatalysis was efficient to oxidize the 17 β -estradiol, requiring short exposure time, around 4 minutes, to obtain the removal of 98% (0.100 gL⁻¹ of AgBr/TiO₂ and incident visible light intensity of 1.3 x 10⁶). In the second step, it was observed that the raise in pH promoted faster degradation of E2 and the increase of the mass of applied ozone promoted high efficiency of degradation of 17 β -estradiol.

Keywords: Endocrine disrupting compounds. Advanced oxidative processes. 17 β -estradiol. Ozonation. Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor.....	38
Figura 2 – Sistema experimental para fotocatalise.....	44
Figura 3 – Montagem para extração em fase sólida.....	49
Figura 4 – Esquema experimental para ozonização.....	52
Figura 5 – Detalhe do fundo da coluna de ozonização.....	53
Figura 6 – Frasco lavador de gás utilizado nesta pesquisa.....	54
Figura 7 – Gerador de ozônio utilizado na pesquisa.....	55
Figura 8 – Rotâmetro utilizado na pesquisa.....	55
Figura 9 – Cromatograma do 17 β -estradiol.....	65
Figura 10 – Curva de calibração do 17 β -estradiol.....	66
Figura 11 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,02 g L ⁻¹ de AgBr/TiO ₂ exposto a 1,3 Mlx. 68	
Figura 12 – Oxidação de solução aquosa de 17 β -estradiol com 0,025 g/L de AgBr/TiO ₂ exposto a 1,3 Mlx.	69
Figura 13 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,05 g L ⁻¹ de AgBr/TiO ₂ exposto a 1,3 Mlx. 70	
Figura 14 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,07 g L ⁻¹ de AgBr/TiO ₂ exposto a 1,3 Mlx. 71	
Figura 15 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,10 g L ⁻¹ de AgBr/TiO ₂ exposto a 1,3 Mlx. 72	
Figura 16 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,02 e 0,04 g L ⁻¹ de AgBr/TiO ₂ exposto a 0,66 Mlx.	73
Figura 17 – Teste de equação de taxa de reação.....	74
Figura 18 – Relação entre a constante de reação e a concentração de AgBr/TiO ₂	75
Figura 19 – Teste de equação de taxa de reação para reação de ordem variável.....	76
Figura 20 – Reação em função da concentração de AgBr/TiO ₂ empregada.....	76
Figura 21 – Relação entre vazão de ozônio (Q) e produtividade do gerador (P).	80
Figura 22 – Cromatograma do 17 β -estradiol.....	80
Figura 23 – Degradação do 17 β -estradiol em diferentes pH.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de oxirredução de agentes oxidantes	37
Tabela 2 – Condições de oxidação empregadas na fotocatalise.....	47
Tabela 3 – Constantes de velocidade de reação de primeira ordem.....	74
Tabela 4 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio para cada vazão de ozônio testada na tensão de 40%	78
Tabela 5 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio para cada vazão de ozônio testada na tensão de 60%	78
Tabela 6 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio para cada vazão de ozônio testada na tensão de 80%	79
Tabela 7 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio para cada vazão de ozônio testada na tensão de 100%	79
Tabela 8- Balanço de massa para o ozônio aplicado no intervalo de 10 segundos	82
Tabela 9- Balanço de massa para o ozônio aplicado no intervalo de 20 segundos	82
Tabela 10- Balanço de massa para o ozônio aplicado no intervalo de 30 segundos	82
Tabela 11- Balanço de massa para o ozônio aplicado no intervalo de 45 segundos	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	American Public Health Association
BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BV	Banda de Valência
BSTFA	N,O-bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
CCME	Conselho Canadense de Ministros do Ambiente
CTBA	Brometo de cetil-trimetilamônio
d.i.	Diâmetro Interno
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas
PA	Padrão Analítico
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
PVC	Policloreto de vinila
SHS	Departamento de Hidráulica e Saneamento
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

$\cdot\text{OH}$	Radical Hidroxila
D	Dosagem ou dose de ozônio aplicado [mg L^{-1}]
e^-	Elétron
E2	Hormônio 17 β -estradiol
h^+	Lacuna
$h\nu$	Energia
lm	Lumen
lx	Lux
M_A	Massa de Ozônio [mg]
N	Normalidade do Tiosulfato de Sódio
P	Produção de Ozônio, [$\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$]
m/m	massa/massa
p/p	peso/peso
Q	Vazão de Gás [L h^{-1}]
V	Volume Ozonizado [L]
V_{am}	Volume da Amostra [mL]
V_b ou V_{tio}	Volume de Tiosulfato de Sódio [mL]
V_K ou $V_{\text{off-gas}}$	Volume da Solução de Iodeto de Potássio a 2% [L]
t	Tempo de Ionização ou Contato [min]
V_{am}	Volume da Amostra [mL]

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	9
RESUMO	13
ABSTRACT	15
LISTA DE FIGURAS	17
LISTA DE TABELAS	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	21
LISTA DE SÍMBOLOS	23
SUMÁRIO.....	25
1. INTRODUÇÃO.....	27
2. OBJETIVOS.....	29
2.1. Objetivo geral.....	29
2.2. Objetivos específicos	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1. A problemática dos desreguladores endócrinos.....	31
3.2. Ozônio.....	34
3.3. Processos oxidativos avançados	35
3.3.1. Fotocatálise heterogênea.....	38
4. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	43
4.1. Primeira etapa: Fotocatálise heterogênea.....	44
4.1.1. Montagem experimental para fotocatálise.....	44
4.1.2. Catalisador	45
4.1.3. Solução estoque de 17 β -estradiol	46
4.1.4. Soluções aquosas	46
4.1.5. Fotocatálise.....	47
4.1.6. Quantificação do 17 β -estradiol.....	47

4.1.7.	Experimentos controle	50
4.2.	Segunda etapa: Ozonização	51
4.2.1.	Montagem experimental para oxidação do E2 com ozônio	51
4.2.2.	Calibração do gerador de ozônio	56
4.2.3.	Solução estoque.....	61
4.2.4.	Soluções aquosas.....	61
4.2.5.	Ozonização.....	62
4.2.6.	Quantificação do 17 β -estradiol	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1.	Fotocatalise heterogênea	65
5.1.1.	Resposta cromatográfica	65
5.1.2.	Curva de calibração.....	66
5.1.3.	Testes preliminares	67
5.1.4.	Curvas de oxidação do hormônio.....	68
5.1.5.	Modelação.....	74
5.2.	Ozonização	77
5.2.1.	Calibração do gerador de ozônio	78
5.2.2.	Resposta cromatográfica	80
5.2.3.	Ozonização das amostras	81
6.	CONCLUSÃO	85
	RECOMENDAÇÕES	87
	REFERÊNCIAS.....	89

1. INTRODUÇÃO

Desreguladores endócrinos são compostos que podem alterar o sistema endócrino dos indivíduos, bem como sua fertilidade e por em risco a saúde dos mesmos.

Nos últimos anos, estes compostos vêm atraindo bastante a atenção de Governos e organizações internacionais, comunidade científica, indústrias químicas e grupos de interesses públicos.

Diversas pesquisas comprovam a presença de tais compostos no meio ambiente, seja em águas naturais, residuárias ou potáveis. Muitos dos desreguladores são substâncias orgânicas sintéticas introduzidas ao meio ambiente por atividades humanas.

Além disso, os sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto vêm se mostrando ineficientes na remoção dos desreguladores endócrinos; por isso, novas técnicas devem ser desenvolvidas.

O alto poder oxidativo do ozônio e dos processos oxidativos avançados torna-os alternativas interessantes na busca de sistemas que promovam a remoção/degradação de desreguladores endócrinos dos corpos hídricos.

Processos oxidativos avançados (POA) vêm ganhado notoriedade nos últimos anos. Diversas configurações de POA têm sido sugeridas sob condições experimentais em busca de remediação ambiental.

Entre os POA, fotocátalise heterogênea aparenta ser uma técnica bastante promissora na destruição de poluentes ambientais aquáticos. Modificações têm sido sugeridas no processo de fotocátalise.

Nesta pesquisa de doutorado, foram empregadas duas tecnologias de tratamento: ozonização e fotocátalise heterogênea com brometo de prata/dióxido de titânio (AgBr/TiO_2) como catalisador na degradação do hormônio 17β -estradiol.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Estudar a remoção do estrógeno 17 β -estradiol em soluções aquosas por oxidação química.

2.2. Objetivos específicos

- Investigar o uso AgBr/TiO₂ como agente catalítico no processo de fotocatalise com luz visível na degradação do 17 β -estradiol (E2) em soluções aquosas;
- Avaliar a influência da concentração de AgBr/TiO₂ e a intensidade de radiação do espectro visível na eficiência da degradação do estrógeno;
- Modelar matematicamente a equação de taxa da degradação química do estrógeno pelos processos oxidativos empregados;
- Investigar a influência do pH na degradação do estrógeno pela ozonização;
- Avaliar a influência da dosagem de ozônio na eficiência da degradação do esteróide.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A problemática dos desreguladores endócrinos

Há crescente interesse em desreguladores endócrinos presentes no meio ambiente. Substâncias estas que podem afetar a saúde, o crescimento e a reprodução de seres humanos e animais. Tais substâncias podem ser encontradas em esgotos domésticos, efluentes de estações de tratamento de esgotos, águas naturais e potáveis (Bila *et al.*, 2007). Damstra *et al.*, (1997) afirmaram que os desreguladores endócrinos são substâncias que causam disfunções no sistema endócrino e, conseqüentemente provocam efeitos adversos na saúde do organismo ou em sua prole.

Desreguladores endócrinos têm sido relacionados com o alto índice de anomalias no sistema reprodutivo de animais, vários tipos de câncer em seres humanos e na redução da fertilidade masculina (USEPA, 1997).

Segundo Vos *et al.* (2002), animais expostos demonstraram haver relação entre a exposição aos desreguladores endócrinos e os efeitos observados com relação à reprodução e o desenvolvimento destes seres. Estes efeitos variaram desde pequenas mudanças na fisiologia e no comportamento sexual até permanentes alterações sexuais. Foram estudados mamíferos, pássaros, répteis, peixes e moluscos.

Sobre os efeitos na saúde humana, Damstra *et al.* (2002) relataram a influência dos desreguladores endócrinos no declínio da qualidade de espermatozoides.

humano durante a puberdade em diversos países. Diversas pesquisas mostram que a exposição a certos desreguladores endócrinos pode provocar alterações nas funções neural e imunológica. Alguns desreguladores endócrinos podem contribuir para o aumento do risco de cânceres de mama, útero, testículos, próstata e tireóide.

Segundo a European Community (1997), existem muitas classes de substâncias químicas que podem afetar o sistema endócrino dos organismos expostos. Entre elas estão substâncias sintéticas, como o alquilfenol, pesticidas, bisfenol A e 17 α -etinilestradiol e substâncias naturais, tais como estrogênios e fitoestrogênios. Há grande preocupação em relação a essas substâncias devido aos possíveis efeitos deletérios que elas podem causar em organismos expostos mesmo a baixas concentrações

Os estrogênios naturais (17 β -estradiol, estrone) e sintéticos (17 α -etinilestradiol) têm recebido atenção especial da comunidade científica. Muitos estudos mostram que essas substâncias são a principal causa de atividades estrogênicas observadas em efluentes de estações de tratamento de esgoto sanitário (Desbrow et al., 1998; Jobling et al., 1998). Isto se deve provavelmente à sua remoção incompleta das estações durante o tratamento (Ternes *et al.*, 1999). Além disso, essas substâncias estrogênicas têm mostrado ter influência no sistema endócrino de peixes, mesmo a concentrações bem baixas (0,1 – 1,0 ng L⁻¹) bem menores que as encontradas no meio ambiente (Desbrow et al., 1998; Routledge *et al.*, 1998). Entretanto, os efeitos nos seres humanos ainda estão sendo investigados (USEPA, 1997; Nicopoulou-Stamati and Pitsos, 2001).

Muitas estações de tratamento de esgotos (ETEs) recebem cargas elevadas de efluentes industriais e têm que tratar mistura complexa de várias substâncias orgânicas e inorgânicas. Diversos trabalhos mostraram a ocorrência de disruptores

endócrinos em ETEs. Se tais substâncias não forem removidas, podem atingir os corpos hídricos. De acordo com Wintgens *et al.* (2002), estações de tratamento de esgotos convencionais não removem suficientemente estes compostos antes de dispor seus efluentes no meio ambiente, contribuindo para a presença de disruptores endócrinos em rios, córregos e lagos.

Chen *et al.* (2006) comprovaram os resultados de Wintgens *et al.* (2002), os autores constataram que os processos convencionais de tratamentos de esgotos são ineficientes na remoção da maioria dos desreguladores endócrinos e que, em alguns casos, produzem diversos subprodutos desconhecidos. Os autores investigaram ainda o uso de processos de fotocatálise com lâmpadas de ultravioletas de baixa pressão e processos oxidativos avançados (UV/H₂O₂) na degradação de desreguladores endócrinos, como o bisfenol A (BPA). Os resultados mostraram que o processo oxidativo apresentou alto teor de remoção dos estrogênios e a concentração residual ficou abaixo dos níveis detectáveis.

Até o momento, muitas questões relacionadas a estes compostos não foram elucidadas e a persistência dos desreguladores em meios aquáticos se torna grande problema para as gerações futuras. A Estratégia Nacional de Efluentes Municipais, que está sendo desenvolvida com o Conselho Canadense de Ministros do Ambiente (CCME) e o *Environment Canada*, indicam que pesquisas relacionadas aos desreguladores endócrinos são de fundamental importância. A presença e os efeitos dos desreguladores endócrinos nos efluentes municipais foram identificados como áreas de grande interesse, que precisam de pesquisas adicionais, a fim de se avaliar os potenciais impactos ambientais dos desreguladores endócrinos sobre o meio ambiente.

No Brasil, há poucos estudos relacionados à ocorrência e/ou remoção de desreguladores endócrinos de corpos hídricos, nem há legislação relacionada à qualidade das águas superficiais e à água potável.

A presença de desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgotos e em mananciais de água potáveis indica a necessidade de avaliação dos processos de tratamento e suas eficiências de remoção de tais substâncias. Processos oxidativos avançados e ozonização são tecnologias promissoras na oxidação de estrogênios tanto em estações de tratamento de água como de esgoto (Huber *et al.*, 2003; Ternes *et al.*, 2003).

3.2. Ozônio

O ozônio é um potente agente oxidante quando comparado com outros agentes oxidantes, capaz de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água. O ozônio decompõe-se facilmente na água por meio de mecanismos complexos que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (Daniel, 2001).

De acordo com TOMIYASU *et al.* (1985), a decomposição do ozônio é influenciada pelo pH, temperatura, radiação UV, concentração de ozônio e presença de substâncias inibidoras.

Dois mecanismos de reação do ozônio podem ocorrer em soluções aquosas dependendo do pH da solução: oxidação direta pelo ozônio molecular (O_3) ou uma reação envolvendo os radicais livres hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Aumento no pH favorece a formação de $\cdot\text{OH}$, o qual é um oxidante menos seletivo para compostos orgânicos. Por outro lado, para baixos pHs, a oxidação ocorre via ozônio molecular, o qual é seletivo e reage rapidamente com específicos grupos funcionais.

A oxidação de poluentes orgânicos por O_3 é um processo eficiente apenas para compostos com grupos funcionais como o grupo amino, compostos aromáticos ativados ou com duplas ligações (Harrisson, 2000; Von Gunten, 2003). As altas taxas de oxidação através de $\cdot OH$ indicam que a remoção de compostos orgânicos por estes oxidantes é muito rápida, mas não seletiva.

O Ozônio molecular é seletivo e reage principalmente com certos grupos funcionais como os fenólicos, os quais são doadores de elétrons. Esse caminho pode ser mais interessante no caso do 17β -estradiol, no qual o anel fenólico confere ao composto a atividade estrogênica (Birkett e Lester, 2003).

Bila et al. (2007) investigaram a degradação de 17β -estradiol e a remoção de atividade estrogênica por ozonização. Os autores concluíram que a ozonização foi bastante eficiente na remoção do E2. Remoções superiores a 99% foram atingidas com baixas dosagens.

Maniero, Bila e Dezotti (2008) investigaram a degradação de 17β -estradiol e 17α -ethinylestradiol e a remoção de atividade estrogênica por ozonização e peroxônio. Os autores verificaram remoção de 96% em todas as condições empregadas na ozonização. Porém, a adição de peróxido de hidrogênio não aumentou a eficiência de remoção dos hormônios estudados.

3.3. Processos oxidativos avançados

Processos oxidativos avançados são largamente empregados para remediação ambiental de poluentes orgânicos tóxicos em esgotos domésticos e industriais. POA são técnicas altamente eficientes que aceleram a oxidação e a degradação de grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas, mesmo as

resistentes aos métodos convencionais de tratamento. Oxidação é o processo de perda de elétrons e consequentemente aumento do seu estado de oxidação. POA produzem espécies transitórias, principalmente radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), que promovem a mineralização do poluente, isto é, sua oxidação química a água e gás carbônico (Eq. 1).

A Tabela 1 apresenta a reatividade de alguns agentes oxidantes. Todas as espécies químicas mostradas na Tabela 1 são agentes oxidantes mais fortes que o oxigênio. Levando-se em consideração que oxidantes fortes geralmente provocam oxidação mais rápida, o flúor seria a espécie mais indicada por ser a mais reativa. Entretanto, F_2 é um halogênio e por isso pode produzir compostos halogenados na oxidação de matéria orgânica.

O radical hidroxila é preferido por sua alta reatividade e baixa seletividade. A obtenção de tais radicais livres, fundamental para a eficiência dos POA, é alcançada através de processos fotoquímicos (luz ultravioleta) e não fotoquímicos.

POA envolvem várias combinações de operações com ozônio, peróxido de hidrogênio, sonólise, radiação ultravioleta e fotocatalise que são capazes de oxidar grande variedade de contaminantes. Nos últimos anos, diversos sistemas foram desenvolvidos, tais como peroxidação catalítica, peroxônio, sistemas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, sistemas Fenton, fotocatalises, sonólises, sonofotocatalises e outros. Huang, Dong e Tang (1993) classificaram tais sistemas como homogêneos ou heterogêneos.

Tabela 1 – Potencial de oxirredução de agentes oxidantes

Reação Redox	E ⁰ (V)
$F_2 + 2e = 2F^-$	2,87
$OH + H^+ + e^- = H_2O$	2,73
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = H_3O_2^+$	1,76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	1,68
$HClO_2 + 3H^+ + 4e = Cl^- + 2H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49
$HOCl + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	1,49
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1,36
$HBrO + H^+ + 2e = Br^- + H_2O$	1,33
$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1,24
$ClO_{2(g)} + 1e = ClO_2^-$	1,15
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,07
$HIO + H^+ + 2e = I^- + H_2O$	0,99
$ClO_{2(aq)} + e = ClO_2^-$	0,95
$ClO^- + 2H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0,90
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	0,87
$ClO^{2-} + 2H_2O + 4e = Cl^- + 4OH^-$	0,78
$BrO^- + H_2O + 2e = Br^- + 4OH^-$	0,70
$I_2 + 2e = 2I^-$	0,54
$I_3 + 3e = 3I^-$	0,53
$IO^- + H_2O + 2e = I^- + 2OH^-$	0,49

Fonte: Huang, Dong e Tang (1993)

Entre os POA, a fotocatalise heterogênea vem se destacando nos últimos anos. A técnica vem sendo empregada na oxidação dos mais variados poluentes. Diversos trabalhos abordam os ajustes e as variações do processo a diversos casos. Uma descrição do princípio do processo, bem como sua aplicação serão apresentados a seguir.

3.3.1. Fotocatálise heterogênea

A origem da fotocatalise heterogênea é atribuída ao trabalho de Fujishima e Honda (1972). Os autores descreveram a obtenção de hidrogênio e oxigênio a partir da irradiação de solução aquosa de dióxido de titânio (TiO_2) em células fotoeletroquímica, iniciando assim o princípio da fotocatalise heterogênea. Desde então, várias pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de investigar as propriedades da técnica. Embora as primeiras pesquisas tenham começado com estudos da produção de hidrogênio, a maioria dos trabalhos publicados se refere à oxidação de poluentes em água e ar. Este trabalho enfatiza apenas a fotocatalise heterogênea de soluções aquosas.

O processo fotocatalítico se fundamenta na geração de pares elétron/lacuna (e^-/h^+), quando materiais semicondutores são excitados por fótons com energia maior ou igual à do seu *bandgap*, que é a diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) da partícula do semicondutor. Em outras palavras, elétrons são promovidos de BV para BC quando recebem energia de fótons maior que o *bandgap*. A Figura 1 ilustra o esquema representativo da partícula de um semicondutor.

Figura 1 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor.

O par elétron/lacuna gerado, pode se recombinar em pouco tempo, liberando energia em forma de calor ou fótons, reduzindo-se a eficiência do processo. Os elétrons e lacunas que migram para a superfície do semiconductor podem, respectivamente, reduzir e oxidar moléculas adsorvidas nesta superfície. Radicais hidroxilas são gerados a partir de moléculas de água adsorvidas nesta superfície (Eq. 2 e 3) e ânion superóxido é gerado a partir do oxigênio (Eq. 4).

Segundo Nogueira e Jardim (1997), muitos semicondutores podem ser utilizados como catalisadores devido à sua estrutura eletrônica, entre eles: TiO_2 , CdS, ZnO, WO_3 , ZnS, Fe_2O_3 . Porém, deve-se observar a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade que pode inviabilizar seu uso.

3.3.1.1 Fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio

O TiO_2 , geralmente apresentado nas formas alotrópicas anatase e rutilo, é o semiconductor mais empregado na fotocatálise heterogênea devido ao seu baixo custo, não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e ativação por luz solar. (DANIEL, 2001).

O processo de fotodegradação de poluentes por TiO_2 pode ser descrito da seguinte forma: inicialmente ocorre a reação de formação de $OH\cdot$, que é muito reativo mas possui vida curta. O radical hidroxila é formado na superfície do

semicondutor ou diretamente pela oxidação do poluente sob radiação UV. Existe ainda a possibilidade de formação pelos dois modos. Em paralelo, se observa a redução das espécies de oxigênio adsorvidas provenientes de moléculas de oxigênio dissolvidas na solução aquosa ou por outro aceptor de elétrons disponível no meio.

Deve-se destacar que embora as duas formas alotrópicas do TiO_2 absorvam radiação UV, o rutilo pode também absorver radiação próxima à luz visível (KORMANN; BAHNEMANN; HOFFMANN; 1988). Entretanto, a forma anatase possui maior atividade fotocatalítica que a forma rutilo.

Apesar da fotocatálise heterogênea com TiO_2 ser considerada uma boa alternativa na degradação de poluentes, a geração de fótons por UV é apontada por alguns pesquisadores como desvantajoso, por ser uma técnica relativamente de alto custo e requerer equipamentos especiais.

Recentemente, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas em busca de novos materiais catalíticos que possam ser ativados pela luz solar. Alterações na composição das partículas de TiO_2 foram propostas para aumentar a atividade do semicondutor e estender a faixa de comprimento de onda de atuação do dióxido de titânio para a região do visível.

Kumbhar e Chumanov (2005) investigaram o emprego de metais de transição para modificar as partículas de TiO_2 . Os autores concluíram que o catalisador formado com a adição de Fe^{3+} era estável, reagia na faixa do espectro de luz no visível e que poderia ser empregado na purificação de água. Cong et al. (2007), observaram que a adição de nitrogênio e Fe^{3+} na partícula de TiO_2 promoveu aumento da atividade fotocatalítica na região do visível.

Modificações de partículas de TiO_2 através da adição de metais nobres vêm ganhando destaque no meio acadêmico por elevar o efeito fotocatalítico do semicondutor. A seguir, será dada ênfase a essa técnica.

3.3.1.2 Modificações no catalisador para a fotocatalise heterogênea com metais nobres

Segundo HAN et al. (2009), os efeitos desta técnica dependem do tipo de metal nobre empregado, como o TiO_2 , utilizado e natureza dos contaminantes. O uso de metais nobres como Ag, Au e Pt favorece: (a) a separação $e^- - h^+$, promovendo a transferência de elétrons. Tais metais, quando presentes na superfície do catalisador, funcionam como fixadores de elétrons. (b) diminuição do *bandgap* do TiO_2 , beneficiando a transferência de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução e com isso facilitando a produção de radical hidroxila. (c) modificação das propriedades superficiais do TiO_2 atraindo mais espécies catiônicas.

Além do aumento da atividade fotocatalítica, a adição de metais nobres em nanomoléculas de TiO_2 faz com que tais moléculas possam ser ativadas com energia de luz na região do visível.

Visando a obtenção de tecnologia alternativa à utilização da luz ultravioleta, Zang & Farnood (2008) analisaram o emprego de AgBr/TiO_2 como agente catalítico no processo de fotocatalise com irradiação solar simulada na degradação do indicador alaranjado de metila em soluções aquosas.

Segundo Zang & Farnood (2008), o brometo de prata (AgBr), matéria-prima utilizada na indústria fotográfica, absorve fótons (energia eletromagnética) na faixa de luz visível para gerar elétrons (e^-) e lacunas (h^+). O par elétron/lacunas formado

na superfície do catalisador e o oxigênio dissolvido na solução podem iniciar um processo de oxidação das substâncias presentes em solução. Três reações possíveis são propostas: a) matéria orgânica diretamente oxidada pelas lacunas (h^+) formando um cátion, o qual reage rapidamente com o oxigênio; b) água oxidada a radical hidroxil ($\cdot OH$) pela lacuna (h^+); c) oxigênio reduzido pelos elétrons (e^-) e o ânion superóxido formado inicia o processo de oxidação. Os autores concluíram que $\cdot OH$ ou O^{2-} ou ambos radicais são formados no processo estudado. Os autores afirmam ainda que $AgBr/TiO_2$ apresenta boa atividade fotocatalítica e estabilidade na degradação da matéria orgânica.

Zang, Farnood e Currie (2009), investigaram o uso de um novo catalisador: $AgBr/Y$ -zeólito. Os autores concluíram que este é bastante reativo e indicado para degradação de matéria orgânica sob irradiação de luz solar ou lâmpada halógena.

Estes resultados são bastante encorajadores, pois o emprego de luz visível na fotocatalise elimina uma das principais desvantagens do método: o uso de radiação UV.

4. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

O presente trabalho foi dividido em duas etapas: emprego de fotocatalise e emprego de ozônio na degradação do estrógeno 17 β -estradiol. A primeira etapa foi realizada na Universidade de Toronto no Canadá sob a co-orientação do professor Ramin Farnood. Os ensaios de oxidação com o fotocatalisador, extração e concentração de amostras foram realizados no laboratório de saneamento localizado no Departamento de Engenharia Química e Química Aplicada (*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry*). As análises cromatográficas foram realizadas no Departamento de Química (*Department of Chemistry*).

A segunda etapa do trabalho foi desenvolvida na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Os ensaios de oxidação química com ozônio foram realizados em unidade piloto instalada na estação de tratamento de esgotos do *campus* da EESC/USP – Área 1. Os procedimentos de extração e concentração das amostras foram realizados no Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas (LATAR) do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC). Finalmente, a análise cromatográfica foi realizada no Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

4.1. Primeira etapa: Fotocatálise heterogênea

4.1.1. Montagem experimental para fotocatalise

Na Figura 2 é apresentado o sistema experimental para fotocatalise. O reator na forma cilíndrica (d.i. 5 cm e h = 5 cm) foi construído com parede de vidro duplo que permitia a passagem de água entre as mesmas para promover o resfriamento da amostra. A fonte de luz foi uma lâmpada halógena de 60 W (580 lm) com um *dimmer* acoplado para controle da intensidade de luz que foi aferida por um medidor de *flash* e luz ambiente (Sekonic L-308S FLASHMATE). Apesar dos experimentos serem realizados em ambiente escuro, todo o reator foi revestido com tinta preta para se evitar possível interferência de luz externa. Um agitador mecânico foi utilizado para evitar a sedimentação do AgBr/TiO₂ no reator. Os experimentos foram feitos em sistema de batelada.

Figura 2 – Sistema experimental para fotocatalise.

4.1.2. Catalisador

O AgBr/TiO₂ foi sintetizado usando o método deposição-precipitação (ZANG & FARNOOD, 2008) da seguinte forma:

- * Preparou-se suspensão aquosa de TiO₂ na concentração de 10 g L⁻¹;
- * Aplicou-se ultrassom por 30 min à solução;
- * Adicionou-se certa quantidade de brometo de cetil-trimetilamônio (CTBA) à solução;
- * Agitou-se a mistura por 30 min com uso de agitador magnético;
- * Adicionou-se solução complexa de AgNO₃ em hidróxido de amônio (28-30 % p/p) para tornar solúvel;
- * Aqueceu-se a mistura entre 80 e 90 °C por 18 h;
- * Adicionou-se AgNO₃ na quantidade adequada para se atingir o AgBr desejado no catalisador. A razão molar de NH₃/Ag⁺ foi de aproximadamente 6 nesta solução. O íon brometo proveniente do CTAB foi mantido em excesso para efetivar a precipitação do AgBr na solução;
- * Centrifugou-se a solução;
- * Lavou-se com água;
- * Deixou-se a pasta resultante secando a 90 °C em estufa por toda a noite;
- * Finalmente, calcinou-se o sólido a 500 °C por 3 h.

O catalisador sintetizado apresentou área superficial BET de 270 m²/g e o tamanho de suas partículas foi de aproximadamente 4,5 µm. A razão AgBr/TiO₂ foi de 25% (m/m).

4.1.3. Solução estoque de 17 β -estradiol

A solução estoque foi preparada na concentração de 10 mg L⁻¹ de 17 β -estradiol em acetona. Tal solução foi armazenada em vidro âmbar a -10 °C.

O estrógeno 17 β -estradiol foi adquirido da SIGMA/ALDRICH Canadá. Utilizou-se acetona PA (99,5%) no preparo das soluções.

4.1.4. Soluções aquosas

A solução aquosa utilizada na oxidação foi preparada no dia das análises. Para cada dia de análise, em um volume de 2L.

PREPARO DA SOLUÇÃO

- * Preparou-se a solução do 17 β -estradiol na concentração de 100 μ g L⁻¹ em água a partir de solução estoque em acetona;

PREPARO DE AMOSTRA PARA ANÁLISE

- * Ajustou-se o pH para 3. O meio ácido favorece a adsorção do hormônio no adsorvente, promovendo maior retenção deste. Utilizou-se soluções de HCl 6M para ajustes de pH;

PROCEDIMENTO PARA REAÇÃO

- * Adicionou-se a quantidade necessária do material catalítico (AgBr/TiO₂) à solução.
- * Deixou-se a solução em agitação por uma hora no escuro. Medida utilizada para promover a estabilização da mistura.

4.1.5. Fotocatálise

As amostras foram submetidas a diferentes condições de oxidação. na Tabela 2 são mostradas as condições de oxidação empregadas. A distância do bulbo da lâmpada para a superfície da amostra e a profundidade da amostra foram mantidas em 25 mm.

Tabela 2 – Condições de oxidação empregadas na fotocatálise

Condição	Concentração do catalisador (g/L)	Intensidade de luz incidente (lx)	Luminância (cd/m ²)
A	0,020	$6,6 \times 10^5$	$1,6 \times 10^4$
B	0,040	$6,6 \times 10^5$	$1,6 \times 10^4$
C	0,020	$1,3 \times 10^6$	$6,6 \times 10^4$
D	0,025	$1,3 \times 10^6$	$6,6 \times 10^4$
E	0,050	$1,3 \times 10^6$	$6,6 \times 10^4$
F	0,070	$1,3 \times 10^6$	$6,6 \times 10^4$
G	0,100	$1,3 \times 10^6$	$6,6 \times 10^4$

Os tempos de reação empregados foram de: 0; 0,5; 1; 3; 5; 7 e 9 min. Após a oxidação, as amostras foram filtradas para a retirada do AgBr/TiO₂. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.1.6. Quantificação do 17β-estradiol

A quantificação do hormônio foi feita por cromatografia gasosa. Após consultar a bibliografia, escolheu-se a metodologia descrita em Bila et al. (2007) por ser uma técnica possível de ser adaptada aos equipamentos laboratoriais disponíveis. Antes da análise cromatográfica, as amostras foram preparadas com extração em fase

sólida e derivatização. Foi necessário fazer pequenos ajustes na metodologia para obtenção de picos cromatográficos bem definidos.

4.1.6.1 Condições cromatográficas

A análise cromatográfica foi realizada usando um sistema GC-FID compreendido por um cromatógrafo a gás (PerkinElmer Autosystem XL) equipado com auto-amostrador (PerkinElmer AutoSystem XL GC) e detector de ionização de chama.

A separação foi feita usando coluna capilar de sílica fundida ZB-5 (5%-Phenyl-95%-Dimethylpolysiloxane) (30 m x 0,25 mm d.i., 0,25 μm de espessura do filme) fornecida pela empresa Phenomenex Corp. A temperatura do forno foi programada para iniciar em 180 °C e aquecimento de 10 °C min^{-1} até 300 °C e permanecer nesta temperatura por 5 min. Gás Hélio foi usado como gás de arraste na pressão constante de 2,0 mL min^{-1} . O volume injetado foi 1 μL no modo *splitless*. A temperatura do injetor e do detector foi de 300 e 320 °C, respectivamente. Todas as condições foram controladas pelo software TotalChrom C/S V 6.2.

4.1.6.2 Extração em fase sólida (EFS)

Para a quantificação do 17 β -estradiol, a extração de E2 das amostras foi realizada empregando-se cartuchos recheados com o adsorvente C18. A extração em fase sólida foi feita com cartuchos *Discovery® DSC-18 SPE Tube* – 500 mg com volume de 3 mL da seguinte forma:

- * Condicionou-se o adsorvente com 6 mL de hexano, seguido de 3 mL de acetona, 6 mL de metanol e finalmente 15 mL de água destilada a pH 3,0 para promover o equilíbrio entre o condicionamento e percolação da amostra;
- * Percolou-se os 50 mL de amostra pelo cartucho a uma taxa de 5 mL min^{-1} controlados por uma bomba à vácuo;
- * Deixou-se a bomba à vácuo ligada por alguns instantes para promover a secagem do adsorvente;
- * Fluiu-se o hormônio do adsorvente com 4 mL de acetona;
- * Finalmente, secou-se o extrato sob fluxo tênue de nitrogênio gasoso.

A Figura 3 apresenta a montagem para extração em fase sólida.

Figura 3 – Montagem para extração em fase sólida

4.1.6.3 Derivatização

Realizou-se a derivatização do 17 β -estradiol com a adição de 100 μ L de BSTFA. A temperatura e o tempo de derivatização foram de 60 °C e 30 min, respectivamente.

BSTFA é um efetivo doador de *trimethylsilyl*. Ele reage com grande faixa de compostos polares agregando grupos de -Si(CH₃)₃. Portanto, é amplamente utilizado para preparar derivados voláteis e termicamente estáveis para utilização em cromatografia a gás e espectrometria de massas.

4.1.6.4 Curva de calibração para quantificação do 17 β -estradiol

A princípio, pretendia-se trabalhar com solução aquosa com concentração inicial de 150 μ g L⁻¹ de E2. Para isso, fez-se a curva de calibração com os seguintes pontos: 2; 13; 33; 66 e 165 μ g L⁻¹. Posteriormente, decidiu-se adotar concentração inicial de 100 μ g L⁻¹ de E2. Porém, manteve-se a mesma curva visto que ela atendia a nova condição adotada.

4.1.7. Experimentos controle

Foram feitos os seguintes testes preliminares:

1. Determinação das dosagens de AgBr/TiO₂ e tempo de reação a serem investigados: empregou-se diversas dosagens e diversos tempos de contato a fim de determinar a melhor faixa de trabalho;

2. Influência da luz no processo de oxidação: realizou-se ensaios apenas com luz (sem a presença do catalisador) para a determinação da fotólise;
3. Adsorção do hormônio ao catalisador. Mediu-se a concentração do 17 β -estradiol na solução após a fase de equilíbrio.
4. Influência dos materiais e reagentes utilizados: testou-se separadamente todos os reagentes e materiais empregados a fim de determinar possíveis contaminações.

4.2. Segunda etapa: Ozonização

4.2.1. Montagem experimental para oxidação do E2 com ozônio

Os experimentos foram feitos em sistema de batelada. Na Figura 4 é apresentado o esquema da montagem experimental para ozonização.

Figura 4 – Esquema experimental para ozonização.

4.2.1.1 Coluna de ozonização

A coluna foi construída em acrílico transparente a partir de um tubo de 2 m de altura, 50 mm de diâmetro interno e 5 mm de espessura de parede, resultando em volume de aproximadamente 4 litros.

A Figura 5 apresenta a base da coluna de ozonização utilizada nesse trabalho. A base da coluna possuía tampa em acrílico flangeada e presa por parafusos em aço inox. O ponto de coleta foi feito por conexões em PVC. Mangueiras de silicone foram utilizadas para transferir o ozônio do gerador para a coluna, bem como para promover o descarte das amostras.

Figura 5 – Detalhe do fundo da coluna de ozonização

O topo da coluna de ozonização possuía uma conexão em PVC para alimentação da coluna com amostras aquosas e uma mangueira de silicone para coleta do *off-gas*, a quantidade de ozônio que não se transfere para o meio líquido.

4.2.1.2 Frasco lavador de gás

O *off-gas* deve ser capturado por frascos lavadores preenchidos com solução de iodeto de potássio (KI) a 2%. Este procedimento visa a quantificação (Método Iodométrico – APHA, 1998) e a decomposição do ozônio, que é tóxico se emitido na atmosfera. Nesta pesquisa, foi utilizado um frasco lavador de gás (Figura 6) com capacidade de 1 L. A ele foram adicionados 400 mL de solução de iodeto de potássio 2%. Na Figura 6 é mostrado o frasco lavador de gás utilizado nesta pesquisa.

Figura 6 – Frasco lavador de gás utilizado nesta pesquisa

4.2.1.3 Gerador de ozônio

Utilizou-se um gerador do tipo *Corona Discharge* da EAGLESAT® composto por uma chave seletora de tensão (0, 20%, 40%, 60%, 80% e 100%), válvulas de controle de pressão e vazão de oxigênio e o reator *Corona Discharge*. Segundo informações do fabricante, o gerador de ozônio tem capacidade de produzir $7 \pm 0,7 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$, mas conforme ensaio realizado para calibração do mesmo, a produção máxima alcançada, nas condições em que os ensaios nesta pesquisa foram realizados, foi de aproximadamente $3,6 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$. Na Figura 7 é ilustrado o gerador de ozônio utilizado na pesquisa.

Figura 7 – Gerador de ozônio utilizado na pesquisa.

4.2.1.4 Rotâmetro

Embora o gerador de ozônio possua rotâmetro acoplado, este possui apenas as graduações de vazões 1, 3 e 5 L O₃ min⁻¹. Visando obter maior precisão na seleção das dosagens, instalou-se um segundo rotâmetro na linha de saída do gerador de ozônio, com graduação de 0,5 a 5 L O₃ min⁻¹. Na Figura 8 é ilustrado o rotâmetro utilizado na pesquisa.

Figura 8 – Rotâmetro utilizado na pesquisa.

4.2.2. Calibração do gerador de ozônio

O método utilizado para determinação da produção do gerador de ozônio ($\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$) foi o iodométrico, descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998). O princípio deste método é que o ozônio tem a capacidade de liberar o iodo em solução de iodeto de potássio (KI) a 2%. Depois de ozonizada, a solução de iodeto de potássio a 2% é acidificada e titulada com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando a solução de amido como indicador.

4.2.2.1 Calibração

- * Adicionou-se à coluna de ozonização e ao frasco lavador de gás volumes de KI. Estes valores adotados foram utilizados em todo o ensaio;
- * Ajustou-se a primeira vazão de ozônio no rotâmetro e ozonizou-se durante certo tempo de contato;
- * Coletou-se certo volume de amostra (V_{am}) da coluna de ozonização e do frasco lavador de gás, fixando-as com ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 mol L^{-1} . na proporção de 2 mL de H_2SO_4 para cada 100 mL de amostra;
- * Em seguida, titulou-se cada amostra com tiosulfato de sódio até que se adquirir a coloração amarela-palha.;
- * Adicionou-se 2 mL de solução indicadora de amido para cada 200 mL de amostra, tornando a coloração da amostra azulada;
- * Continuou-se a titulação com tiosulfato de sódio até que a cor azul desaparecesse totalmente;

- * Anotou-se o volume total de tiosulfato de sódio gasto (V_{tio});
- * Determinou-se a produção de ozônio na coluna de ozonização e no *off-gas* segundo a Eq. (5);

Todas as condições testadas e os resultados obtidos encontram-se no item 5.2.1.

$$P = \frac{N_{tio} \times (V_{tio} - V_b) \times V_{KI} \times 1.440}{V_{am} \times t} \quad (5)$$

P: Produção de ozônio, g O₃ h⁻¹;

N: Normalidade do tiosulfato de sódio;

V_{tio} : Volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação da amostra, mL;

V_b : Volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação do branco, mL;

V_{KI} : Volume da solução de iodeto de potássio a 2% adicionado na coluna de ionização ou no frasco lavador de gás, L;

V_{am} : Volume da amostra, mL;

t: tempo de ionização, min;

1.440: fator de conversão.

A produção total de ozônio, associada à determinada vazão de ozônio, é dada pela soma das parcelas individuais da coluna de ozonização e do *off-gas*, Eq. (6).

$$P_{total}(g \text{ O}_3 \text{ h}^{-1}) = P_{coluna} + P_{off-gas} \quad (6)$$

A produção de ozônio pode ser relacionada à dosagem de ozônio aplicado, em mg L⁻¹, na coluna de ozonização pela Eq. (7). Vale ressaltar que esta dosagem é um valor médio da concentração do ozônio durante determinado tempo de contato. Assim, ensaios com mesma produção de ozônio (vazão de ozônio) e mesmo volume

de efluente, porém com tempos de contato diferentes, têm dosagens de ozônio aplicadas diferentemente.

$$D = \frac{P \times t \times 1.000}{V \times 60} \quad (7)$$

D: Dosagem de ozônio aplicada ou apenas dosagem ou dose, mg L⁻¹;

P: Produção de ozônio relativa à determinada vazão de ozônio, g O₃ h⁻¹;

t: tempo de contato, min;

V: volume ozonizado, L.

Depois de calculados os valores da produção de ozônio em função da vazão de ozônio, traçou-se curvas de correlação entre estas duas variáveis. Conhecendo-se o volume do efluente a ser ozonizado (V), a dose de ozônio a ser aplicada (D) e o tempo de contato (t) adotados, determinou-se a produção de ozônio (P) e conseqüentemente, a vazão a ser utilizada durante o ensaio utilizando –se a curva de correlação construída.

4.2.2.2 Valores adotados para calibração do gerador de ozônio

Na calibração do gerador de ozônio utilizado nesta pesquisa foram definidos os seguintes valores:

- * Volume de KI na coluna de ozonização: 1,0 L;
- * Volume de KI no frasco lavador de gás: 100 mL;
- * Tempo de contato: 1, 3 e 5 minutos;
- * Volume da amostra: 100 mL;
- * Concentração do tiossulfato de sódio padronizado: 0,025 mol L⁻¹;

- * Vazões de ozônio: 30, 60, 120 e 240 L h⁻¹;
- * Chave seletora de tensão: 40%, 60%, 80% e 100%.

No processo de calibração do gerador de ozônio, adotou-se as recomendações propostas por Soares (2007), que realizou ensaios com este mesmo gerador, porém, em coluna de ozonização diferente. As recomendações foram:

- * Ligou-se o gerador de ozônio pelo menos 10 min antes dos ensaios;
- * O volume de KI posto na coluna de ozonização foi tal que se obtenha nível suficiente para que as reações ocorram;
- * Os valores de produção do ozônio para a chave seletora de tensão colocada na posição 20% foi ser descartados por serem irregulares.

4.2.2.3 Preparo da solução de referência (Branco)

- * Colocou-se 200 mL da solução de iodeto de potássio a 2% em dois frascos erlenmeyer (duplicata);
- * Adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico 1 N em cada um dos frascos para fixação da amostra;
- * Adicionou-se 2 mL da solução de amido em cada um dos frascos, a solução adquiriu coloração azulada;
- * Finalmente, titulou-se a solução com tiosulfato de sódio até a amostra perder a coloração azulada e anotou-se o resultado.

4.2.2.4 Concentração de ozônio residual e no *off-gas*

As medidas de concentração de ozônio residual e *off-gas* foram feitas segundo metodologia descrita em APHA (1998) pelos métodos DPD MERK® e iodométrico, respectivamente.

A concentração de ozônio residual no meio líquido foram medidas utilizando-se o espectrofotômetro da marca PROMINENT®, modelo DULCOTEST DT 11, e reagentes MERCK, código Chlor-Test 1.14803.001.

Segundo fabricante, o intervalo da curva de calibração para medida do ozônio residual é de 0,01 a 1 mg O₃ L⁻¹ com precisão de duas casas decimais.

4.2.2.5 Balanço de massa do ozônio dissolvido

Quantificou-se a massa ou concentração de ozônio transferida e consumida durante os ensaios de ozonização e associou-se estes resultados à eficiência de oxidação do 17β-estradiol.

Para calcular a massa de ozônio (M_A, mg) no volume oxidado na coluna de ozonização, multiplicou-se o valor da produção do gerador de ozônio escolhida pelo tempo de aplicação.

Essa massa total aplicada foi dividida, durante o ensaio em massa de ozônio consumida (M_C, mg) para o meio líquido e massa não consumida que foi quantificada no *off-gas* (M_{off-gas}, mg). Estas duas massas de ozônio podem ser calculadas pelas Eqs. (8) e (9).

$$M_{\text{off-gas}}(\text{mg}) = \frac{N_{\text{tio}} \times (V_{\text{tio}} - V_{\text{b}}) \times V_{\text{off-gas}} \times 24.000}{V_{\text{am}}} \quad (8)$$

$$M_{\text{C}}(\text{mg}) = M_{\text{A}} - M_{\text{off-gas}} \quad (9)$$

N: Normalidade do tiosulfato de sódio;

V_{tio} : Volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação da amostra, mL;

V_{b} : Volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação do branco, mL;

$V_{\text{off-gas}}$: Volume da solução de iodeto de potássio a 2% adicionado no frasco lavador de gás, L;

V_{am} : Volume da amostra, mL;

24.000: fator de conversão.

Para evitar ozônio residual nas amostras, borbulhava-se ar por 5 min após o desligamento do gerador de ozônio. Este procedimento garantia que todo o ozônio aplicado que não reagiu fosse capturado e consequentemente mensurado.

4.2.3. Solução estoque

A solução estoque foi preparada na concentração de 2 mg L^{-1} de 17β -estradiol em acetona e armazenada em frasco de vidro âmbar a -10°C .

O estrógeno 17β -estradiol foi adquirido da SIGMA/ALDRICH Brasil. Utilizou-se acetona PA (99,5%) no preparo das soluções.

4.2.4. Soluções aquosas

Foram preparados quatro litros de solução de 17β -estradiol na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Para os ensaios com ozônio, as amostras foram preparadas ajustando-se o pH para 3; 5; 7; 9 e 11. Utilizou-se soluções de HCl 6 mol L^{-1} e NaOH 1 mol L^{-1} para ajuste do pH.

4.2.5. Ozonização

A ozonização da solução de 17 β -estradiol foi feita nos pH de 3; 5; 7; 9 e 11 para se investigar a oxidação pelo ozônio molecular e radicais $\cdot\text{OH}$. Diferentes dosagens foram aplicadas para avaliar a degradação do E2.

4.2.6. Quantificação do 17 β -estradiol

Similarmente à primeira etapa do trabalho, empregou-se cromatografia a gás para quantificação do E2. Novos ensaios foram feitos para adaptar a técnica no laboratório utilizado. A seguir são descritos os parâmetros empregados.

4.2.6.1 Extração em fase sólida (EFS)

A extração em fase sólida foi realizada empregando-se cartuchos *AccuBOND* com absorvente *C18 500 mg* com volume de 6 mL, seguindo o mesmo procedimento descrito no item 4.1.6.2.

4.2.6.2 Derivatização

Seguindo a mesma metodologia da primeira etapa do trabalho, isto é, o trabalho de Bila et al. (2007) fez-se a derivatização do E2 com a adição de 100 μL de BSTFA. A temperatura e o tempo de derivatização foram 60 °C e 30 min, respectivamente.

4.2.6.3 Condições cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas usando dois sistemas distintos:

a) – GC-FID compreendido por um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC – 2010) equipado com auto-amostrador (Shimadzu AOC – 20i) e detector de ionização de chamas; b – CG-MS compreendido por um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas (Shimadzu GCMS-QP2010 Plus) equipado com auto-amostrador (Shimadzu AOC 5000). O sistema 1 foi utilizado para quantificar o E2 nas soluções. O sistema 2 foi utilizado para identificar os subprodutos da ozonização.

A separação no GC-FID foi feita usando coluna capilar de sílica fundida Rtx® - 5MS – 95 (5%-Phenyl-95%-Dimethylpolysiloxane) (30 m x 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura do filme) fornecida pela empresa *Restek Corporation*. A temperatura do forno foi programada para iniciar em 200 °C com aquecimento de 7 °C min⁻¹ até 300 °C e permanecer nesta temperatura por 3 min. O hidrogênio foi usado como gás de arraste na pressão constante de 2,1 mL min⁻¹. O volume injetado foi 1 µL no modo *split* na razão 1/10. A temperatura do injetor e do detector foi de 300 °C. Todas as condições foram controladas pelo software GC Solution Software fornecido pela Shimadzu.

A separação no GC-MS foi feita usando coluna capilar de sílica fundida Rtx® - 1MS – (100%-Dimethylpolysiloxane) (30 m x 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura do filme) fornecida pela empresa *Restek Corporation*. A temperatura do forno foi programada para iniciar em 45 °C com aquecimento de 40 °C min⁻¹ até 200 °C e com aquecimento de 7 °C min⁻¹ até 300 °C e permanecer nesta temperatura por 3 min. Hidrogênio foi usado como gás de arraste na pressão constante de 1,4 mL min⁻¹. O

volume injetado foi 1 μL no modo *split* na razão 1/10. A temperatura do injetor foi de 250 °C. Fonte iônica de 230 °C e interface de 280 °C. Todas as condições foram controladas pelo software GC Solution Software fornecido pela Shimadzu.

4.2.6.4 Curva de calibração do 17 β -estradiol

Fez-se a curva de calibração com os seguintes pontos: 1; 10; 20; 40; 80 e 120 $\mu\text{g L}^{-1}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estão apresentados os resultados decorrentes dos ensaios apresentados na parte anterior. Cada etapa desta pesquisa está discutida separadamente.

5.1. Fotocatálise heterogênea

Nesta seção, encontram-se todos os resultados obtidos na primeira etapa do trabalho; isto é, são discutidos os ensaios do estudo de fotocatalise heterogênea.

5.1.1. Resposta cromatográfica

Na Figura 9 é apresentado um cromatograma referente ao 17β -estradiol.

Figura 9 – Cromatograma do 17β -estradiol

Verifica-se pelo cromatograma um pico bem definido no tempo de retenção de 9 min. Nota-se também um segundo pico próximo ao pico do E2. Tal área pode ser produto da derivatização e foi descartada na quantificação do hormônio. Porém, mais estudos são necessários para identificação do mesmo.

5.1.2. Curva de calibração

Como o reator empregado na fotocatalise possuía volume de apenas 50 mL, não foi possível concentrar as amostras a concentração inferior a 2 µg/L do estrógeno estudado. Na Figura 10 é apresentada a curva de calibração do 17β-estradiol. Todos os pontos foram injetados em triplicata.

Figura 10 – Curva de calibração do 17β-estradiol.

5.1.3. Testes preliminares

Foram realizados testes preliminares antes do início das análises. O primeiro teste foi para avaliar o efeito da luz. Desejava-se saber qual a influência da luz na degradação do 17 β -estradiol, pois a literatura menciona que as soluções devem ser armazenadas em local escuro. Aplicou-se a luz (1,3 Mlx) diretamente sobre a solução sem a presença do agente catalítico. Não houve diferença entre as concentrações das soluções antes e depois da incidência de luz. Vale ressaltar que o tempo de incidência de luz aplicado foi relativamente curto (30 minutos). Escolheu-se este tempo, pois os ensaios foram feitos com tempos de contato menores que 10 min.

Zang e Farnood (2005) observaram que o AgBr/TiO₂ adsorvia de 3 a 10% da matéria orgânica estudada no trabalho. Os autores resolveram investigar a adsorção do 17 β -estradiol no AgBr/TiO₂. Para tal, deixou-se 0,1 g L⁻¹ do catalisador em solução aquosa de 100 μ g L⁻¹ de 17 β -estradiol em água por 60 minutos. O decréscimo da concentração dentro do erro experimental de E2 foi de 2% da concentração inicial. Tal variação pode ser devido a desvio na quantificação ou adsorção do hormônio pelo AgBr/TiO₂.

Para não agregar tal variação na quantificação do E2, resolveu-se agitar as amostras por 60 min, após a adição do AgBr/TiO₂, para promover o equilíbrio da mistura antes de começar a fotocatalise.

Foram feitas também análises sem a presença do hormônio para investigar a contribuição dos reagentes na formação de picos. Finalizada a etapa de pré-testes, iniciou-se os ensaios propriamente ditos.

5.1.4. Curvas de oxidação do hormônio

Foram analisados 7 condições neste estudo, conforme Tabela 2. Cinco concentrações de AgBr/TiO₂ e duas intensidades de luz diferentes foram empregadas.

A seguir, a degradação do E2 é apresentada na forma de gráficos. Além dos pontos observados, plotou-se uma curva de decaimento exponencial. Escolheu-se este tipo de ajuste por ser a curva que melhor representa a tendência de comportamento da degradação.

Na Figura 11 são ilustrados os valores médios e o desvio padrão obtidos com a degradação do 17 β -estradiol com o emprego de 0,02 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂ expostos a 1,3 Mlx.

Figura 11 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,02 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂ exposto a 1,3 Mlx.

Apesar da pequena concentração de catalisador empregada, a oxidação do E2 deu-se de forma rápida. Obteve-se 88% de degradação do E2 em 9 minutos.

Na Figura 12 são ilustrados os valores médios e os desvios padrões obtidos com a degradação do 17 β -estradiol com o emprego de 0,025 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂, expostos a 1,3 Mlx.

Figura 12 – Oxidação de solução aquosa de 17 β -estradiol com 0,025 g/L de AgBr/TiO₂ exposto a 1,3 Mlx.

Apesar do aumento da concentração do catalisador, não houve mudança significativa na degradação do E2, apresentando valores praticamente iguais aos da Figura 11.

Na Figura 13 são ilustrados os valores médios e os desvios padrões obtidos com a degradação do 17 β -estradiol com o emprego de 0,05 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂, expostos a 1,3 Mlx.

Figura 13 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,05 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂ exposto a 1,3 Mlx.

Dobrando-se a concentração do catalisador em relação à condição anterior (D), a eficiência da degradação atingiu 97% em 7 minutos. Porém, permaneceu praticamente constante nos dois minutos seguintes. Foram atingidas degradações de 90% em menos de 5 min.

Na Figura 14 são ilustrados os valores médios e os desvios padrões obtidos com a degradação do 17 β -estradiol com o emprego de 0,07 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂, expostos a 1,3 Mlx.

Figura 14 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,07 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂ exposto a 1,3 Mlx.

Na Figura 14 é mostrado o aumento da eficiência de remoção com o aumento da concentração do catalisador na solução para os primeiros minutos. Porém, eficiências de remoção semelhantes às obtidas na condição E (0,05 g L⁻¹) são observadas a partir de 4 min.

Na Figura 15 são ilustrados os valores médios e os desvios padrões obtidos com a degradação do 17 β -estradiol com o emprego de 0,10 g/L de AgBr/TiO₂, expostos a 1,3 Mlx.

Figura 15 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,10 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂ exposto a 1,3 Mlx.

Para a maior concentração de catalisador aplicada, obteve-se 88% de eficiência de remoção do E2 em apenas dois minutos. A partir de 3 min a diferença na eficiência mostrou-se pequena. A maior eficiência de remoção alcançada foi de 98% em 4 min nas condições empregadas.

Analisando-se os gráficos (Figura 11a Figura 15) notou-se que o aumento da concentração do catalisador para a mesma intensidade de luz promoveu o aumento da eficiência de remoção do 17 β -estradiol, principalmente nos primeiros minutos de reação. Porém, à medida que a concentração residual de E2 decresce, a taxa de degradação também decresce (cinética de primeira ordem). Em nenhuma das condições observadas, a eficiência de remoção foi superior a 98%. Entretanto, tal eficiência foi atingida em 4 min para a 0,10 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂.

Na Figura 16 são ilustrados os valores médios e os desvios padrões obtidos com a degradação do 17 β -estradiol com o emprego de 0,02 e 0,04 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂, expostos a 0,66 Mlx.

Figura 16 – Degradação do 17 β -estradiol com 0,02 e 0,04 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂ exposto a 0,66 Mlx.

A diminuição da intensidade de luz aplicada contribuiu para a redução da eficiência na oxidação do E2. Pelo resultado, verifica-se que para a iluminância de 0,66 Mlx, a velocidade de reação de uma solução com concentração de 0,02 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂ foi bem baixa quando comparada às outras condições estudadas.

Em ambas as iluminâncias estudadas, o aumento da concentração do AgBr/TiO₂ promoveu aumento da velocidade de reação. Porém, não foi possível determinar a concentração máxima em que a turbidez provocada pelo material catalítico começaria a interferir na passagem de luz e com isso diminuir a eficiência de remoção do hormônio.

5.1.5. Modelação

Analisando os gráficos (Figura 11 a Figura 15), nota-se a tendência exponencial da reação de oxidação do hormônio pela fotocatalise nas condições empregadas. Admitindo-se que tais reações seguem cinéticas de primeira ordem, plotou-se a Figura 17 que ilustra o teste da equação de taxa de reação. Na Tabela 3 são listadas as constantes das reações.

Figura 17 – Teste de equação de taxa de reação

Tabela 3 – Constantes de velocidade de reação de primeira ordem

Condição	Constante de reação (s ⁻¹)
C	0,241
D	0,254
E	0,421
F	0,462
G	0,987

Na Figura 18 é apresentada a relação entre a constante de reação e a concentração de AgBr/TiO₂.

Figura 18 – Relação entre a constante de reação e a concentração de AgBr/TiO₂

Segundo Turchi e Ollis (1990), a relação entre a constante de reação e a concentração do catalisador não é linear. Utilizando-se o método diferencial de análise dos dados, manipulou-se a Eq. (10) e obteve-se a Eq. (11). Assim, tem-se:

$$k = \frac{dC}{dt} = \frac{aC}{1+bC} \quad (10)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1+bC}{aC} = \frac{1}{aC} + \frac{bC}{aC}$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{aC} + \frac{b}{a} \quad (11)$$

Na Figura 19 é mostrada a equação de velocidade para reação de ordem n segundo Levenspiel (1999). Pelo gráfico obtém-se $a = 13,7$ e $b = 10,6$. Ajustando os valores na equação, tem-se:

$$k = \frac{13,7 [C]}{1+10,6 [C]} \quad (12)$$

Figura 19 – Teste de equação de taxa de reação para reação de ordem variável

Fez-se uma segunda regressão usando a ferramenta EXCEL, regressão potencial. Na Figura 20 são ilustrados os dados observados, os calculados pela (12) e os valores calculados pela regressão potencial. Para ambos os ajustes, a velocidade de reação tende a aumentar com o aumento da concentração de AgBr/TiO_2 .

Figura 20 – Reação em função da concentração de AgBr/TiO_2 empregada

Segundo (Zang e Farnood, 2005) e Turchi e Ollis (1990), a reação do TiO_2 em função da concentração do mesmo cresce significativamente a baixas concentrações até uma concentração limite. Esse comportamento inicial da taxa de reação é resultante do aumento da quantidade de fótons absorvidos devido ao aumento da concentração do catalisador. Isso faz com que mais pares $e^- - h^+$ sejam gerados, resultando na elevação da taxa de oxidação. Entretanto, com o aumento da concentração do catalisador, a penetração da luz na solução decai drasticamente devido à absorção e difusão da luz pelas partículas do catalisador. Isso reduz a intensidade média luminosa no meio reacional e da taxa global de reação.

Como as dosagens empregadas na degradação do 17 β -estradiol neste estudo foram relativamente baixas, devido a alta degradabilidade do hormônio pela fotocatalise. Não se identificou o valor limite de concentração que começaria a interferir na eficiência da degradação do hormônio. Para as concentrações empregadas, a eficiência aumentou com o aumento da concentração do catalisador.

5.2. Ozonização

Nesta seção, são discutidos os ensaios do estudo de ozonização de 17 β -estradiol.

5.2.1. Calibração do gerador de ozônio

Os valores de produção de ozônio ($\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$) estão apresentados nas tabelas seguintes. Na Tabela 4 é apresentada a produção de ozônio obtida na calibração do gerador para cada vazão de ozônio testada na tensão de 40%.

Tabela 4 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio para cada vazão de ozônio testada na tensão de 40%

Tensão	Q (L h^{-1})	P ($\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$)
40%	0	0
	30	0,6
	60	1,0
	120	1,2
	240	1,4

Na Tabela 5 é apresentada a produção de ozônio obtida na calibração do gerador para cada vazão de ozônio testada na tensão de 60%.

Tabela 5 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio para cada vazão de ozônio testada na tensão de 60%

Tensão	Q (L h^{-1})	P ($\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$)
60%	0	0
	30	1,0
	60	1,4
	120	1,7
	240	2,1

Na Tabela 6 é apresentada a produção de ozônio obtida na calibração do gerador para cada vazão de ozônio testada na tensão de 80%.

Tabela 6 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio para cada vazão de ozônio testada na tensão de 80%

Tensão	Q (L h ⁻¹)	P (g O ₃ h ⁻¹)
80%	0	0
	30	1,3
	60	1,9
	120	2,3
	240	2,8

Na Tabela 7 é apresentada a produção de ozônio obtida na calibração do gerador para cada vazão de ozônio testada na tensão de 100%.

Tabela 7 – Produção de ozônio obtida na calibração do gerador de ozônio para cada vazão de ozônio testada na tensão de 100%

Tensão	Q (L h ⁻¹)	P (g O ₃ h ⁻¹)
100%	0	0
	30	1,9
	60	2,4
	120	2,9
	240	3,6

Na Figura 21 é mostrada a relação entre a vazão de gás (Q) e a produtividade (P) do gerador de ozônio.

Figura 21 – Relação entre vazão de ozônio (Q) e produtividade do gerador (P).

Segundo o fabricante, o gerador de ozônio possuía capacidade máxima de produção de $7 \pm 0,7$ g O₃ h⁻¹. Entretanto, os ensaios de calibração apontaram para uma produção menor que a esperada. Projetando-se as curvas da Figura 21, estimou-se uma produção máxima em torno de 3,6 g O₃ h⁻¹.

5.2.2. Resposta cromatográfica

Na Figura 22 é ilustrado um cromatograma referente ao 17β-estradiol.

Verificou-se pelo cromatograma um pico bem definido no tempo de retenção de aproximadamente 10 min. Nesta etapa do trabalho, os picos saíram 1 min atrasados quando comparados aos picos obtidos na etapa de fotocatalise heterogênea. Modificações implantadas na adaptação da metodologia possivelmente acarretaram na retenção do pico.

5.2.3. Ozonização das amostras

Devido à alta degradabilidade do E2 pela fotocatalise e de acordo com a bibliografia consultada, procurou-se empregar pequenas doses de ozônio para estudo da oxidação das amostras. Porém, a unidade experimental de ozonização foi projetada para pesquisas com esgotos domésticos. Isto é, a unidade foi projetada para altas dosagens de ozônio.

Adotou-se a tensão de produção de 40% do gerador e aplicou-se a vazão de 30 L h⁻¹ por 10; 20; 30; 45 e 60 s.

Nas tabelas seguintes (Tabela 8, Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11) são mostradas as massas de ozônio aplicadas e consumidas nos experimentos. Percebe-se que a maioria dos valores consumidos é negativa. Isso se deve, provavelmente à inadequação da unidade experimental para esta pesquisa, bem como a imprecisão da metodologia empregada.

Tabela 8- Balanço de massa para o ozônio aplicado no intervalo de 10 segundos

Tempo (s)	pH	Ozônio		
		Ma (mg)	M _{off-gas} (mg)	M _{consumida} (mg)
10	3	1,7	1,9	-0,2
	5	1,7	1,9	-0,2
	7	1,7	1,9	-0,2
	9	1,7	1,4	0,3
	11	1,7	0,5	1,2

Tabela 9- Balanço de massa para o ozônio aplicado no intervalo de 20 segundos

Tempo (s)	pH	Ozônio		
		Ma (mg)	M _{off-gas} (mg)	M _{consumida} (mg)
20	3	3,3	3,3	0
	5	3,3	4,0	-0,6
	7	3,3	4,1	-0,7
	9	3,3	3,4	0
	11	3,3	1,0	2,4

Tabela 10- Balanço de massa para o ozônio aplicado no intervalo de 30 segundos

Tempo (s)	pH	Ozônio		
		Ma (mg)	M _{off-gas} (mg)	M _{consumida} (mg)
30	3	5,0	4,8	0,2
	5	5,0	5,0	0
	7	5,0	5,5	-0,5
	9	5,0	5,5	0
	11	5,0	1,7	3,3

Tabela 11- Balanço de massa para o ozônio aplicado no intervalo de 45 segundos

Tempo (s)	pH	Ozônio		
		Ma (mg)	M _{off-gas} (mg)	M _{consumida} (mg)
45	3	7,5	9,6	-2,1
	5	7,5	9,1	-1,6
	7	7,5	8,9	-1,4
	9	7,5	8,5	1,0
	11	7,5	2,2	5,3

Na Figura 23 são mostrados os valores médios obtidos com a degradação do 17 β -estradiol em diferentes valores de pH.

Figura 23 – Degradação do 17 β -estradiol em diferentes pH

A degradação do E2 por ozonização ocorreu de forma intensa. Porém, ficou evidente a influência do pH na oxidação do 17 β -estradiol. O aumento do pH promove a formação do radical hidroxila que é altamente reativo. Quanto maior o pH, maior quantidade de $\cdot\text{OH}$ é formado e mais rápida é a degradação.

Resultados semelhantes foram obtidos por Bila et al. (2007) e Maniero, Bila e Dezotti (2008). O E2 foi rapidamente degradado para todas as doses empregadas.

Pelas tabelas (Tabela 8, Tabela 9, Tabela 10 e Tabela 11) se observa o consumo de ozônio para o pH 11 provavelmente para a formação de $\cdot\text{OH}$.

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que:

- O 17 β -estradiol foi bastante sensível à fotocatalise heterogênea, bem como à ozonização nas condições estudadas;
- O uso de AgBr/TiO₂ como catalisador no processo de fotocatalise com luz na região do visível mostrou-se promissor. Alcançou-se 98% de eficiência de degradação do E2 em 4 min com dosagem de 0,10 g L⁻¹ de AgBr/TiO₂ exposto a 1,3 Mlx de luz visível nas condições estudadas;
- O aumento da concentração de AgBr/TiO₂ na solução promoveu maior eficiência de remoção do E2;
- O aumento da intensidade de luz aplicada na solução promoveu maior eficiência de remoção do E2;
- Não se atingiu a concentração crítica de AgBr/TiO₂ para a qual a taxa de reação do catalisador decaísse. Para todas as condições empregadas a reação do AgBr/TiO₂ cresceu com o aumento da concentração do mesmo na amostra;
- O aumento do pH promoveu maior rapidez na degradação do E2 por ozonização;
- O aumento da massa de ozônio aplicada promoveu maior eficiência de degradação do 17 β -estradiol.

RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se como pesquisas futuras:

- Investigar a degradação de concentrações menores que as adotadas neste estudo;
- Investigar por mais tempo a degradação sob intensidades luminosas menores que a aplicada neste estudo;
- Determinar a concentração crítica do catalisador;
- Realizar ozonização em unidades pilotos mais adequadas.

REFERÊNCIAS

APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 20Th. Ed. Washigton: American Public Health association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 1998.

BILA D, MONTALVÃO AF, AZEVEDO DA, DEZOTTI M. Estrogenic activity removal of 17b-estradiol by ozonation and identification of by-products. **Chemosphere**, v. 69, p. 736–746, 2007.

BIRKETT, J.W., LESTER, J.N., 2003. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process. CRC Press, Boca Raton.

CONG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, F.; ANPO, M.; HE, D. Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano-TiO₂ co-doped with nitrogen and iron (III). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 10618-10623, 2007.

CHEN P J, LINDEN K G, HINTON D E, Kashiwada S, Rosenfeldt E J, Kullman S W. Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. **Chemosphere** **65** (2006) 1094-1102.

DAMSTRA T, BARLOW S, BERGMAN A, KAVLOCK R, VAN DER KRAAK G. **Global Assessment** of the State-of-Science of Endocrine Disruptors. WHO/IPCS Publ; 2002. 180 p.

DANIEL L A (coordenador). **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2001. 155 p.

DESBROW, C., ROUTLEDGE, E.J., BRIGHTY, G.C., SUMPTER, J.P., WALDOCK, M., 1998. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. **Environ. Sci. Technol.** 32, 1549–1558.

EUROPEAN COMMUNITY. (1997). “Workshop Publication EUR 17549.” *European Workshop on the Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife*. Workshop Publication EUR 17549, Paris.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.

HAN, F.; KAMBALA, V. S. R.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHNAM, D; NAIDU, R. Tailored titanium dioxide photocatalyst for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 25-40, 2009.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v. 13, p. 361-377, 1993.

HARRISSON, J.F., 2000. Ozone for Point-of Use, Point-of-**Entry, and Small Water System Water Treatment Applications** – A Reference Manual. Water Quality Association, Lisle.

HUBER, M.M., CANONICA, S., PARK, G.-Y., VON GUTEN, U., 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environ. Sci. Technol.** 37, 1016–1024.

JOBLING, S., NOLAN, M., TYLER, C.R., SUMPTER, J.P., BRIGHTY, G., 1998. Widespread sexual disruption in wild fish. **Environ. Sci. Technol.** 32, 2498–2506.

KORMANN, C; BAHNEMANN, D.W.; HOFFMANN, M.R. Preparation and characterization of quantum size titanium dioxide (TiO₂). **The Journal of Physical Chemistry A**. v. 92, p. 5196–5201, 1988.

KUMBHAR, A; CHUMANOV, G. Synthesis of iron(III)-doped titania nanoparticles and its application for photodegradation of sulforhodamine-B pollutant. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 7, p. 489–498, 2005.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3 ed. São Paulo: Editora Edgar Blucher LTDA, 1999, p. 563.

MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 105–115, 2008.

NICOPOULOU-STAMATI, P., PITSOS, M.A., 2001. The impact of endocrine disrupters on the female reproductive system. **Hum. Reprod. Update**. 7, 323–330.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, 21, 1998.

ROUTLEDGE, E.J., SHEAHAN, D., DESBROW, C., BRIGHTY, G.C., WALDOCK, M., SUMPTER, J.P., 1998. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach. **Environ. Sci. Technol.** 32, 1559–1565.

SOARES, L. V. **Ozonização de esgoto sanitário: Estudo da Hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de organismos indicadores**. 2007. 251 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TERNES, T.A., STUMPH, M., MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R.D., SERVOS, M., 1999. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Sci. Total Environ.** 225, 81–90.

TERNES, T.A., STUBER, J., HERRMANN, N., MCDOWEEL, D., RIED, A., KAMPMANN, M., TEISER, B., 2003. **Ozonation**: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Res.** 37, 1976–1982.

TURCHI. C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. **Journal of Catalysis**, v. 122, p. 178-192, 1990.

USEPA – United States Environmental Protection Agency (1997). EPA 600-R-97-122 – *Research plan for microbial pathogens and disinfection by-products in drinking water*. **Washington**.

VON GUNTEN, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467.

VOS JG, DYBING E, GREIM H, LADEFOGED O, LAMBRE C, TARAZONA JV, BRANDT I & VETHAAK A D. Health effects of endocrine disrupting chemicals on wildlife, with special reference to the European situation. **Critical Reviews in Toxicology**, 30(1) (2002): 71-133.

WINTGENS T, GALLENKEMPER M, MELIN T. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. *Desalination* 146 (2002) 387-391.

ZANG. Y; FARNOOD, R. Photocatalytic decomposition of methyl tert-butyl ether in aqueous slurry of titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, p. 275–282, 2005.

ZANG, Y.; FARNOOD, R. Photocatalytic activity of AgBr/TiO₂ in water under simulated sunlight irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, p. 334–340, 2008.

ZANG, Y.; FARNOOD, R.; CURRIE, J. Photocatalytic activities of AgBr/Y-zeolite in water under visible light irradiation. **Chemical Engineering Science**, p. 1-6, 2009.