

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BÁRBARA CAMPIOL ARRUDA

**NOVAS ALTERNATIVAS PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES
EM EFLUENTES URBANOS POR PROCESSOS
AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO**

Porto Alegre, 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

BÁRBARA CAMPIOL ARRUDA

**NOVAS ALTERNATIVAS PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES
EM EFLUENTES URBANOS POR PROCESSOS
AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
junto à atividade de ensino “Projeto
Tecnológico” do Curso de Química Industrial,
como requisito parcial para a obtenção do grau
de Químico Industrial

Prof^a. Dr^a. Tânia Mara Pizzolato
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Carla Sirtori
Co-orientadora

Porto Alegre, 2011.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por ter-me permitido uma formação sólida e de qualidade;
- À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Tânia Mara Pizzolato pelos conhecimentos fornecidos durante a graduação e, mais ainda, pela amizade, respeito e orientação nesta etapa final;
- À pós-doutoranda Carla Sirtori pela disponibilidade de me auxiliar, esclarecendo dúvidas e contribuindo para que este trabalho pudesse ser realizado com sucesso;
- Aos meus ex-colegas do LASOMI, que contribuíram para o meu crescimento no ramo da pesquisa científica, o qual permaneci por dois anos;
- Ao meu pai pela educação, dedicação e carinho;
- À minha mãe pela compreensão e amor;
- À minha irmã pela amizade e pelo exemplo dado.
- Às minhas amigas Anelise, Miriam, Francielli, Mariana, Sibebe e Giana por fazerem parte da minha vida há mais de 10 anos;
- Às minhas amigas Fabiana e Brunna por me proporcionarem momentos alegres sempre que estamos juntas;
- À minha colega Cristiana pelo companheirismo e amizade;
- E àqueles que, de alguma forma, contribuíram para minha formação e para que este trabalho se realizasse.

"As pessoas fazem a História,
mas raramente se dão conta do que estão fazendo."
(Christopher Lee)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estruturas moleculares dos principais estrogênios naturais e sintéticos.	17
Tabela 2. Quantidades diárias de estrogênios (μg), excretadas por pessoa.	20
Tabela 3. Concentrações de estrogênios em efluentes de ETEs, em diferentes locais.	21
Tabela 4. Efeitos adversos constatados em animais, possivelmente provocados pela presença de DEs nos seus ecossistemas.	26
Tabela 5. Eficiências dos principais processos utilizados na degradação de hormônios.	27
Tabela 6. Tipos de processos de tratamento envolvendo o uso de membranas.	31
Tabela 7. Potenciais de oxidação dos principais oxidantes utilizados nos PAOs.	36
Tabela 8. Classificação dos PAOs de acordo com uso de radiação e os oxidantes utilizados em cada processo.	37
Tabela 9. Tipos de radiações ultravioletas aplicadas em tratamentos ambientais.	38
Tabela 10. Características dos principais PAOs.	47
Tabela 11. Níveis de tratamento presentes em uma ETE usual (Metcalf et al., 2003).	48
Tabela 12. Principais processos de tratamento utilizados nas ETEs de Porto Alegre (Dmae, 2010).	49
Tabela 13. Valores de LD e LQ referentes às duas técnicas cromatográficas do processo convencional.	57
Tabela 14. Dependência do mecanismo de reação com o pH do meio.	59
Tabela 15. Produtos intermediários da ozonização identificados por CG e CG/EM.	61
Tabela 16. Principais características físico-químicas regulamentadas do efluente doméstico (adaptado de Von Sperling, 1996 e Metcalf & Eddy, 2003).	65
Tabela 17. Quadro comparativo das metodologias utilizadas em cada processo.	65
Tabela 18. Levantamento de preços e tarifas para o reator de ozônio.	68
Tabela 19. Levantamento de preços e tarifas para o reator fotocatalítico e fotoeletrocatalítico.	69
Tabela 20. Comparação dos valores dos custos relacionados com cada PAO estudado.	70
Tabela 21. Quadro comparativo de análise técnico-ambiental dos processos de tratamento de efluentes apresentados.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de representação da biossíntese dos estrogênios naturais.....	18
Figura 2. Rotas de exposição de hormônios no ambiente (Raimundo, 2007).....	20
Figura 3. Diagrama de blocos representando o sistema convencional de lodos ativados (Metcalf et al., 2003)	34
Figura 4. Esquema do mecanismo de foto-ativação do semicondutor (Kunz et al., 2002).	40
Figura 5. Esquema de um sistema fotoeletroquímico em solução de KCl (Roloff, 2007).	42
Figura 6. Ponto de aplicação possível para aplicação da ozonização ou PAOs para degradação de contaminantes recalcitrantes em uma ETE.....	51
Figura 7. Esquema da planta de tratamento da ETE-Araraquara.	52
Figura 8. Esquema da unidade de ozonização, alimentada com oxigênio.	54

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- $\lambda_{\text{máx}}$ – comprimento de onda máximo
AHAs - agentes hormonalmente ativos
ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica
BC – banda de condução
BRM - bioreatores com membranas
BV – banda de valência
C₁₈ – octadecil silano
CAG - carvão ativado granular
CAP - carvão ativado em pó
CCL - Lista de Contaminantes Candidatos (*Candidate Contaminant List*)
C_{energia} – custo de energia elétrica
CENO - concentração de efeito não observado
CEO - concentração de efeito observado
C_{equip} – custo do equipamento
CG/EM – cromatografia a gás acoplado à espectrômetro de massas
COD - carbono orgânico dissolvido
COT – carbono orgânico total
C_{reag} - custo do reagente
C_{total} – custo total do processo
DAD – detector de arranjo de diodos
DBO - demanda bioquímica de oxigênio
DEs - disruptores endócrinos
DIC - detector por ionização em chama
DMAE - Departamento Municipal de Água e Esgotos
DQA - Directiva Quadro da Água
DQO - demanda química de oxigênio
e⁻/h⁺ - elétrons-lacuna
E1 - estrona
E2 - 17 β -estradiol
E3 - estriol
e⁻_{BC} – elétron promovido à banda de condução
EDSP - Programa de Avaliação de Disruptores Endócrinos (*Endocrine Disruptors Screening Program*)
EE2 - 17 α -etinilestradiol
EFS - extração em fase sólida
ETEs - estações de tratamento de esgotos
F/M – *food/microorganisms*
GC - cromatografia a gás
h⁺_{BV} – lacuna na banda de valência
HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (*High-performance liquid chromatography*)
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEA - aceptores irreversíveis de elétrons (*irreversible electron acceptors*)
IEs - interferentes endócrinos
K_{ow} - coeficiente de partição
LAAP - Lodos ativados de aeração prolongada
LD – limite de detecção
LQ – limite de quantificação

MF - microfiltração
MO - matéria orgânica
NF - nanofiltração
OI - osmose inversa
P - potência do equipamento
PAOs - processos avançados de oxidação
PCBs - bifenilos policlorados
PEs - perturbadores endócrinos
ppb – partes por bilhão
PPCP – Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*)
PROSAB - Programa de Pesquisa em Saneamento Básico
PR_{reag} - preço do reagente
REh - gene receptor de estrogênio humano
SDWA - Lei da Água Potável (*Safe Drinking Water Act*)
STC - sistema de tratamento convencional
T - tempo do processo
T_{energia} - tarifa de consumo de energia elétrica
UASB - Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente
UCMR - Regulamentação de Monitoramento de Contaminantes não Regulamentados (*Unregulated Contaminant Monitoring Regulation*)
UE - União Européia
UF - ultrafiltração
USEPA - Agência de Proteção Ambiental
UV – radiação ultravioleta
VTG - vitelogenina
W_{reag} - vazão mássica
YES - *Yeast Estrogen Screen*

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO	11
2. ESTADO DA ARTE.....	13
2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	13
2.2. DISRUPTORES ENDÓCRINOS.....	14
2.3. DISRUPTORES ENDÓCRINOS NO MEIO AMBIENTE.....	18
2.4. EFEITOS DOS DISRUPTORES ENDÓCRINOS NOS SERES VIVOS.....	23
2.5. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	27
2.6. PROCESSOS FÍSICOS	30
2.6.1. <i>Processos utilizando membranas</i>	31
2.7. PROCESSOS BIOLÓGICOS	32
2.8. PROCESSOS QUÍMICOS	34
2.9. PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	36
2.9.1. <i>Processos Heterogêneos</i>	38
2.9.1.1. Fotocatálise Heterogênea com Dióxido de Titânio	40
2.9.1.2. Fotoeletrocatalise.....	41
2.9.2. <i>Processos Homogêneos</i>	42
2.9.2.1. Fotólise UV/Peróxido de Hidrogênio	42
2.9.2.2. Ozonização com UV e/ou Peróxido de Hidrogênio	43
2.9.2.3. Processo Fenton e Foto-Fenton	44
2.9.3. <i>Comparação dos processos avançados de oxidação</i>	46
3. SITUAÇÃO ATUAL	48
4. OBJETIVOS	50
4.1. OBJETIVO GERAL	50
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	50
6. METODOLOGIA.....	51
6.1. METODOLOGIA DO PROCESSO CONVENCIONAL.....	52
6.2. METODOLOGIA DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO.....	53
6.3. METODOLOGIA DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE E FOTOELETROCATALISE	55

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
7.1. RESULTADOS DO PROCESSO CONVENCIONAL	56
7.1.1. <i>Desenvolvimento e validação dos métodos EFS/HPLC-DAD e EFS/HPLC-Fluorescência para análise qualitativa dos hormônios em matriz de esgoto sintético.....</i>	56
7.1.2. <i>Aplicação do método proposto para quantificação de hormônios em efluente da ETE</i>	58
7.2. RESULTADOS DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO	59
7.2.1. <i>Análises da solução aquosa de E2</i>	59
7.2.2. <i>Remoção do E2 em solução aquosa e em efluente da ETE.....</i>	60
7.2.3. <i>Identificação dos subprodutos.....</i>	60
7.2.4. <i>Ensaio YES</i>	62
7.2.5. <i>Toxicidade</i>	63
7.3. RESULTADOS DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE E FOTOELECTROCATÁLISE.....	63
7.4. AVALIAÇÃO DAS METODOLOGIAS DE ANÁLISE UTILIZADAS.....	64
7.5. VALORAÇÃO ECONÔMICA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO	66
7.5.1. <i>Custos envolvidos no processo convencional.....</i>	66
7.5.2. <i>Custos envolvidos nos processos avançados de oxidação</i>	67
7.5.3. <i>Ozonização</i>	68
7.5.4. <i>Fotocatálise e Fotoeletrocatalise</i>	68
7.6. ANÁLISE TÉCNICO-AMBIENTAL DOS PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO ..	70
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
9. CONCLUSÕES.....	73
10. BIBLIOGRAFIA	75

1. APRESENTAÇÃO

A água é um recurso natural imprescindível para a vida, estando presente em uma série de atividades, como no abastecimento público e industrial, na irrigação agrícola e na produção de energia elétrica. Diante desse fato, cada vez mais discute-se sobre a qualidade das águas nas áreas urbanas e métodos de tratamentos eficientes a fim de minimizar a poluição, permitindo, algumas vezes, o reuso dos recursos hídricos. A principal via de contaminação de águas superficiais é a partir do lançamento de esgoto sem nenhum tipo de tratamento, isto é, *in natura*. Apenas 20,2% dos municípios brasileiros coletam e tratam o esgoto doméstico, 32% fazem apenas a coleta e em 47,8% o esgoto não coletado é difundido nas águas superficiais (IBGE 2004). Outro meio de contaminação é o lançamento de efluentes oriundos das estações de tratamento de esgotos (ETEs) urbanos, que mesmo depois de tratados por processos convencionais apresentam contaminantes persistentes, como os fármacos de uso humano e veterinário, tais como antibióticos, antiinflamatórios, antidepressivos e reguladores de gordura, substâncias com efeito endócrino (hormônios sintéticos e naturais) e produtos para estética, beleza e higiene pessoal, os quais podem acumular-se no solo e/ou sedimentos, podendo ser facilmente transportados para as águas subterrâneas mediante o processo de lixiviação (Ternes, 1998; Ternes *et al.*, 1999a; Stumpf *et al.*, 1999b; Bolong *et al.*, 2009).

Um conjunto específico de substâncias, encontradas em pequenas concentrações nos meios aquáticos, tem recebido maior atenção, visto que, na sua maioria, não são regulamentadas. Porém, tais substâncias, também conhecidas como contaminantes emergentes, podem ser candidatos a uma futura regulamentação, dependendo de pesquisas sobre a sua ocorrência e seus efeitos potenciais (Oller *et al.*, 2010). Dentro dessa classe de contaminantes emergentes, os hormônios, conhecidos também como disruptores endócrinos (DEs), têm merecido maior atenção, pois são substâncias capazes de prejudicar o sistema endócrino, inibindo ou alterando as funções regulares normais dos sistemas imunológico, nervoso e endócrino de diversas classes de animais e, também, dos seres humanos, levando, a longo prazo, a graves problemas de saúde (Snyder *et al.*, 2001; Bolong *et al.*, 2009). Estudos recentes mostram que os DEs podem provocar o desenvolvimento de algumas doenças nos seres humanos, como câncer de mama, de útero e de próstata, desenvolvimento sexual anormal, redução de fertilidade masculina, aumento de incidência de ovários policísticos, alteração de glândulas tireóides, distúrbios nas funções do ovário (crescimento folicular e ovulação),

problemas de fertilização e durante a gravidez. Nos animais, estas substâncias podem desregular a reprodução e o desenvolvimento dos organismos, bem como, induzir, de forma irreversível, características sexuais femininas em peixes machos, podendo levar a esterilização ou redução da reprodução de determinadas espécies (Harrison *et al.*, 1997). Os DEs são compostos orgânicos lipofílicos e semi-voláteis, o que facilita sua dispersão nos corpos hídricos (Nogueira, 2003). Divididos em dois tipos, os estrogênios sintéticos (17 α -etinilestradiol – EE2) e os estrogênios naturais (17 β -estradiol – E2, estrona - E1 e estriol – E3) são amplamente consumidos e excretados pela população mundial diariamente. O E2 é o principal estrogênio natural, responsável pela formação das características femininas, enquanto o EE2 é o principal estrogênio sintético, encontrado nas pílulas anticoncepcionais e aplicado em tratamentos de reposição hormonal.

De modo geral, os processos de tratamento de efluentes convencionais, que incluem processos biológicos (lodos ativados, filtros biológicos e leitos percoladores), físicos (adsorção, filtração, flotação, evaporação e destilação) e químicos (coagulação, oxi-redução e eletrólise), não são capazes de eliminar esses compostos persistentes (Andersen *et al.*, 2003; Bila *et al.*, 2003). Assim, faz-se necessária a implementação de tecnologias avançadas adicionais de tratamento para destruir essas substâncias orgânicas recalcitrantes e/ou não biodegradáveis (Parra *et al.*, 2002). Recentemente, muitas dessas tecnologias avançadas de tratamento têm recebido destaque na literatura, incluindo os bioreatores com membranas (BRM) (Kimura *et al.*, 2005; Quintana *et al.*, 2005; Auriol *et al.*, 2006; Göbel *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007), a adsorção em carvão ativado granular ou em pó (Hartig *et al.*, 2001; Ternes *et al.*, 2002a), a ozonização (Ternes *et al.*, 2003) e os processos avançados de oxidação (PAOs) (Andreozzi *et al.*, 1999; Andreozzi *et al.*, 2004; Ikehata *et al.*, 2006). Neste contexto, os PAOs representam uma alternativa atraente por serem considerados processos limpos, uma vez que, geralmente, não há formação de subprodutos sólidos e não há transferência de fase dos poluentes, como nos tratamentos convencionais. A característica comum que compartilham todos os PAOs é a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são capazes de oxidar, de forma não seletiva, a maioria destes poluentes até sua completa mineralização, levando-os em muitos casos a dióxido de carbono e água (Andreozzi *et al.*, 1999). Esses radicais devem ser gerados *in situ* através de oxidantes como O_3 e H_2O_2 , pela decomposição catalítica de H_2O_2 em meio ácido e pela irradiação de semicondutores (Alaton *et al.*, 2002) ou pela clássica reação de Fenton (Lloyd *et al.*, 1997).

Diante desse cenário, este trabalho busca avaliar a viabilidade destas novas tecnologias no tratamento de contaminantes emergentes, mais especificamente para o tratamento de hormônios, comumente encontrados em efluentes urbanos.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

Os contaminantes emergentes abrangem produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, subprodutos industriais, hormônios naturais e drogas ilícitas. Muitos DEs integram essa crescente classe, uma vez que podem causar efeitos adversos em organismos saudáveis, ou em seus descendentes ou subpopulações (Amorim, 2007; Bianchetti, 2008; Ferreira, 2008; Guimarães, 2008). Por serem encontrados em baixas concentrações no ambiente, na ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, fazem parte de uma classe de substâncias denominada de micropoluentes. Contudo, podem se acumular nas águas, nos solos e sedimentos e, gerar diversos efeitos adversos principalmente para a biota aquática (Jobling *et al.*, 1998). Muitos desses contaminantes emergentes ainda não são contemplados nas legislações ambientais, isto é, não têm seus limites de concentrações definidos. Tais substâncias vêm sendo estudadas, quanto a sua presença e a potencialidade dos efeitos sobre a saúde de humanos e animais em constante contato com a mesma, e podem vir a ter uma futura regulamentação. Por outro lado, diversos estudos alertam para o aumento, nas últimas décadas (Yoon *et al.*, 2003b), da variedade e das concentrações dos contaminantes emergentes nos corpos d'água. Somente alguns compostos isolados, como por exemplo, bifenilos policlorados (PCBs) e dioxinas, são regulamentadas pela legislação européia, embora a maior parte ainda permaneça sem restrições legais quanto sua presença no meio ambiente aquático.

Frente a esse contexto, a ampla utilização dos DEs tem gerado uma crescente preocupação em todo o mundo, pois favorece que estes compostos sejam encontrados, freqüentemente, nos efluentes domésticos urbanos. Na União Européia (UE), a Directiva Quadro da Água nº. 2000/60/CE (DQA) impulsionou a necessidade de implementar estratégias de combate à poluição das águas, entre outros fatores. Para complementar essa DQA, a Directiva nº. 2455/2001/CE definiu uma lista de prioridades que identifica 33 substâncias, entre elas compostos orgânicos, incluindo pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, benzeno, compostos halogenados, metais pesados, entre outros, que causam preocupações nas águas da UE, devido à sua utilização generalizada e concentrações elevadas em rios, lagos e águas costeiras destas

substâncias. Esta lista deve ser submetida a revisões periódicas a cada quatro anos e, se necessário, alterada. Recentemente, no final de 2008, a UE adotou uma nova Directiva (nº. 2008/105/CE) relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, para os quais ainda estabelece normas de qualidade ambiental expressos em médias anuais para níveis não nocivos da exposição a longo prazo (Sirtori *et al.*, 2010)

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (USEPA) desenvolveu um Programa de Avaliação de Disruptores Endócrinos (*Endocrine Disruptors Screening Program* - EDSP), visando estabelecer testes para identificar substâncias estrogênicas (Snyder *et al.*, 2003a). A USEPA possui uma lista de contaminantes emergentes microbiológicos e químicos, atualmente não regulamentados, que podem ocorrer em sistemas públicos de água e que poderão exigir regulamentação sob a Lei da Água Potável (*Safe Drinking Water Act* - SDWA). Nomeada de Lista de Contaminantes Candidatos (*Candidate Contaminant List* – CCL), a lista inclui, entre outros, os pesticidas, os subprodutos da desinfecção, compostos perfluorados, agentes patogênicos, toxinas biológicas e, que tem recebido maior atenção, os medicamentos e produtos de cuidados pessoais (*Pharmaceuticals and Personal Care Products* – PPCP). A Agência considerou os melhores dados e informações disponíveis sobre os efeitos na saúde e avaliou milhares de contaminantes não regulamentados, através de um processo de várias etapas para selecionar 116 candidatos para a terceira CCL. A terceira CCL final inclui 104 produtos químicos ou grupos químicos e 12 de contaminantes microbiológicos, entre eles os hormônios E2, EE2 e E1. A ocorrência de um conjunto de dados validados estatisticamente é necessária para promover a futura regulamentação do contaminante em questão. Esse conjunto de dados é obtido através da promulgação da Regulamentação de Monitoramento de Contaminantes não Regulamentados (*Unregulated Contaminant Monitoring Regulation* – UCMR) (Usepa).

2.2. DISRUPTORES ENDÓCRINOS

Os DEs são contaminantes emergentes que podem ser encontrados na literatura sob diferentes denominações, tais como perturbadores endócrinos (PEs), desreguladores endócrinos, interferentes endócrinos (IEs) e agentes hormonalmente ativos (AHAs). Como o próprio nome já os define esses compostos são agentes exógenos e apresentam a capacidade de desregular o funcionamento natural do sistema endócrino (síntese, secreção, transporte, recepção, ação e eliminação dos hormônios naturais do corpo), o qual é responsável pela preservação da constância interna, reprodução, desenvolvimento

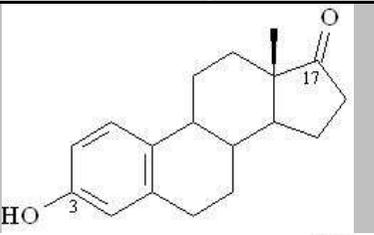
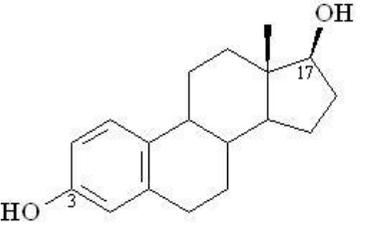
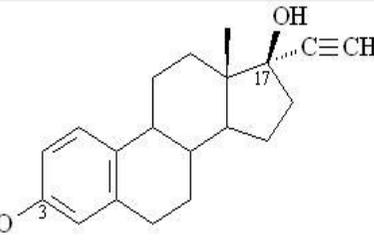
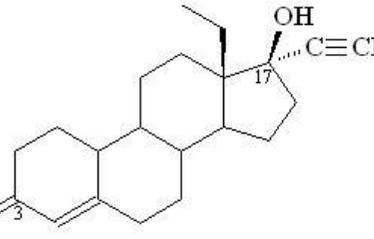
e comportamento dos organismos (Amorim, 2007; Bianchetti, 2008; Ferreira, 2008; Guimarães, 2008). Uma parte dos autores considera DEs apenas aquelas substâncias que interagem com sítios receptores de hormônios e outra parte definem como quaisquer substâncias que ocasione o desequilíbrio, interferência ou alteração no sistema endócrino, independente se a sua atuação é, ou não, diretamente no sítio receptor (Bila *et al.*, 2007b).

Os DEs são classificados como naturais, que incluem os hormônios encontrados no corpo humano (estrogênio, progesterona e testosterona) e nas plantas (fitoestrogênios), e sintéticos, que compreendem os hormônios utilizados como contraceptivos orais, repositores terapêuticos na menopausa ou na prevenção de aborto, aditivos na alimentação animal e substâncias utilizadas na indústria química, como detergentes, resinas, aditivos na produção de plásticos, pesticidas e outros (Ghiselli *et al.*, 2007). As substâncias sintéticas são, geralmente, mais persistentes no ambiente, tendem a acumular-se no solo e nos sedimentos, são transportadas com facilidade para outras regiões e podem se acumular ao longo da cadeia trófica, expondo os animais superiores a efeitos adversos (Sidhu, 2003). O hormônio sintético mais encontrado em efluentes urbanos é o EE2, o qual é utilizado nas pílulas contraceptivas em concentrações de 30 a 50 µg por pílula (Beausse, 2004). Estrogênio esteróide é, também, a denominação dos hormônios sexuais secretados pelos ovários e testículos, que pertencem ao conjunto de glândulas endócrinas (Ying *et al.*, 2002), sendo responsáveis pelo desenvolvimento das características femininas no início da puberdade e fazem o controle da maturação e da reprodução humana.

Na Tabela 1, estão apresentados os estrogênios estudados nesse trabalho, bem como suas estruturas e características. Essas substâncias são caracterizadas por apresentarem um anel fenólico, o qual tem o grupamento hidroxila no carbono n°. 3, o que lhe confere à atividade biológica, e uma cetona ou um grupamento hidroxila no carbono n°.17 (Bianchetti, 2008). São também referidos como esteróides C18 por apresentar 18 carbonos em sua cadeia principal. A mudança da posição beta para a posição alfa da hidroxila do E2 transforma-o no 17 α -estradiol, que, ao contrario do primeiro, é biologicamente inativo. Da mesma forma, a presença de um grupo etinil no carbono n°. 17 origina o EE2 (Bianchetti, 2008). Caracterizadas por serem biologicamente ativas, tais substâncias são produzidas a partir do colesterol e tem em comum na sua estrutura básica três anéis hexagonais e um anel pentagonal. A biossíntese dos estrogênios naturais é apresentada na Figura 1. Dentre os estrogênios

naturais o E2 é mais ativo do que E1, sendo que este último é derivado do primeiro e se encontra em equilíbrio metabólico com o mesmo. Os estrogênios sintéticos, geralmente, são mais estáveis na água dos que os estrogênios naturais e são mais potentes (Miles-Richardson *et al.*, 1999), o que os torna mais potente em relação a sua atividade estrogênica. Esses contaminantes não podem ser removidos das águas residuais pelo tratamento primário e secundário, sendo observado após 120 horas de tratamento por lodos ativados (Snyder *et al.*, 1999). Os estrogênios naturais são usados na medicina humana, particularmente na terapia de reposição hormonal e para tratamento de outras desordens ginecológicas. Também, podem ser usados no tratamento de câncer de próstata e de mama em mulheres na pós-menopausa (Amorim, 2007).

Tabela 1. Estruturas moleculares dos principais estrogênios naturais e sintéticos.

Estrogênio	Estrutura Química	Características
E1		<p>É o principal esteróide circulante após a menopausa. A maior parte está conjugada sob a forma de sulfato. É muito utilizada para avaliação do hipogonadismo, avaliação da puberdade precoce e para diagnóstico de tumores feminilizantes e acompanhamento de reposição hormonal na menopausa, em alguns casos.</p>
E2		<p>É o esteróide humano primário e representa o maior potencial estrogênico de todos os esteróides naturais (Bianchetti, 2008). Sua potência estrogênica é 12 vezes maior que a da E1 e 80 vezes maior do que a do E3 (Guyton <i>et al.</i>, 1998). Por tal razão, serve como padrão de medida da atividade estrogênica (Gaido <i>et al.</i>, 1997).</p>
EE2		<p>Esteróide sintético largamente utilizado como contraceptivo oral e em tratamentos terapêuticos de reposição hormonal, diminuindo os sintomas da menopausa e pós-menopausa, hipogonadismo feminino, distúrbios do crescimento, etc. (Bianchetti, 2008).</p>
Levonorgestrel		<p>Fármaco usado como contraceptivos hormonais. Seu uso prolongado pode resultar em aumento de probabilidades para o câncer de mama, câncer de vagina, câncer de colo e câncer de fígado.</p>

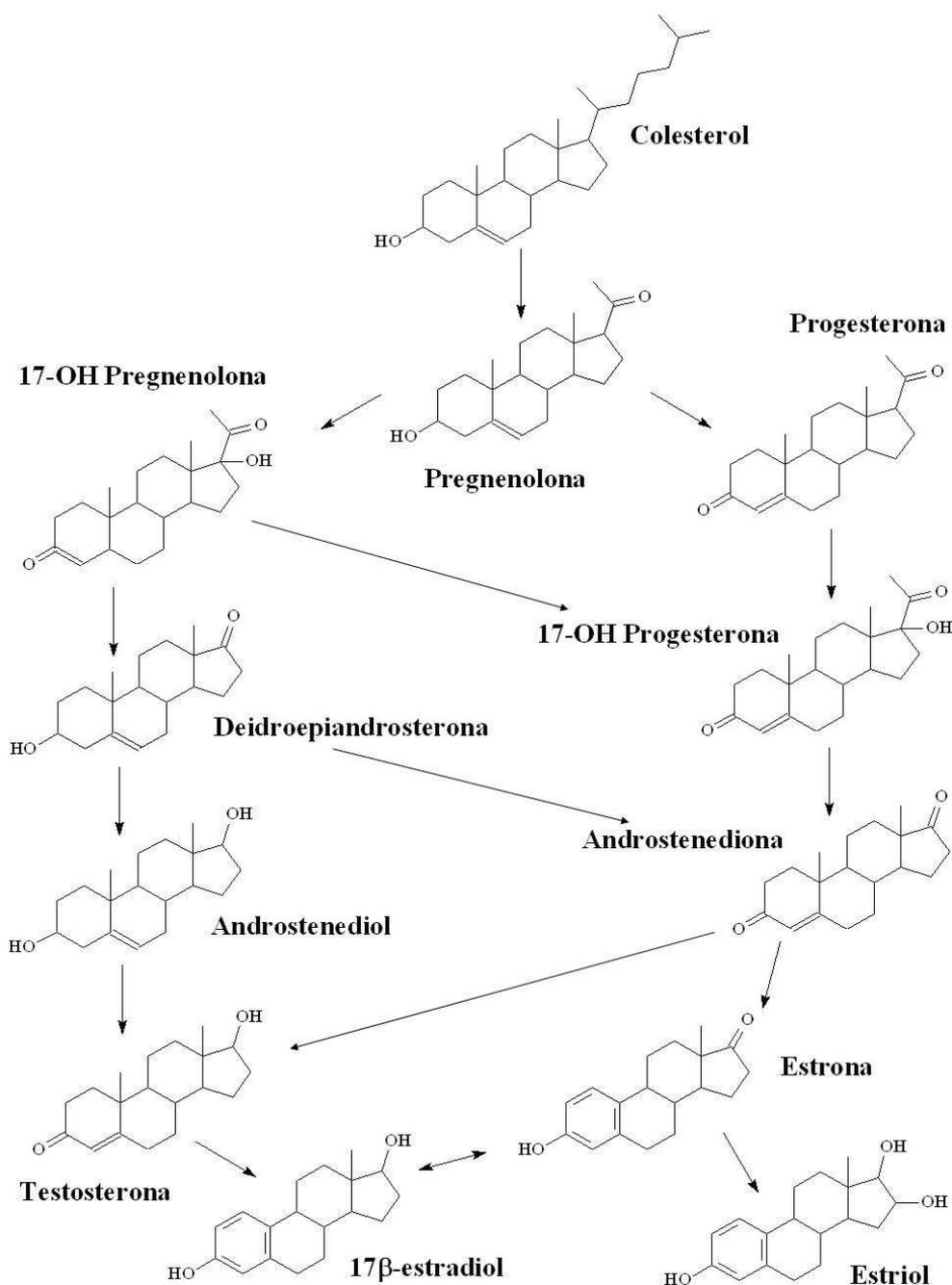


Figura 1. Esquema de representação da biossíntese dos estrogênios naturais.

2.3. DISRUPTORES ENDÓCRINOS NO MEIO AMBIENTE

A presença de DEs no ambiente aquático, bem como os efeitos adversos possivelmente causados por eles nos organismos com os quais entram em contato tem se tornado mais habitual e se tornaram foco de muitos estudos recentes (Ternes *et al.*, 1999a; Ying *et al.*, 2002). Esse fato é resultado das grandes quantidades produzidas e utilizadas, da frequência com que são administradas, da taxa de excreção dos fármacos ou metabólitos, da tendência dessas substâncias em se adsorverem em solos e da incapacidade de degradação no meio ambiente aquático (Amorim, 2007; Ferreira,

2008). A facilidade com que esses compostos e seus metabólitos se dispersam está associada à natureza polar e a baixa volatilidade dos mesmos, característica que dificulta a sua retirada do meio aquoso. O monitoramento de DEs no meio ambiente, realizado por diferentes grupos de estudos em todo mundo, mostra que esses contaminantes são encontrados em águas superficiais e subterrâneas, sedimentos, solos e nas ETEs, tanto nos efluentes domésticos como nos lodos biológicos (Ternes *et al.*, 1999a; Ying *et al.*, 2002). É constantemente relatado que efluentes de ETE contêm concentrações consideráveis de estrogênios naturais e sintéticos devido a sua incompleta remoção nos processos comumente utilizados para o tratamento de esgoto (Desbrow *et al.*, 1998; Jobling *et al.*, 1998; Ternes *et al.*, 1999a; Bolong *et al.*, 2009). Estudos mostraram que os hormônios naturais, apesar de encontrados em menores concentrações, se apresentam com maior frequência na natureza, além de possuírem maior potencial estrogênico e, conseqüentemente, maior potencial de perturbação (Ternes *et al.*, 1999a).

Todos os dias, hormônios naturais e sintéticos são excretados através da urina por mulheres, animais fêmeas e, em menor quantidade, por homens. São encontrados na forma de conjugados polares inativos, predominantemente como glucuronídeos e sulfatos, contudo pesquisadores demonstraram que esses estrogênios são encontrados na forma livre nas ETEs, sugerindo que ocorram reações de transformação dos mesmos durante o processo de tratamento (Ternes *et al.*, 1999a; Johnson *et al.*, 2001). Mesmo apresentando uma meia vida relativamente curta, de dois a seis dias, o fato de serem lançados de forma contínua faz com que os estrógenos naturais estejam sempre presentes no ambiente (Lai *et al.*, 2000; Ying *et al.*, 2002; Feng *et al.*, 2005). A rota de entrada dos estrogênios naturais no meio aquático é feita, principalmente, por meio de sua excreção no sistema de esgoto doméstico urbano e subsequente transporte pelos efluentes líquidos ou através dos lodos das ETEs, como ilustra o organograma da Figura 2 (Raimundo, 2007). O meio aquático natural é atingido quando o esgoto é diretamente lançado nos rios, ou quando estes contaminantes não são completamente eliminados nas estações de tratamento.

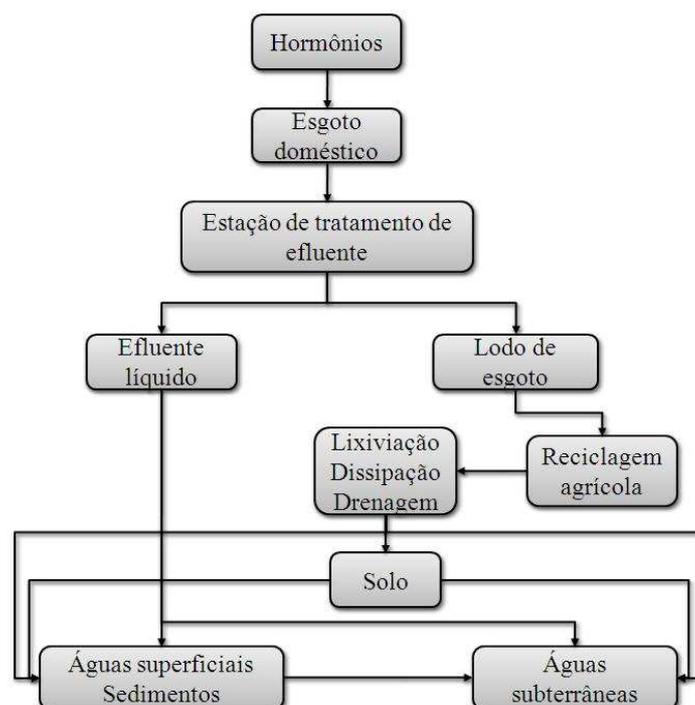


Figura 2. Rotas de exposição de hormônios no ambiente (Raimundo, 2007)

As quantidades diárias dos principais hormônios naturais e sintéticos excretados por humanos foram estimadas por Johnson et al. (2000) e são apresentadas na Tabela 2 (Johnson *et al.*, 2000; Ying *et al.*, 2002). Em geral, estrogênios sintéticos são liberados, majoritariamente, por mulheres na fase de gestação, com quantidades que chegam a 6.000 µg/dia de E3, por exemplo. Mulheres que fazem uso de pílulas anticoncepcionais usualmente excretam doses diárias de 35 µg (Ternes *et al.*, 1999a; Johnson *et al.*, 2001).

Tabela 2. Quantidades diárias de estrogênios (µg), excretadas por pessoa.

Categoria	Estrogênios			
	E1	E3	E2	EE2
Mulheres sob contracepção	-	-	-	35
Mulheres em período fértil regular	8,0	4,8	3,5	-
Mulheres na menopausa	4,0	1,0	2,3	-
Mulheres grávidas	600	6.000	259	-
Homens	3,9	1,5	1,6	-

Geralmente, os fármacos são desenvolvidos e sintetizados para serem resistentes e manter suas propriedades químicas durante o uso. São excretados como metabólitos, hidrolisados ou na sua forma original, mesmo depois de atuarem no organismo. Em regra, de 50 a 90% da dose administrada é lançada na sua forma original (Bila *et al.*, 2003). Inúmeros estudos relatam a presença de estrogênios naturais e

sintéticos em efluentes de ETEs e águas superficiais em diversas partes do mundo (Tabela 3). As amostras, retiradas em cada um dos estágios da ETEs, apresentaram concentrações de esteróides, alquilfenóis e ftalatos no afluente da estação, representando uma eficiência de remoção média entre 30 e 82%. Tais resultados indicam que esses compostos não foram completamente removidos, e, portanto, podem chegar ao meio aquático. Ternes *et al.* (1999b) estudaram a presença de hormônios naturais e sintéticos em ETEs da Penha, no Rio de Janeiro, onde foram encontrados E2 e E1 em concentrações, de 21 ng L⁻¹ e 4 ng L⁻¹, respectivamente, no afluente (Stumpf *et al.*, 1999b). Outro estudo monitorou a presença de DEs, entre eles o E2 e EE2, em três ETEs de Belo Horizonte, durante um ano. Os mesmos apareceram em 19% das amostras. As concentrações para o EE2 foram valores na faixa de 3,0 a 54,0 ng L⁻¹. Para o E2 as concentrações observadas foram menores, com valores na faixa de 1,5 a 36,0 ng L⁻¹ (Moreira, 2008). No Reino Unido, pesquisadores demonstraram que os estrogênios naturais (E1 e E2) e sintético (EE2) são responsáveis pela maior parte da atividade estrogênica detectada em efluentes de ETE (Desbrow *et al.*, 1998; Jobling *et al.*, 1998).

Tabela 3. Concentrações de estrogênios em efluentes de ETEs, em diferentes locais.

Estrogênio	Concentração (ng L ⁻¹)	Referência	País
E1	< 0,1-18	(Kuch <i>et al.</i> , 2001)	Alemanha
	< LD-70	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	
	4.100	(Ghiselli, 2006)	Brasil (Campinas)
	7	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	Brasil (RJ)
	14	(Lee <i>et al.</i> , 1998)	Canadá
	< LD-48	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	
	5,0	(Lee <i>et al.</i> , 2005)	
	17	(Servos <i>et al.</i> , 2005)	França
	4,3-7,2	(Cargouet <i>et al.</i> , 2004)	
	< 0,4-47	(Belfroid <i>et al.</i> , 1999)	
	1,4-76	(Desbrow <i>et al.</i> , 1998)	
	2,5-82,1	(Baronti <i>et al.</i> , 2000)	
2,3	(Hashimoto <i>et al.</i> , 2007)	Japão	
E2	< 0,15-2,5	(Kuch <i>et al.</i> , 2001)	Alemanha
	< LD-3	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	
	5.600	(Ghiselli, 2006)	Brasil (Campinas)
	< 1	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	Brasil (RJ)
	< 5	(Lee <i>et al.</i> , 1998)	Canadá
	< LD-64	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	
	2,0	(Lee <i>et al.</i> , 2005)	
	1,8	(Servos <i>et al.</i> , 2005)	

	0,477-3,66	(Snyder <i>et al.</i> , 1999)	EUA
	6,5-53,1	(Dorabawila <i>et al.</i> , 2005)	
	4,5-8,6	(Cargouet <i>et al.</i> , 2004)	França
	< 0,1-5,0	(Belfroid <i>et al.</i> , 1999)	Holanda
	2,7-48	(Desbrow <i>et al.</i> , 1998)	Inglaterra
	0,44-3,3	(Baronti <i>et al.</i> , 2000)	Itália
	< 0,5	(Hashimoto <i>et al.</i> , 2007)	Japão
E3	30	(Lee <i>et al.</i> , 1998)	Canadá
	5,0-7,3	(Cargouet <i>et al.</i> , 2004)	França
	0,43-18	(Baronti <i>et al.</i> , 2000)	Itália
	1,0	(Hashimoto <i>et al.</i> , 2007)	Japão
EE2	< 0,10-8,9	(Kuch <i>et al.</i> , 2001)	Alemanha
	< LD-15	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	
	< LD-42	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	Canadá
	< LD-0,759	(Snyder <i>et al.</i> , 1999)	EUA
	2,7-4,5	(Cargouet <i>et al.</i> , 2004)	França
	< 0,2-7,5	(Belfroid <i>et al.</i> , 1999)	Holanda
	< LD-7	(Desbrow <i>et al.</i> , 1998)	Inglaterra
	< LD-1,7	(Baronti <i>et al.</i> , 2000)	Itália
2,0	(Larsson <i>et al.</i> , 1999)	Suécia	

Em muitas situações, quando excretados, os estrogênios encontram-se conjugados, isto é, ligados ao ácido glucurônico (E2) ou ao ácido sulfúrico (E1) (D'ascenzo *et al.*, 2003). Os hormônios nessa forma não possuem uma atividade biológica direta, pois perdem completamente a capacidade de ligação ao receptor estrogênico. Embora inativos, podem agir como precursor nos reservatórios e capazes de se reverterem a esteróides livres no ambiente (Belfroid *et al.*, 1999; Ternes *et al.*, 1999a; Baronti *et al.*, 2000; D'ascenzo *et al.*, 2003). O processo de quebra da conjugação ocorre durante a passagem do esgoto das residências até as ETEs ou mesmo dentro das ETEs. Devido à presença de microrganismos, *Escherichia coli*, por exemplo, os quais são produtores de enzimas como a glucuronidase e a arilsulfatase, nos lodos biológicos, estes conjugados inativos de esteróides estrogênicos são clivados e esteróides ativos (livres) são liberados para o ambiente (Desbrow *et al.*, 1998; Ternes *et al.*, 1999a; Baronti *et al.*, 2000; Andersen *et al.*, 2003; D'ascenzo *et al.*, 2003). Dessa forma, a rede coletora e as ETEs podem ser consideradas reatores de conversão de substâncias inativas em ativas.

As conseqüências ambientais decorrentes da presença dos DEs dependem, não só, das concentrações em que se encontram, mas também de parâmetros como a lipofilicidade, persistência, bioacumulação, tempo de exposição, mecanismos de

biotransformação e de excreção (Bila *et al.*, 2007b). Algumas substâncias presentes no meio ambiente sofrem biotransformação, gerando metabólitos ou subprodutos igualmente ou até mais danosos que os contaminantes originais. Esses fatores os tornam persistentes no meio ambiente e podem bioacumular, levando a presença de altos níveis nos animais que entram em contato com estes poluentes (Bila, 2005). Durante os processos de tratamento, pode haver a conversão de um estrogênio em outro, em função das condições oxidantes/ redutoras do meio. Por exemplo, o E2 (forma reduzida) é rapidamente oxidado a E1 (forma oxidada), que, por sua vez, pode ser convertida em E3. Muitos outros metabolitos polares são formados e podem estar presentes na urina e fezes. O ingrediente contraceptivo mestranol é convertido após a administração em EE2 por desmetilação (Ternes *et al.*, 1999a; D'ascenzo *et al.*, 2003).

2.4. EFEITOS DOS DISRUPTORES ENDÓCRINOS NOS SERES VIVOS

Os primeiros estudos sobre os efeitos dos DEs ocorreram na década de 80, com a observação de características femininas em machos de aves coloniais da região dos Grandes Lagos (Estados Unidos - Canadá) e em populações de jacarés de Lago Apopka, na Flórida (Snyder *et al.*, 2003a). No segundo caso, os jacarés apresentaram anomalias como a superfeminização de fêmeas e alteração de níveis hormonais em ovos e animais jovens, com uma quantidade de estrógeno maior que a normal (Guillette Jr *et al.*, 1996). A partir da década de 90 é que essa questão emergiu mundialmente e, atualmente, é um grande foco de pesquisas ambientais (Reis Filho *et al.*, 2006). No Reino Unido, um estudo mostrou a alta incidência de interssexualidade em populações selvagens de peixes fluviais, da espécie *Rutilus rutilus* (Jobling *et al.*, 1998). Tais distúrbios reprodutivos foram consistentes com a exposição dos animais a substâncias hormonalmente ativas e estão associados às descargas de obras de tratamento de esgotos, conhecidos por conter produtos químicos estrogênicos (Jobling *et al.*, 1998).

Grande parte dos estudos atuais evidencia que os mamíferos são mais afetados pelos DEs durante a vida fetal e pós-natal do que na idade adulta (Bianchetti, 2008; Brugnera, 2009). Existem três razões principais pelas quais isso é sugerido. Primeiro, muitos dos mecanismos de “*feedback*” homeostático normal do sistema endócrino, que é a propriedade dos seres vivos de regular o seu ambiente interno para manter uma condição estável, e o sistema imunológico não estão totalmente desenvolvidos (Crisp *et al.*, 1998). Em segundo lugar, parece que uma das características dos DEs é que a afinidade de ligação desses compostos à globulina de ligação do hormônio sexual é

baixa, tornando o metabolismo desses compostos no feto particularmente baixo (Sweeney, 2002). E, por último, a mãe pode ter sido exposta a esses compostos, mesmo que em baixas concentrações, durante a vida, e, por serem altamente lipofílicos, acumularam-se em depósitos de gordura no corpo (Ekelund *et al.*, 1990; Ahel *et al.*, 1993).

Nos machos, sugere-se que os estrogênios influenciam a produção de espermatozóides no adulto interrompendo a diferenciação/multiplicação das células de Sertoli do testículo fetal durante o desenvolvimento (Sweeney, 2002). O número de células de Sertoli determina a capacidade global de produção de espermatozóides na vida adulta e é fixo durante o desenvolvimento fetal e neonatal precoce. Assim, a interrupção do desenvolvimento dessas células pode ter conseqüências no potencial reprodutivo de adultos (Sweeney, 2002).

Dentre os casos de ação de DEs em animais reportados na literatura, pode-se destacar a disfunção da proporção da atividade estrogênica e androgênica, interferências na metamorfose natural, deformidades estruturais, como número de membros superior ou inferior ao normal, disfunções sexuais (hermafroditismo e mudança de sexo), disfunção da tireóide, diminuição da fertilidade (efeitos de diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas), anormalidades metabólicas e de comportamento em diferentes espécies, como nos peixes, aves e mamíferos (Jobling *et al.*, 1998; Snyder *et al.*, 2003a; Amorim, 2007; Bianchetti, 2008; Ferreira, 2008; Guimarães, 2008), a feminização de peixes (Desbrow *et al.*, 1998; Gimeno *et al.*, 1998; Jobling *et al.*, 1998; Kang *et al.*, 2002). Em muitos casos podem conduzir ao declínio de populações (Snyder *et al.*, 2003a). Outro efeito citado é a indução da síntese de vitelogenina (VTG) no plasma de peixes. A VTG é uma proteína ligada ao sistema reprodutivo de vertebrados ovíparos fêmeas. Também ocorre em machos, mas sob condições normais em níveis não expressivos, possivelmente regulados pela baixa concentração de estrogênio no sangue. Com a constatação de que alguns organismos aquáticos respondem a exposição a determinadas concentrações de estrogênios com o aumento na síntese dessa proteína, a determinação de seus níveis no plasma sanguíneos tem constituído um importante biomarcador da contaminação por DEs (Bila *et al.*, 2003; Sole *et al.*, 2003; Raimundo, 2007). A maior parte das pesquisas aponta as espécies aquáticas como as mais afetadas por essa classe de contaminantes (Desbrow *et al.*, 1998; Gimeno *et al.*, 1998; Jobling *et al.*, 1998; Kang *et al.*, 2002), como mostra a Tabela 4.

Assim como nos animais, os DEs são prejudiciais para o funcionamento regular do corpo humano. Os efeitos adversos no homem, sugeridos por diversos estudos, são: a diminuição na contagem de espermatozoides e da sua qualidade; a má formação congênita em crianças, como testículos não descendidos (criptoquirdia), pênis sumariamente pequenos e anormalidades na uretra dentro do pênis (hipospadia); o atraso no desenvolvimento sexual; a endometriose em mulheres; o aumento dos casos de câncer de testículo, próstata, ovário e mama; a diminuição da proporção de nascimentos de homens em relação às mulheres; o hermafroditismo; os problemas no sistema imunológico e distúrbios do sistema nervoso. (Harrison *et al.*, 1997; Snyder *et al.*, 2003a; Raimundo, 2007). Dentre os distúrbios citados, o mais preocupante é a diminuição da quantidade e mobilidade dos espermatozoides dos homens nos últimos cinquenta anos, o qual atinge cerca de 80% dos homens próximos dos 70 anos, nos países ocidentais (Brugnera, 2009).

Mesmo com a crescente quantidade de estudos sobre os efeitos dos DEs sobre o homem, ainda é um assunto pertinente nos grupos de pesquisa. Entre os anos 50 e 70 foi observado que filhas de mulheres que usaram um medicamento (dietilestilbestrol) para evitar o aborto espontâneo e promover o crescimento do feto, durante a gravidez, nasceram estéreis e algumas desenvolveram um tipo raro de câncer vaginal. Nos filhos, a exposição provocou anormalidade nos órgãos sexuais, baixa contagem de espermatozoides e tendência a desenvolverem câncer nos testículos (Bila, 2005; Raimundo, 2007).

Tabela 4. Efeitos adversos constatados em animais, possivelmente provocados pela presença de DEs nos seus ecossistemas.

Espécie	Efeito	Referência
Peixe	Feminização	(Allen <i>et al.</i> , 1999; Koger <i>et al.</i> , 2000; Rodgers-Gray <i>et al.</i> , 2001)
	Alteração nas gônadas	(Panter <i>et al.</i> , 2000)
	Hermafroditismo	(Hartley <i>et al.</i> , 1998; Koger <i>et al.</i> , 2000)
	Incidência de testículos-óvulo nas gônadas	(Kang <i>et al.</i> , 2002)
	Declínio na reprodução	(Koger <i>et al.</i> , 2000; Shioda <i>et al.</i> , 2000; Kang <i>et al.</i> , 2002; Robinson <i>et al.</i> , 2003)
	Indução a síntese de VTG	(Panter <i>et al.</i> , 1998; Allen <i>et al.</i> , 1999; Larsson <i>et al.</i> , 1999; Panter <i>et al.</i> , 2000; Rodgers-Gray <i>et al.</i> , 2000; Rodgers-Gray <i>et al.</i> , 2001; Rose <i>et al.</i> , 2002; Schmid <i>et al.</i> , 2002; Sole <i>et al.</i> , 2003)
	Mortalidade da espécie	(Schmid <i>et al.</i> , 2002)
Mamífero	Anomalias no sistema reprodutivo de ratos	(Markey <i>et al.</i> , 2002)
	Alta mortalidade de golfinhos	(Aguilar <i>et al.</i> , 1994)
Réptil	Concentrações anormais de hormônios sexuais no plasma	(Guillette Jr <i>et al.</i> , 1996; Guillette <i>et al.</i> , 1999; Milnes <i>et al.</i> , 2002)
	Anomalias morfológicas em jacarés	
	Indução a síntese de VTG em tartarugas	(Irwin <i>et al.</i> , 2001)
	Alterações na produção de ovos de tartarugas	
Ave	Decréscimo na fertilidade	(Fry, 1995)
	Feminização de gaivotas machos	(Fry <i>et al.</i> , 1981)
	Anomalias no sistema reprodutivo	(Bitman <i>et al.</i> , 1968)
Anfíbio	Anomalias no sistema reprodutivo	(Dalton, 2002)
	Declínio da população	
	Indução a síntese de VTG no sangue	(Bogi <i>et al.</i> , 2003)
	Hermafroditismo	

2.5. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento da água envolve o emprego de uma série de processos e operações unitárias para adequar a água aos padrões de qualidade definidos pelos órgãos de saúde e agências reguladoras; sendo que tais padrões de qualidade vêm se tornando cada vez mais rigorosos. Entre a segunda metade do século XIX e a primeira metade do século XX, o tratamento da água tinha o objetivo de clarificar e remover os organismos patogênicos, através de técnicas de coagulação, floculação, decantação e desinfecção (Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB, 2009). Contudo, a partir dos anos 1960-70, os avanços agrícolas e industriais aumentaram a produção de bens de consumo, matérias primas e insumos e favoreceu o uso de novas substâncias químicas, dentre as quais os agrotóxicos, fármacos e hormônios sintéticos, implicando na necessidade de desenvolvimento e emprego de técnicas de tratamento adicionais aos processos utilizados até aquele momento (Prosab, 2009). Conseqüentemente, as tecnologias convencionais de clarificação e desinfecção da água, foram sendo aperfeiçoadas através do uso de novas técnicas, como flotação, filtração direta e em múltiplas etapas, além do emprego de novos desinfetantes (Prosab, 2009). Em paralelo, o desafio da remoção de substâncias químicas e, mais recentemente, a remoção dos micropoluentes, favoreceram o emprego de outras técnicas de tratamento como a adsorção em carvão ativado, a oxidação, a precipitação química e a volatilização, e de processos de separação por membranas (Bolong *et al.*, 2009), os quais são referenciados na Tabela 5.

Tabela 5. Eficiências dos principais processos utilizados na degradação de hormônios.

Hormônio	Processo	Remoção (%)	Referência	
E1	Filtro biológico	67	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	
	Fotocatálise TiO ₂	97	(Chen <i>et al.</i> , 2007)	
	Lodo ativado		83	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)
			74	(Johnson <i>et al.</i> , 2000)
			61	(Baronti <i>et al.</i> , 2000)
			83	(Esperanza <i>et al.</i> , 2007)
			86	(Nakada <i>et al.</i> , 2006)
Ozonização	> 80	(Nakada <i>et al.</i> , 2007)		
E2	Biológico anaeróbio	50-90	(Roque, 2009)	
	Carvão ativado granular	> 90		
	Fenton	40	(Yaping <i>et al.</i> , 2008)	
	Filtração	> 90	(Roque, 2009)	
	Filtro biológico	92	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)	

	Fotocatálise TiO ₂	100	(Ikehata <i>et al.</i> , 2006)
		97	(Chen <i>et al.</i> , 2007)
	Foto-Fenton	> 85	(Ikehata <i>et al.</i> , 2006)
		86	(Yaping <i>et al.</i> , 2008)
		75	(Feng <i>et al.</i> , 2005)
	Fotólise	> 90	(Roque, 2009)
	Lodo ativado	10-50	
		85	
		59-100	(D'ascenzo <i>et al.</i> , 2003; Onda <i>et al.</i> , 2003)
		75	(Servos <i>et al.</i> , 2005)
	Nanofiltração	> 90	(Roque, 2009)
	Nitrificação	> 90	
	Oxidação avançada	50-90	
	Ozonização	> 90	
		100	
		> 80	(Nakada <i>et al.</i> , 2007)
		> 99	(Bila <i>et al.</i> , 2005)
90		(Liu <i>et al.</i> , 2005)	
Ozonização/ peróxido	100	(Ikehata <i>et al.</i> , 2006)	
UV/ peróxido	100		
E3	Lodo ativado	95	(Baronti <i>et al.</i> , 2000)
		80	(Esperanza <i>et al.</i> , 2007)
EE2	Biológico anaeróbio	50-90	(Roque, 2009)
	Carvão ativado granular	> 90	
	Filtração	> 90	
	Filtro biológico	64	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)
	Fotólise	10-50	(Roque, 2009)
	Lodo ativado	< 10	
		78	(Ternes <i>et al.</i> , 1999a)
		71-78	(D'ascenzo <i>et al.</i> , 2003)
		40	(Esperanza <i>et al.</i> , 2007)
		85	(Baronti <i>et al.</i> , 2000)
	Nanofiltração	> 90	(Roque, 2009)
	Nitrificação	> 90	
	Oxidação avançada	50-90	
Ozonização	> 90		
	>97	(Huber <i>et al.</i> , 2003)	

O tratamento convencional de águas residuais é, basicamente, constituído de três processos principais, são eles:

- Processos Físicos: utilização de forças físicas para a remoção de poluentes (ex.: adsorção, gradeamento, sedimentação, flotação, filtração e diluição);

- Processos Químicos: utilização de produtos químicos ou de reações químicas para a remoção ou conversão de poluentes (ex.: precipitação);

- Processos Biológicos: remoção pela atividade biológica de um consórcio de microorganismos aeróbios e anaeróbios (ex.: lodos ativados, leitos percoladores).

KÖRNER *et al.* (2000), investigaram a remoção da atividade estrogênica, através da aplicação ensaio E-screen, em uma ETE, provida de dispositivos de purificação mecânica (clarificação primária), tratamento de lodos ativados e remoção biológica de fosfato e de nitrato (nitrificação/desnitrificação), na Alemanha. O ensaio E-screen é considerado um ensaio muito sensível, confiável e relativamente simples, com o qual podem ser analisadas substâncias simples ou múltiplas substâncias químicas ao mesmo tempo e se baseia no crescimento de células específicas, na presença de estrógenos ou compostos que os mimetizam (Körner *et al.*, 2000). Os autores determinaram que 90% da atividade estrogênica foram removidas e apenas 2,8% foi encontrada no lodo biológico, o que levou a concluir que a maior parte das substâncias responsáveis pela estrogenicidade do esgoto doméstico foi, de fato, biodegradada e não ficaram adsorvidas no lodo ativado. No entanto, as taxas de eliminação individuais das substâncias variaram, sendo que algumas foram completamente removidas e outras foram detectadas no efluente da ETE. Da mesma forma, CARBALLA *et al.*, (2004) investigaram a remoção do E2 e da E1 nas ETEs espanholas e observaram que o E2 teve apenas 20% de remoção durante o tratamento primário. Durante o tratamento biológico (lodos ativados) pode-se remover 47% do E2 presente inicialmente, alcançando uma remoção global de 65%, aproximadamente. Um fato importante foi observado durante o estudo: as concentrações de E1 aumentaram durante o tratamento. Tal acontecimento indica que, sob condições oxidativas, o E2 pode ter sido convertido em E1, o qual é mais lentamente degradado (Carballa *et al.*, 2004).

A forte dependência da remoção da atividade estrogênica, medida utilizando uma cepa de levedura transfectadas com o gene humano do receptor de estrógeno, com o tipo de processo utilizado foi claramente demonstrada em 20 ETEs suecas (Svenson *et al.*, 2003). No estudo realizado em Belo Horizonte – MG por MOREIRA (2008), citado anteriormente, hormônios foram monitorados no afluente e efluente de três ETEs. Duas das estações monitoradas utilizavam o processo de tratamento convencional e, a terceira, sistemas de filtração direta. Foram detectadas eficiências médias de 30 e 100% pelo tratamento convencional, e 52% por filtração direta para o E2. Enquanto que, para

o EE2, as eficiências foram de 4,5 e 40%, pelo processo convencional e 100% pela filtração direta.

CIRJA *et al.* (2008) averiguaram os fatores que influenciam a remoção de compostos farmacêuticos e DEs das águas residuais por meio de um sistema de tratamento convencional (STC), composto pelos processos de decantação primária, tratamento biológico por lodos ativados e decantação secundária, e de um bioreator de membranas, exercendo micro e nanofiltração dentro do tanque de arejamento. Apesar da presença de cargas iônicas nas moléculas de diversos fármacos e do seu baixo valor de coeficiente de partição (K_{ow}), o destino destes compostos nos sistemas de tratamento de água residual pode ser influenciado pelas interações hidrofóbicas com o lodo. Assim, a adsorção e remoção de micro poluentes em STC de águas residuais ou em bioreatores de membrana (BRM), são fortemente dependentes do seu K_{ow} ; desta forma, os compostos hidrofóbicos que afluem a uma ETE são adsorvidos, enquanto que os compostos polares não serão removidos através deste processo (Giger *et al.* (2003), citado por (Cirja *et al.*, 2008)).

2.6. PROCESSOS FÍSICOS

Os processos físicos de tratamento de efluentes líquidos englobam um conjunto de operações físicas e mecânicas, como coagulação, floculação, sedimentação, decantação, flotação, filtração e adsorção. Porém, essa técnica tornou-se pouco utilizada por proporcionar, unicamente, a transferência de fase dos contaminantes (fase líquida para a fase sólida) não possibilitando sua eliminação (Klavarioti *et al.*, 2009). Como apresentam baixa seletividade e capacidade limitada para retenção de poluentes, em geral necessitam de um pós-tratamento para decompor os compostos orgânicos. Nestes processos, geralmente, é originada uma segunda fase (lodo e vapores) que deverá receber um tratamento futuro, antes do rejeite (Gonçalves, 2005). A adsorção em carvão ativado retira os contaminantes da matriz de interesse através sua passagem pelo carvão, ficando retidos no mesmo, produzindo um resíduo sólido, que pode ser prejudicial quando liberado no meio ambiente (Gonçalves, 2005). Para o processo de adsorção, foi mostrado que a quantidade de partículas adsorvidas depende do tamanho e aspereza das partículas dos contaminantes, isto é, depende da superfície das partículas disponíveis, bem como das características do material no qual se efetuará a adsorção (Auriol *et al.*, 2006).

2.6.1. Processos utilizando membranas

Nessa classe de tecnologias, estão inseridas a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI), apresentadas na Tabela 6. Em todas as técnicas a remoção acontece devido à carga e ao volume molecular (Schafer *et al.*, 2003).

Tabela 6. Tipos de processos de tratamento envolvendo o uso de membranas.

Processo	Descrição
MF	Processo de filtração onde um fluido passa através de uma membrana microporosa. A dimensão típica dos poros varia na faixa de 0,1-10 μm e essa técnica pode ser usada para remover partículas com diâmetros superiores a 0,1 μm . Esse processo difere da osmose inversa e da nanofiltração porque não utiliza sistemas de pressão para forçar a passagem da água de uma zona de menor pressão para outra de maior pressão.
UF	Processo de separação por membranas promovida pela diferença de pressão através da mesma. Retém macromoléculas (massa molar entre 500 e 500000 <i>Daltons</i>), tais como gorduras, emulsões, proteínas polímeros (Peppin <i>et al.</i> , 2001).
NF	Processo de separação também por membranas capaz de reter partículas de dimensões superiores a 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo por essa razão utilizado na remoção de íons metálicos multivalentes responsáveis pela dureza da água (Metcalf <i>et al.</i> , 2003). As membranas utilizadas apresentam características intermediárias entre a ultrafiltração e a osmose inversa (Schafer <i>et al.</i> , 2003).
OI	Processo de filtração onde há a passagem forçada da água através de uma membrana, retendo o soluto de um lado e a passagem do solvente puro para outro. Recebe tal denominação porque ocorre o inverso da osmose, onde o movimento natural do solvente acontece da zona de menor concentração de soluto para a de maior. A membrana semipermeável utilizada contém minúsculos poros, que retém moléculas com estrutura de menor dimensão que a água, mas outras substâncias, como pesticidas e herbicidas, passam pelos poros da membrana. A diferença de pressão osmótica é função das características do soluto, bem como da sua concentração e temperatura (Metcalf <i>et al.</i> , 2003). A osmose inversa difere da nanofiltração porque esta retém somente íons multivalentes (Schafer <i>et al.</i> , 2003).

Os contaminantes emergentes podem ser removidos através da NF ou da OI, mas ficarão acumulados no concentrado (Schäfer *et al.*, 2002). CHANG *et al.* confirmaram que os hormônios naturais podem se acumular em concentrações significativas nas membranas do processo de MF (Chang *et al.*, 2002). Segundo SCHÄFER *et al.*, um pré-tratamento das águas residuais, seguido por um processo de MF ou UF em combinação com adsorção em CAP poderia eliminar uma quantidade considerável de micropoluentes orgânicos (Schäfer *et al.*, 2002). FERNANDES (2007)

usando um tratamento por associação de processos químicos e físicos (pré-oxidação com hipoclorito de sódio, adsorção em CAP e tratamento físico-químico) alcançou eficiências de remoção superiores a 97,5% de EE2 (Fernandes, 2007).

2.7. PROCESSOS BIOLÓGICOS

O tratamento biológico de esgotos é uma tentativa de reproduzir os processos naturais que ocorrem na natureza, como a autodepuração, em um ambiente com pH, temperatura e concentração de oxigênio dissolvido controlados. Assim é criado um ambiente propício para o desenvolvimento dos microrganismos, permitindo que os processos naturais ocorram a taxas mais elevadas, propiciando maior eficiência (Gonçalves, 2005; De Rezende, 2010). No corpo receptor, a matéria orgânica é degradada pela flora microbiana presente, ocorrendo o processo de autodepuração. Os processos biológicos podem ser divididos em dois tipos (Gonçalves, 2005):

- **Processos Aeróbios:** é empregada uma associação microbiana que utiliza o oxigênio molecular como aceptor final de elétrons para promover a estabilização da matéria orgânica (MO). Entre os sistemas aeróbios podem ser citados as lagoas aeradas, os filtros biológicos percoladores e o sistema de lodos ativados.

- **Processos Anaeróbios:** os microrganismos, basicamente bactérias e arqueas, degradam a MO presente na ausência de oxigênio molecular levando à formação de metano e dióxido de carbono, tendo como aceptor de elétrons uma das espécies NO_3^- ou SO_4^{2-} . Digestores de lodo, os tanques sépticos e as lagoas anaeróbias são alguns exemplos dos processos anaeróbios.

Os tratamentos baseados em processos biológicos são largamente utilizados, devido à sua capacidade de degradar grande parte de MO biodegradável presente no meio aquático. O baixo custo associado à possibilidade de processamento de elevados volumes de efluentes o torna a técnica mais utilizada na remoção de compostos orgânicos atualmente (Gonçalves, 2005). No entanto, nem todos os contaminantes presentes nas águas são completamente degradados por essa técnica, como por exemplo, os alquilfenóis e os estrogênios esteróides, considerados produtos de degradação da biodegradação incompleta dos seus respectivos compostos de origem (Johnson *et al.*, 2001). O lodo formado é uma massa líquida de microrganismos que se alimentam da MO contida no efluente do decantador, e que se proliferam na presença de oxigênio. Um estudo onde foi feita a análise dos lodos produzidos durante o tratamento por lodos ativados mostrou que parte dos compostos orgânicos e seus subprodutos adsorvidos nos

flocos de lodo causaram problemas de poluição secundária para eliminação dos lodos e reutilização, representando riscos à vida humana e diversas classes de animais (Badawy *et al.*, 2009). Quando os lodos formados nas instalações das ETEs, que contêm essas substâncias químicas, são utilizados em áreas agrícolas, como fertilizantes, podem ser carregados para águas superficiais ou contaminar alimentos (Nichols *et al.*, 1997). Porém, devido à falta de monitoramento desses resíduos e o custo adicional para seus tratamentos, esse fato é negligenciado.

SCHÄFER E WAITE (2002) estudaram as interações de estrogênios naturais com partículas do tratamento por lodos ativados. Os resultados encontrados mostraram que a quantidade adsorvida depende do tamanho e aspereza das partículas de contaminante, bem como as características do material (Auriol *et al.*, 2006). TERNES *et al.* (1999a) estudaram a eficiência de remoção de uma série de estrogênios naturais e sintéticos, entre eles E1 e EE2, no esgoto de uma ETE municipal, perto de Frankfurt e encontraram valores baixos (< 10%). Os resultados mostraram que após um período de 1-3 horas, 95% do E2 foi oxidado a E1, e 50% desta foi degradada após 24 horas. Aproximadamente 20% do EE2 foi degradado nos experimentos em batelada durante 24 horas (Ternes *et al.*, 1999a). O comportamento e remoção dessas substâncias nas ETE dependem de suas propriedades físico-químicas, bem como, a configuração e operação das ETE (Clara *et al.*, 2004).

Estudos, realizados no Canadá, sobre a distribuição dos estrógenos naturais em 18 ETEs municipais, relata que os filtros biológicos aeróbicos reduziram a concentração inicial de E1 em mais de 95% em menos de 24 horas. No entanto, mesmo após 120 horas, ainda poderiam ser detectados traços do hormônio (Servos *et al.*, 2005). Em outro estudo, os autores concluíram que os filtros biológicos são menos eficazes do que os sistemas de lodos ativados para eliminar a atividade estrogênica dos hormônios (Svenson *et al.*, 2003). Da mesma forma, ESPERANZA *et al.* relataram uma eficiência de remoção para E1, E2 e EE2 de 58%, 100% e 75%, respectivamente, para tratamento em um tanque de aeração com digestão anaeróbica, e 52%, 94% e 50% utilizando um tanque de aeração com digestão aeróbica (Esperanza *et al.*, 2004).

A adsorção no lodo biológico é de grande importância no tratamento, pois ocorre logo no primeiro estágio do processo (biodegradação). Ao tratamento biológico segue-se a decantação secundária, onde ocorre a separação entre os flocos biológicos (massas biologicamente ativas resultantes de processos da floculação de partículas coloidais orgânicas e inorgânicas e de células vivas) e a água residual (Figura 5). Esta

separação dá origem a um efluente secundário clarificado e a lodos espessados que, em parte, são recirculados para o tanque de arejamento, visando manter a relação alimento/microrganismos (F/M – em inglês, *food/microorganisms*). Os lodos formados no tanque de arejamento apresentam boas características de sedimentação quando os valores de F/M variam em intervalos distintos. A cada um desses intervalos correspondem determinados estados de atividade dos microrganismos, que caracterizam os respectivos regimes do sistema (Roque, 2009). Uma vez que os esteróides são compostos orgânicos hidrofóbicos de baixa volatilidade, a adsorção no lodo poderia apresentar um bom desempenho na remoção de compostos mais hidrofóbicos, como o EE2, enquanto que para compostos pouco hidrofóbicos, tais como E3, a biodegradação seria uma melhor alternativa (Johnson *et al.*, 2001). Porém, o processo de adsorção não elimina o problema, simplesmente transfere os contaminantes da água para o lodo, que, muitas vezes, é despejado no meio ambiente contendo essas substâncias.

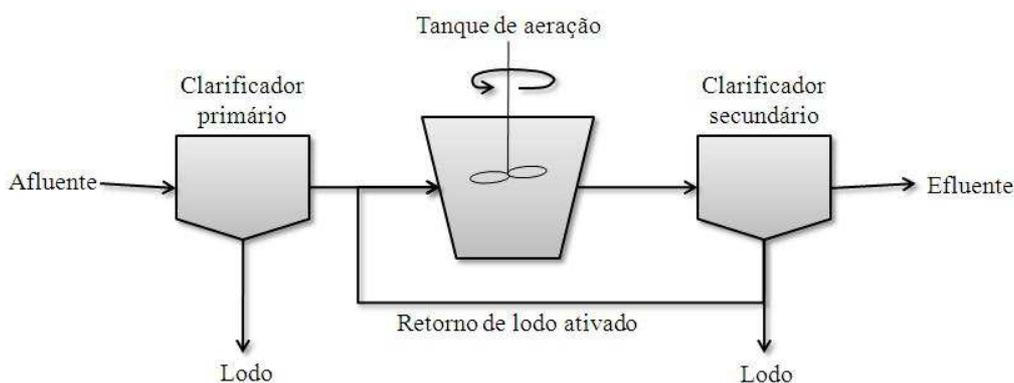


Figura 3. Diagrama de blocos representando o sistema convencional de lodos ativados (Metcalf *et al.*, 2003)

Algumas desvantagens pertinentes na utilização dessa técnica são a baixa velocidade de decomposição, a necessidade de grandes áreas físicas para o tratamento e a geração de resíduos. Além disso, também pode ser sensível à variação da concentração do contaminante e ineficaz para o tratamento de algumas substâncias recalcitrantes (De Oliveira, 2008). A temperatura é um parâmetro de grande influência na atividade microbiana. Em temperaturas elevadas, os processos de adsorção são atingidos mais rapidamente e, conseqüentemente, as taxas de degradação e crescimento bacteriano são superiores (Roque, 2009).

2.8. PROCESSOS QUÍMICOS

No processo químico, a degradação é essencialmente realizada através de reações de oxi-redução, as quais, em geral, convertem quimicamente contaminantes nocivos em compostos menos agressivos ou menos tóxicos para promover a mineralização dos compostos orgânicos em água e gás carbônico. Os agentes oxidantes normalmente empregados nas ETEs são o ozônio (O₃), cloro (Cl₂ ou HOCl), dióxido de cloro (ClO₂), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), permanganato (MnO₄) e oxigênio (O₂) (Metcalf *et al.*, 2003). Destes, os mais comumente aplicados são o O₃ e Cl₂. O surgimento de subprodutos indesejáveis altamente tóxicos águas contendo diversos poluentes, inclusive o fenol, como organoclorados, é a principal desvantagem do uso do cloro no processo (Klavarioti *et al.*, 2009). Por outro lado, ASANO (2007) apresenta as desvantagens do uso do O₃ no tratamento de efluentes devido a sua instabilidade (aproximadamente 3 segundos em fase gasosa), complexidade operacional, alto consumo de energia e o elevado custo de instalação e operação, relativamente superior ao de outras soluções, como o cloro. Porém, deve-se atentar para o fato de que este processo é eficaz na degradação de muitos contaminantes recalcitrantes. O peróxido de hidrogênio apresenta alto potencial de oxidação, mas sua estabilidade depende do pH da solução e sua eficiência está limitada a uma concentração limite (Wittmann *et al.*, 1998).

Segundo METCALF E EDDY (2003), o O₃ pode ser produzido por eletrólise, por reações fotoquímicas ou radioquímicas, através de descargas elétricas, podendo ainda ser produzido através da luz ultravioleta (UV). O método de produção de O₃ através de descarga elétrica é utilizado em aplicações de desinfecção de águas. Esse oxidante apresenta um elevado potencial de oxidação e é capaz de promover a mineralização de compostos orgânicos em solução básica. Porém, devido a sua alta instabilidade, citada anteriormente, sua armazenagem é impedida e exige que sua produção seja realizada *in situ*.

Estudos relacionados aos PAOs com o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio, luz UV, TiO₂, Fe²⁺ e suas associações tem apresentados bons resultados para substâncias que apresentam reduzidas taxas de degradação quando submetidos aos tratamentos convencionais (Silva *et al.*, 2006; Klammerth *et al.*, 2009; Rizzo *et al.*, 2009). Algumas das principais frentes de pesquisa com a utilização de PAOs são as investigações e tratamentos de substâncias resistentes e/ou que apresentam significativo grau de toxicidade ambiental (Luck *et al.*, 1997; Ikehata *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2006; Klavarioti *et al.*, 2009), como os fármacos, que incluem hormônios e antibióticos (Melo

et al., 2009), corantes (Vianna *et al.*, 2008), pesticidas (Fallmann *et al.*, 1999), efluentes de estações de tratamentos industriais (Huang *et al.*, 1993) e de tratamento de água potável (Bekbolet *et al.*, 2005), entre outros.

2.9. PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

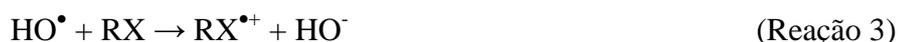
A principal e mais pertinente característica dos PAOs é a formação de radicais hidroxila (HO^\bullet) durante o processo de descontaminação com compostos orgânicos. Esse radical apresenta um alto potencial padrão de oxidação frente a outras substâncias (Tabela 8), o que lhe concede a característica de ser um forte oxidante, sendo capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos, levando-os a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Maletzky *et al.*, 1999).

Tabela 7. Potenciais de oxidação dos principais oxidantes utilizados nos PAOs.

Oxidante	Potencial de Oxidação (V vs. NHE)
F^\bullet	3,03
HO^\bullet	2,80
$\text{O} (^1\text{D})$	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,78
MnO_4^{-1}	1,67
Cl_2O	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Fonte: (Legrini *et al.*, 1993)

Além disso, tais espécies formadas apresentam um crescente uso no tratamento de esgoto por apresentarem baixa seletividade, aumentando a eficiência do processo (Andreozzi *et al.*, 1999). A degradação de moléculas orgânicas através da geração de radicais OH^\bullet se dá pela seguinte seqüência de reações: (Legrini *et al.*, 1993)



O principal mecanismo de decomposição de contaminantes orgânicos é o de abstração de hidrogênio (Reação 1), produzindo um radical orgânico, que reage

rapidamente com O₂ dissolvido para gerar um radical orgânico peroxil (RHO[•]). Esse último inicia a oxidação térmica, mineralização do substrato para o dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Reação 2). Outros mecanismos de degradação como a transferência de elétrons (Reação 3) e adição eletrofílica de ligações insaturadas (reação 4) são observados (Legrini *et al.*, 1993).

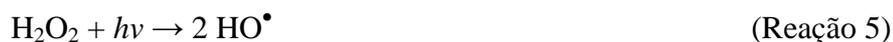
Os PAOs podem ser classificados de duas formas. Quanto à forma de produção do radical hidroxila (Tabela 9), podem ser fotoquímicos (em presença de radiação UV) ou não fotoquímicos (ausência de luz UV). Também, podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, dependendo da fase em que se encontra o oxidante e sendo esta a classificação mais comumente utilizada.

Tabela 8. Classificação dos PAOs de acordo com uso de radiação e os oxidantes utilizados em cada processo.

Oxidantes	Processo	
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	Fenton	Processos não fotoquímicos
H ₂ O ₂ / Fe ³⁺		
O ₃ / H ₂ O ₂	Ozonização com peróxido	
TiO ₂ / UV/ O ₂	Fotocatálise	Processos fotoquímicos
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / Fe ³⁺ / UV	Foto-Fenton	
O ₃ / UV	Ozonização com UV	
H ₂ O ₂ / UV	Fotólise com peróxido	

Os procedimentos fotoquímicos homogêneos empregam a radiação UV para formar [•]OH. No caso da fotocatalise heterogênea, o semicondutor absorve luz UV para gerar o oxidante principalmente a partir da água adsorvida e íons hidróxido (Legrini *et al.*, 1993).

No processo de fotólise com peróxido, o mecanismo mais aceito para a formação dos radicais hidroxila é a clivagem homolítica, em λ = 254 nm, da molécula de peróxido de hidrogênio (Reação 5). A taxa da fotólise depende do pH e aumenta em condições mais alcalinas (Legrini *et al.*, 1993).



O espectro de UV é arbitrariamente dividido em três faixas: UV-A, UV-B e UV-C. Destas, apenas as faixas UV-A e UV-C são utilizadas em aplicações ambientais e estão descritas na Tabela 10.

Tabela 9. Tipos de radiações ultravioletas aplicadas em tratamentos ambientais.

Radiação	Características
UV-A	Conhecida como radiação de longo λ , radiação UV-próximo ou, ainda, luz negra; emitem radiação na faixa de 315-400 nm e a maioria tem pico de emissão em 365 nm e em 350 nm.
UV-C	Conhecida como radiação de pequeno λ ; emitem na faixa de 200-280 nm e são utilizadas na desinfecção de água e efluente.

O maior inconveniente desses sistemas é a alta demanda de energia elétrica para dispositivos como ozonizadores, lâmpadas UV, entre outros, tornando-os economicamente inviável, porém, as aplicações futuras pode ser melhorada através do uso de catálise e energia solar. Por isso, (Andreozzi *et al.*, 1999) sugerem o uso dos PAOs como tratamento adequado apenas quando pequenas quantidades de conteúdo carbono orgânico dissolvido (COD) estão presentes, ou seja, abaixo de 5 g L^{-1} , uma vez que maiores teores de COD consumiria grandes quantidades de reagentes. Quando isso não é possível, outras técnicas mais convenientes, como a oxidação úmida e incineração, podem tratar os efluentes. Em resumo, sua aplicação parece aconselhável apenas quando mais opções econômicas não podem ser usados, ou associada ao tratamento biológico (Scott *et al.*, 1995; Oller *et al.*, 2010) de duas maneiras:

- PAO como pré-tratamento: Águas residuais tóxicas, inibidoras ou refratárias aos microrganismos podem ser quimicamente pré-tratadas para obter intermediários biodegradáveis, que serão futuramente tratados no reator biológico.
- PAO como pós-tratamento: Se os compostos na água residual não são nem inibidores nem tóxicos, então o pré-tratamento biológico pode ser usado para remover a fração biodegradável das águas contendo ambos compostos refratários e biodegradáveis, deixando a oxidação química ao passo seguinte para a fração refratária residual.

Em ambos os casos, a combinação do tratamento biológico com a oxidação química aproveita os pontos fortes individuais destas tecnologias para atingir uma determinada qualidade de efluentes e, ao mesmo tempo minimizar o custo (Oller *et al.*, 2010).

2.9.1. Processos Heterogêneos

Geralmente, os PAOs heterogêneos utilizam semicondutores como catalisadores das reações. Os semicondutores são sólidos que apresentam condutividade

elétrica intermediária entre as dos condutores e as dos isolantes, e são compostos por duas bandas de energia: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Quando expostos a uma radiação, elétrons da BV, de menor energia absorvem fótons e são promovidos para a BC (e^-_{BC}), de maior energia. Tal acontecimento gera lacunas com potenciais positivos (h^+_{BV}), na faixa de 2,0 a 3,5V, dependendo do semicondutor e do pH. Esses potenciais são suficientemente positivos para gerar $\bullet\text{OH}$, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subseqüentemente oxidar os contaminantes orgânicos. Os semicondutores mais utilizados nessa técnica são calcogenetos metálicos (CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, CdTe) e óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO, SnO_2 , WO_3) por serem excelentes doadores de elétrons de superfície, o que favorece a oxidação de outros compostos químicos (Muñoz *et al.*, 2006; Rizzo *et al.*, 2009).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve o catalisador suportado em material adequado e colocado em meio ao fluxo de efluente contaminado, e o processo acontece em quatro etapas. Primeiro há a excitação do semicondutor com a luz de energia igual ou maior que o seu *band gap*, que então gera pares de elétrons-lacuna (e^-/h^+) (Reação 6). A seguir ocorre a reação redox entre espécies adsorvidas e cargas foto-geradas, no caso o oxigênio é a espécie reduzida devido às condições aeróbias do processo, gerando o radical superóxido (Reações 7 a 9). Por fim, ocorre a dessorção dos produtos da reação redox com a regeneração do semicondutor para reiniciar o processo.



Sendo: h^+_{BV} = fortemente oxidante e e^-_{BC} = moderadamente redutor

As reações fotocatalíticas acontecem na superfície do catalisador e a formação dos OH^\bullet é observada pelas lacunas geradas na BV e nas transições dos elétrons para a BC (Figura 9).

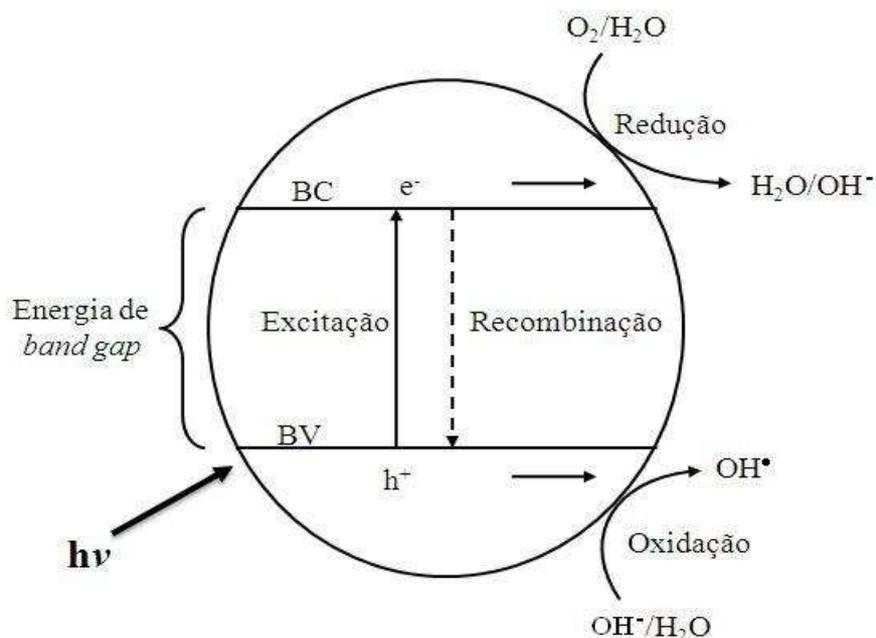


Figura 4. Esquema do mecanismo de foto-ativação do semicondutor (Kunz et al., 2002).

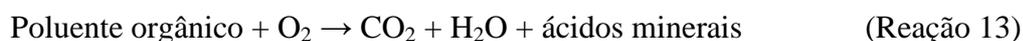
2.9.1.1. Fotocatálise Heterogênea com Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) em particular, tem sido demonstrado ser um excelente catalisador de oxidação de uma infinidade de compostos orgânicos e inorgânicos, e por esta razão é o semicondutor mais intensamente estudado (Herrmann, 2005; Rizzo *et al.*, 2009). Tal superioridade se dá por causa de características como boa estabilidade química, relativa insolubilidade, alto potencial redox da banda de valência para catalisar diversas reações, capacidade de gerar lacunas altamente oxidativas e elétrons e custo relativamente baixo. O titânio, na sua forma mais estável, como um óxido, pode ser encontrado em três formas cristalinas possíveis: brookita, rutilo e anatase. Mas só o rutilo e a anatase são importantes na fotocatalise, sendo que este último proporciona as mais altas taxas de formação de $\cdot\text{OH}$ (Malato Rodríguez *et al.*, 2004; Gonçalves, 2005).

A respeito do mecanismo (Reação 10), foram observadas experimentalmente duas reações de oxidação: a transferência de elétrons do substrato adsorvido (RX) e transferência dos elétrons das moléculas de água adsorvidas (água e hidroxila) (Parra *et al.*, 2000).



Todavia, uma recombinação interna de uma quantidade significativa dos pares e^-/h^+ pode ocorrer, com liberação de calor (Reação 11) (Nogueira *et al.*, 1998). Esse processo provoca a redução do rendimento quântico da oxidação, bem como da atividade fotocatalítica do semicondutor. Esse problema pode ser revertido com a adição de substâncias chamadas aceptores irreversíveis de elétrons (*irreversible electron acceptors* - IEA), que reagem com os elétrons da BC ou com os radicais superóxidos. Elas se dissociam e fornecem uma rota alternativa para gerar $\bullet\text{OH}$. O peróxido de hidrogênio é capaz de exercer tal função, aumentando consideravelmente a taxa de fotodegradação, devido à formação desses oxidantes (Reação 12).



Resumidamente, os parâmetros mais importantes que afetam o desempenho da fotocatalise heterogênea são oxigênio dissolvido, pH, concentração de catalisador, a concentração inicial de substrato, intensidade de radiação e temperatura (Ortiz, 2006).

Uma variedade de processos avançados utilizando catalisadores foi desenvolvida em escala comercial para tratamento de água e ar contaminados (Usepa, 1998). OHKO *et al.* (2002) utilizaram a fotocatalise com TiO_2 para promover a degradação do E2 obtendo mais de 99% de eficiência na remoção deste composto após 30 minutos (Ohko *et al.*, 2002)

2.9.1.2. Fotoeletrocatalise

Essa técnica é um tipo de fotocatalise, porém apresenta maior eficiência por causa da combinação de um potencial positivo fixo sob luz UV, dificultando a recombinação de cargas no catalisador e, conseqüentemente, elevando o tempo de vida do par $e^-_{\text{BC}}/h^+_{\text{BV}}$. Ainda, se forem adicionadas pequenas quantidades controladas de impurezas metálicas no semicondutor (dopagem) é possível aumentar a eficiência do processo, devido ao aumento da velocidade de transferência de carga (Roloff, 2007). Desse modo, a fotoeletrocatalise do contaminante orgânico deve ocorrer na superfície do eletrodo de TiO_2 (ânodo), irradiado e mantido sob potencial positivo constante. Nesse processo a água adsorvida doa elétrons às lacunas do semicondutor, originando

$\bullet\text{OH}$, que levam a degradação dos poluentes. Uma vez que a água ou o oxigênio dissolvido na mesma podem ser receptores de elétrons, estes são transportados da BC até o contra eletrodo (cátodo), como mostra a Figura 10.

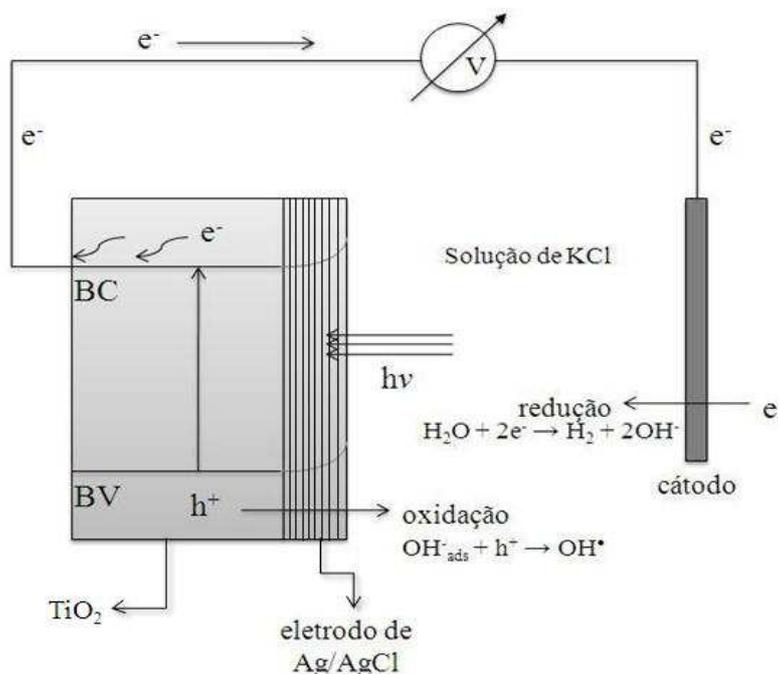


Figura 5. Esquema de um sistema fotoeletroquímico em solução de KCl (Roloff, 2007).

2.9.2. Processos Homogêneos

2.9.2.1. Fotólise UV/Peróxido de Hidrogênio

O processo UV/H₂O₂ tem a simplicidade como principal vantagem em relação aos demais PAOs. A única substância química necessária é o peróxido de hidrogênio, adquirido em solução a uma concentração de 30% (v/v) e facilmente estocada e preservada. A técnica é eficiente quando a solução contaminada contendo peróxido é irradiada com luz UV ($\lambda < 280 \text{ nm}$), que promove a fissão homolítica do mesmo, gerando dois $\bullet\text{OH}$, responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos a CO₂, H₂O e sais inorgânicos (Reações 14 e 15).



A radiação UV é, na maioria das vezes, fornecida por lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão com pico de emissão em $\lambda = 254 \text{ nm}$. Estas lâmpadas podem ser facilmente encontradas no mercado. Porém, o H₂O₂ tem máxima absorção em $\lambda =$

220 nm, o que torna necessário o uso de lâmpada UV com λ mais adequado. O uso dessas lâmpadas torna necessária a adição de uma alta concentração de H_2O_2 no meio reacional para gerar uma quantidade suficiente de $\cdot\text{OH}$, devido à sua baixa absorvidade molar. Entretanto, o excesso de peróxido pode reagir paralelamente com os oxidantes, minimizando a eficiência da degradação dos poluentes (Reação 16). As lâmpadas de média pressão, alta intensidade e que emitem radiação em uma faixa espectral mais ampla (210-240 nm), tais como as lâmpadas de Hg dopadas com Xenônio, que apresentam emissão na faixa de 210-240 nm, onde a absorvidade molar do H_2O_2 é maior (Legrini *et al.*, 1993). Porém apresentam um custo maior em relação às de vapor de mercúrio.



2.9.2.2. Ozonização com UV e/ou Peróxido de Hidrogênio

De modo geral, nas reações de degradação, o ozônio tende a reagir preferencialmente com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos, etc.) e é responsável por quebrar as ligações duplas carbono-carbono nas reações orgânicas, via mecanismo de ozonólise. Assim, a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente lentas, com valores típicos entre 10^{-1} e $10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, o que a faz ineficaz na oxidação completa dos compostos orgânicos (Mahmoud *et al.*, 2007). No entanto, a utilização de radiação UV e/ou de H_2O_2 torna essa técnica um processo avançado de oxidação e capaz de mineralizar uma ampla variedade de contaminantes. O ozônio reage com a carga orgânica do efluente por duas rotas possíveis: pela reação direta com a molécula de ozônio, que não é viável para o tratamento de DÊs (Reação 17), e pela reação com $\cdot\text{OH}$ gerados pela decomposição do mesmo (Reação 18), no qual é 10^6 - 10^9 vezes mais rápida do que a primeira (USEPA, 1998).



Visto que a reação direta do ozônio molecular não promove a mineralização completa dos contaminantes recalcitrantes, pode ser conveniente usar um oxidante adicional menos seletivo, como o peróxido de hidrogênio (Gonçalves, 2005). A formação do $\bullet\text{OH}$ é o precursor da oxidação dos poluentes (Reação 19).

O pH é um fator importante nessa técnica, pois dependendo do seu valor, um mecanismo é prevalecido. Em condições ácidas ($\text{pH} < 4$) ocorre o ataque direto do ozônio molecular sobre o substrato e em condições alcalinas ($\text{pH} > 10$) a decomposição é feita indiretamente, via mecanismo radicalar (De Moraes, 2005; De Freitas, 2008; Martins, 2009; Nolasco, 2009). Então, dependendo do comportamento do ozônio em meio aquoso, a seletividade do ozônio pode ser alta (reação direta) ou baixa (reação indireta). Esse processo pode ser usado no tratamento de micropoluentes (ppb), com valores de pH entre 7 e 8.

Outra maneira de se obter uma eficiência maior e mais rápida é utilizando a irradiação com luz UV, também através da geração de $\bullet\text{OH}$ (Malato *et al.*, 2002). Irradiação do ozônio na água produz peróxido de hidrogênio (Reação 20), que sofre fotólise, formando as espécies radicalares em questão (Reação 21). No entanto, do ponto de vista fotoquímico, o espectro de absorção do ozônio apresenta uma absorção muito maior que a do peróxido de hidrogênio a 254 nm (Andreozzi *et al.*, 1999).

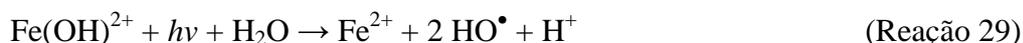


Mais ainda, é possível aperfeiçoar a técnica combinando-se os sistemas descritos anteriormente e formando um sistema $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ caracterizado pelas Reações 22 a 25 (Malato *et al.*, 2002).



2.9.2.3. Processo Fenton e Foto-Fenton

O processo Fenton é a reação espontânea de decomposição do H₂O₂ catalisada por íons ferrosos (Fe²⁺) em meio ácido (pH igual ou menor que 2,8) e temperatura ambiente, levando a formação de radicais [•]OH (Reação 26). A espécie Fe³⁺ formada também pode catalisar o processo de decomposição do H₂O₂, numa reação chamada Tipo-Fenton (Pignatello, 1992).



Quando exposta à radiação UV (290-400 nm), ocorre uma redução dos íons Fe³⁺, regenerando a espécie Fe²⁺ inicial (Reação 29), que reage com H₂O₂ pela reação de Fenton, produzindo mais espécies radicalares (Reações 26 a 28). Como nos outros processos fotoquímicos, os radicais hidroxila formados são as espécies responsáveis pelo processo de degradação dos contaminantes orgânicos presentes no meio, promovendo a oxidação dos mesmos (Faust *et al.*, 1990; Kim *et al.*, 1998; Nogueira *et al.*, 2002).

A velocidade de degradação de substâncias orgânicas é menor com reagente Fe³⁺/H₂O₂ do que com Fe²⁺/H₂O₂, possivelmente devido à menor reatividade do Fe³⁺ em relação ao H₂O₂. Apesar disso, a utilização de Fe³⁺ pode ser viável, visto que neste estado de oxidação o ferro é mais abundante e tem menor custo.

A reação de Foto-Fenton é dependente do comprimento de onda e o rendimento quântico de formação do íon ferrihidroxilato diminui com o aumento do comprimento de onda (Faust *et al.*, 1990). Comumente são utilizados fótons de baixa energia, com λ de 300 nm (região UV-A) (Andreozzi *et al.*, 1999), até 580 nm (região UV-C) (Ruppert *et al.*, 1993; Krutzler *et al.*, 1999). Portanto, essas reações podem ser conduzidas por energia solar, levando a uma redução do custo (Bauer *et al.*, 1997). Outra vantagem do Foto-Fenton em relação ao processo Fenton é o fato de utilizar concentrações de Fe²⁺ menores. Ainda, estudos comprovaram que a utilização de radiação UV torna mais eficiente o processo de mineralização dos contaminantes (Legrini *et al.*, 1993; Bossmann *et al.*, 1998; Neyens *et al.*, 2003; Will *et al.*, 2004).

Porém ambos os processos apresentam a desvantagem de consumir continuamente o H_2O_2 (De Moraes, 2005; De Freitas, 2008).

Pesquisas envolvendo processos Fenton fornecem bons resultados na degradação de compostos orgânicos, por exemplo, o fenol teve uma remoção de 60% a 99%, no período de duas horas, dependendo das condições de pH, concentração inicial do composto e da presença ou não de luz (Nolasco, 2009; Yalfani *et al.*, 2009). A fotodegradação de E1 também foi realizada através do sistema Foto-Fenton, onde FENG *et al.* (2005) alcançaram a remoção de 98,4% após 160 minutos de irradiação. BADAWY *et al.* (2009) estudaram a aplicação do processo de oxidação Fenton como pré-tratamento para degradação de fármacos por processos biológicos, obtendo maiores remoções que as encontradas para o processo convencional isolado (Badawy *et al.*, 2009).

2.9.3. Comparação dos processos avançados de oxidação

Com base nos estudos encontrados na literatura, os PAOs podem ser comparados através das suas características. A Tabela 13 resume as principais vantagens e desvantagens de cada processo.

Tabela 10. Características dos principais PAOs

Processo	Vantagens	Desvantagens
Fotocatálise heterogênea	<ul style="list-style-type: none"> - Processo ocorre em temperatura e pressão ambientes (Ortiz, 2006); - Oxigênio necessário para a reação é obtido da atmosfera; - TiO_2 é barato, inócuo e pode ser reutilizado; - O catalisador pode ser conectado a diferentes tipos de matrizes inertes; - A fonte de fótons pode ser solar, que é fonte de energia renovável e de baixo custo. 	<ul style="list-style-type: none"> - Reatores do lodo exige técnicas específicas para a separação do catalisador; - Baixo rendimento quântico (proporção de moléculas reagindo aos fótons absorvidos); - A taxa de degradação é alta se forem utilizadas grandes áreas de superfície do fotocatalisador. - Produção de ozônio exige grande quantidade de energia elétrica e oxigênio; - Elevados custos de operação e de capital (Ortiz, 2006); - Altos custos relacionados ao equipamento (Andreozzi <i>et al.</i>, 1999) - Dificuldades na obtenção de mineralização completa dos poluentes, sem UV e H_2O_2; - Solubilidade baixa do ozônio na água, levando a limitações de transferência de massa (Andreozzi <i>et al.</i>, 1999; Ortiz, 2006).
Ozonização com UV	<ul style="list-style-type: none"> - Processo ocorre em temperatura e pressão ambientes; - Remoção rápida e completa de poluentes (Ortiz, 2006); - Tecnologia bem estabelecida e comprovada para tratamento de água (Ortiz, 2006) 	<ul style="list-style-type: none"> - Processo exige e controle rigoroso de pH; - Depois de finalizado e feita a neutralização, é necessária a eliminação dos lodos de ferro formados; - O H_2O_2 é continuamente consumido durante o processo (De Moraes, 2005; De Freitas, 2008); - Foto-Fenton com luz artificial envolve um consumo adicional de energia para o uso das lâmpadas; - Formação de precipitados coloidais de $Fe(OH)_3$.
Fenton/ Foto-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Processo ocorre à temperatura e pressão ambientes; - Por ser em fase homogênea, não há limitações de transferência de massa; - Ferro e H_2O_2 são atóxicos e de fácil transporte e manuseio; - Reagentes relativamente baratos; - Foto-Fenton utiliza fótons dentro de uma gama mais ampla de λ em relação a fotocatálise heterogênea; - Foto-Fenton pode utilizar fontes renováveis e de baixo custo, como energia solar; - A ETE com aplicação do processo Fenton pode ter custos de construção e operação menores do que os outros PAOs (Ortiz, 2006). 	<ul style="list-style-type: none"> - Produção de radiação UV é feita por lâmpadas de Hg (pequena absorção em $\lambda = 254$ nm); - Para aumentar a eficiência é desejável o uso de lâmpada de Xe (Legrini <i>et al.</i>, 1993), gerando um custo adicional maior; - Taxa de oxidação química do contaminante é limitada pela taxa de formação dos radicais.
Fotólise UV/Peróxido	<ul style="list-style-type: none"> - Pode ser usado em tratamento de um amplo leque de poluentes; - Facilidade de operação e baixo custo (Huang <i>et al.</i>, 1993); - Único composto químico necessário é a água oxigenada, que apresenta grande disponibilidade comercial, estabilidade térmica e de armazenamento, infinita solubilidade em água e é atóxica; - Dois radicais formados pra cada molécula de peróxido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Produção de radiação UV é feita por lâmpadas de Hg (pequena absorção em $\lambda = 254$ nm); - Para aumentar a eficiência é desejável o uso de lâmpada de Xe (Legrini <i>et al.</i>, 1993), gerando um custo adicional maior; - Taxa de oxidação química do contaminante é limitada pela taxa de formação dos radicais.

3. SITUAÇÃO ATUAL

Atualmente, as estações de tratamento de efluentes convencionais presentes nos grandes centros urbanos consistem em um conjunto de etapas com distintas funções, dependendo do(s) contaminante(s) presente(s). Os níveis de tratamento da planta de uma ETE convencional e suas respectivas descrições são apresentados na Tabela 14.

Tabela 11. Níveis de tratamento presentes em uma ETE usual (Metcalf et al., 2003).

Nível de Tratamento	Descrição
Preliminar	Remoção de materiais grosseiros, como madeira, areia, gordura e outros materiais flutuantes a fim de evitar problemas na operação de manutenção dos processos seguintes. Processos de gradeamento e caixa de areia.
Primário	Remoção de parte dos sólidos suspensos e da MO. Processo de adsorção e sedimentação.
Primário avançado	Remoção dos sólidos suspensos e da MO com maior eficiência, por adição de produtos químicos ou filtração.
Secundário	Remoção da MO biodegradável (suspensa ou dissolvida) e dos sólidos suspensos. A desinfecção é incluída na definição desse nível. Processo de tratamento biológico.
Secundário com remoção de nutrientes	Remoção da MO biodegradável, sólidos suspensos e nutrientes (nitrogênio e/ou fósforo).
Terciário	Remoção dos sólidos suspensos residuais por filtro de areia profundo ou micromembrana. A desinfecção e a remoção de nutrientes também são incluídas nessa definição.
Avançado	Remoção do material residual dissolvido e em suspensão do tratamento biológico convencional e do tratamento secundário.

Recentemente, uma pesquisa feita pelo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) apontou que apenas 20,2% dos municípios brasileiros possuem condições de esgotamento sanitário adequado com coleta e tratamento, o que pode estar diretamente ligado com as doenças de veiculação hídrica (Ibge, 2004). Uma estimativa indicou que, para cada dólar gasto em saneamento, seriam economizados cem dólares em saúde pública (Reis Filho *et al.*, 2007). Estudos de remoção de contaminantes emergentes em ETEs brasileiras ainda são raros. Sistemas compostos por lagoa de aeração, sedimentação e lodos ativados estão entre os mais utilizados durante o tratamento de efluentes nas ETEs brasileiras, no entanto a inexistência de um programa de monitoramento específico para contaminantes emergentes impossibilita o calculo das quantidades que entram e saem nas estações. Dentro do panorama sanitário nacional tecnologias indicadas como ideais para remoção desses poluentes são: ozonização,

radiação UV, adsorção por carvão ativado e filtração em membranas (NF e OI) (Drewes *et al.*, 2002; Wintgens *et al.*, 2002; Andersen *et al.*, 2003). Porém, depois que estudos regulares venham a ser implementados, algumas modificações menores talvez possam ser empregadas nas ETEs operantes, como tentativas de se alcançar uma melhor eficiência na remoção de fármacos.

Na cidade de Porto Alegre-RS, o Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) é o órgão responsável pela captação, tratamento e distribuição de água, bem como pela coleta e tratamento do esgoto sanitário, através dos processos expostos na Tabela 15. Os lodos de esgotos gerados nas ETEs são oriundos das etapas do processo de tratamento e podem estar estabilizados ou não, dependendo da unidade e da etapa das quais são removidos. Nas estações operadas pelo DMAE, a estabilização desse lodo deve estar incluída no processo de tratamento, de modo que o mesmo não apresente odores ruins quando liberados no ambiente (Dmae, 2010). Muitas vezes, esse lodo biológico estabilizado, também denominado biossólido, é reaproveitado como um condicionador do solo, mas a presença dos contaminantes resistentes aos processos utilizados, adsorvidos no mesmo, pode levar a contaminação de alimentos, animais e humanos. Tal fato levou as exigências legais de qualidade estabelecidas na Resolução CONAMA nº 375/2006 a restringir o seu uso para fins agrícolas. Atualmente, em Porto Alegre, o lodo estabilizado, procedente das ETEs de pequeno porte, que tratam os esgotos de núcleos isolados, é disposto em leitos de secagem para deságüe. Após um período adequado (20-40 dias), o lodo desaguado é removido e colocado em container apropriado para o seu transporte.

Tabela 12. Principais processos de tratamento utilizados nas ETEs de Porto Alegre (Dmae, 2010).

Estação de Tratamento	Processo(s)
ETE Arvoredo	Lodos Ativados com Aeração Prolongada (LAAP)
ETE do Bosque	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente (UASB)
ETE Rubem Berta	Valos de Oxidação (quatro valos independentes entre si)
ETE São João/Navegantes	Lodos Ativados Convencional sem decantação primária
ETE Esmeralda	UASB
ETE Ipanema	Lagoas de Estabilização
ETE Nova Restinga	Lagoas com Plantas e Lagoas de Estabilização Convencionais
ETE Belém Novo	Lagoas de Estabilização (Dois módulos em paralelo, sendo cada um deles constituído de uma Lagoa Anaeróbia, duas Lagoas Facultativas e cinco Lagoas de Maturação)
ETE Lami	Lagoas de Estabilização

Fonte: PDAE 2010; DMAE

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral realizar levantamento dos processos atualmente utilizados nas estações de tratamento de efluentes urbanos avaliando a potencialidade destes na remoção de resíduos de hormônios bem como avaliar a viabilidade técnica e econômica da utilização dos processos avançados de oxidação para este fim.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir do objetivo geral descrito anteriormente, podemos definir os objetivos específicos detalhados a seguir:

- Descrever os processos atualmente utilizados no tratamento de efluentes urbanos;
- Avaliar a eficiência destes processos na remoção de contaminantes emergentes, mais especificamente hormônios naturais e sintéticos;
- Descrever os processos avançados de oxidação como alternativa para remoção destes compostos;
- Comparar os dados da literatura com relação à eficiência de remoção/degradação de hormônios em diferentes processos avançados de oxidação, tais como ozonização, fotocatalise e fotoeletrocatalise;
- Avaliar a viabilidade técnico-econômica-ambiental para a implementação das novas tecnologias como processos complementares de tratamento de efluentes.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Considerando as informações expostas, nesta proposta tecnológica será realizada ampla discussão relacionada às novas tecnologias para tratamento de efluentes urbanos, especificamente PAOs, abordando a potencialidade destes processos para a remoção daqueles contaminantes que são de difícil remoção/degradação nos sistemas convencionais atualmente praticados nas ETEs. As novas tecnologias estudadas apresentam como principal atrativo a possibilidade de ser implementadas conjuntamente com os processos convencionais, podendo ser implementadas em diferentes pontos, como pré ou pós-tratamento.

A principal característica dos efluentes urbanos, é que eles apresentam elevada concentração de matéria orgânica biodegradável. Por sua vez, esta matéria orgânica é

eficazmente utilizada nos processos biológicos permitindo considerável redução dos parâmetros relacionados, como é o caso da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). Assim sendo, os PAOs são processos que podem ser implementados de forma mais eficaz, para este tipo de matriz, no tratamento terciário, como demonstrado na Figura 12.

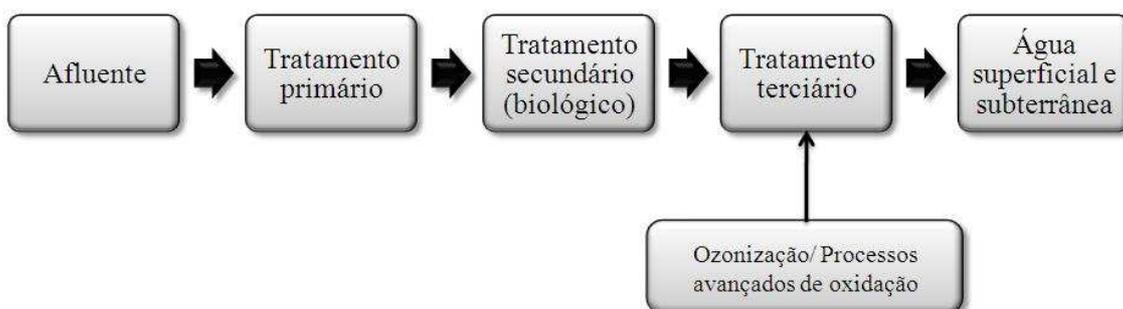


Figura 6. Ponto de aplicação possível para aplicação da ozonização ou PAOs para degradação de contaminantes recalcitrantes em uma ETE.

6. METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho baseou-se na pesquisa em literatura científica, por meio de diversas fontes, tais como acesso aos portais de periódicos, bancos de patentes, teses e dissertações (Capes, 2011; Sciencedirect, 2011; Scopus, 2011), entre outros. Inicialmente, o escopo do trabalho foi definido através da delimitação do sistema e suas fronteiras conceituais e temporais, a qualidade dos dados utilizados, definição da principal hipótese a ser estudada, bem como suas limitações. A coleta e análise de dados (energia e matérias-primas consumidas, custos, eficiência, etc.) forneceram as ferramentas necessárias para colocar em prática alguns dos aspectos descritos anteriormente. A seguir, os resultados obtidos foram apresentados e interpretados, a fim de verificar a qualidade dos dados e a consistência da hipótese, em relação ao escopo deste estudo.

Nesse contexto, para avaliar a potencialidade e viabilidade técnica, ambiental e econômica dos PAOs na remoção de hormônios em efluentes urbanos, foram escolhidas três teses que utilizam diferentes tipos tratamento para eliminar estes contaminantes. O primeiro trabalho descreve o tratamento aplicando processos convencionais de lagoa aerada, lagoa de sedimentação e lagoa de lodo para a remoção do E3, E2, EE2 e levonorgestrel em uma ETE (De Araújo, 2006). O segundo trabalho utiliza o processo de ozonização para remover o E2 de efluente de uma ETE (Bila, 2005). O terceiro avalia a degradação do EE2 através do processo fotocatalítico e fotoeletrocatalítico

(Eduardo, 2009). A seguir, descreve-se de forma mais detalhada a metodologia utilizada em cada um destes trabalhos.

6.1. METODOLOGIA DO PROCESSO CONVENCIONAL

Amostras de esgoto doméstico foram coletadas em uma ETE da cidade de Araraquara nos períodos de julho/agosto e novembro. As amostras analisadas foram coletadas em dois pontos da estação: após o gradeamento (antes do tratamento) e após o término do processo (antes de ser lançado no rio). O processo convencional utilizado na degradação dos contaminantes monitorados (E1, E2, EE2 e levonorgestrel) nos pontos de coleta anteriormente mencionados ocorre mediante sistemas de lagoa aerada, lagoa de sedimentação e lagoa de lodo (Figura 13).

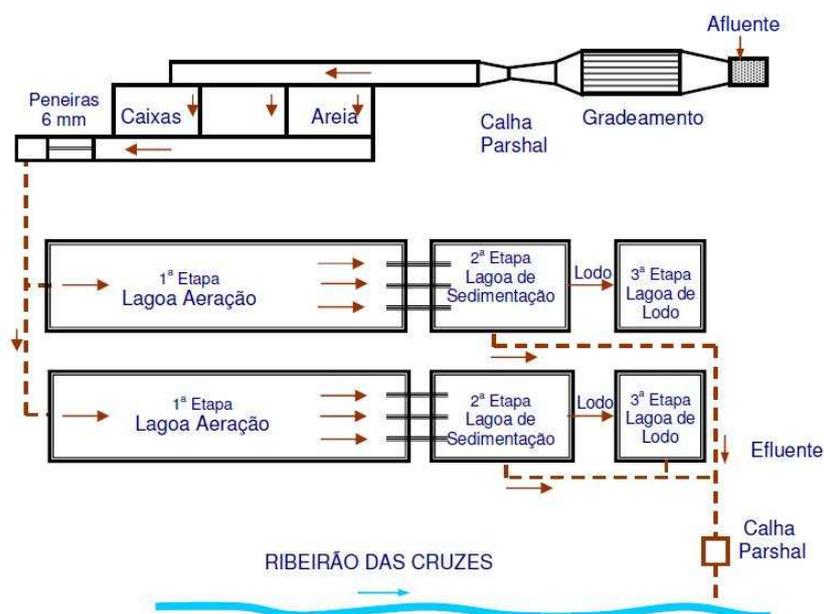


Figura 7. Esquema da planta de tratamento da ETE-Araraquara.

Ainda, amostras de esgoto sintético, isto é, matriz simulando esgotos sanitários, foram empregadas como amostra de controle, livre dos analitos de interesse, contendo uma mistura de compostos (sacarose, amido, celulose, extrato de carne, óleo de soja, NaCl, $MgCl_2 \cdot H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $NaHCO_3$ e detergente comercial) e enriquecidas com soluções de sais minerais e de metais, de acordo com metodologia descrita por TORRES (Torres, 1992).

A determinação dos espectros de absorção dos compostos em solução aquosa foi obtida em espectrofotômetro (Varian, modelo Cary 5G UV-vis-NIR) na faixa de 200 a 800 nm, onde os comprimentos de onda correspondentes aos máximos ($\lambda_{m\acute{a}x}$) de absorvância de cada analito foram usados na determinação analítica dos hormônios pelo

método cromatográfico com detecção de arranjo de diodos. Já para obtenção dos espectros de emissão dos analitos em estudo foi empregado um espectrofluorímetro (Hitachi, modelo F-4500) e, da mesma forma, os $\lambda_{\text{máx}}$ correspondentes foram usados para determinação analítica dos hormônios pelo método cromatográfico com detecção luminescente.

Para as análises cromatográficas, utilizaram sistemas (Shimadzu, modelo SLC-10A) constituídos de um injetor manual (volume de injeção de 20 μL) e duas bombas (Shimadzu, modelo LC-10ADVP). Dois tipos de detectores foram empregados, um de arranjo de diodos (DAD, Shimadzu, modelo SPD-M10AVP) e um espectrofluorímetro (Shimadzu, modelo RF-551, versão 2.4), e uma coluna LC-18 (Supelco) tendo como eluentes da fase móvel acetonitrila e água (48:52). Com relação à preparação das amostras, os autores utilizaram a extração em fase sólida com cartuchos de octadecil silano (C_{18}).

Na quantificação por DAD foram selecionados $\lambda_{\text{máx}}$ iguais a 240 nm pra o levonorgestrel e 280 nm para E1, E2 e EE2, enquanto que no detector espectrofluorímetro foram selecionados para excitação e emissão dos analitos E1, E2 e EE2 λ iguais a 280 nm e 306 nm, respectivamente. O levonogestrel não emite radiação fluorescente considerável pra quantificação, por isso só foi analisado por DAD.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estabelecidos experimentalmente pela análise de misturas padrão, com concentrações decrescentes, seguindo recomendações do programa computacional *Validate 1.0*. Cada uma das soluções foi analisada no cromatógrafo e os valores da altura do pico cromatográfico do analito de interesse e a da concentração relativa ao mesmo foram colocados no programa, que calculou os valores do LD e do LQ.

6.2. METODOLOGIA DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

As soluções analisadas foram feitas a partir de uma solução estoque de E2 (20 mg L^{-1}) em acetona, em concentrações iguais a 1,0 mg L^{-1} , 10 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foram utilizadas duas matrizes para estudar o processo de degradação por ozonização: água destilada e efluente doméstico de uma ETE situada na Ilha do Governador/RJ. Na matriz com o efluente de ETE, o E2 foi adicionado, obtendo-se uma concentração inicial de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os experimentos de oxidação foram realizados em uma unidade de ozonização constituída de três segmentos principais, são eles: gerador de ozônio (Unitek – modelo UTK-O-5B), analisador de ozônio e coluna de contato (Figura 14).



Figura 8. Esquema da unidade de ozonização, alimentada com oxigênio.

O gerador foi alimentado com uma mistura de oxigênio e nitrogênio para obter a faixa de quantidade de ozônio desejado, podendo gerar até $5 \text{ g de O}_3 \text{ L}^{-1}$. Uma corrente de ozônio contendo 0,40-0,55% (p/p) a uma vazão de $1,46 \text{ L min}^{-1}$ foi sucessivamente introduzida na coluna de contato através de um difusor de aço inox ou vidro sinterizado localizado na parte inferior da mesma. A concentração de ozônio nas correntes gasosas de entrada e saída da coluna foi medida por absorção na região do UV, utilizando um analisador de ozônio (IN USA, ASX-Mod H1). Foram utilizados dois tipos de coluna de contato no sistema: uma em acrílico e outra em vidro. A dosagem de ozônio consumido, que é a diferença de ozônio nas correntes de entrada e de saída da coluna de contato, no processo foi entre 0,5 e $30 \text{ mg de O}_3 \text{ L}^{-1}$ para investigações com valores de pH 3, 7 e 11.

Após a oxidação, as amostras foram avaliadas quanto à degradação do E2 e a identificação dos compostos intermediários formados durante o experimento, bem como as suas atividades estrogênicas, através de uma metodologia analítica adequadamente desenvolvida, que compreende na extração em fase sólida (EFS) utilizando cartuchos de C_{18} , derivatização e análises cromatográficas, para determinação da concentração do hormônio e identificação de subprodutos, utilizando um cromatógrafo gasoso (GC-17A-Shimadzu) com detector por ionização em chama (DIC) e um cromatógrafo (HP5890 series II) acoplado a espectrômetro de massas (HP5972) na faixa de 45 e 600 m/z .

A transformação do anel fenólico do E2 foi acompanhada pelo desaparecimento das bandas de absorvância na espectrometria de UV das amostras ozonizadas. As análises das amostras ozonizadas de E2 (10 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$) em água foram analisadas por um espectrofotômetro de UV-vis (Shimadzu- UV Mini-1240), enquanto a atividade estrogênica das amostras foi verificada pelo ensaio *in vitro* YES (*Yeast Estrogen Screen*) alcançado segundo metodologia desenvolvida por (Routledge *et al.*, 1996), o qual permite identificar substâncias químicas capazes de camuflar a atividade do estrogênio pela interação com o gene receptor de estrogênio humano (REh). A avaliação da toxicidade crônica do E2 à *Ceriodaphia dubia* (micro crustáceo de água doce) foi realizada no BIOAGRI – Laboratório de Ecotoxicologia. Com os dados obtidos é possível calcular a CENO (concentração de efeito não observado, que não causa efeito deletério) e a CEO (concentração de efeito observado, que causa efeito deletério) do hormônio.

6.3. METODOLOGIA DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE E FOTOELETROCATÁLISE

Nesse estudo foi analisada uma solução de trabalho de EE2 ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em etanol e água (4:6 v/v), utilizando um eletrólito suporte de KCl (0,1 mol L⁻¹ na solução final de EE2), que apresenta uma potencial eficiência na oxidação de moléculas orgânicas, atribuída a formação de cloro/hipoclorito, a partir do íon cloreto, os quais podem provocar a oxidação de compostos orgânicos, via um processo de oxidação indireto.

Os experimentos, fotocatalítico e fotoeletrocatalítico, empregando lâmpada de Hg (70 W) como fonte de radiação, foram realizados em uma micro-célula de quartzo de compartimento único. O sistema fotocatalítico foi arquitetado utilizando-se uma caixa de papelão (30 cm \times 20 cm \times 25 cm), revestida internamente com folhas de alumínio. Em uma abertura na parte superior foi introduzida a micro-célula de quartzo. No interior da caixa, a lâmpada de Hg (75 W) sem bulbo protetor foi acoplada para promover a radiação. O processo fotoeletrocatalítico utilizou o mesmo sistema da fotocatalise, porém com alguns ajustes apropriados para o acoplamento dos eletrodos de referência (Ag/AgCl), contra-eletrodo (Pt) e de trabalho (Ti/TiO₂) à micro-célula. O potencial foi controlado por um potenciostato (Autolab PGSTAT 30) acoplado a um microcomputador controlado pelo programa GPES-4.9.

Também, foram estudados o sistema e a célula fotocatalítica e fotoeletrocatalítica utilizando radiação de lâmpadas de Xenônio (modelo Solar Simulator), preenchida com gás Xe que emite “luz branca” a uma alta temperatura (6000 K), com valor próximo ao da luz solar, e abrange um amplo espectro contínuo da região do UV ao infravermelho (185-2000 nm). Da mesma forma que o sistema com lâmpadas de Hg, o potencial foi controlado por um potenciostato (Omnimetra Instrumentos, modelo PG-39) interfaciado a um microcomputador controlado pelo programa GPES-4.9.

Para o eletrodo de trabalho Ti/TiO₂, utilizou-se uma placa de titânio (Realum-Ind. Com. Ltda) de 1,0 cm² revestida com um filme de dióxido de titânio, que atuou como catalisador e foi soldado a um fio de platina com 1 cm de comprimento, conectado a um fio de cobre para o contato elétrico.

A caracterização qualitativa do EE2 foi obtida por um espectrofotômetro de infravermelho (Bomem, modelo MB-102) com λ entre 4000 e 400 cm⁻¹. Para examinar a qualidade do produto obteve-se o espectro de infravermelho a partir da amostra de EE2 retirada diretamente do frasco e prensada em pastilhas com KCl. A fim de fazer uma comparação com a literatura, determinar o $\lambda_{\text{máx}}$ para o método cromatográfico e observar o comportamento das soluções de EE2 degradadas nos tempos determinados, obteve-se o espectro de UV da solução etanólica de EE2 no eletrólito suporte, utilizando um espectrofotômetro de UV visível (Varian, modelo Cary 5G/UV-vis-NIR), com λ entre 200 e 800 nm.

Para as análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência (Shimadzu, modelo SCL-10AVP) com bomba (modelo LC6AD), detector de UV-visível (SPD-10AVP) com sistema de arranjo de diodos (DAD), consistindo de um injetor manual (volume de injeção de 20 μ L) e coluna LC-18 (Supercosil), e sendo a fase móvel constituída por uma mistura de acetonitrila e metanol (40:60 mL).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. RESULTADOS DO PROCESSO CONVENCIONAL

7.1.1. Desenvolvimento e validação dos métodos EFS/HPLC-DAD e EFS/HPLC-Fluorescência para análise qualitativa dos hormônios em matriz de esgoto sintético

Inicialmente foi realizada a otimização dos parâmetros experimentais, tais como: escolha da coluna cromatográfica, composição e fluxo da fase móvel. A etapa inicial foi realizada mediante análise em um HPLC-DAD.

As seletividades de ambos os métodos foram avaliadas através da análise dos extratos brancos de esgoto sintético e extratos fortificados com os hormônios. No extrato branco não foram observados picos de compostos durante todo o tempo de análise além de sinais característicos do solvente e/ou impurezas no início do cromatograma.

Os LD e LQ foram estabelecidos experimentalmente através da análise de misturas padrão contendo os hormônios estudados, em concentrações decrescentes (Tabela 17). Os valores foram calculados através do programa computacional *Validate 1.0*, o qual necessita que se coloque o valor da amplitude do ruído na região do pico cromatográfico do analito de interesse, o valor da altura do pico cromatográfico do analito de interesse e a concentração relativa a 240 nm.

Tabela 13. Valores de LD e LQ referentes às duas técnicas cromatográficas do processo convencional.

Hormônio	EFS/HPLC-DAD		EFS/HPLC-Fluorescência	
	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
E2	0,0769	0,231	4,70	14,1
EE2	0,0833	0,250	7,50	22,5
E1	0,0800	0,240	40,0	120
Levonorgestrel	0,0164	0,049	-	-

Em relação ao método EFS/HPLC-DAD, os dados da tabela mostram maior sensibilidade do Levonorgestrel com relação aos demais compostos. Essa diferença detector UV, é atribuída à conjugação da ligação dupla com o grupo carbonila que promove uma absorvidade molar intensa ($\epsilon = 8000$ a $20000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) entre 220 e 250 nm, correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo carbonil. A transição $n \rightarrow \pi^*$ é menos intensa ($\epsilon = 50$ a $100 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e se apresenta entre 310 a 330 nm. No caso das substâncias aromáticas (E2, EE2 e E1), a baixa sensibilidade é causada pelas baixas intensidades de absorção do anel benzênico na região UV. Três transições eletrônicas ocorrem no anel benzênico: duas bandas primárias, que compreendem $\lambda = 184$ e 202 nm e uma banda secundária em 255 nm .

Analisando os valores de LQ e LD para o método EFS/HPLC-Fluorescência, observa-se valores muito menores, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, em relação ao método

EFS/HPLC-DAD, que apresentou valores de LQ e LD na ordem de mg L^{-1} . Essa diferença deve-se ao fato de que o detector de fluorescência é um detector específico sendo, portanto, mais sensível que o detector de UV-Vis.

Uma vez que não existe legislação para quantidade máxima permitida desses contaminantes em águas e sabendo-se apenas que são encontrados em níveis de traços, a linearidade foi estudada utilizando misturas de calibração, em cinco níveis de concentração próximos ao LQ dos analitos. A equação da reta, onde y = área cromatográfica e x = concentração, foi obtida por regressão linear. Os coeficientes de correlação (r^2) determinados pelos autores foram maiores que 0,9935, indicando que a incerteza dos coeficientes de regressão e a dispersão do grupo de pontos experimentais utilizados foram muito pequenos.

7.1.2. Aplicação do método proposto para quantificação de hormônios em efluente da ETE

Os dados quantitativos obtidos utilizando o HPLC-DAD indicaram a não detecção dos hormônios citados nas amostras examinadas antes e após o tratamento. Vale salientar que o procedimento analítico utilizado para a quantificação, tem LD e LQ muito elevados o que pode explicar a não detecção destes compostos, já que na maioria das publicações, relatando a presença destes compostos em amostras ambientais, a concentração fica na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} . As amostras de novembro foram analisadas por HPLC-Fluorescência e foi detectada a presença do E2 nas amostras antes do tratamento de efluentes. Contudo, após o tratamento não foram detectados nenhum dos analitos estudados. Esses resultados indicam que o LD e LQ não foram suficientemente baixos para determinar essas substâncias nas amostras. A concentração do hormônio encontrada nas amostras coletadas antes do tratamento calculada foi igual a $31,13 \text{ ng L}^{-1}$.

O estudo relaciona esse valor encontrado com os valores de hormônios em afluentes de ETE indicados na literatura e julga o resultado coerente com dados anteriores. Ainda, afirmam que a remoção dos estrogênios da água durante o tratamento do efluente é ocasionado pelo processo de biodegradação e de adsorção no lodo. Porém, de acordo com diversos estudos recentes e mais aprofundados, o processo de biodegradação não é capaz de degradar substâncias não biodegradáveis, como os hormônios e, ainda, o processo de adsorção é meramente físico, ou seja, os contaminantes apenas passam da fase aquosa para a fase sólida, que por sua vez será

despejada no ambiente. Com isso, o estudo da eficiência do tratamento da ETE-Araraquara é inconclusivo, uma vez que seriam necessários estudos quantitativos e qualitativos mais aprofundados do lodo gerado e da água, com valores de LD e LQ menores. Uma alternativa para se obter LD e LQ mais baixos é utilizando detectores mais sensíveis, tal como CG e CG/EM.

7.2. RESULTADOS DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

7.2.1. Análises da solução aquosa de E2

A análise quantitativa dos estrogênios foi realizada por cromatografia a gás (GC) e a identificação dos produtos intermediários formados pela oxidação do E2 foi determinada por CG/EM nas amostras investigadas (em água e efluente de ETE). O cálculo do valor de LD ($5,0 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$), referente à solução de E2 em água, foi baseado na razão sinal/ruído pelo menos três vezes maior que qualquer interferência no branco do tempo do analito. Para estudar a remoção do E2 em solução aquosa, os autores partiram da hipótese que, em meio básico há maior formação de radicais hidroxila e em meio ácido a reação de oxidação acontece via O_3 molecular. O O_3 molecular reage com grupos específicos, como os fenólicos (grupo doador de e^-), o que é interessante para o E2, pois o anel fenólico é o que lhe confere a atividade estrogênica (Bila, 2005).

Para avaliar o efeito do pH no processo de degradação foram investigados três valores (pH = 3, 7 e 11) em duas concentrações iniciais (10 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$). Assim sendo, segundo a hipótese anterior, o estudo se baseou nas informações da Tabela 18.

Tabela 14. Dependência do mecanismo de reação com o pH do meio.

pH	Mecanismo	Remoção (%) *
3	Reação via O_3 molecular	> 99,1
7	Ambos oxidantes podem estar atuando	> 99,3
11	Reação via radical HO^\bullet	99,8

* Valores utilizando dosagens de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de O_3 consumido.

Outro aspecto importante do uso de diferentes valores de pH é que outras espécies do composto podem estar presentes e, assim serem suscetíveis a oxidação (HUBER et al., 2003). Por exemplo, o fenol (HO-Ar), que é o grupo reativo, quando em $\text{pH} < 4$ a concentração de fenolato ($^-\text{O-Ar}$) é desprezível. Então a espécie atacada pelos oxidantes seria a espécie neutra (HO-Ar). Em $\text{pH} > 10$, todo o fenol estaria na forma Ar-O^- , que reage com ozônio devido a sua maior constante de taxa de reação ($1,4 \pm 0,4$

$10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) em relação à do fenol ($1,3 \pm 0,2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Hoigne *et al.*, 1983). Assim, esperava-se que a reação em meio ácido fosse mais lenta do que em meio básico, contudo o E2 foi quase completamente oxidado com a mesma rapidez nos diferentes valores de pH. Tais resultados levam a afirmar que a reação em pH igual a 11 é mais rápida e mais eficiente.

Altas taxas de remoções foram atingidas utilizando baixas dosagens de ozônio consumido ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), como mostra a Tabela 18, indicando que foi suficiente para a quase completa remoção dos contaminantes. Em altas concentrações de E2, não foram observadas alterações significantes na oxidação com a variação de pH da reação, o que não aconteceu em pequenas concentrações de E2 ($< 0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Em presença de baixas concentrações de E2, houve modificações no comportamento da reação, como a permanência de E2 residual (ng L^{-1}), mesmo com excesso de ozônio. Por outro lado, em pH básico, a concentração de E2 residual foi menor. A presença do contaminante residual pode ser explicada pelo fato de que, em baixas concentrações de analito, a molécula de oxidante ($\text{O}_3/\text{HO}^\bullet$) não entra em contato com a molécula de E2, prejudicando a ocorrência da oxidação.

De acordo com estudos anteriores, foram alcançadas taxas de remoção de estrogênios maiores que 99% pelo processo oxidativo de ozonização (Huber *et al.*, 2003; Ternes *et al.*, 2003; Alum *et al.*, 2004). As dosagens de ozônio comumente usadas na técnica ficam em torno de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de O_3 e são suficientes para remoção maior que 99,3% de E2 ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em meio neutro, como mostrado no estudo.

7.2.2. Remoção do E2 em solução aquosa e em efluente da ETE

A remoção no efluente (pH original = 6,7) ocorreu mais lentamente do que em água (pH = 7). Com uma dosagem de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de O_3 foram degradados aproximadamente 80% e com 10 mg L^{-1} de O_3 , degradou-se 99,6% de E2. Observou-se que os oxidantes atacam também outras substâncias presentes no efluente e, com isso, uma maior concentração de O_3 seria necessária para remover o E2.

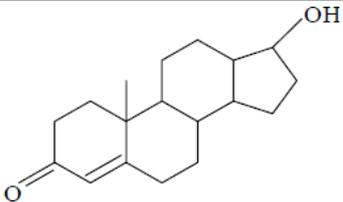
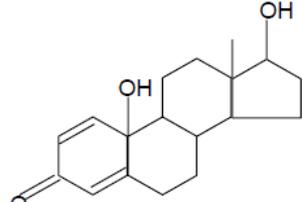
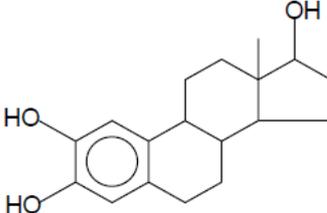
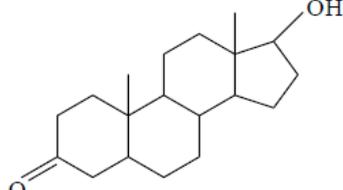
Para concentração menor que $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de E2, a sua oxidação na matriz de ETE é muito difícil. Com 10 mg L^{-1} de O_3 , uma concentração residual de $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de E2 permaneceu no efluente de ETE.

7.2.3. Identificação dos subprodutos

Nesta parte foram analisadas soluções aquosas de E2 ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$), onde o de menor concentração apresentou quantidades de subprodutos muito baixas e rapidamente formadas, dificultando sua identificação; a de maior concentração formou mais subprodutos e possibilitou a melhor identificação. Apesar de vários intermediários serem formados, até o momento somente alguns possíveis intermediários puderam ser propostos. Para a identificação dos subprodutos foram utilizadas duas bibliotecas de programa de identificação (NIST e WILEY-275) e padrões de alguns possíveis intermediários. Os espectros de massas de alguns subprodutos formados não foram identificados pelas bibliotecas, devido a modificações na estrutura química. Estudos demonstram que o grupamento reativo dos estrogênios, frente ao O_3 ou $\bullet\text{OH}$ é o grupamento fenólico (Huber *et al.*, 2003).

Além dos espectros de massa obtidos das amostras ionizadas, padrões de alguns possíveis subprodutos foram analisados mediante CG e CG/EM, onde se identificaram os apresentados na Tabela 19. Porém, não foi possível identificar subprodutos que apresentavam a abertura do anel fenólico.

Tabela 15. Produtos intermediários da ozonização identificados por CG e CG/EM.

Composto	Estrutura Química
19-nortestosterona	
10ε-17β-dihidroxi-1,4-estradieno-3-one (DEO)	
2-hidroxiestradiol	
Testosterona	

A identificação da remoção do analito foi baseada no desaparecimento das bandas de absorvância após a ozonização, mediante análise espectrofotométrica. Para a solução de E2 em metanol obteve-se um máximo de absorção característico em $\lambda = 203$ nm e uma banda pequena em $\lambda = 280$ nm. Os valores encontrados na literatura compreendem em $\lambda = 190-300$ nm, para as ligações duplas/triplas conjugadas, e $\lambda = 288$ nm, para o anel fenólico. Uma vez que o solvente utilizado foi metanol e não água, observou-se um pequeno deslocamento nos máximo de absorvância.

Os espectros de absorvância após ozonização mostram o desaparecimento das bandas de E2, para os três valores de pH. As bandas de absorvância (203 e 280 nm) diminuíram consideravelmente indicando que o anel fenólico parece ser rompido e conseqüentemente houve remoção da estrogenicidade. A degradação de E2 aumentou com o aumento da dosagem de ozônio. Em meio ácido, a redução das bandas foi menor devido ao E2 residual em maior concentração, como avaliado pela CG anteriormente. Nos outros meios (pH = 7 e 11) houve maior redução da bandas. O rompimento do anel fenólico levou a remoção da atividade estrogênica, não sendo necessária a mineralização total da substância.

7.2.4. Ensaio YES

O ensaio compreende na metabolização do substrato pela enzima β -galactosidase produzida como resposta à ligação da substância estrogênica no gene receptor de estrogênio da levedura. Quando uma substância estrogênica está presente no ensaio YES, a coloração do meio muda de amarelo para rosa. Para cada ensaio, uma curva dose-resposta (atividade) foi determinada na faixa de $54,4 \mu\text{g L}^{-1}$ a $26,61 \text{ ng L}^{-1}$ ($\text{LD} = 0,4 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$).

Para medir a atividade estrogênica, as amostras aquosas de E2 passaram por um processo de extração, para a concentração das mesmas. Aquelas que não passaram pelo processo de EFS em C_{18} não apresentaram estrogenicidade, ao contrário das extraídas. Para as diluições seriadas dos extratos, a atividade estrogênica foi representada pela curva dose-resposta, construída pelos valores de $A_{\text{corrigidos}} \times$ fator de diluição. Em pH ácido, os extratos das amostras se mostraram fracamente estrogênicos e a remoção da pequena atividade estrogênica residual ocorre com o aumento da dosagem de O_3 consumido. Em pH = 7 e 11, os extratos das amostras ozonizadas se apresentaram fortemente estrogênicos. Em pH igual a 7, a atividade estrogênica só é consideravelmente reduzida com a maior dosagem de ozônio consumido (10 mg L^{-1}).

Em pH básico, a atividade estrogênica não é reduzida com o aumento da dosagem de ozônio consumido. Observou-se que o potencial estrogênico diminuiu com a redução do pH da reação. Com o aumento da concentração inicial de E2 na solução aquosa ocorre um aumento na atividade estrogênica dos extratos das amostras ozonizadas.

Os resultados indicam que, em pH = 7 e 11, a atividade estrogênica não foi completamente destruída com significativa diminuição da concentração de E2, mesmo com o aumento da dosagem de ozônio. Esse fato pode ser explicado por uma possível formação de subprodutos que podem apresentar estrogenicidade similar à do E2. Em pH = 3, houve maior remoção de estrogenicidade das amostras, no entanto a remoção do E2 é mais lenta. Em pH = 11 a remoção de E2 é maior, mas as amostras apresentam maior atividade estrogênica. Os intermediários formados em pH = 7 e 11 apresentam atividade estrogênica, o que não acontece para o meio ácido. Uma possível explicação para esse acontecimento é que, em pH = 11, tem-se o radical hidroxila como oxidante, que não apresenta seletividade e pode gerar maior número de subprodutos. Deve-se ressaltar que a ozonização, embora tenha sido muito eficiente na remoção do E2 (> 99,8%), não foi totalmente suficiente para concentrações na faixa de ng L⁻¹ em pH = 7 e 11, mesmo com altas dosagens de ozônio consumido.

Analisando a atividade estrogênica dos subprodutos formados, os resultados obtidos indicam que o 2-hidroxiestradiol é altamente estrogênico, sendo apenas dez vezes menos potente do que o E2, enquanto a testosterona não apresentou atividade estrogênica pelo ensaio YES.

7.2.5. Toxicidade

Os resultados do ensaio de avaliação da toxicidade crônica do E2 à *Ceriodaphnia dubia* demonstraram que não foram observados efeitos tóxicos nas condições dos testes.

7.3. RESULTADOS DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE E FOTOELETROCATÁLISE

A caracterização do EE2 foi feita através da espectroscopia por infravermelho. A intensidade da corrente em KCl (-0,54V), provavelmente é decorrente do fato de que os íons cloreto geram radicais cloro sob condições fotocatalíticas (Reação 30). O aumento da corrente reflete a eficiência das trocas de cargas, minimizando o efeito de

recombinação e_{BC}^-/h_{BV}^+ , pela coexistência da geração dos radicais hidroxila e cloro em meio de KCl.



A degradação do contaminante por fotocatalise foi observada por espectros de UV-vis, os quais ilustram o decréscimo da concentração do EE2 ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Alíquotas da solução foram coletadas nos tempos experimentais de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 115 e 150 minutos. As bandas características do EE2, em 220 e 280 nm, diminuem após 30 minutos e, mais ainda, evidentes após 75 minutos. Da mesma forma, a oxidação por fotoeletrocatalise foi acompanhada pelos espectros de UV-vis, que apresentaram os mesmos resultados, nos mesmos intervalos de tempo, que os obtidos por fotocatalise.

Em ambos os processos foi observada a formação de radicais cloros, que, sob condições fotoeletrocatalíticas, agem indiretamente na reação, minimizando o efeito de recombinação e_{BC}^-/h_{BV}^+ e, pela coexistência da geração de radicais hidroxila, aumenta a eficiência do processo. Possivelmente também podem ser gerados oxidantes fortes, mas em menor quantidade na fotocatalise. Ainda, observou-se hipoclorito nos dois casos. Portanto, além do radical hidroxila, o cloro radicalar e o hipoclorito podem estar contribuindo para a oxidação do EE2.

7.4. AVALIAÇÃO DAS METODOLOGIAS DE ANÁLISE UTILIZADAS

A qualidade da água tratada é, geralmente, acompanhada pela mudança de diversos parâmetros físico-químicos medidos antes e após o tratamento. Esses parâmetros também podem expressar a viabilidade dos processos de degradação de compostos orgânicos, uma vez que esses parâmetros são regulamentados pela legislação. A Resolução nº. 128/2006 do CONSEMA dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul para os principais parâmetros de qualidade de efluentes domésticos (Tabela 21).

Tabela 16. Principais características físico-químicas regulamentadas do efluente doméstico (adaptado de Von Sperling, 1996 e Metcalf & Eddy, 2003)

Parâmetro	Descrição
DBO (mg O₂ L⁻¹)	Associada à fração biodegradável dos componentes orgânicos carbonáceos; é medida pelo consumo de oxigênio pelos microrganismos na estabilização bioquímica da matéria orgânica após cinco dias.
DQO (mg O₂ L⁻¹)	Representa a quantidade de oxigênio requerida para estabilizar quimicamente a matéria orgânica carbonácea.
Sólidos Sedimentáveis (mg L⁻¹)	Fração de sólidos orgânicos e inorgânicos que sedimenta em uma hora no cone Imhoff.
Sólidos Suspensos Totais (mL L⁻¹)	Fração de sólidos inorgânicos e orgânicos que não são filtráveis (não dissolvidos).
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L⁻¹)	Fração de sólidos inorgânicos e orgânicos que são filtráveis.
pH	Indicador das características ácidas e básicas do efluente.
Carbono Orgânico Total (COT)	Medida direta de matéria orgânica carbonácea do efluente; determinado através da conversão do carbono orgânico em gás carbônico.
Nitrogênio Total (mg N L⁻¹)	Inclui o nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato.
Fósforo Total (mg P L⁻¹)	Presente combinado à matéria orgânica e na forma de ortofosfatos ou polifosfatos. (inorgânica)

A Tabela 22 resume as técnicas utilizadas em cada estudo analisado anteriormente. Conforme os resultados mostrados, o estudo do processo de ozonização foi o mais completo dos três. Contudo, nenhum estudo analisou os parâmetros regulamentados pelo CONSEMA, apresentados na Tabela 21. A insuficiência de dados remete a dúvidas quanto à eficiência dos tratamentos estudados e, no caso de estes não atenderem os limites de emissão permitidos pela legislação vigente, podem causar efeitos deletérios à saúde humana. Grande parte das pesquisas sobre degradação por PAOs realizam estudos de biodegradabilidade e da presença da matéria orgânica nas amostras estudadas, através de análises de DBO, DQO, COT, entre outros (Alaton *et al.*, 2002; Sarria *et al.*, 2003).

Tabela 17. Quadro comparativo das metodologias utilizadas em cada processo.

	Estudo		
	Estudo 1	Estudo 2	Estudo 3
Processo de tratamento	Convencional	Ozonização	Fotocatálise e Fotoeletrocatalise
Estrogênios analisados	E1, E2, EE2 e levonorgestrel	E2	EE2

Análises cromatográficas	HPLC-DAD, HPLC-Fluorescência	CG-DIC e CG-EM	HPLC-DAD
Análises espectrofotométricas	UV-Vis, espectrofluorímetro	UV	Infravermelho, UV-Vis
Análise da atividade estrogênica	-	Ensaio YES	-
Avaliação da toxicidade	-	Toxicidade do E2 frente à <i>Ceriodaphia dubia</i>	-
Fatores que afetam a eficiência do processo	- natureza e estrutura molecular do adsorvente e do analito; - pH do meio; - temperatura e propriedades físico-químicas do analito.	- pH do meio; - concentração do analito e quantidade de oxigênio consumido.	- intensidade da luz; - concentração inicial do analito; - presença de oxigênio; - temperatura; - pH do meio e eletrólito suporte.

7.5. VALORAÇÃO ECONÔMICA DOS PROCESSOS DE TRATAMENTO

Realizou-se uma valoração econômica dos PAOs em uma planta piloto, onde as dimensões foram ampliadas e normalizadas com o intuito de realizar a comparação dos processos estudados. Para tanto, simulou-se o tratamento de um volume de efluente equivalente a 30 L.

7.5.1. Custos envolvidos no processo convencional

Para a análise de custos foram levados em consideração alguns fatores específicos, tais como área de implantação, consumo de energia e custo de manutenção. A ETE - Araraquara produz, em média, 70.000 m³ de água tratada por dia, com capacidade para reservação de 44.100 m³ e tratamento médio de 45.000 m³/dia de esgoto. Estes dados formam parte do trabalho desenvolvido por e são referentes ao mês de julho 2001 (Scalize *et al.*, 2001).

No ano de 2002, o volume médio de esgoto tratado foi de 1.167.778,66 m³/mês. O consumo médio de energia elétrica para o mesmo ano foi 529.720,92 kWh/mês, gerando um gasto mensal de R\$ 67.054,55, que representou um custo de R\$ 0,057 para o m³ de esgoto tratado. Considerando o mesmo volume de efluente tratado por mês e tomando-se a tarifa média de energia elétrica referente ao ano de 2011 para a classe industrial na região sudeste igual a R\$ 238,91/ MWh (Aneel), tem-se um gasto

mensal de R\$ 126.555,63, representando um custo de R\$ 0,108 para o m³ de esgoto tratado, para o mesmo consumo médio de energia elétrica.

7.5.2. Custos envolvidos nos processos avançados de oxidação

Os componentes do custo operacional do processo são, basicamente, os custos de investimento dos reatores, de energia elétrica, de reagentes e de fonte de radiação. Para um sistema em escala industrial, esses custos dependem principalmente da natureza e concentração dos contaminantes a serem tratados, da vazão do efluente e da configuração do reator (Alfano *et al.*, 2000). Tem sido demonstrado que os custos globais dos PAOs são comparáveis com os de tecnologias já existentes e bem estabelecidas (Andreozzi *et al.*, 1999).

A análise da viabilidade econômica dos PAOs descritos anteriormente, bem como dos custos envolvidos nos processos, foram feitas através da ampliação da escala do volume de efluente a ser tratado (30 L) e no intervalo de tempo estudado para o processo de fotocatalise e fotoeletrocatalise igual a 150 minutos, utilizando a mesma tarifa média de energia elétrica utilizada no cálculo do processo convencional, igual a R\$ 238,91/ MWh (Aneel). De uma forma geral, os custos podem ser determinados pelas equações a seguir.

Os custos relacionados com a energia elétrica consumida pelos equipamentos (lâmpadas, analisador de ozônio, gerador de ozônio, etc.) pode ser calculado através da Equação 1.

$$C_{\text{energia}} = P \cdot T_{\text{energia}} \cdot t \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

P: potência do equipamento (W)

T_{energia}: tarifa de consumo de energia elétrica (R\$/MW.h)

t: tempo do processo (h)

O custo relacionado com os reagentes depende dos preços dos mesmos e pode ser calculado através da Equação 2.

$$C_{\text{reag}} = PR_{\text{reag}} \cdot W_{\text{reag}} \cdot t \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

C_{reag}: custo do reagente (R\$)

PR_{reag}: preço do reagente (R\$)

W_{reag}: vazão mássica (kg/h)

Então, o custo total do processo é dado pela soma dos custos de energia e de reagentes somados aos custos de aquisição dos equipamentos necessários para a montagem do reator (C_{equip}), dado pela Equação 3.

$$C_{total} = C_{energia} + C_{reag} + C_{equip} \quad (\text{Equação 3})$$

7.5.3. Ozonização

Segundo METCALF & EDDY (2003), a conversão do oxigênio em ozônio, proporcionada pelo gerador de ozônio, é responsável pelo elevado consumo de energia no processo de ozonização, comparado com os demais equipamentos, que também consomem energia, porém em menor escala. O custo de energia foi calculado em razão do gerador e analisador de ozônio e do potenciostato. O oxigênio foi o único reagente considerado, com uma vazão de $0,12 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Tabela 23).

Tabela 18. Levantamento de preços e tarifas para o reator de ozônio.

Parâmetro	Especificações	Quant.	Valor Unitário (R\$)
Oxigênio	Cilindro Oximil 10m^3 (13,26 kg) - vazão do gás: $0,12 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ - massa molar: 32 kg mol^{-1} - massa específica: $1,326 \text{ kg m}^{-3}$	1	1.550,00 (cilindro) + 65,00 (gás)
Analisador de ozônio	Labcontrol - marca: IN USA - modelo: ASX H1 - potência: 70W	1	15.860
Gerador de ozônio	Ozomatic - modelo: OG-20G - geração por descarga elétrica - geração de ozônio: 20g/h - potência: 500W	1	9.523,00
Potenciostato	Autolab PGSTAT - modelo: 30PG39 + PG3901 - potência: 15W	1	22.000,00
Energia elétrica			238,91/ MWh

7.5.4. Fotocatálise e Fotoeletrocatalise

A principal variável que afeta os custos do processo de fotocatalise e fotoeletrocatalise é consumo energético. A eficiência do processo de degradação do contaminante depende do tempo de exposição do efluente e do catalisador diante da radiação (Parent *et al.*, 1996). Na presença de altas concentrações de matéria orgânica, a

maior eficiência de remoção dos poluentes acontece em meio ácido. Em pH mais elevado ($\text{pH} > 9$), a taxa de degradação dos contaminantes orgânicos é baixa. Isso ocorre devido à concentração de carbono inorgânico na solução, pois em pH elevado o carbono inorgânico pode ser adsorvido na superfície do TiO_2 . Para os processos fotoquímicos, calculou-se um gasto de energia referente ao uso de 15 lâmpadas de 75W. A fotocatalise difere da fotoeletrocatalise devido ao uso das lâmpadas e do catalisador de Ti, enquanto a segunda utiliza eletrodo de referência e contra eletrodo. O custo relacionado à solução de cloreto de potássio foi desconsiderado devido ao seu baixo valor e influência no cálculo (Tabela 24).

Tabela 19. Levantamento de preços e tarifas para o reator fotocatalítico e fotoeletrocatalítico.

Parâmetro	Especificações	Quant.	Valor Unitário (R\$)
Lâmpada de Hg	Microsull Lâmpada Germicida 75W-G13-TUV PHILIPS - baixa pressão; - vida média 8.000 horas - emite na faixa de UV-C (pico de 253.7 nm); - Cor: Clara; - Bulbo: T8; - medidas: 26 mm x 1.212 mm	15	145,00
Eletrodo de Ag/AgCl	Lab solutions - comprimento: 70 mm - diâmetro externo: 6.0 mm; - extremidade de vidro Vycor; - solução interna: NaCl 3M	1	350,00
Contra eletrodo de Pt	Lab solutions - 5 cm	1	700,00
Eletrodo de Ti/TiO₂	Realum - chapa de Titânio Grau 2 - dimensões: 05, x 500 x 608 mm	1	280,00
KCl	Haloquímica® Indústria e comércio LTDA - solução de cloreto de potássio 0,1M - conteúdo: 1.000 mL	-	52,00
Energia elétrica			238,91/ MWh

Utilizando as Equações de 1 a 3 e os valores das Tabelas 23 e 24, foi possível calcular o custo total aproximado de cada PAO descrito nesse trabalho. A fotocatalise apresentou o menor custo total comparado com os outros processos. Porém, apresentou um maior custo de energia por volume de efluente, devido ao uso das lâmpadas como

fonte de radiação UV, o que pode ser minimizado através do uso de luz solar (Tabela 25).

Tabela 20. Comparação dos valores dos custos relacionados com cada PAO estudado.

Processo	C_{energia} (R\$ m⁻³)	C_{reag} (R\$ m⁻³)	C_{equip} (R\$)	C_{total} (R\$)
Ozonização	11,63	65,33	48.933,00	48.935,31
Fotocatálise	22,40	-	2.455,00	2.455,672
Fotoeletrocatalise	22,40	-	3.505,00	3.505,672

7.6. ANÁLISE TÉCNICO-AMBIENTAL DOS PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

A combinação entre os dados econômicos e ambientais permitiu obter a análise comparativa técnica-ambiental apresentada na Tabela 26.

Tabela 21. Quadro comparativo de análise técnico-ambiental dos processos de tratamento de efluentes apresentados.

Aspectos	Processo			
	Convencional	Ozonização	Fotocatálise	Fotoeletrocatalise
Remoção dos contaminantes	Os contaminantes não foram encontrados na água após o tratamento. Não foram feitas análises adequadas para comprovar a remoção completa dos hormônios, bem como o estudo das propriedades do lodo gerado. De acordo com estudos anteriores, os processos físicos apenas transferem os contaminantes da água para o lodo.	Houve a remoção do hormônio em solução aquosa, porém na amostra de ETE houve maior dificuldade de remoção do mesmo, ocorrendo o aparecimento de uma quantidade residual do contaminante.	Apresentou remoção total dos contaminantes após 150 minutos de processo. Porém não foram feitos estudos sobre a formação de subprodutos e análises físico-químicas mais detalhadas da água tratada.	Apresentou remoção total dos contaminantes após 150 min. de processo. Porém não foram feitos estudos sobre a formação de subprodutos e análises físico-químicas mais detalhadas da água tratada. A eficiência da técnica é minimizada pela formação de radicais cloro (menor E^0) competindo com os radicais hidroxila.
Uso como pré ou pós-tratamento	Podem ser eficientes como pré-tratamento do processo, facilitando a degradação posterior por PAO.	Podem ser eficientes como pós-tratamento do processo, uma vez que grande parte da matéria orgânica biodegradável já foi eliminada pelos processos convencionais.		
Impactos ambientais	Produção de grande quantidade de lodo, podendo causar efeitos adversos se despejados no ambiente sem antes receberem tratamentos adicionais. O uso do lodo como fertilizante, em áreas agrícolas pode causar uma potencial contaminação do solo e das águas subterrâneas (T.A. Ternes A, 1999). Ainda, se os	Observou-se a formação de intermediários de oxidação com elevadas atividades estrogênicas, e não removidas pelo tratamento.	Pode formar subprodutos tóxicos, mas nenhum estudo foi feito sobre isso. A técnica usa reagentes inertes e ainda possibilita o uso da luz solar como fonte de radiação ultravioleta, minimizando os	A técnica usa reagentes inertes, mas utiliza energia extra para gerar a corrente elétrica. Pode formar subprodutos clorados devido ao uso de KCl como eletrólito suporte, mas nenhum estudo foi feito sobre isso. Esse problema pode ser revertido com o uso de sulfato de sódio no lugar do KCl, que não promove a geração de subprodutos deletérios e

	contaminantes estão dissolvidos ou associados a substâncias orgânicas naturais dissolvidas, eles são facilmente transportados através da ETE (Schäfer Ai, 2002)		impactos ambientais.	melhor a eficiência do processo.
Custos	Permitem o tratamento de grandes volumes, apresentando custos relativamente baixos.	Apresenta o maior custo de todos, devido ao uso de equipamentos para geração do ozônio.	Menor custo dos três PAOs estudados. A técnica apresenta um custo elevado em relação à energia elétrica das lâmpadas UV, mas que pode ser substituído por luz solar.	Custo similar ao da fotocatalise, porém utiliza eletrodos para a geração da corrente elétrica, gerando um custo adicional.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados indicaram a viabilidade da utilização dos PAOs para a remoção dos hormônios estudados. Contudo, os parâmetros controlados durante o emprego do PAOs foram limitados e, para alguns aspectos inexistentes, como é o caso do monitoramento dos intermediários gerados ao longo do(s) processo(s) de tratamento e que persistam ao final deste. Essa escassez de dados permite realizar uma valoração parcial relativa à eficiência de tais tratamentos.

Através de um estudo sobre cada metodologia experimental foi possível calcular valores aproximados dos custos de cada processo individualmente e em escala piloto e fazer uma análise comparativa de viabilidade técnica, dos impactos ambientais e dos custos.

9. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados nesse trabalho, foi possível concluir que:

- Nas condições experimentais relatadas, os PAOs se apresentaram eficientes na remoção dos hormônios estudados.
- O processo convencional não é eficaz na degradação dos hormônios e ocasiona a transferência dos contaminantes da fase líquida para a fase sólida (lodo), necessitando um tratamento adicional para o material gerado.
- O processo de fotocatalise com TiO_2 apresentou o menor impacto ambiental e menor custo, além de ter a possibilidade de maior redução de custos com a reutilização do catalisador e utilização de luz solar como fonte de radiação.
- A fotoeletrocatalise apresentou eficiência similar à da fotocatalise, porém o uso de eletrodos para gerar a corrente e elétrica eleva o seu custo. Ainda, o uso de cloreto de potássio como eletrólito suporte pode diminuir a eficiência do processo de oxidação e formar produtos clorados deletérios ao meio ambiente.
- Durante a ozonização houve formação de diferentes subprodutos em valores distintos de pH, cujas suas atividades estrogênicas não puderam ser removidas pela oxidação, apresentando um alto impacto ambiental. Tal fato pode ser justificado pela possibilidade de diferentes caminhos de reação em função do pH.
- A mineralização incompleta dos contaminantes orgânicos pelos PAOs deve receber maior atenção visto que podem resultar na formação de intermediários de

oxidação mais perigosos do que os compostos de origem (Andreozzi *et al.*, 2004; Radjenovic *et al.*, 2009; Rizzo *et al.*, 2009).

- São de extrema importância análises físico-químicas mais aprofundadas dos efluentes de ETE antes do seu descarte no meio ambiente, a fim de evitar possíveis efeitos causados em animais e humanos, devendo ser continuamente monitorados.

- Existe certa linearidade entre impacto ambiental e custos. Em geral, os tratamentos que consomem mais energia e produtos químicos são mais caros que os demais.

- A ozonização é o PAO de maior impacto ambiental e maior custo das três técnicas estudadas. Porém, se combinada com radiação UV pode diminuir impactos ambientais e reduzir seu custo pela metade (Ortiz, 2006).

- O processo de fotocatalise com TiO_2 foi o de menor impacto ambiental, uma vez que a fotoeletrocatalise necessita de energia adicional para manter corrente elétrica na célula e pode formar intermediários clorados.

- Os PAOs são boas alternativas para remoção dos hormônios e outros micropoluentes orgânicos recalcitrantes de efluentes de ETEs municipais, quando utilizados como pós-tratamento. Contudo, maiores estudos devem ser feitos a fim de aperfeiçoar os processos e minimizar custos envolvidos no processo.

- Pesquisas recentes concluíram que o uso da energia solar nos PAOs reduz consideravelmente (em torno de 90%) o impacto ambiental, pois evita uma quantidade considerável de recursos consumidos e poluentes emitidos no ar e água (Munoz *et al.*, 2005).

- O aparecimento dos hormônios e outros contaminantes emergentes são cada vez mais frequentes nos efluentes urbanos e vem sendo foco de diversos estudos em todo o mundo. O monitoramento dessas substâncias deve ser realizado constantemente, a fim de determinar os prováveis efeitos adversos causados por eles, uma vez que pesquisas sobre o problema ainda são escassas.

10. BIBLIOGRAFIA

AGUILAR, A.; BORRELL, A. ABNORMALLY HIGH POLYCHLORINATED BIPHENYL LEVELS IN STRIPED DOLPHINS (*STENELLA-COERULEOALBA*) AFFECTED BY THE 1990-1992 MEDITERRANEAN EPIZOOTIC. **Science of the Total Environment**, v. 154, n. 2-3, p. 237-247, 1994.

AHEL, M.; MCEVOY, J.; GIGER, W. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. **Environmental Pollution**, v. 79, n. 3, p. 243-248, 1993.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1143-1154, 2002.

ALFANO, O. M. et al. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**, v. 58, n. 2-3, p. 199-230, 2000.

ALLEN, Y. et al. The extent of oestrogenic contamination in the UK estuarine and marine environments - further surveys of flounder. **Science of the Total Environment**, v. 233, n. 1-3, p. 5-20, 1999.

ALUM, A. et al. Oxidation of bisphenol A, 17 beta-estradiol, and 17 alpha-ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. **Environmental Toxicology**, v. 19, n. 3, p. 257-264, 2004.

AMORIM, F. F. **Remoção dos Contaminantes Orgânicos β -Estradiol e Saxitoxinas (STX, Neo-STX e dc-STX) por Meio de Nanofiltração: Avaliação em Escala de Bancada**. 2007. 133 (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF.

ANDERSEN, H. et al. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 37, n. 18, p. 4021-4026, 2003.

ANDREOZZI, R. et al. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 23-28, 2004.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica.

ANKLEY, G. et al. Overview of a workshop on screening methods for detecting potential (anti-) estrogenic/androgenic chemicals in wildlife. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 68-87, 1998.

ASANO, T. **Water reuse: issues, technologies, and applications**. McGraw-Hill, 2007. 1570

AURIOL, M. et al. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 3, p. 525-539, 2006.

BADAWY, M. I.; WAHAAB, R. A.; EL-KALLINY, A. S. Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p. 567-574, 2009.

BARONTI, C. et al. Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 34, n. 24, p. 5059-5066, 2000.

BAUER, R.; FALLMANN, H. The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method. **Research on Chemical Intermediates**, v. 23, n. 4, p. 341-354, 1997.

BEAUSSE, J. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10-11, p. 753-761, 2004.

BECKER, J. F. D. O. **Avaliação do tratamento de soluções sintéticas contendo o fármaco metronidazol com processos avançados de oxidação**. 2010. 101 (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Departamento de Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

BEKBOLET, M. et al. Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products. **Desalination**, v. 176, n. 1-3, p. 155-166, 2005.

BELFROID, A. C. et al. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 101-108, 1999.

BIANCHETTI, F. J. **Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada**. 2008. 89 (Mestrado em Saneamento. Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

BILA, D. M. **Degradação e Remoção da Atividade Estrogênica do Desregulador Endócrino 17 β -Estradiol pelo Processo de Ozonização**. 2005. 281 (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.

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

BILA, D. M. et al. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2-3, p. 235-242, 2005.

BITMAN, J. et al. ESTROGENIC ACTIVITY OF O,P'-DDT IN MAMMALIAN UTERUS AND AVIAN OVIDUCT. **Science**, v. 162, n. 3851, p. 371-&, 1968.

BOGI, C. et al. Endocrine effects of environmental pollution on *Xenopus laevis* and *Rana temporaria*. **Environmental Research**, v. 93, n. 2, p. 195-201, 2003.

BOLONG, N. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 229-246, 2009.

BOSSMANN, S. H. et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 28, p. 5542-5550, 1998.

BRUGNERA, M. F. **Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ auto-organizados**. 2009. 141 (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP.

CAPES. Portal de periódicos. 2011.

CARBALLA, M. et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2918-2926, 2004.

CARGOUET, M. et al. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). **Science of the Total Environment**, v. 324, n. 1-3, p. 55-66, 2004.

CASAS, A. L. **Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador industrial de elétrons e por adsorção com carvão ativado. Estudo comparativo**. 2004. 86 (Mestrado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

CHANG, S. et al. Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fibre membranes. **Desalination**, v. 146, n. 1-3, p. 381-386, 2002.

CHEN, C. et al. Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: A pilot test. **Science of the Total Environment**, v. 382, n. 1, p. 93-102, 2007.

CIRJA, M. et al. Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 7, n. 1, p. 61-78, 2008.

CLARA, M. et al. Adsorption of bisphenol-A, 17 beta-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol to sewage sludge. **Chemosphere**, v. 56, n. 9, p. 843-851, 2004.

COTE, P.; THOMPSON, D. Wastewater treatment using membranes: the North American experience. **Water Science and Technology**, v. 41, n. 10-11, p. 209-215, 2000.

CRISP, T. M. et al. Environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis. **Environmental Health Perspectives**, v. 106, p. 11-56, 1998.

D'ASCENZO, G. et al. Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. **Science of the Total Environment**, v. 302, n. 1-3, p. 199-209, 2003.

DALTON, R. Frogs put in the gender blender by America's favourite herbicide. **Nature**, v. 416, n. 6882, p. 665-666, 2002.

DE, A. K.; BHATTACHARJEE, S.; DUTTA, B. K. Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 9, p. 3607-3612, 1997.

DE ARAÚJO, J. C. **Estudo da eficiência do tratamento de efluentes domésticos da cidade de Araraquara-SP na remoção de hormônios sexuais**. 2006. 84 (Mestrado em Ciências (Química Analítica)). Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

DE FREITAS, A. M. **Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias**. 2008. 132 (Doutorado em Química Analítica). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

DE MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 229 (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

DE OLIVEIRA, H. G. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocátalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares**. 2008. 115 (Mestrado em Química). Departamento de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

DE REZENDE, C. C. S. **Reúso potável de esgoto sanitário: possibilidades e riscos**. 2010. 259 (Mestrado em Ciências (Engenharia Hidráulica e Saneamento)). Departamento de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

DESBROW, C. et al. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 32, n. 11, p. 1549-1558, 1998.

DMAE. **Plano Diretor de Esgotos**. Porto Alegre, RS: Prefeitura Municipal de Porto Alegre: 399 p. 2010.

DORABAWILA, N.; GUPTA, G. Endocrine disrupter - estradiol - in Chesapeake Bay tributaries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1-3, p. 67-71, 2005.

DREWES, J. E.; HEBERER, T.; REDDERSEN, K. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. **Water Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 73-80, 2002.

EDUARDO, E. J. **Estudo da degradação eletroquímica, fotolítica, fotocatalítica e eletrofotocatalítica do hormônio etinilestradiol**. 2009. 99 (Mestrado em Ciências (Físico-Química)). Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

EKELUND, R. et al. Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals-- A re-evaluation. **Environmental Pollution**, v. 64, n. 2, p. 107-120, 1990.

ESPERANZA, M. et al. Fate of sex hormones in two pilot-scale municipal wastewater treatment plants: Conventional treatment. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p. 1535-1544, 2007.

ESPERANZA, M. et al. Determination of sex hormones and nonylphenol ethoxylates in the aqueous matrixes of two pilot-scale municipal wastewater treatment plants. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 38, n. 11, p. 3028-3035, 2004.

FALLMANN, H. et al. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2-3, p. 309-319, 1999.

FAUST, B. C.; HOIGNE, J. PHOTOLYSIS OF FE(III)-HYDROXY COMPLEXES AS SOURCES OF OH RADICALS IN CLOUDS, FOG AND RAIN. **Atmospheric Environment Part a-General Topics**, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.

FENG, X. et al. Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system. **Science of the Total Environment**, v. 345, n. 1-3, p. 229-237, 2005.

FERNANDES, R. **Estudos de remoção de 17 α -etinilestradiol de águas para abastecimento, utilizando dióxido de cloro, hipoclorito de sódio, carvão ativado em pó (CAP) e tratamento**

físico-químico. 2007. 151 (Dissertação de Mestrado). Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.

FERREIRA, M. G. M. **Remoção da Atividade Estrogênica de 17 β -Estradiol e de 17 α -Etinilestradiol pelos Processos de Ozonização e O₃/H₂O₂**. 2008. 173 (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Departamento de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1982. 670

FRANCO, P. L. P. **Análise da potencialidade do reúso indireto potável: estudo de caso da ETE Atuba Sul, Região Metropolitana de Curitiba**. 2010. 238 (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial). Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

FRY, D. M. REPRODUCTIVE EFFECTS IN BIRDS EXPOSED TO PESTICIDES AND INDUSTRIAL-CHEMICALS. **Environmental Health Perspectives**, v. 103, p. 165-171, 1995.

FRY, D. M.; TOONE, C. K. DDT-INDUCED FEMINIZATION OF GULL EMBRYOS. **Science**, v. 213, n. 4510, p. 922-924, 1981.

GAIDO, K. W. et al. Evaluation of chemicals with endocrine modulating activity in a yeast-based steroid hormone receptor gene transcription assay. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 143, n. 1, p. 205-212, 1997.

GAL, E. et al. PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF PARATHION IN AQUEOUS-SOLUTIONS. **Water Research**, v. 26, n. 7, p. 911-915, 1992.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: Ocorrência e determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP)**. 2006. 181 (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, p. 695-706, 2007.

GIMENO, S. et al. Feminisation of young males of the common carp, *Cyprinus carpio*, exposed to 4-tert-pentylphenol during sexual differentiation. **Aquatic Toxicology**, v. 43, n. 2-3, p. 77-92, 1998.

GÖBEL, A. et al. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. **Science of the Total Environment**, v. 372, n. 2-3, p. 361-371, 2007.

GONÇALVES, L. D. V. F. **Avaliação do Processo Oxidativo Avançado H₂O₂/UV no Tratamento de Efluente Contendo Vinilciclohexeno**. 2005. 201 (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Departamento de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

GUILLETTE JR, L. J. et al. Reduction in Penis Size and Plasma Testosterone Concentrations in Juvenile Alligators Living in a Contaminated Environment. **General and Comparative Endocrinology**, v. 101, n. 1, p. 32-42, 1996.

GUILLETTE, L. J. et al. Plasma steroid concentrations and male phallus size in juvenile alligators from seven Florida lakes. **General and Comparative Endocrinology**, v. 116, n. 3, p. 356-372, 1999.

GUIMARÃES, T. S. A. **Detecção e quantificação dos hormônios sexuais 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e 17 α -etinilestradiol (EE2) em água de abastecimento: estudo do caso da cidade de São Carlos, com visitas ao saneamento ambiental.** 2008. 81 (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Departamento de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

GUYTON, A. C.; HALL, J. E. **Fisiologia Humana e Mecanismos das Doenças.** 6. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998. 640

HARRISON, P. T. C.; HOLMES, P.; HUMFREY, C. D. N. Reproductive health in humans and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure? **Science of the Total Environment**, v. 205, n. 2-3, p. 97-106, 1997.

HARTIG, C.; ERNST, M.; JEKEL, M. Membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3998-4003, 2001.

HARTLEY, W. R. et al. Gonadal development in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to 17 beta-estradiol. **Marine Environmental Research**, v. 46, n. 1-5, p. 145-148, 1998.

HASHIMOTO, T. et al. Comparison of natural estrogen removal efficiency in the conventional activated sludge process and the oxidation ditch process. **Water Research**, v. 41, n. 10, p. 2117-2126, 2007.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. 1-4, p. 49-65, 2005.

HOIGNE, J.; BADER, H. RATE CONSTANTS OF REACTIONS OF OZONE WITH ORGANIC AND INORGANIC-COMPOUNDS IN WATER .1. NON-DISSOCIATING ORGANIC-COMPOUNDS. **Water Research**, v. 17, n. 2, p. 173-183, 1983.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

HUBER, M. M. et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 37, n. 5, p. 1016-1024, 2003.

IBGE. **Atlas do Saneamento.** Rio de Janeiro, RJ: IBGE, 2004. 151

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EI-DIN, M. G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. **Ozone-Science & Engineering**, v. 28, n. 6, p. 353-414, 2006.

IRWIN, L. K.; GRAY, S.; OBERDORSTER, E. Vitellogenin induction in painted turtle, *Chrysemys picta*, as a biomarker of exposure to environmental levels of estradiol. **Aquatic Toxicology**, v. 55, n. 1-2, p. 49-60, 2001.

JOBLING, S. et al. Widespread sexual disruption in wild fish. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 32, n. 17, p. 2498-2506, 1998.

- JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. **The Science of the Total Environment**, v. 256, n. 2-3, p. 163-173, 2000.
- JOHNSON, A. C.; SUMPTER, J. P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 35, n. 24, p. 4697-4703, 2001.
- KANG, I. J. et al. Effect of 17[beta]-estradiol on the reproduction of Japanese medaka (*Oryzias latipes*). **Chemosphere**, v. 47, n. 1, p. 71-80, 2002.
- KIM, S. D. et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, 2007.
- KIM, S. E.; YAMADA, H.; TSUNO, H. Evaluation of estrogenicity for 17 beta-estradiol decomposition during ozonation. **Ozone-Science & Engineering**, v. 26, n. 6, p. 563-571, 2004.
- KIM, S. M.; VOGELPOHL, A. Degradation of organic pollutants by the photo-fenton-process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 2, p. 187-191, 1998.
- KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). **Desalination**, v. 178, n. 1-3, p. 135-140, 2005.
- KLAMERTH, N. et al. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1-2, p. 124-130, 2009.
- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.
- KOGER, C. S.; TEH, S. J.; HINTON, D. E. Determining the sensitive developmental stages of intersex induction in medaka (*Oryzias latipes*) exposed to 17 beta-estradiol or testosterone. **Marine Environmental Research**, v. 50, n. 1-5, p. 201-206, 2000.
- KÖRNER, W. et al. Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. **Chemosphere**, v. 40, n. 9-11, p. 1131-1142, 2000.
- KRUTZLER, T.; BAUER, R. Optimization of a Photo-Fenton prototype reactor. **Chemosphere**, v. 38, n. 11, p. 2517-2532, 1999.
- KUCH, H. M.; BALLSCHMITER, K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 35, n. 15, p. 3201-3206, 2001.
- KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.
- LAI, K. M. et al. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 34, n. 18, p. 3890-3894, 2000.
- LARSSON, D. G. J. et al. Ethinyloestradiol - an undesired fish contraceptive? **Aquatic Toxicology**, v. 45, n. 2-3, p. 91-97, 1999.

- LEE, C. H.; YOON, J. Y. Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the hv/Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ systems. **Chemosphere**, v. 56, n. 10, p. 923-934, 2004.
- LEE, H. B.; PEART, T. E. Determination of 17 beta-estradiol and its metabolites in sewage effluent by solid-phase extraction and gas chromatography mass spectrometry. **Journal of Aoac International**, v. 81, n. 6, p. 1209-1216, 1998.
- LEE, H. B.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1094, n. 1-2, p. 122-129, 2005.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. PHOTOCHEMICAL PROCESSES FOR WATER-TREATMENT. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- LINTELMANN, J. et al. Endocrine disruptors in the environment - (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 631-681, 2003.
- LIU, J. H. et al. Screening estrogenic oxidized by-products by combining ER binding and ultrafiltration. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 20, n. 2, p. 269-278, 2005.
- LLOYD, R. V.; HANNA, P. M.; MASON, R. P. The Origin of the Hydroxyl Radical Oxygen in the Fenton Reaction. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 22, n. 5, p. 885-888, 1997.
- LUCK, F. et al. Destruction of pollutants in industrial rinse waters by advanced oxidation processes. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 287-292, 1997.
- MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, p. 198-205, 2007.
- MALATO RODRÍGUEZ, S. et al. Engineering of solar photocatalytic collectors. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 513-524, 2004.
- MALATO, S. et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1-15, 2002.
- MALETZKY, P. et al. Immobilisation of iron ions on nafion® and its applicability to the photo-fenton method. **Chemosphere**, v. 38, n. 10, p. 2315-2325, 1999.
- MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reúso de água**. Barueri, SP: Manole, 2003. 579
- MARKEY, C. M. et al. Endocrine disruptors: from Wingspread to environmental developmental biology. **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 83, n. 1-5, p. 235-244, 2002.
- MARTINS, A. C. D. O. **Processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ na oxidação da carbamazepina: avaliação por ensaios respirométricos e ecotoxicológicos**. 2009. 102 (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

METCALF et al. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. New York, USA: McGraw-Hill, 2003. 1819

MILES-RICHARDSON, S. R. et al. Effects of Waterborne Exposure to 4-Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylate on Secondary Sex Characteristics and Gonads of Fathead Minnows (*Pimephales promelas*). **Environmental Research**, v. 80, n. 2, p. S122-S137, 1999.

MILNES, M. R. et al. Plasma steroid concentrations in relation to size and age in juvenile alligators from two Florida lakes. **Comparative Biochemistry and Physiology a-Molecular and Integrative Physiology**, v. 131, n. 4, p. 923-930, 2002.

MOREIRA, D. S. **Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia/espectrometria de massas para avaliação da ocorrência de perturbadores endócrinos em mananciais de abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte**. 2008. 101 (Mestrado em Engenharia Ambiental-Saneamento Ambiental). Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

MUÑOZ, I. et al. Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment. **Water Research**, v. 40, n. 19, p. 3533-3540, 2006.

MUNOZ, I. et al. Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 369-375, 2005.

NAKADA, N. et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. **Water Research**, v. 41, p. 4373-4382, 2007.

NAKADA, N. et al. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. **Water Research**, v. 40, n. 17, p. 3297-3303, 2006.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

NICHOLS, D. J. et al. Runoff of Estrogen Hormone 17 β -Estradiol from Poultry Litter Applied to Pasture. **J. Environ. Qual.**, v. 26, n. 4, p. 1002-1006, 1997/7-8 1997.

NOGUEIRA, J. M. F. **Desreguladores endócrinos: efeitos adversos e estratégias para monitorização dos sistemas aquáticos**. *Química*. 88: 65-71 p. 2003.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; MODÉ, D. F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Eclética Química**, v. 27, p. 169-185, 2002.

NOLASCO, F. R. **Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol ou cianeto**. 2009. 90 (Mestrado em Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

NUHOGLU, A. et al. Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor. **Water Research**, v. 36, n. 5, p. 1155-1166, 2002.

OHKO, Y. et al. 17 β -Estradiol Degradation by TiO₂ Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 36, n. 19, p. 4175-4181, 2002.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, n. 12, p. 2177-2183, 2002.

OLIVEROS, E. et al. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. **Chemical Engineering and Processing**, v. 36, n. 5, p. 397-405, 1997.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--A review. **Science of the Total Environment**, v. In Press, Corrected Proof, 2010.

ONDA, K. et al. The behavior of estrogenic substances in the biological treatment process of sewage. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 109-116, 2003.

ORTIZ, I. M. **Life Cycle Assessment as a Tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment**. 2006. 268 (Doutorado em Ciências Ambientais). Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra.

PANTER, G. H.; THOMPSON, R. S.; SUMPTER, J. P. Adverse reproductive effects in male fathead minnows (*Pimephales promelas*) exposed to environmentally relevant concentrations of the natural oestrogens, oestradiol and oestrone. **Aquatic Toxicology**, v. 42, n. 4, p. 243-253, 1998.

PANTER, G. H.; THOMPSON, R. S.; SUMPTER, J. P. Intermittent exposure of fish to estradiol. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 34, n. 13, p. 2756-2760, 2000.

PARENT, Y. et al. Solar photocatalytic processes for the purification of water: State of development and barriers to commercialization. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 429-437, 1996.

PARRA, S.; OLIVERO, J.; PULGARIN, C. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, n. 1, p. 75-85, 2002.

PARRA, S. et al. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 27, n. 3, p. 153-168, 2000.

PEPPIN, S. S. L.; ELLIOTT, J. A. W. Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 92, n. 1-3, p. 1-72, 2001.

PÉREZ, M. et al. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, n. 1, p. 63-74, 2002.

PIGNATELLO, J. J. DARK AND PHOTOASSISTED FE³⁺-CATALYZED DEGRADATION OF CHLOROPHENOXY HERBICIDES BY HYDROGEN-PEROXIDE. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.

PROSAB. **Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro, RJ: 2009. 392

QUINTANA, J. B.; WEISS, S.; REEMTSMA, T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. **Water Research**, v. 39, n. 12, p. 2654-2664, 2005.

RADJENOVIC, J. et al. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: Kinetics and characterization of major intermediate products. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 255-264, 2009.

RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos nas Águas Superficiais da Bacia do Rio Atibaia**. 2007. 126 (Mestrado em Química Analítica). Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C. D.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, p. 817-822, 2006.

REIS FILHO, R. W. et al. Pharmaceutical drugs, WWTP, and hydric bodies. **Ambiente&Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 2, n. 3, p. 54-61, 2007.

RIBEIRO, M. L. **Remoção de compostos orgânicos de águas por ultra e nanofiltração em membranas poliméricas**. 2002. 125 (Doutorado). Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

RIZZO, L. et al. Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 4070-4078, 2009.

ROBINSON, C. D. et al. Effects of sewage effluent and ethynyl oestradiol upon molecular markers of oestrogenic exposure, maturation and reproductive success in the sand goby (*Pomatoschistus minutus*, Pallas). **Aquatic Toxicology**, v. 62, n. 2, p. 119-134, 2003.

RODGERS-GRAY, T. P. et al. Exposure of juvenile roach (*Rutilus rutilus*) to treated sewage effluent induces dose-dependent and persistent disruption in gonadal duct development. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 35, n. 3, p. 462-470, 2001.

RODGERS-GRAY, T. P. et al. Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 34, n. 8, p. 1521-1528, 2000.

ROLOFF, G. A. **Degradação do hormônio estradiol por eletrólise, fotólise e fotoeletrocatalise**. 2007. 84 (Mestrado em Ciências (Físico-Química)). Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

ROQUE, A. L. R. R. **Remoção de compostos farmacêuticos persistentes das águas: efeitos no ambiente e na saúde humana**. 2009. 123 (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

ROSE, J. et al. Vitellogenin induction by 17 beta-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol in male zebrafish (*Danio rerio*). **Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology**, v. 131, n. 4, p. 531-539, 2002.

ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 241-248, 1996.

RUPPERT, G. et al. Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-fenton reaction -- Influence of structure and substituents. **Chemosphere**, v. 27, n. 8, p. 1339-1347, 1993.

SAGAWA, G. et al. The insulated solar Fenton hybrid process: Fundamental investigations. **Helvetica Chimica Acta**, v. 84, n. 12, p. 3742-3759, 2001.

SARRIA, V. et al. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 159, n. 1, p. 89-99, 2003.

SCALIZE, P. S. et al. **Aspectos construtivos e operacionais da Estação de Tratamento de Esgotos da cidade de Araraquara**. São Paulo 2001.

SCHÄFER, A. I.; MASTRUP, M.; JENSEN, R. L. Particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters. **Desalination**, v. 147, n. 1-3, p. 243-250, 2002.

SCHÄFER AI, M. M., JENSEN RL. Enhancing particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters. **Desalination**, v. 147, p. 243-250, 2002.

SCHAFER, A. I.; NGHIEM, L. D.; WAITE, T. D. Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 37, n. 1, p. 182-188, 2003.

SCHMID, T. et al. Determination of vitellogenin kinetics in male fathead minnows (*Pimephales promelas*). **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1-2, p. 65-74, 2002.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), 2001. 233

SCIENCEDIRECT. 2011.

SCOPUS. 2011.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. **Environmental Progress**, v. 14, n. 2, p. 88-103, 1995.

SERVOS, M. R. et al. Distribution of estrogens, 17[beta]-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, v. 336, n. 1-3, p. 155-170, 2005.

SHIODA, T.; WAKABAYASHI, M. Effect of certain chemicals on the reproduction of medaka (*Oryzias latipes*). **Chemosphere**, v. 40, n. 3, p. 239-243, 2000.

SIDHU, K. S. Health benefits and potential risks related to consumption of fish or fish oil. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 38, n. 3, p. 336-344, 2003.

SILVA, L. M. D.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, v. 29, p. 310-317, 2006.

SIRTORI, C.; LÓPEZ, A. M. A.; RODRÍGUEZ, S. M. **Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua.** 2010. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Madri.

SNYDER, S. A. et al. Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 33, n. 16, p. 2814-2820, 1999.

SNYDER, S. A. et al. Identification and quantification of estrogen receptor agonists in wastewater effluents. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 35, n. 18, p. 3620-3625, 2001.

SNYDER, S. A. et al. Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry. **Environmental Engineering Science**, v. 20, n. 5, p. 449-469, 2003a.

SOLE, M. et al. Long-term exposure effects in vitellogenin, sex hormones, and biotransformation enzymes in female carp in relation to a sewage treatment works. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 56, n. 3, p. 373-380, 2003.

STUMPF, M. et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 135-141, 1999b.

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

SWEENEY, T. Is exposure to endocrine disrupting compounds during fetal/post-natal development affecting the reproductive potential of farm animals? **Domestic Animal Endocrinology**, v. 23, p. 203-209, 2002.

T.A. TERNES A, U., M. STUMPF A, J. MUELLER A, K. HABERER A, R.-D. WILKEN A, M. SERVOS B. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 81-90, 1999.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** 2008. 141 (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TERNES, T. A. et al. Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 14, p. 3498-3504, 2002b.

TERNES, T. A. et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 36, n. 17, p. 3855-3863, 2002a.

TERNES, T. A. et al. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1976-1982, 2003.

TERNES, T. A. et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 81-90, 1999a.

TORRES, P. **Desempenho de um reator anaeróbico de manta de lodo (UASB) de bancada no tratamento de subtrato sintético simulando esgotos sanitário**. 1992. (Mestrado em Engenharia). Departamento de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

USEPA. Contaminant Candidate List 3 - CCL
<http://water.epa.gov/scitech/drinkingwater/dws/ccl/ccl3.cfm#chemical>.

USEPA. **Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes** Cincinnati, Ohio: Center of Research Information, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research: 97 p. 1998.

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

VISVANATHAN, C.; BEN AIM, R.; PARAMESHWARAN, K. Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 1, p. 1-48, 2000.

WILL, I. B. S. et al. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 34, n. 1-3, p. 51-57, 2004.

WINTGENS, T.; GALLENKEMPER, M.; MELIN, T. Endocrine disrupter removal from wastewater using membrane bioreactor and nanofiltration technology. **Desalination**, v. 146, n. 1-3, p. 387-391, 2002.

WITTMANN, E. et al. Treatment of a hard borehole water containing low levels of pesticide by nanofiltration. **Desalination**, v. 119, n. 1-3, p. 347-352, 1998.

YALFANI, M. S. et al. Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3-4, p. 519-526, 2009.

YANG, W. B.; CICEK, N.; ILG, J. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. **Journal of Membrane Science**, v. 270, n. 1-2, p. 201-211, 2006.

YAPING, Z.; JIANGYONG, H. Photo-Fenton degradation of 17[beta]-estradiol in presence of [alpha]-FeOOHR and H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 78, n. 3-4, p. 250-258, 2008.

YING, G.-G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y.-J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 545-551, 2002.

YOON, Y. et al. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17[beta]-estradiol, and 17[alpha]-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3530-3537, 2003b.