



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RENATA VITÓRIA DE LIMA SALES

**DEGRADAÇÃO DE HORMÔNIOS E PLASTIFICANTE EM MATRIZ AQUOSA
POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Recife

2020

RENATA VITÓRIA DE LIMA SALES

**DEGRADAÇÃO DE HORMÔNIOS E PLASTIFICANTE EM MATRIZ AQUOSA
POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Mohamed Benachour.

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Coorientador: Prof. Dr. Pabyton Gonçalves Cadena.

Recife

2020

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

- S163d Sales, Renata Vitória de Lima.
Degradação de hormônios e plastificante em matriz aquosa por processos oxidativos avançados / Renata Vitória de Lima Sales. – 2020.
154 f.: il., figs., tabs., e siglas.
- Orientador: Prof. Dr. Mohamed Benachour.
Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Coorientador: Prof. Dr. Pabyton Gonçalves Cadena.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2020.
Inclui referências, apêndice e anexo.
1. Engenharia química. 2. Bisfenol A. 3. Desreguladores endócrinos. 4. Efluente doméstico. 5. Hormônios. 6. Processos oxidativos avançados. 7. *Sunlight*. 8. *Zebrafish*. I. Benachour, Mohamed (Orientador). II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes (Orientadora). III. Cadena, Pabyton Gonçalves (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-214

RENATA VITÓRIA DE LIMA SALES

**DEGRADAÇÃO DE HORMÔNIOS E PLASTIFICANTE EM MATRIZ AQUOSA
POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 13/ 03/ 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mohand Benachour (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Interno)
Universidade de Pernambuco

Prof. Dr. Gilson Lima da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Toda honra e toda gloria a Ti, Senhor, por todas as bênçãos que me concedes, e amor infinito que tens por mim e pela minha família. Deus de misericórdia, obrigada por todo cuidado sobre minha vida e mais essa etapa alcançada. Viver na sua presença é indispensável, Te amo eternamente,

A minha mãe, todo meu amor e ao meu pai IN MEMORIAN. Obrigada pelos ensinamentos e valores. À minha mãe Edilene Sales, exemplo de mulher, amável, sábia, forte, guerreira, com sua alegre incomparável, Deus te guarde e te proteja sempre, é o que peço todos os dias, pois é como poderei retribuir por tudo que fazes por mim. O meu amor por ti vai além do infinito. Ao meu pai, IN MEMORIAN Ulisses Sales, onde o senhor estiver junto ao pai, saiba que sempre foi e será um exemplo de força, determinação na busca por uma vida digna. Obrigada por tudo. Te amarei eternamente,

À minha filha Maria Cecília, que é a luz e o amor da minha vida que me encoraja todos os dias na busca dos nossos sonhos,

Ao meu esposo Marcos, que me apoia e está ao meu lado em todos os momentos, te amo infinito e além,

Aos meus irmãos e todos os familiares que sempre me apoiaram, amo vocês, muito obrigada por tudo,

A todos os amigos pela ajuda, incentivo e orações. Vocês torcem por mim e fazem parte da minha família,

À minha amada querida orientadora, profa. Dra. Valdinete Lins, pela sua orientação, seu apoio constante, amizade, carinho, disponibilidade e por cuidar dos seus alunos como filhos. A senhora sempre será exemplo de dedicação e amor à ciência. Deus abençoe a senhora e família,

À querida orientadora profa. Dra. Celmy Barbosa, um exemplo a todos em sua volta, meu muito obrigada pelo apoio e suporte que foram primordiais para a chegada dessa etapa. Sem palavras. Deus abençoe a senhora e família,

Ao meu amado e querido orientador prof. Dr. Mohand Benachour, um exemplo para todos os seus alunos. Obrigada pela orientação, pela ajuda constante, pelo carinho, pela paciência, pela disposição em sempre ajudar. Agradeço a Deus por ter lhe colocado em minha vida. Deus abençoe o senhor e família,

Ao meu coorientador da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) Prof. Pabyton Cadena e seus alunos, por terem me recebido de braços abertos e me proporcionado um aprendizado único,

Aos amigos do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), Léa Zaidan, Ana Maria, Danielle Pires, Sibéria Caroline, Juan Felipe, Júlia Barbosa, Chesque e

Beatriz. Nossas risadas, aperreios, almoços, bancada, trabalhos, suportes, nunca serão esquecidos, meu muito obrigado, vocês são especiais para mim,

A Yana Brandão, Cristiane Ferreira, Thiago Pereira, Ana Arcanjo, pelo companheirismo e suporte,

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPEQ) - UFPE, pela oportunidade de realização do doutorado,

Aos secretários do PPEQ, Priscila Macedo e Flávio Garret, pela atenção dispensada durante todo o período,

A CAPES, pelo auxílio financeiro concedido para a realização deste trabalho.

“A persistência é o caminho do êxito.”(CHAPLIN, 1997, p. 118.)

RESUMO

A degradação e mineralização dos hormônios e plastificante foram quantificadas por DQO e Carbono Orgânico Total (COT), sendo verificada a toxicidade desses compostos. O avanço tecnológico, o crescimento demográfico e a expansão industrial, vêm contribuindo para o surgimento de contaminantes com impactos frequentes no meio ambiente. A presença dos desreguladores endócrinos (DEs) em matrizes aquáticas tem motivado estudos de processos para sua remoção, por suas ações estrogênicas estarem afetando a saúde dos seres humanos e a preservação do ecossistema. De forma que este trabalho teve como objetivo estudar a degradação de DEs via processos oxidativos avançados (POAs) homogêneos e heterogêneos dos hormônios Estrona (E1), Estradiol (E2), Estriol (E3), Progesterona (P4) e do plastificante Bisfenol A (BFA). A identificação da presença dos DEs em efluente real e testada em solução modelo, foi através de avaliação com degradação em reator de bancada utilizando $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Radiação Ultra Violeta (UV-C e Sunlight)}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{cinza do bagaço de cana (CBC)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Após análise por via hidrotermal e impregnação úmida, a CBC e os catalisadores foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, acoplada a Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS), Espectrofotometria Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Adsorção/Dessorção de N_2 . Com isso foi avaliado a redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no qual os resultados mostraram uma boa degradação por radiação UV-C e *Sunlight* para os valores do $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 46,95% e 82,17%; $\text{TiO}_2/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 45,56% e 86,01%; $\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 49,4% e 82,36%, respectivamente. Um estudo cinético foi realizado utilizando COT e rede neural artificial (RNA), baseado no planejamento fatorial 2^{4-1} com ponto central em triplicata para avaliar a influência das variáveis: tempo de reação (min), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $[\text{Fe}^{2+}]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), eficiência dos catalisadores TiO_2/CBC e ZnO/CBC e TiO_2 . Melhor resultado foi alcançado no tratamento $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (*Sunlight*), para a solução modelo, com redução de 90,22% para DQO, 97,92% e 88,51% de degradação e conversão de COT, respectivamente, nas condições de $[\text{Fe}^{2+}] = 10,00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 333 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 3-4 em 180 minutos. Para efluente real, a conversão de COT foi de 76,6% com 87,9% de degradação dos DEs, no mesmo processo. O modelo cinético agrupado *Kinetic Model Lumped* (KML) apresentou ajuste satisfatório com resultados do COT da solução modelo com foto-Fenton ($R^2 = 0,9998$, efluente real ($R^2 = 0,9981$). Para a RNA dois modelos foram utilizados, o modelo *Perceptron Multilayer* (MLP) 3-4-1 apresentou ($R^2 = 1,0000$ para o treinamento, ($R^2 = 0,9999$ para teste e validação, e o modelo *Radio Basic Function* (RBF) 3-

10-1, $(R^2) = 0,9999$ para treinamento, $(R^2) = 1,000$ para teste e validação. Os efeitos tóxicos dos DEs foram avaliados através de parâmetros biológicos utilizando embriões de *Zebrafish*, com resultados estatísticos significativos entre 0,7 a 2,0 em relação ao controle ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey, indicando e confirmando o tratamento $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (*Sunlight*) mais satisfatório.

Palavras-chave: Bisfenol A; desreguladores endócrinos; efluente doméstico; hormônios; processos oxidativos avançados; *Sunlight*; *Zebrafish*.

ABSTRACT

The degradation and mineralization of hormones and plasticizer were quantified by COD and Total Organic Carbon (TOC), and the toxicity of these compounds was verified. Technological advances, demographic growth and industrial expansion have contributed to the emergence of contaminants with frequent impacts on the environment. The presence of endocrine disruptors (EDs) in aquatic matrices has motivated studies of processes for their removal, as their estrogenic actions are affecting human health and ecosystem preservation. Thus, this work aimed to study the degradation of DEs via advanced oxidative processes (POAs) homogeneous and heterogeneous of the hormones Estrone (E1), Estradiol (E2), Estriol (E3), Progesterone (P4) and the plasticizer Bisphenol A (BPA). The identification of the presence of DEs in real effluent and tested in a model solution, was through evaluation with degradation in a benchtop reactor using $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ultra Violet Radiation (UV-C and Sunlight)}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{TiO}_2/\text{ash sugarcane bagasse (CBC)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. After hydrothermal analysis and wet impregnation, the CBC and the catalysts were characterized by Scanning Electron Microscopy coupled with X-Ray Energy Dispersive (SEM-EDS), Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD) and N_2 Adsorption/Desorption. With this, the reduction of Chemical Oxygen Demand (COD) was evaluated, in which the results showed a good degradation by UV-C and Sunlight radiation for the values of $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 46.95% and 82.17%; $\text{TiO}_2/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 45.56% and 86.01%; $\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 49.4% and 82.36%, respectively. A kinetic study was performed using TOC and artificial neural network (ANN), based on 24-1 factorial design with triplicate central point to evaluate the influence of the variables: reaction time (min), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $[\text{Fe}^{2+}]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), efficiency of TiO_2/CBC and ZnO/CBC and TiO_2 catalysts. The best result was achieved in the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Sunlight) treatment for the model solution, with a reduction of 90.22% for COD, 97.92% and 88.51% of degradation and conversion of TOC, respectively, under the conditions of $[\text{Fe}^{2+}] = 10.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 333 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 3-4 in 180 minutes. For real effluent, the TOC conversion was 76.6% with 87.9% of DEs degradation in the same process. The clustered kinetic model Kinetic Model Lumped (KML) presented a satisfactory fit with TOC results of the model solution with photo-Fenton ($R^2 = 0.9998$, real effluent ($R^2 = 0.9981$). For the ANN, two models were used, the Perceptron Multilayer (MLP) 3-4-1 model presented ($R^2 = 1.0000$ for training, ($R^2 = 0.9999$ for testing and validation, and the Radial Basis Function model (RBF) 3-10-1, ($R^2 = 0.9999$ for training, ($R^2 = 1.000$ for testing and validation. The

toxic effects of EDs were evaluated through biological parameters using Zebrafish embryos, with statistically significant results between 0.7 and 2.0 in relation to the control ($p < 0.05$) by the Tukey test, indicating and confirming the Fe^{2+} treatment. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Sunlight) more satisfactory.

Keywords: Bisphenol A; endocrine disruptors; domestic effluent; hormones; advanced oxidative processes; *Sunlight*; *Zebrafish*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Rota dos desreguladores endócrinos.....	30
Figura 2 -	Exemplos de tipos de sistema dos POA.....	34
Figura 3 -	Influência do pH no foto-Fenton.....	37
Figura 4 -	Estruturas dos polimorfos naturais do TiO ₂	38
Figura 5 -	Mecanismo reacional do catalisador TiO ₂	39
Figura 6 -	Esquema do mecanismo reacional modelo (LKM).....	46
Figura 7 -	Modelo da arquitetura da Rede Neural (RNA).....	49
Figura 8 -	Esquema ilustrativo das etapas executadas.....	53
Figura 9 -	Ilustração da extração (EFS), cartucho e ampliação.....	55
Figura 10 -	Esquema de extração em fase sólida (EFS).....	56
Figura 11 -	Ilustração e Esquema do reator com lâmpada UVC.....	62
Figura 12 -	Ilustração e Esquema do reator com lâmpada <i>Sunlight</i>	63
Figura 13 -	Cromatograma da solução modelo, obtido de padrões da mistura dos compostos Estrona (E1), Estradiol (E2), Estriol (E3), Progesterona (P4) e do plastificante Bisfenol A (BFA) detectados no comprimento de onda de 230 nm. (a) antes, (b) após Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV.....	68
Figura 14 -	Cromatograma do efluente real, obtido de padrões da mistura dos compostos Estrona (E1), Estradiol (E2), Estriol (E3), Progesterona (P4) e do plastificante Bisfenol A (BFA) detectados no comprimento de onda de 230 nm. (a) antes, (b) após foto-Fenton Like.....	69
Figura 15 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K para CBC pura.....	71
Figura 16 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K para TiO ₂ Degussa P25.....	72
Figura 17 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K para TiO ₂ /CBC.....	72
Figura 18 -	Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ a 77K para ZnO/CBC.....	73
Figura 19 -	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do CBC Pura.....	75
Figura 20 -	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do TiO ₂ Degussa P25.....	76

Figura 21 -	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do catalisador TiO ₂ /CBC, antes processo Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV..	77
Figura 22 -	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do catalisador ZnO/CBC, antes processo Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV...	78
Figura 23 -	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do catalisador TiO ₂ /CBC, após processo Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV...	79
Figura 24 -	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do catalisador ZnO/CBC, após processo Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV....	79
Figura 25 -	Espectro FTIR da CBC pura.....	80
Figura 26 -	Espectro FTIR do catalisador TiO ₂ comercial.....	81
Figura 27 -	Espectro FTIR do catalisador TiO ₂ /CBC.....	81
Figura 28 -	Espectro FTIR do catalisador ZnO/CBC.....	82
Figura 29 -	Difratograma de raios X da CBC Pura.....	83
Figura 30 -	Difratogramas de raios X do TiO ₂ comercial.....	84
Figura 31 -	Difratograma de raios X do TiO ₂ /CBC.....	84
Figura 32 -	Difratograma de raios X do ZnO/CBC.....	85
Figura 33 -	(a) Diagrama de Pareto para degradação da matéria orgânica dos DEs no processo foto-Fenton em solução sintética. (b) Gráfico dos valores previstos <i>versus</i> valores observados na degradação da matéria orgânica no processo foto-Fenton em solução modelo.....	95
Figura 34 -	(a) Diagrama de Pareto para degradação da matéria orgânica dos DEs no processo foto-Fenton Like em efluente real. (b) Gráfico dos valores previstos <i>versus</i> valores observados na degradação da matéria orgânica no processo foto-Fenton efluente real.....	98
Figura 35 -	Gráfico de ajuste do modelo cinético agrupado para a conversão de COT da solução modelo após o processo foto-Fenton em reator <i>Sunlight</i>	100
Figura 36 -	Gráfico comparativo dos valores da fração residual COT/COT ₀ calculada <i>versus</i> residual experimental para a solução sintética.....	101
Figura 37 -	Gráfico de Distribuição dos resíduos <i>versus</i> fração residual experimental (COT/COT ₀) para a solução modelo.....	102
Figura 38 -	Gráfico de ajuste do modelo cinético agrupado para a conversão de COT do efluente real após processo foto-Fenton Like em reator	

	<i>Sunlight</i>	102
Figura 39 -	Gráfico comparativo dos valores da fração residual COT/COT ₀ calculada versus residual experimental para o efluente real.....	103
Figura 40 -	Gráfico de Distribuição dos resíduos versus fração residual experimental (COT/COT ₀) para o efluente real.....	104
Figura 41 -	Diagrama da arquitetura RNA MLP 3-4-1 BFGS 200.....	105
Figura 42 -	Diagrama da arquitetura RNA RBF 3-10-1 RBFT.....	106
Figura 43 -	Gráfico comparativo entre os resultados experimentais e simulados MLP (BFGS).....	109
Figura 44 -	Gráfico comparativo entre os resultados experimentais e simulados RBF (RBFT).....	109
Figura 45 -	Gráfico de regressão linear entre os resultados experimentais e simulados da RNA MLP 3-4-1 (BFGS 200).....	110
Figura 46 -	Gráfico de regressão linear entre os resultados experimentais e simulados da RNA RBF 3-10-1 (RBFT).....	110
Figura 47 -	Gráfico dos resíduos da conversão do COT experimental e simulado pela RNA MLP (BFGS 200).....	111
Figura 48 -	Gráfico dos resíduos da conversão do COT experimental e simulado pela RNA RBF (RBFT).....	111
Figura 49 -	Evolução em hpf do embrião de <i>Zebrafish</i>	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades físico-químicas dos estrogênios E1, E2, E3, P4 e BFA.....	28
Tabela 2 -	Números diários excretados de estrogênios na urina de humanos.....	31
Tabela 3 -	Função do pH ao meio reacional.....	36
Tabela 4 -	Planejamento fatorial 2^{4-1} adotado.....	61
Tabela 5 -	Grupos utilizados no teste de toxicidade.....	67
Tabela 6 -	Composição elementar da CBC pura.....	70
Tabela 7 -	Propriedades dos materiais dos catalisadores e materiais de partida.....	74
Tabela 8 -	Resultados do planejamento experimental para DQO dos DEs no processo $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e solução modelo com luz UVC e <i>Sunlight</i>	87
Tabela 9 -	Resultados do planejamento experimental para DQO dos DEs no processo $\text{TiO}_2/\text{CBC}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e solução modelo com luz UV-C e <i>Sunlight</i>	88
Tabela10 -	Resultados do planejamento experimental para DQO dos DEs no processo $\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e solução sintética com luz UV-C e <i>Sunlight</i>	90
Tabela 11 -	Resultados do planejamento para DQO dos DEs no processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para a solução modelo com luz UVC e <i>Sunlight</i>	91
Tabela 12 -	Resultados do planejamento para conversão da matéria orgânica e degradação dos DEs no processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em solução modelo e foto-Fenton Like para o efluente real com reator <i>Sunlight</i>	92
Tabela 13 -	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores de conversão do COT pelo processo ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), na solução modelo.....	93
Tabela 14 -	Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores de conversão do COT pelo processo foto-Fenton Like, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), no efluente real.....	97
Tabela 15 -	Estatística descritiva das quatro variáveis utilizadas nas RNAs para o sistema foto-Fenton/ <i>Sunlight</i> em solução modelo e efluente	

	real.....	105
Tabela 16 -	Características do resultado RNAs para o sistema <i>Sunlight</i>	106
Tabela 17 -	Valores dos pesos das camadas de entrada, intermediária e saída da RNA MLP 3-4-1 (BFGS 200, Logistic -Exponential).....	107
Tabela 18 -	Valores dos pesos das camadas de entrada, intermediária e saída da RNA RBF 3-10-1 (RBFT, Gaussian - Identity).....	108
Tabela 19 -	Percentagens de degradação dos DEs nos processos foto-Fenton, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	113
Tabela 20 -	Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de <i>Zebrafish</i> expostos ao BFA, antes e após processo foto-Fenton.....	115
Tabela 21 -	Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de <i>Zebrafish</i> expostos ao estrogênio E1, antes e após tratamento POA foto-Fenton.....	117
Tabela 22 -	Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de <i>Zebrafish</i> expostos ao estrogênio E2, antes do POA, foto-Fenton.....	119
Tabela 23 -	Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de <i>Zebrafish</i> expostos ao estrogênio E3, antes e após tratamento POA foto-Fenton.....	121
Tabela 24 -	Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de <i>Zebrafish</i> expostos ao progestágenos P4, antes e após tratamento POA foto-Fenton.....	123
Tabela 25 -	Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de <i>Zebrafish</i> expostos a mistura dos DEs, antes e após o processo foto-Fenton.....	125

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	<i>American Public Health Association</i>
BET	<i>Brunauer Emmett Teller</i>
BFA	Bisfenol A
BFGS	<i>Broyden Fletcher Goldfarb Shanno</i>
CBC	Cinza do Bagaço de Cana
CC	Coeficiente de Correlação
CE	Concentração Efetiva Média
CENAPESQ	Centro de Apoio a Pesquisa da UFRPE
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CEUA	Comissão de Ética no Uso de Animais
CG	Cromatografia Gasosa
CI	Carbono Inorgânico
CL	Concentração Letal Média
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
CV	Coeficiente de Variância
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
Dca	Deformação na Cauda
Dcl	Deformação na Coluna
DEQ	Departamento Engenharia Química
DEs	Desreguladores Endócrinos
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios X
E1	Estrona
E2	17 β -estradiol

E3	Estriol
EDS	Energia Dispersiva de Raios X
EDSP	<i>Endocrine Disruptor Screening Program</i>
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
EFS	Extração em Fase Sólida
Ep	Edema de Pericárdio
EQS	Normas de Qualidade Ambiental
EDTA	<i>Endocrine Disruptors Testing and Assessment</i>
Esv	Edema do Saco Vitelínico
ETE	Estação de tratamento de efluente
Hp _f	hora pos fecundação
LEAQ	Laboratório de Engenharia Ambiental e de Qualidade
LECA	Laboratório de Ecofisiologia e Comportamento Animal
LKM	<i>Lumped Kinetic Model</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MLP	<i>Perceptron Multilayer</i>
MQR	Média Quadrática Residual
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
P4	Progesterona
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PPM	Partes por Milhão
RBF	<i>Radio Basic Function</i>
RNA	Rede Neural Artificial
SMWW	<i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
SQR	Soma Quadrática Residual
SQT	Soma Quadrática Total
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
USEPA	<i>United States Environmental Protection Association</i>
UV	Ultravioleta 100-400nm
UV-C	Radiação Ultravioleta 100-280nm

UV-Vis

Radiação da luz no espectro visível e Ultravioleta próximo

LISTA DE SÍMBOLOS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
Log Kow	Coeficiente de partição octanol-água
Λ	Comprimento de onda
Co	Concentração inicial
K	Constante de velocidade de reação
Σ	Desvio padrão
e_{BC-}	Elétron na banda de condução
Hv	Emissão de fótons
X	Fração molar
°C	Graus Celsius
Fe^{3+}	íon férrico
Fe^{2+}	íon ferroso
h_{BV+}	Lacuna na banda de Valencia
MM	Massa molar
$\mu g \cdot L^{-1}$	Micrograma por litro
TiO ₂	Dióxido de titânio
$mg \cdot L^{-1}$	Miligrama por litro
$ng \cdot L^{-1}$	Nanograma por litro
Nm	Nanômetro
ZnO	Óxido de zinco
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
PV	Pressa de vapor
Kw	Quilowatts
•OH	Radical hidroxila
T	Tempo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	26
2.1	POLUIÇÃO DAS ÁGUAS.....	26
2.2	DESREGULADORES ENDOCRINOS.....	27
2.2.1	Características físico-químicas dos compostos em estudo.....	28
2.2.2	Fontes dos DEs.....	29
2.2.3	Efeitos ecotoxicológicos dos DEs.....	30
2.2.4	Legislação.....	32
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	33
2.3.1	Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton-Like.....	35
2.3.2	Fotocatálise heterogênea.....	37
2.4	REATORES FOTOQUÍMICOS.....	43
2.5	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	44
2.5.1	Técnicas de extração e pré-concentração.....	44
2.5.2	Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	44
2.6	MODELAGEM CINÉTICA E MODELAGEM DO PROCESSO VIA RNAs.....	45
2.6.1	Modelagem cinética.....	45
2.6.2	Redes neurais artificiais (RNAs).....	47
2.7	ECOTOXICIDADE.....	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	MATERIAIS.....	51
3.1.1	Amostras e padrões.....	51
3.1.2	Cinza do bagaço de cana (CBC) e semicondutores.....	52
3.1.3	Embriões de peixe <i>Zebrafish</i> (<i>Danio rerio</i>).....	52
3.2	METODOLOGIA.....	53
3.2.1	Preparação da solução modelo de DEs.....	54
3.2.2	Dopagem efluente real.....	54
3.2.3	Extração em fase sólida dos compostos de interesse.....	54
3.2.4	Análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	56
3.2.5	Preparação dos catalisadores.....	56

3.2.6	Caracterização dos materiais preparados.....	57
3.2.6.1	<i>Análise química elementar da CBC.....</i>	57
3.2.6.2	<i>Adsorção/dessorção de N₂</i>	57
3.2.6.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS).....</i>	58
3.2.6.4	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....</i>	58
3.2.6.5	<i>Difração de raios X (DRX).....</i>	59
3.2.7	Planejamento fatorial.....	59
3.2.8	Processos Oxidativos Avançados (POA).....	61
3.2.8.1	<i>Reatores fotoquímicos de bancada.....</i>	62
3.2.9	Determinação de DQO.....	63
3.2.10	Determinação de COT.....	64
3.2.11	Modelagem cinética e modelagem do POA via RNAs.....	65
3.2.12	Testes de ecotoxicidade.....	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1	ESTUDO PRELIMINAR DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS.....	68
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES PREPARADOS.....	70
4.2.1	Composição química elementar da CBC pura.....	70
4.2.2	Adsorção / dessorção de N ₂	71
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS.....	75
4.2.4	Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	80
4.2.5	Difração de Raios X (DRX).....	82
4.3	TRATAMENTOS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	86
4.3.1	Planejamento fatorial 2 ⁴⁻¹ (TiO ₂ / Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	86
4.3.2	Planejamento fatorial 2 ⁴⁻¹ (TiO ₂ /CBC/H ₂ O ₂ /UV).....	88
4.3.3	Planejamento fatorial 2 ⁴⁻¹ (ZnO/CBC/H ₂ O ₂ /UV).....	90
4.3.4	Planejamento fatorial 2 ⁴⁻¹ (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	91
4.4	MODELAGEM.....	99
4.4.1	Cinética.....	99
4.4.2	Rede Neural Artificial (RNA).....	104
4.4.3	Comparativo dos processos de tratamento.....	112
4.5	ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS.....	114

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	127
5.1	CONCLUSÕES.....	127
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	128
	REFERÊNCIAS	129
	APÊNDICE A - BALANÇO DE MASSA.....	151
	ANEXO A – TABELA DE DISTRIBUIÇÃO F.....	154

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico nas últimas décadas tem contribuído, de modo geral, para o desenvolvimento da agricultura, pecuária, indústria de produtos em geral e dos centros urbanos, trazendo com frequência impactos ao meio ambiente. A geração de resíduos domésticos e industriais, que podem conter substâncias tóxicas derivadas de compostos orgânicos e sintéticos, afetam de forma direta o ar, solo, fauna, flora e seres humanos (BARBER *et al.* 2015; ARAÚJO *et al.* 2016; LI; LIU, 2019; WALKER *et al.* 2019).

Dentre os diversos compostos orgânicos e sintéticos que podem estar presentes nos resíduos domésticos e industriais, vem se destacando os desreguladores endócrinos (DEs), que podem acarretar alterações no sistema endócrino de animais e seres humanos, mesmo em concentrações a níveis de traços, na ordem de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Nesta classe, estão incluídos os plastificantes industriais, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, hormônios esteróides, entre outros (NORVILL *et al.* 2016; BRUMOVSKÝ *et al.* 2017; DELETIC; WANG, 2019; MICHEL, 2019;). Estudos mostram que os efeitos de desregulação endócrina, bem como a embriotoxicidade, podem ser observados em larvas de *Danio rerio* (*Zebrafish*), assim como alterações de comportamento em peixes, envolvendo compostos que podem estar presentes em efluentes (GUPTA *et al.* 2016; SANTOS *et al.* 2016; ZHANG *et al.* 2016).

Um dos problemas relacionados à poluição dos corpos d'água que servem de captação e distribuição para o abastecimento público se dá pelo aumento de efeitos tóxicos da presença de compostos de origens estrogênicas sintéticas e naturais, como o plastificante sintético bisfenol A (BFA), os hormônios naturais, progesterona (P4), estrona (E1), 17β -estradiol (E2) e estriol (E3). Diante desse fato, pesquisadores têm se dedicado no desenvolvimento de métodos para determinação, quantificação, redução e eliminação dos desreguladores endócrinos (DEs) em efluentes sanitários e industriais (CHANG *et al.* 2009; CHAVES, 2016).

Tendo em vista os possíveis efeitos adversos causados por estas substâncias nos animais e em seres humanos, a Diretiva 2013/39/UE de 12 de agosto de 2013, definiu uma estratégia para identificar as substâncias prioritárias em matéria de ecossistemas aquáticos, reiterado pela descrição de normas de qualidade ambiental (EQS), que incluiu vários pesticidas, solventes, ácido sulfônico e seus derivados perfluorooctano (PFOS), bifenilopoliclorados (PCBs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA's), nonilfenol e octilfenol, bem como os três compostos incluídos na recomendação para a primeira lista de vigilância das substâncias Diclofenaco, 17-alfa-etinil estradiol (EE2) e 17-beta-estradiol (E2).

Alguns pesticidas (Aclonifena, bifenox, cybutryne, quinoxifena), compostos orgânicos de estanho (tributilestanho), dioxinas e compostos de dioxina, éteres difenílicos bromados, hexabromociclododecanos e di (2-etilhexil) ftalato também foram incluídos (CUNHA *et al.* 2016).

Dentre os processos utilizados para tratamento dos DEs, os tratamentos convencionais físicos e biológicos geralmente são ineficientes, pois não conseguem uma degradação acima de 50%. Com isso, a contaminação nas principais matrizes ambientais, como água superficial, águas subterrâneas e os solos, que são interligados, acarreta efeitos negativos cumulativos ao longo de várias gerações de exposição em organismos aquáticos (REIS *et al.* 2006; QIUJIN *et al.* 2009; LIN *et al.* 2013;).

As técnicas convencionais removem do efluente, os sólidos suspensos e reduzem a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em paralelo ao tratamento biológico. No entanto, a presença de compostos de alta toxicidade persistentes no efluente, torna necessária a utilização de técnicas de tratamento avançadas, para que ocorra a degradação (TONG *et al.* 2013; FYFE *et al.* 2016; PATANGE *et al.* 2018).

Tecnologias de tratamento de efluentes podem minimizar a descarga de poluentes e até permitir uma possível reutilização da água tratada. O desenvolvimento do tratamento terciário, antes da descarga no meio ambiente, é uma prática complementar para mineralização de compostos nocivos (LUCAS *et al.* 2013; MORONE *et al.* 2019). Os Processos Oxidativos Avançados (POA) objetivam degradar poluentes orgânicos em compostos menos complexos, sendo considerados processos de tecnologias limpas. Os POA produzem radicais hidroxila que atacam os poluentes orgânicos de modo não seletivo, dando origem a CO₂, H₂O e íons inorgânicos como produtos finais (RIBEIRO *et al.* 2015; BENSALAH *et al.* 2019).

Os POA englobam tecnologias para tratamento dos DEs em água, com utilização de radiação ultravioleta (UV) como processos foto-Fenton, fotocatalise e também processos sem radiação UV Fenton, ultrassom (US), ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e oxigênio (O₂) (SERPONE *et al.* 2010; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; FENG, 2013).

Na geração dos radicais hidroxila, são utilizados POA químico e fotoquímico, que podem ser classificados como homogêneos quando ocorre em uma única fase ou heterogêneos quando faz uso de semicondutores como TiO₂, ZnO e WO₃ (OLIVEIRA *et al.* 2014; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MUGUNTHAN *et al.* 2019).

O emprego de fotocatalisadores utilizando óxidos semicondutores em cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, dentre outros, tem se mostrado uma alternativa na

degradação de compostos persistentes (LIOTTA *et al.* 2009; HERNEY-RAMIREZ *et al.* 2010; ZHANG *et al.* 2013; PAN *et al.* 2014; RIBEIRO *et al.* 2015).

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo geral estudar a degradação de DEs através de processos oxidativos avançados, homogêneos e heterogêneos com catalisadores preparados.

Para o atendimento do objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Identificar e quantificar dos contaminantes Estrona (E1), Estradiol (E2), Estriol (E3), Progesterona (P4) e Bisfenol A (BFA), presentes no efluente doméstico do rio Ipojuca (Estado de Pernambuco, Brasil), utilizando a técnica do CLAE em uma solução sintética;
- Caracterizar o efluente real, através de análises físico-químicas para verificação da presença do Fe^{2+} ;
- Preparar catalisadores de TiO_2 e ZnO , com a cinza do bagaço de cana de açúcar (CBC), pelo processo hidrotermal e método de impregnação por via úmida;
- Caracterizar a CBC, o TiO_2 e os catalisadores, TiO_2/CBC e ZnO/CBC preparados, pelas técnicas de Adsorção/dessorção de N_2 , com determinação da área superficial pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), volume de poros pelo método BJH, Difração de raios X (DRX), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS); análise elementar da CBC;
- Maximizar a eficiência do processo através da aplicação de planejamento fatorial do tipo 2^{4-1} , utilizando solução sintética visando à escolha da melhor condição de degradação com POA (foto-Fenton e fotocatalise) e conversão do COT dos compostos estudados e sua mistura;
- Avaliar a degradação dos contaminantes através da concentração de Carbono Orgânico Total (COT);
- Determinar as constantes de velocidade da conversão do COT adotando o Modelo Cinético Agrupado *Lumped Kinetic Model* (LKM) e modelagem via Redes Neurais Artificiais (RNAs) do processo reacional global;
- Avaliar efeitos tóxicos da solução sintética tratada e não tratada em peixe *Zebrafish* (*Danio rerio*).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados estudos relacionados à presença de desreguladores endócrinos e sua influência na poluição das águas: aspectos relacionados com o meio ambiente e a saúde, as 2tecnologias existentes para remoção desses compostos com ênfase nos processos oxidativos avançados e o uso de cinza de bagaço de cana de açúcar como precursor de catalisador para tal fim.

2.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

Devido ações antrópicas, vem ocorrendo um aumento de microcontaminantes em corpos d'água em todo o mundo. Essa exposição se dá através de compostos orgânicos e sintéticos presentes em fontes difusas e fontes pontuais, que são lixiviados, contaminando os corpos d'água e podendo afetar assim ao solo, fauna, flora e humanos. Dentre os diversos compostos orgânicos, os desreguladores endócrinos (DEs) são recorrentes. Em países desenvolvidos economicamente existe uma preocupação maior em controlar a presença desses contaminantes do que em países em subdesenvolvimento como o Brasil (ADEEL, *et al.* 2016; CHATHA *et al.* 2017).

A poluição das águas é preocupante pela variedade de contaminantes encontrados em níveis de concentrações de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, sem um monitoramento e controle adequado. Com a globalização industrial, muitos benefícios foram trazidos para a humanidade, mas houve também efeitos adversos ao meio ambiente, devido ao descarte de resíduos oriundos de diversos produtos, que levou à contaminação dos rios, lagos e oceanos (MIAO *et al.* 2015; GIULIVO *et al.* 2016; AZEVEDO, 2019). No ambiente aquático, diversos desses poluentes perigosos foram identificados, como: hormônios, produtos farmacêuticos, pesticidas, corantes têxteis, surfactantes, inseticidas, plastificantes, desinfetantes, subprodutos da desinfecção, compostos orgânicos, compostos inorgânicos, entre outros (LUO *et al.* 2015; BORNMAN *et al.* 2017; JUN *et al.* 2019).

As áreas brasileiras mais afetadas pelo saneamento básico deficiente de DEs, estão presentes tanto nos centros urbanos quanto em zonas rurais, devido aos poucos recursos existentes, levando à geração de doenças como câncer de mama, de útero, próstata, diminuição na fertilidade masculina, crescimento da incidência de ovários policísticos, anomalias na gravidez, onde são relacionadas à exposição aos DEs (BILA *et al.* 2007).

Como consequência desse cenário, o Brasil ainda se encontra com a precariedade no saneamento, impossibilitando que chegue água tratada a 100% da população e menos da metade tenha seu esgoto coletado e tratado, antes do seu lançamento nos corpos hídricos. Diante do exposto, se fazem necessárias ações mais eficazes de tratamento das águas residuárias e água para abastecimento humano, capazes de degradar tais contaminantes não regulamentados, pois as convencionais aplicadas não são eficientes (ADEEL *et al.* 2016, AHMED *et al.* 2017).

As legislações no Brasil, não contempla o controle para DEs sintéticos, tanto em água para consumo humano, quanto referente à qualidade dos corpos d'águas (CUNHA *et al.* 2016).

A Portaria 2914 (BRASIL, 2011b), determina procedimentos e responsabilidades referente ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, no qual não abrange os desreguladores endócrinos citados. Para os padrões de potabilidade internacionais ocorre semelhante, devido à inexistência de dados toxicológicos comprobatórios que consintam o estabelecimento de concentrações máximas permissíveis para esses compostos na água de consumo. Entretanto, vale salientar que em certas agências internacionais, alguns desreguladores endócrinos e fármacos constituem parte de listas de substâncias prioritárias, listas de observação, ou listas de candidatos a substâncias prioritárias.

2.2 DESREGULADORES ENDOCRINOS

Dentre os microcontaminantes detectados nos corpos d'águas, destacam-se os desreguladores endócrinos (DEs), grupo de substâncias orgânicas com estruturas diversas, que podem afetar o sistema endócrino de humanos e de animais, mesmo em baixas concentrações a níveis de ng até µg em águas superficiais não deve superar 0,3 µg/L e a máxima não deve superar 2 µg/L. atingindo concentrações de 1.800 ng.L⁻¹ e 13.016 ng.L⁻¹, respectivamente, em águas naturais (DIAMANTI-KANDARAKIS *et al.* 2009; RATTAN *et al.* 2017).

Os grupos mais comuns dos DEs, são os plastificantes: bisfenol A e ftalatos; surfactante: nonilfenol; os hormônios naturais como Estradiol (E2), Progesterona (P4), os sintéticos contidos em pílulas anticoncepcionais como Etinilestradiol (EE2) e seus subprodutos degradados desses compostos, como Estrona (E1) e o Estriol (E3), podendo incluir também, os fármacos como os antibióticos Sulfametoxazol e Trimetoprima; anti-inflamatórios: diclofenaco; antilipêmicos: bezafibrato. No entanto, grande parte ainda não tem valor limite estabelecido na maioria dos países. Vale salientar que os compostos citados

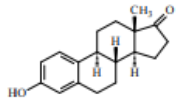
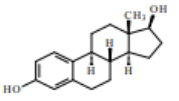
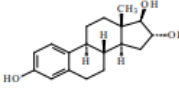
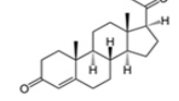
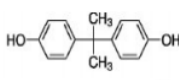
representam um consumo alto pela população, o que resulta em uma elevada probabilidade de descartes inadequados nos corpos d'águas, sendo encontrados em matrizes aquáticas e sedimentos (FROEHNER *et al.* 2012; GORE *et al.* 2015; TALWAR *et al.* 2018).

Os hormônios naturais como o Estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), Estriol (E3) e Progesterona (P4), contribuem para estrogenicidade em sistemas aquosos, sendo detectados em águas residuárias, superficiais e subterrâneas (HAMPL *et al.* 2014; CUNHA *et al.* 2017). O bisfenol A (BFA) é um DE sintético conhecido, mundialmente utilizado na produção de resina de policarbonato, para a fabricação de garrafas, brinquedos, recipientes e canos de água, possuindo uma potência de estrogenicidade semelhante a esses hormônios. A produção deste composto é de 2,9 bilhões de kg por ano (VANDERMEERSCH *et al.* 2015; MATAMOROS *et al.* 2016; NAIDU *et al.* 2016).

2.2.1 Características físico-químicas dos compostos em estudo

Para um melhor entendimento e eficiência nos diversos processos de tratamento para a degradação dos DEs, podem ser observadas na Tabela 1, as características físico-químicas dos compostos estudados, os quais apresentam uma massa molar elevada e uma solubilidade em água média conforme Tabela 1. No entanto, D'Ascenzo (2003) relatam que a excreção dos DEs acontece conjugadamente com glicuronídeos, sulfatos e aminoácidos, ocasionando uma maior solubilidade.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos estrogênios E1, E2, E3, P4 e BFA

Substância	Fórmula	MM (g.mol ⁻¹)	Sol (mg.L ⁻¹)	Log Kow	PV (Pa)	Estrutura
E1	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,37	12,42	3,13	2,3x10 ⁻¹⁰	
E2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,39	12,96	4,01	2,3x10 ⁻¹⁰	
E3	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	288,40	13,25	2,45	6,7x10 ⁻¹⁵	
P4	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	314,46	8,81	3,87	-	
BFA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	329,28	300	3,43	5,32x10 ⁻⁶	

Fonte: PUBCHEM (2019).

MM = Massa molar; Sol = solubilidade em água; Log Kow = Coeficiente de partição octanol-água; PV = pressão de vapor.

Segundo Hamid; Eskicioglu (2012), os estrogênios são hormônios que têm como precursor o colesterol, com liberação pelo córtex adrenal, testículos, ovário e placenta em humanos e animais, também podendo ser encontrados em plantas.

Os hormônios esteroides, podem ser classificados conforme a quantidade de átomos de carbono, sendo com C18: deriva da Estrona, os chamando de estrogênios; com C21: deriva dos pregnano, chamados de progestágenos (LINTELMANN *et al.* 2003). Já os fitoestrogênios são DEs extraídos de plantas e os xenoestrogênios como o bisfenol A são substâncias que mimetizam a ação dos hormônios. Os estrogênios são responsáveis por regular as mudanças fisiológicas relacionadas à reprodução, função imunológica em ambos os sexos (PINTO *et al.* 2014).

2.2.2 Fontes dos DEs

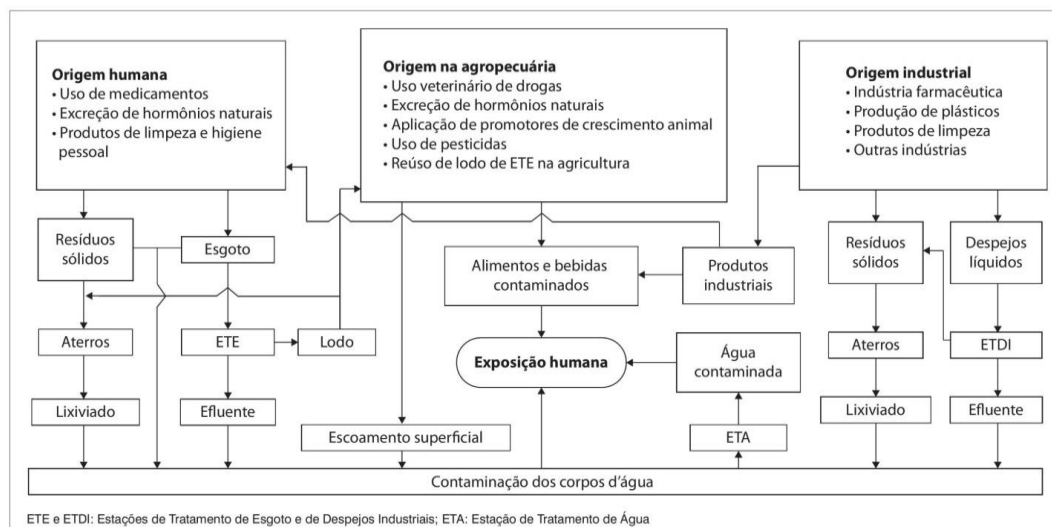
As fontes potenciais de contaminação dos DEs, podem ser pontuais: esgoto sanitário ou efluentes industriais, ou difusa: escoamentos de área urbanas e rurais (LIN *et al.* 2013).

Resíduos excretados por gado, suínos e outros animais, são lixiviados nas áreas agrícolas, gerando impactos no meio ambiente e em corpos receptores (KHANAL *et al.* 2006). A fabricação de papel e celulose, bem como indústrias de bioetanol e biodiesel, também favorecem com a presença de fitoestrógenos em corpos d'águas superficiais descartados com seus efluentes (HAMID; ESKICIOGLU, 2012).

Conforme Resende *et al.* (2017), os DEs estão presentes em diversas matrizes ambientais, incluindo águas superficiais e subterrâneas. Pinto *et al.* (2014) descrevem que a exposição aos DEs ocorre, além da água contaminada, nos alimentos como carnes de boi por uso de anabolizantes, em frutas e verduras por uso de pesticidas, por contato dérmico com uso de cosméticos e leite materno. Os DEs são hormônios de natureza lipofílica e persistente, podendo se bioacumular em peixes, contaminando toda a cadeia alimentar, atingindo a saúde humana.

Na Figura 1 mostra a rota dos DEs onde ocorre escoamento superficial, lixiviados de aterro e resíduos sólidos, despejos industriais contaminando os corpos d'água.

Figura 1 - Rota dos desreguladores endócrinos



Fonte: AQUINO *et al.* (2013).

A rota dos DEs pode surgir de fontes diversas sendo de origem humana por consumo de medicamentos excreta de hormônio produzido pelo organismo, utilização de materiais de higiene pessoal e limpeza, de origem agrícola com uso de pesticidas, excretas de hormônios naturais de animais, reuso de lodo de ETE na agricultura, drogas veterinárias e de origem Industrial na produção de fármacos, plásticos e indústrias em geral, como apresentado na Figura 1 (AQUINO *et al.* 2013).

2.2.3 Efeitos ecotoxicológicos dos DEs

Efeitos causados pelos DEs geram alteração na reprodução, elevado risco de câncer, conflito do sistema nervoso e imunológico e desordem ecológica em ambientes aquáticos (AVAR *et al.* 2016; VILELA *et al.* 2018).

Os efeitos dos DEs sobre o sistema endócrino de animais e seres humanos vêm sendo estudados devido às contaminações causadas em ambientes aquáticos, e o papel importante que os hormônios desempenham no desenvolvimento dos seres vivos (CORREIA; FONTOURA, 2015).

Estudos de Bila; Dezotti (2007), Bergman *et al.* (2012) e Klein (2012) relataram que a origem da ação dessas substâncias no sistema endócrino foi observada em meados dos anos 1980, quando aves machos expostos a agrotóxicos, apresentaram características femininas na região dos Grandes Lagos no Canadá, tendo o mesmo sido observado com jacarés no lago da Flórida (EUA).

De acordo com Ghiselli; Jardim (2007), os estrogênios são responsáveis pela reprodução em animais e seres humanos. Suas substâncias derivadas sintéticas são bastante utilizadas como contraceptivos e controle hormonal no estágio da menopausa, distúrbios fisiológicos e no tratamento do câncer de mama e próstata.

Os estrógenos naturais são continuamente introduzidos no ambiente conforme apresentado na Tabela 2, no qual sua persistência no ecossistema é evidenciada por avaliações. A excreção dos fármacos pela urina chega em torno de 60% e 40% pelas fezes (GILMAN *et al.* 2003). Com esse percentual liberado, até 40% são doses ministradas de estrógenos sintéticos podendo ser disponibilizadas para o ambiente (JOHNSON *et al.* 2000; LIU *et al.* 2015).

Tabela 2 - Números diários excretados de estrogênios na urina de Humanos

DEs	Excreção diária ($\mu\text{g}/24\text{ h}$)			
	Mulher			Homem
	Menstruação	Gravidez	Menopausa	
Estrona	8	600	4	39
17 β -Estradiol	3,5	259	2,3	1,6
Estriol	4,8	6000	1	1,5

Fonte: CAMPANI *et al.* (2010).

Os esteroides sexuais (hormônios) podem ser excretados em quantidades diferentes conforme idade, dieta, gravidez e estado de saúde dos seres humanos. Mediante isso, essa variação excretada em mulheres em período gestacional, pode ser até mil vezes maiores que mulheres em atividade normal (CAMPANI *et al.* 2010).

A progesterona é um hormônio utilizado para intervenção da infertilidade, anticoncepção e disfunções ovarianas. Na medicina veterinária, a progesterona é aplicada para otimizar técnicas de reprodução, como a inseminação artificial e a transferência de embriões (CHRISTEN *et al.* 2010). Segundo Fick (2010), o P4 foi detectado em águas superficiais e no plasma sanguíneo do peixe em concentrações altas variando de 8 a 12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, que excedem o nível terapêutico humano, comparado a mulheres que fazem uso de contraceptivo.

O BFA é um xenoestrogênio sintético com aplicações industriais, onde apresenta uma atividade estrogênica relacionada ao bloqueio da ação do hormônio da tireóide e modificações das glândulas mamárias. De acordo com estabelecido pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), a dose diária aceitável de ingestão para o BFA que deve ser de 50 µg por kg de massa corporal por dia (BROWNE, 2013).

Com sua importância ecológica e econômica, os peixes, são utilizados como indicadores de efeitos de desregulação endócrina, por seu sistema reprodutivo ser regulado por estrogênios similares aos dos mamíferos (MARUSKA; GELSLEICHTER, 2011).

2.2.4 Legislação

No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) é a referência legal que tem a responsabilidade de propor diretrizes, normas e padrões para um meio ambiente equilibrado. Com isso, esse órgão determina através de uma série de resoluções que têm que ser obedecidas a nível nacional, a manutenção da qualidade dos recursos hídricos no Brasil. Essas resoluções geralmente baseadas em padrões ambientais especificados pela EPA.

A Resolução CONAMA, 2005 com complemento da Resolução (CONAMA, 2011) estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, e a Resolução (CONAMA, 2008) determina a qualidade da água subterrânea para uso humano direto ou indireto.

Entretanto, para os poluentes orgânicos persistentes (POP) (ANVISA 2194), o Brasil, considera o Decreto Legislativo (2004), como base para os parâmetros determinados pela Convenção de Estocolmo, que em 2017, durante a Conferência das Partes, (COP 8), ampliou a lista dos POPs com Éter Decabromodifenílico e as Parafinas Cloradas de Cadeia Curta.

Os limites dessas Resoluções para grupos com potencial de interferência endócrina, estendem aos compostos, tais como: aldrin, DDT, heptacloro e bifenilas policloradas (PCBs), no entanto, não estabelecem padrões para os DEs.

Segundo Lewis (2013), a legislação europeia (*Plant Protection Products Regulation* (1107/2009) (EC, 2009) criou critérios para comercialização e utilização apenas de produtos químicos que não provoquem desregulação endócrina em seres humanos e animais, exigindo que os ativos endócrinos sejam produzidos de forma diferente de outros produtos químicos, decorrente da falta de limite de efeitos adversos.

Os governos de vários países citados a seguir, se mostraram interessados no controle por conta da presença de DEs no meio ambiente e seu potencial de causar danos à saúde de

humanos e animais, e desenvolveram protocolos e testes como *Endocrine Disruptor Screening Program* (EDSP) da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

O *Endocrine Disruptors Testing and Assessment* (EDTA), um grupo consultivo para teste e avaliação de DEs, no qual desenvolve novas tecnologias e atualiza diretrizes de teste da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico), onde se identifica produtos químicos com propriedades de desregulação endócrina (HAMID; ESKICIOGLU, 2012).

Com a visão consciente da água ser um recurso escasso e que precisa ser protegido e preservado, na Europa surgiu a necessidade de criar diretivas para regular a qualidade dos recursos hídricos. A Diretiva 2013/39/UE do Conselho de 12 de agosto de 2013, alterou as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE, atualizando a política-quadro da água, promovendo a ação preventiva, identificando as causas de poluição e o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais. Com esse enquadramento, houve uma melhoria significativa através da alteração da lista de substâncias prioritárias, contemplando alguns DEs.

Em virtude de tal importância para controle de microcontaminantes, entre eles os DEs em estudo, verifica-se a necessidade de ações efetivas para um avanço em âmbito nacional nesta área, com monitoramentos e estudos das condições em corpos d'água, servindo de suporte para uma execução de tratamentos efetivos (CUNHA *et al.* 2016).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os métodos convencionais utilizados nos tratamentos de efluentes se mostram ineficientes para uma degradação ou mineralização dos DEs, pois removem apenas 25% da concentração desses compostos, quando o objetivo do tratamento é a reutilização da água como uma solução sustentável. Resultados de pesquisas evidenciam que mesmo após o tratamento, a água nessas condições continua a impactar o meio ambiente aquático, a saúde humana, principalmente de crianças (SODRÉ *et al.* 2007; LIN *et al.* 2017; MATAMOROS *et al.* 2016).

Os POA têm sido considerados como uma tecnologia limpa, com um processo eficiente e rápido na degradação e mineralização de vários contaminantes incluindo os DEs como plastificantes e hormônios, sendo não seletivo e com capacidade de oxidar e decompor espécies tóxicas e/ou recalcitrantes (BRIENZA *et al.* 2014; CHENG *et al.* 2016a; RESENDE *et al.* 2017).

Os POA são classificados como homogêneos e heterogêneos. No processo homogêneo, utilizam-se agentes oxidantes com ou sem presença de radiação, muitas vezes sendo realizado uso da mesma. Já para o processo heterogêneo, geralmente são utilizados catalisadores (LIU *et al.* 2009; KLAMERTH *et al.* 2010; JAMIL *et al.* 2017).

Inicialmente, os POA faziam uso de ozônio (O_3). Com a evolução das técnicas de POA, foi simplificando e os processos utilizados foram eletroquímicos, fotocatalíticos, reagentes de Fenton, ultrassom, plasma, radiação à vácuo –UV e feixe de elétrons (PEREIRA, 2011; GMUREK *et al.* 2017; KLEIN *et al.* 2017).

Na Figura 2 apresenta alguns tipos de POA homogêneos e heterogêneos.

Figura 2 - Exemplos de tipos de sistema dos POA



Fonte: BOTREL (2012).

Conforme pode ser observado na Figura 2, a geração do $\bullet OH$ pode ocorrer com aplicação de processos utilizando agentes oxidantes como H_2O_2 , O_3 e/ou com radiação UV, processos esses que tem como vantagens por não seletividade de contaminante, operar em condições ambientes de temperatura e pressão, com muitas vezes atingindo a mineralização total da matéria orgânica (MALPASS *et al.* 2007).

No entanto, estudos vêm sendo modificado e desenvolvidos para que o POA seja utilizado no polimento após os tratamentos biológicos com a finalidade de que haja redução no custo e aumento na eficiência da degradação de compostos refratários. Como alternativas o uso de radiação solar, uso do ferro endógeno da amostra e pH original do efluente são fatores que contribuem para uma redução dos custos (KLAMERTH *et al.* 2010; OLLER *et al.* 2011; LIN *et al.* 2017).

No presente trabalho, foram utilizados os processos foto-Fenton, foto-Fenton-Like e a fotocatalálise heterogênea com TiO_2 , TiO_2/CBC e ZnO/CBC .

2.3.1 Processos Fenton, foto-Fenton e foto-Fenton-Like

O Fenton é um dos processos oxidativos mais utilizados, que envolve a decomposição catalítica espontânea de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido em presença de íons ferrosos (Fe^{2+}). A degradação bem-sucedida desse processo para vários contaminantes orgânicos, vai depender da produção de radicais hidroxilas $\bullet\text{OH}$ sob condições ácidas do íon ferroso quando reage com H_2O_2 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A Equação 1 apresenta reação da decomposição do H_2O_2 formando o radical hidroxila com alta reatividade.



O processo Fenton tem sido utilizado com eficiência no tratamento e remoção de compostos orgânicos perigosos em águas residuárias (CHENG *et al.* 2016a; HUANG *et al.* 2017).

O processo Fenton associado à radiação UV eleva sua taxa de degradação dos poluentes orgânicos, chamado de foto-Fenton, pois a fotólise do H_2O_2 , acelera a produção do $\bullet\text{OH}$. Com a geração de radicais hidroxilas, o processo se mostrou eficiente, sendo superior ao do Fenton. Ocorre uma regeneração do Fe^{2+} possibilitada pelos íons férricos (Fe^{3+}) da fotólise, gerando complexos $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ conforme Equações 2 e 3.



Com a reação do peróxido de hidrogênio presente com os íons ferrosos produzidos, há geração de hidroxilas (BABUPONNUSAMI *et al.* 2014; RIBEIRO *et al.* 2015; CHENG *et al.* 2016b).

O processo foto-Fenton se mostrou eficiente para degradação dos DEs em efluentes domésticos e águas contaminadas atingindo de 50 a 80%. O ajuste dos parâmetros de pH, concentração de peróxido de hidrogênio, teor de ferro e a radiação UV, estão associados à esta eficiência (SARKAR *et al.* 2014; REN *et al.* 2017).

O tratamento de um efluente com o processo foto-Fenton e pH não ajustado reduz a liberação do H^+ gerado da reação Ferro/Peróxido visto na Equação 1. Conforme a Resolução do CONAMA, 2011 caso o teor de ferro endógeno estiver dentro do estabelecido ($< 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

¹), o ajuste não é necessário. A garantia nessa reação é a liberação de íons Fe^{2+} controlado, que se dá por ajustes do pH, por processos fotoquímicos. A radiação dos reatores utilizados pode ser de luz artificial ou solar (MOTA *et al.* 2008; TAMIMI *et al.* 2008).

Quando há presença de ferro endógeno na amostra, associado ao H_2O_2 , sob radiação, o tratamento utilizado é chamado foto-Fenton-Like. Em estudos realizados, o mesmo se mostrou eficiente na degradação de compostos orgânicos em águas residuais, por processos heterogêneo ou homogêneo (REDDY; CHANDHURI, 2009; REDDY *et al.* 2015; WANG *et al.* 2016).

O pH é considerado um importante fator na eficiência da reação. Para o processo foto-Fenton é controlado por íons ferrosos que são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, no entanto, o pH da solução determina a velocidade de degradação dos compostos orgânicos e, para valores de pH superiores a 6, há uma redução na eficiência da reação que acontece devido à transição dos íons Fe^{2+} hidratados para outras espécies como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (BAUTITZ, 2010).

Ocorre então a decomposição das espécies cataliticamente e o peróxido de hidrogênio se transforma em oxigênio e água, não permitindo a formação de radicais hidroxila (ORTEGA-GOMÉZ *et al.* 2014). A Tabela 3 apresenta a função do pH no meio reacional.

Tabela 3 - Função do pH ao meio reacional

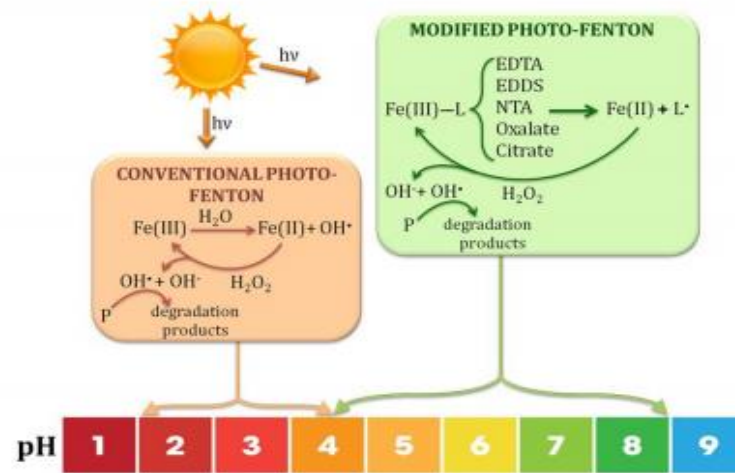
pH	Espécie química
1,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
2,0 – 3,0	$[(\text{Fe})^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^{-1})]^{2+}$
4,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$

Fonte: PACHECO;PERALTA-ZAMORA (2004).

Valores de pH inferiores a 2,5 reduzem a velocidade de degradação do contaminante, devido às altas concentrações de H^+ podendo capturar os radicais hidroxila (NOGUEIRA *et al.* 2007; DIAS, 2013). O pH considerado ideal para as reações de foto-Fenton é na faixa de 3, pois, nesta condição, e de acordo com o que se representa na Tabela 3, a espécie mais reativa $[(\text{Fe})^{3+}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ está presente na faixa de pH 2,0 – 3,0 (BOKARE; CHOI, 2014).

A Figura 3 mostra uma representação da influência do pH no processo foto-Fenton.

Figura 3 - Influência do pH no foto-Fenton



Fonte: CLARIZIA *et al.* (2017).

Como pode ser observado nessa figura a reação que ocorre do H_2O_2 com o catalisador de íons de ferro e a influência do pH, com geração de radicais hidroxilas e degradação pela sua não seletividade e reatividade. Nas Equações 3 a 6, observa-se a formação de radicais $\bullet OH$ regida pelo processo foto-Fenton-Like com produção do H_2O_2 na presença dos íons férrico (Fe^{3+}) (SOUZA *et al.* 2010; YAP *et al.* 2011; GHAFORI *et al.* 2014):

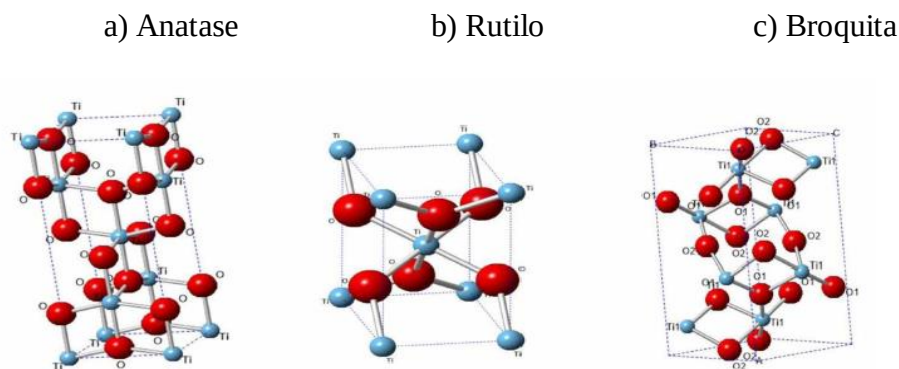


2.3.2 Fotocatálise heterogênea

Os POAs heterogêneos geralmente envolvem a irradiação de um fotocatalisador, um semicondutor inorgânico, como o óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2). Estes são semicondutores que vêm mostrando eficiência na fotocatálise, sendo utilizados em tratamento de águas e efluentes para a degradação dos compostos orgânicos presentes (BAYARRI, 2008;

VALIZADEH *et al.* 2016; ZHAO *et al.* 2018; VELA *et al.* 2018). A Figura 4 apresenta as estruturas dos polimorfos naturais TiO_2 .

Figura 4 - Estruturas dos polimorfos naturais do TiO_2



Fonte: SANTOS (2017).

A Figura 4 mostra as diferentes formas de TiO_2 . Sendo o semiconductor mais utilizado na fotocatalise heterogênea, sua composição geralmente é de 75% na fase anatase e 25% na fase rutile. Por ter alta foto atividade, área superficial elevada, tamanho de partícula muito pequeno (30 nm) e complexa microestrutura cristalina resultante do método de preparação, que promove uma melhor separação de carga inibindo a recombinação (MORO *et al.* 2012; ZHONG *et al.* 2015; SHAHAM-WALDMANN; PAZ 2016).

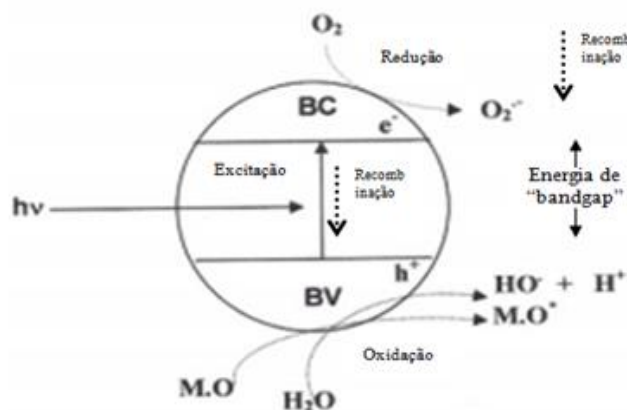
A área superficial é um dos parâmetros que influencia na eficiência da fotocatalise. A fase cristalina anatase é o polimorfo mais ativo para processos fotocatalíticos, por sua estrutura conter mais defeitos de zonas com deficiência de oxigênio, atuando como armadilha de elétrons. O tamanho das partículas, a solubilidade em água e a energia de *band gap* são fatores associados para a determinação dos pares elétron-lacuna e do processo de oxirredução (GUPTA; TRIPATHI, 2011; SAIF *et al.* 2012; AVISAR *et al.* 2013).

As vantagens desses catalisadores estão na alta reatividade, baixo custo, serem atóxicos e reutilizáveis. O catalisador pode ser empregado na sua forma natural ou impregnado com íons metálicos. Na forma de suspensão, comparando com a forma impregnada, tem a vantagem de obter uma maior área superficial, aumentando a eficiência no processo com o incremento da transferência de massa no sistema (MIKLOS *et al.* 2018).

O mecanismo reacional do catalisador TiO_2 , visto na Figura 5.



Figura 5 - Mecanismo reacional do catalisador TiO₂



Fonte: Adaptado de NOGUEIRA (2007).

BV: banda de valência; BC: banda de condução; e⁻, h⁺: par elétron-lacuna; hν: Radiação externa (UV); MO: Matéria orgânica; MO*: Matéria orgânica oxidada.

O mecanismo é baseado na absorção de fótons, com energia suficiente para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor com luz solar ou artificial (hν) visto na Equação 7. Na fotodegradação ocorre a geração de elétron-lacuna nas partículas de TiO₂ com a formação dos sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas dos compostos orgânicos a CO₂ e H₂O, reduzindo metais dissolvidos e outros compostos presentes (ZHANG *et al.* 2009).

Na radiação UV, os elétrons em TiO₂ são transferidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) gerando buracos na BV (TAN *et al.* 2015). As moléculas de água adsorvidas na superfície combinam com buracos gerando radicais hidroxila, enquanto a banda de condução reage com oxigênio formando radicais ânions. Com isso ocorre a degradação dos DEs em estudo, resultando no caso da degradação completa, em CO₂, H₂O e íons inorgânicos.

Para geração de radicais •OH, os potenciais obtidos são satisfatórios a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor visto na Equação 8, os quais podem oxidar a matéria orgânica (MO), conforme Equação 9. Para que haja uma eficiência na fotocatalise, há necessidade da competição entre o elétron isolado da superfície do semicondutor, pelo O₂, de acordo com a Equação 10, evitando a recombinação do par elétron-lacuna (VANDEVIVERE *et al.* 1998). Quando ocorre a recombinação, há liberação

de calor e a desativação do processo, conforme Equação 11. A importância na reação é que ocorra o ataque do radical hidroxila sobre a matéria orgânica adsorvida na superfície do semicondutor provocando a degradação da substância, gerando os produtos finais CO_2 e H_2O de uma fotodegradação completa (ZIOLLI; JARDIM, 1998). As Equações de 8 a 11 esse descrevem o mecanismo reacional (TEIXEIRA; JARDIM, 2004):



Os POAs que usam radicais livres são considerados eficazes na redução dos DEs, nos processos como fotodegradação e fotocatalise (SCHNEIDER *et al.* 2014; SUN *et al.* 2017). Segundo Sornalingam *et al.* (2016), alguns estudos avaliaram os efeitos do uso de TiO_2 modificado na degradação de hormônios esteróides. Mesmo sendo eficiente a mineralização de várias espécies químicas de relevância ambiental, existem dificuldades de ordem prática no tratamento, como penetração da radiação no meio reacional e separação dos catalisadores utilizados na forma de pó em suspensão. Com isso uma alternativa é o uso de sistemas que utilizam catalisadores impregnados.

Entre os materiais carbonáceos mais utilizados em fotocélulas heterogêneas, estão carvão ativado de biomassas, que podem ser encontradas na natureza. Alguns exemplos são madeira, cascas de frutas e subprodutos da agricultura como o bagaço de cana (AL-SWAIDAN; AHMAD, 2011). Segundo Silva (2007), materiais cerâmicos, sílica, materiais mesoporosos, óxido de alumínio, zeólitas, carvão ativado, vêm sendo utilizado para imobilização do TiO_2 a fim de que haja um aumento da área superficial, havendo uma maior disponibilidade de sítios ativos do TiO_2 , participando da reação, através do acceptor e o doador de elétrons.

Devido a esse fato o TiO_2 , vem se destacando por suas propriedades em facilitar na modificação de sua composição e estrutura, visto como uma vantagem (LEARY; WESTWOOD, 2011). Por isso, este tipo de material vem sendo utilizado na

remoção de vários poluentes de interesse ambiental orgânicos ou inorgânicos (CARABINEIRO *et al.* 2011; LEARY; WESTWOOD; RIVERA-UTRILLA, 2011), micropoluentes, como os hormônios (FUKUHARA *et al.* 2006) e fármacos (SNYDER *et al.* 2007).

Segundo Cheng e colaboradores (2016a) para uma melhoria da atividade de fotocatalisadores vêm utilizando diferentes modos de impregnação e dopagem com metais e não-metais com várias combinações. A impregnação é realizada para minimizar a recombinação de elétrons e buracos gerados durante fotocatalise e diminuir o *bandgap*. Tem resultado em um aumento da degradação de muitos poluentes orgânicos, mas melhorias significativas estão sendo observadas para hormônios estrogênicos.

Coleman *et al.* (2000) testaram o impacto da impregnação de Ag e Pt nos fotocatalisadores na degradação de E2, E3 e EE2, onde observaram uma eficiência de degradação com catalisadores impregnados acima de 50%, visto que antes teria obtido resultado inferior. Com isso, se teve o intuito de melhorar a atividade dos fotocatalisadores através de impregnação com metais, reduzindo a recombinação dos elétrons e geração de buracos na fotocatalise com diminuição da lacuna.

Merg *et al.* (2010) relatam que o processo de fotocatalise pode ter sua degradação aumentada, com a incorporação de TiO₂ em materiais como zeólitas, que tenha na sua composição, óxidos de alumínio e sílica, pois gera a possibilidade de obter catalisadores com alta atividade na fotodegradação dos poluentes sob radiação UV. Com isso, esse processo pode ser uma alternativa favorável para o tratamento de efluentes industriais e domésticos que englobe poluentes recalcitrantes, ajudando a preservação da qualidade dos recursos hídricos.

Pereira (2011) conseguiu uma degradação de estradiol de 70%, com utilização de ozônio com oxidante. Já Snyder *et al.* (2007) destacaram que o uso desse processo gera custos operacionais elevados, descartando-os. Com uso das radiações UV-A ou UV-C em processos heterogêneos com o TiO₂, ou em processos homogêneos, utilizando-se peróxido de hidrogênio, confirmaram que houve uma degradação próxima de 90% de bisfenol A.

De acordo com Coleman *et al.* (2004), sistemas com catalisador impregnado são alternativas na degradação de 17 α -etinilestradiol e, em seu trabalho, a fotocatalise heterogênea apresentou uma eficiência na degradação de mais de 50% do mesmo, com tratamento UV/H₂O₂/TiO₂.

O uso de catalisadores em suspensão foi eficiente na degradação de antibióticos sulfametazina e tetraciclina, sendo degradados com a utilização dos catalisadores ZnO e TiO₂ (MACWAN *et al.* 2011; XU *et al.* 2014; RAJAMANICKAM *et al.* 2016). Portanto, a

impregnação vem sendo explorado na redução da banda lacuna, permitindo que os comprimentos de onda visíveis sejam aproveitados (NAKATA; FUJISHIMA, 2012; RIBEIRO *et al.* 2015).

Puma *et al.* (2010), mostraram que com a utilização de radiação UV-A, a fotocátalise de E3 com TiO_2 , não foi significativa, no entanto, E1, E2 e EE2 foram degradados atingindo respectivamente 49, 20 e 25% após 180 min. Com radiação UV-C, a taxa de degradação dos estrogênios na mistura para os E2, EE2 e E3 após 180 min de operação foi de 60%.

A formação de subprodutos também é uma desvantagem da fotólise (PEREIRA *et al.* 2011; FONSECA *et al.* 2011).

Nos estudos de Pereira *et al.* (2012), para os DEs E1, E2 e E3 foi obtida uma degradação de 74% por processo UV/ H_2O_2 em 254 nm. Já Belhaj *et al.* (2015), obtiveram para E3 mais de 80%.

Jiang *et al.* (2013), investigaram a degradação do BFA com processo foto-Fenton e obtiveram mais de 90%, com mineralização de mais de 70%, verificando que o efeito da adição do Fe^{2+} , teve um aumento na sua mineralização.

Zhang *et al.* (2013), investigaram a degradação fotocatalítica dos DEs em efluentes secundários de uma planta de tratamento de efluentes em um reator fotocatalítico com TiO_2 .

A aplicação dos processos oxidativos avançados foi avaliada para o E1, E2, E3, NP e BFA, devido sua alta frequência em águas residuais, com resultados de degradação entre 70-80%.

Kim *et al.* (2015), observaram uma degradação de aproximadamente 95% de E2 com UV/ TiO_2 em radiação *Sunlight* no período de 180–240 min. Ma *et al.* (2015), relatam degradação da mistura dos DEs de E1, E2 e EE2 em mais de 80% no processo UV/ H_2O_2 e na fotólise E1 mais de 60%, E2 e EE2 mais de 25% em uma estação de tratamento.

De acordo com Cédât *et al.* (2016), a fotólise não é satisfatória para degradação desses compostos, vendo a necessidade de estudos associando catalisadores como TiO_2 e H_2O_2 . Com isso obtiveram 90% de degradação em uma solução da mistura dos DEs de E1, E2 e EE2, com processo UV/ H_2O_2 e utilizando fotólise obteve para E1 60%, EE2 13% e E2 6%.

Clarizia *et al.* (2017), relataram degradação dos DEs com uso do processo foto-Fenton/ H_2O_2 sob radiação solar. Os autores observaram mais de 90% de degradação para o BFA e com UV/ TiO_2 com 475 min de reação foi obtido 85% para o P4 e E1 no UV-A, mais de 90%. Resultados próximos aos encontrados no estudo da degradação do BFA.

2.4 REATORES FOTOQUÍMICOS

Reatores fotoquímicos vêm sendo utilizados em POA para degradação e mineralização de materiais orgânicos, inclusive os DEs, com possibilidade de vários modelos com radiações UV viáveis, superando as limitações de tratamentos convencionais. São utilizados diversos tipos de reatores, dentre eles, os reatores com dimensões para pequenos volumes (microreatores), nos quais os experimentos podem ser realizados com maior eficiência (RIBEIRO *et al.* 2015).

As configurações de reatores com fontes de luz UVA, UVC, se mostram importantes nos experimentos com e sem o uso de catalisadores para degradação de hormônios estrogênicos. Com seu uso, há um aumento da eficiência na absorvidade de TiO_2 e obtenção de melhores resultados com reatores UV, em comparação à fonte visível, pois há um aumento no fluxo de fótons com forte absorção pelos hormônios estrogênicos. Por exemplo, no trabalho de Coleman *et al.* (2005), o reator UVC/ TiO_2 proporcionou uma degradação eficiente com mais de 60% de E2, E3 e EE2, embora o *Sunlight* consiga degradar os DEs com eficiência superior. No entanto, alguns estudos desenvolvidos mostram que fontes de luz não tiveram o mesmo efeito em todos os estrogênicos, pois características do reator e intensidade da luz são importantes, por influenciar na degradação dos poluentes (ARLOS *et al.* 2016; MOLINARI *et al.* 2017; CANLE *et al.* 2017).

As radiações UV são classificadas pelo espectro com comprimentos de onda de faixas variadas no UV-A (315- 400/320–400 nm), UV-B (280-315 nm/280-320 nm) e UV-C (100-280nm) (ARAÚJO; SOUZA, 2008). Fontes com esses tipos de radiações são comumente disponíveis no comércio, com fácil acesso pelos pesquisadores e empresas para utilização nos POAs e possuem um baixo custo (MOTA, 2005). Já a lâmpada com radiação tipo *Sunlight*, simula a radiação solar natural favorecida por ser um clima favorável (DE LASA *et al.* 2016).

Coleman *et al.* (2004) explicam que na irradiação UVA, os DEs em estudo foram degradados por fotocatalise, com uma eficiência na sequencia de $\text{EE2} > \text{E1} > \text{E2}$. Rosenfeldt; Linden (2007) mostraram que uma lâmpada UV de 254 nm, não foi satisfatória, na degradação dos DEs de E1, E2, E3 e EE2. Já as lâmpadas UV com comprimento de onda (λ) entre 200 e 300 nm, se mostraram eficazes. Geralmente, o aumento na intensidade da luz gera um aumento na eficiência da degradação, levando em consideração cada faixa de intensidade de luz, para o tipo de poluentes (SCHULTZ *et al.* 2014).

Na utilização com luz solar, o trabalho desenvolvido por Fonseca *et al.* (2011), mostrou uma degradação superior a 80% para o E1 e o E3, próximo de 80% para o E2 e 80%

para o EE2. Oliveira 2007, estudando a remoção desses hormônios obteve um resultado inferior, com uma remoção superior a 60 % para o hormônio E3. No entanto, a remoção de E1 foi superior a 70%. Liu *et al.* (2009) e Puma *et al.* (2010), não observaram degradação com o uso da radiação UV-A.

Estudos utilizando oxidação avançada para degradação dos DEs, mostraram-se eficientes com valores variados, no uso do O₃/H₂O₂ e foto-Fenton, com degradação encontrada do E2 próxima de 80% (PEREIRA *et al.* 2010). Nos estudos de Zhao *et al.* (2008), a eficiência foi de 74% do E2 com um tempo de 6 h. No uso com UV/H₂O₂, foi observado uma degradação de 80% (ROSENFELDT *et al.* 2007; PEREIRA *et al.* 2013; AHMAD *et al.* 2016).

No processo TiO₂/UV, para os hormônios E1, E2 e EE2 foi obtida uma eficiência de remoção superior a 80% (PEREIRA *et al.* 2010). Na fotólise houve uma degradação de 37% de E1, E2 e E3 junto com o BFA em efluente (ZHANG *et al.* 2012; ZHANG *et al.* 2016). No estudo da degradação fotocatalítica com TiO₂ para E1, E2 e EE2 em águas residuárias foram obtidos valores na faixa de 30% (FRONTISTIS *et al.* 2012; SPASIANO *et al.* 2015; ZEGHIOUD *et al.* 2016).

2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.5.1 Técnicas de extração e pré-concentração

A etapa de extração e pré-concentração se faz necessária para que os contaminantes sejam quantificados e identificados satisfatoriamente. Na extração em fase sólida (EFS), cartuchos poliméricos com especificação para cada tipo de analito na presença de solventes orgânicos, são utilizados, com retenção do composto de interesse, tendo em vista índices de recuperação satisfatórios em várias concentrações (SODRÉ *et al.* 2010).

2.5.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A identificação e quantificação dos DEs em águas que abastecem o meio urbano vêm preocupando os pesquisadores, com isso, estudos com a utilização de técnicas sensíveis de detecção desses contaminantes se fazem necessários (CUNHA *et al.* 2017; LIMA *et al.* 2017). Chaves (2016) realizou análise empregando CLAE para a determinação dos DEs: bisfenol-A (BFA), 17 β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2) e estrona (E1), presentes no Rio Paraíba

do Sul, na cidade de Aparecida-SP, encontrando concentrações de BFA: 0,032-0,088 $\mu\text{g.L}^{-1}$; EE2: 0,009-0,40 $\mu\text{g.L}^{-1}$; EE2: 0,07-0,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e E1: 0,107-0,91 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Conforme Daniel; Lima (2014), detectou-se a presença dos estrogênios estrona, estriol, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol em amostras de águas do Rio Tubarão (SP), com concentrações significativas de estriol e estrona, 0,4 e 0,32 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. No estudo de Montagner e Jardim (2011), a detecção da progesterona (P4), no Rio Atibaia foi de 195 ng.L^{-1} . Para Vulliet, Cren-Olive e Grenier-Loustalot (2009), a presença de P4 foi verificada em água de superfície e água tratada, na França. Henriques (2010), detectaram em águas portuguesas superficiais e subterrâneas, presença de DEs (EPAL: Empresa Portuguesa das Águas Livres, S.A.).

2.6 MODELAGEM CINÉTICA E MODELAGEM DO PROCESSO VIA RNAs

2.6.1 Modelagem Cinética

Segundo Luan *et al.* (2012), para uma melhor compreensão dos mecanismos de reação, são propostos modelos cinéticos para compostos puros, mas não são suficientes para efluentes reais com vários compostos orgânicos. Com isso, devem ser expressos por meios de parâmetros como COT ou DQO. A análise de DQO determina a quantidade de oxigênio ($\text{mg de O}_2\text{.L}^{-1}$), consumido pela matéria orgânica e inorgânica presentes na água. O modelo cinético agrupado, Lumped Kinetic Model-LKM, através da análise do COT residual e tendo dividido em dois grupos os compostos (refratários e não refratários), mostrou-se satisfatório para prever a fração residual dos compostos analisados, tendo obtido um valor do coeficiente de determinação R^2 igual a 0,97.

A concentração do esteróide hormonal nas águas de superfície e águas residuais são encontradas a níveis baixo, variando entre ng.L^{-1} e $\mu\text{g.L}^{-1}$, com sua adsorção sobre a superfície do catalisador considerada negligenciável, e taxa de fotodegradação dependendo de fatores discutido anteriormente. Além disso, a amostragem e técnicas analíticas usadas também poderiam levar a diferença nos dados cinéticos. Na maioria dos estudos verificou-se que a taxa de fotodegradação deve estar na ordem decrescente de E1, EE2, E2, E3 tanto para fotólise e fotocatalise com TiO_2 . No entanto, o EE2 é mais resistente à biodegradação do que E1 e E2 devido à presença do grupo etinilo no C17 (CLOUZOT *et al.* 2008; ZUO *et al.* 2013; CANLE *et al.* 2017).

Por conseguinte, a taxa de remoção dos hormônios esteróides em águas naturais depende do efeito sinérgico de ambos, fotodegradação e biodegradação. Os autores também afirmam que na remoção dos DEs foi considerada apenas a fotodegradação, uma vez que a água do rio pré-clorada foi distribuída para dois dias antes de medir as concentrações iniciais de DEs (SORNALINGAM *et al.* 2016).

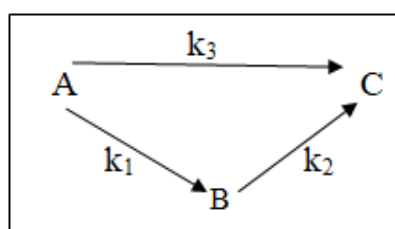
A análise de concentração é considerada pelo COT (%), no instante t da amostra e $COT_0(\%)$, o valor da concentração do COT inicial da amostra, k (min^{-1}) a constante de primeira ordem e t é o tempo de reação (min). Na Equação 12 pode-se avaliar a constante de velocidade, enquanto na Equação 13 quantifica o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) da reação de degradação do BFA e dos hormônios.

$$\ln\left(\frac{COT}{COT_0}\right) = -kt \quad (12)$$

$$t_{1/2} = 0,693.k^{-1} \quad (13)$$

O modelo LKM de primeira ordem se ajusta bem para POA que dependa da concentração de três componentes, a ser chamados de A, B e C conforme Figura 6:

Figura 6 - Esquema do mecanismo reacional
modelo LKM



Fonte: IURASCU *et al.* (2009).

Nessa figura, A o composto a ser degradado, representa os DEs + compostos intermediários não refratários; B os produtos intermediários refratários e C, os produtos finais (CO_2 e H_2O), representando as velocidades para cada um dos componentes acompanhada do percentual de COT convertido (CLARIZIA *et al.* 2008; IURASCU *et al.* 2009; AYODELE *et al.* 2012).

Este modelo considera o k_1 , k_2 e k_3 , como constantes de velocidades de primeira ordem. A evolução do COT em função do tempo, com as seguintes condições iniciais ($t=0$; $CA = CA_0$; $CB = 0$) é descrita pela Equação 14.

$$\frac{C_A + C_B}{C_A^0} = \frac{COT}{COT^0} = \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_3 - k_2}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-(k_1 + k_3)t} \quad (14)$$

Os balanços de massa de A e B estão apresentados no apêndice A.

De acordo com Alalm *et al.* (2015), nos tratamentos de contaminantes emergentes no efluente real com processos foto-Fenton, foto-Fenton Like e na Fotocatálise sob radiação *Sunlight*, se mostrou com o modelo agrupado, satisfatório para representar os resultados cinéticos obtidos. Conforme valores para cada constante B de velocidade, $k_1 = 0,724 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0,002 \text{ min}^{-1}$ e $k_3 = 0,109 \text{ min}^{-1}$, foi observado uma alta de velocidade na formação de compostos intermediários (k_1), com mineralização desses compostos em velocidade baixa e em (k_3) uma velocidade intermediária, mineralizando os compostos em CO_2 e H_2O (SOUSA, 2017; REN 2017).

Já Suave (2013), observou que a radiação interfere no efeito da cinética na degradação, pois os valores de mineralização, k_2 e k_3 , na radiação *Sunlight*, foram maiores que na radiação UV-C.

Audino *et al.* (2019), relataram que o foto-Fenton é um processo fotoquímico eficiente na degradação de contaminantes potencialmente perigosos. Além disso, verificou que o desenvolvimento de procedimentos sistemáticos de otimização para operar com eficiência esse processo, é de suma importância. Com isso utilizaram um modelo cinético empírico para acompanhar a degradação dos contaminantes usando o processo foto-Fenton e validaram experimentalmente esse modelo para uma faixa de carga de poluentes baixa variando de $ng \cdot L^{-1}$ até $\mu g \cdot L^{-1}$ entre 0,1 até 100 $ng \cdot L^{-1}$.

2.6.2 Redes Neurais Artificiais (RNAs)

Redes neurais artificiais (RNAs), são utilizadas como modelos computacionais com base no cérebro humano e seu funcionamento neural, sendo múltiplos e complexos sem a necessidade de conhecimentos prévios dos fenômenos ocorridos nos processos. A formação de suas estruturas é baseada nos experimentos observados de entrada e saída, ou seja,

relacionando com a função das variáveis dependentes e independentes (M.H. RASOULIFARDA, 2011; MOHANRAJ; JAYARAJ; MURALEEDHARAN, 2015;).

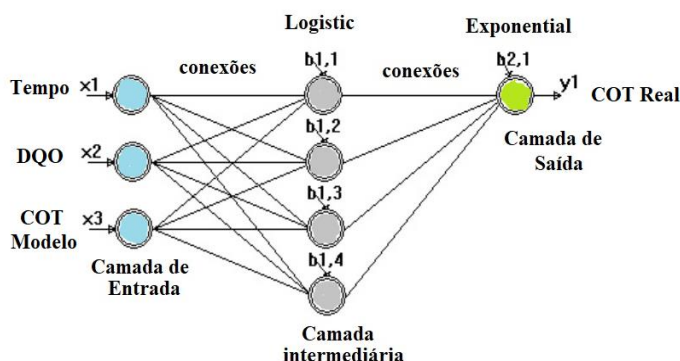
Esse modelo, preditivo e não linear, tem a capacidade a partir de dados, condicionar respostas sem conhecimentos de leis físicas ou químicas. De modo geral, uma RNA pode ser considerada uma interconexão da formação de uma camada de neurônios de entrada, um número de camadas intermediárias (ocultas) e uma camada de saída (MORAES *et al.* 2016; CHITEKA; ENWEREMADU, 2016).

Na função de transferência, é preciso a transformação da soma dos pesos ponderados dos sinais de entrada nos neurônios, determinando o valor ou intensidade do sinal de saída (JASSO-SALCEDO *et al.* 2017).

Elmolla *et al.* (2010) destacam a dificuldade de modelagem matemática dos processos oxidativos avançados pelas suas complexidades químicas, com isso, a ferramenta de RNA pode ser utilizada na modelagem matemática dos POAs na degradação de compostos em efluentes, devido a sua simplicidade de simulação, predição e modelagem.

Na modelagem neural, o tempo e a descrição do fenômeno não se fazem necessários, sendo uma vantagem para o desenvolvimento do modelo, em relação aos modelos matemáticos tradicionais (MORAES *et al.* 2016; DEWIL *et al.* 2017). Conforme Guimarães *et al.* (2008), no processo de descoloração de azo corantes com POA UV/H₂O₂, os autores utilizaram uma rede neural feedforward backpropagation, para adição de peróxido de hidrogênio. A rede neural utilizando uma rede do tipo feedforward, contendo três camadas (entrada, oculta e de saída), tem o critério de minimização do erro quadrático médio para os conjuntos de treinamento, validação e teste. Na Figura 7, pode ser visto o modelo de arquitetura trabalhado da rede neural.

Figura 7 - Modelo da arquitetura da Rede Neural (RNA)



Fonte: Adaptado de GUIMARÃES *et al.* (2008).

A figura da arquitetura da RNA, apresenta as variáveis de entrada, a camada oculta e as variáveis de saída que aplicadas no estudo.

2.7 ECOTOXICIDADE

A avaliação dos efeitos de toxicidade em organismos deve incluir o desenvolvimento de testes específicos, englobando efeitos agudos (onde as taxas de mortalidade são frequentemente registradas) ou efeitos crônicos (por meio de exposição a diferentes concentrações de um composto químico ao longo de um prolongado período de tempo) (SILVA *et al.* 2018).

Streisinger *et al.* (1981) utilizaram o Zebrafish (*Danio rerio*) como modelo para estudos genéticos há 30 anos atrás. No Brasil conhecido como paulistinha, é utilizado por pesquisadores de várias localidades. Diversos estudos com desregulação endócrina causadas por DEs, mostram as alterações em embriões de Zebrafish presentes em matrizes aquáticas (HOLLERT *et al.* 2015; SANTOS *et al.* 2016).

Segundo Silva *et al.* (2019), os DEs são encontrados em águas superficiais a níveis de $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Para uma melhor compreensão dos possíveis efeitos causados por esses hormônios, os peixes estão sendo utilizados como modelos experimentais em estudos relativos à saúde humana e bioindicadores ambientais (LAW, 2003; SANTOS *et al.* 2019). A espécie de peixe Zebrafish é utilizada, pois suas características genéticas possuem 70% de semelhança à genética humana, favorecendo testes ecotoxicológicos. Seus ovos/embriões se desenvolvem rápido, são transparentes e de fácil aderência (SPIRITA;AHILA, 2015; SILVA

et al. 2019). Conforme Karci (2014), é necessário investigar profundamente a toxicidade dos processos de tratamento empregados na degradação de vários contaminantes, a fim de verificar a inibição do crescimento dos organismos vivos.

Diante do exposto, testes toxicológicos são de grande importância para avaliação dos possíveis efeitos causados por DEs. Os peixes vêm atuando como o vertebrado principal na avaliação desses testes (BRAUNBECK *et al.* 2015; BITTENCOURT *et al.* 2018). Conforme a OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico), foi estabelecido como modelo o Zebrafish para avaliação de testes toxicológicos agudos e crônicos causados por produtos químicos (OECD, 2013).

No trabalho em questão, foram avaliados os efeitos tóxicos dos DEs para a determinação da toxicidade aguda em 96 h, mortalidade e efeitos teratogênicos (edema de pericárdio (Ep); edema de saco vitelínico (Esv); deformação da coluna (Dcl); deformação da cauda (Dca); coagulação (Cg) e batimento cardiovasculares em embriões (SANTOS, 2016). Com isso, o interesse científico tem se dedicado para desenvolver métodos que determine, quantifique, reduza e elimine a ação dos DE presentes em matrizes ambientais, devido ao aumento de efeitos tóxicos em seres humanos e animais (CHANG *et al.* 2009; ABDALLAH, 2016 SILVA *et al.* 2019).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os métodos e procedimentos executados no estudo da degradação dos hormônios (E1, E2, E3, P4) e do plastificante BFA, através de POAs homogêneo e heterogêneo, presentes em um efluente sintético preparado com a mistura dos DEs e o efluente real acrescido da mistura dos DEs com a finalidade de comparação com os padrões, e evitar possíveis interferências de intermediários presentes no efluente real. Materiais e equipamentos utilizados, preparação e caracterização dos catalisadores são apresentados inicialmente. Na sequência métodos analíticos validados e utilizados na identificação dos DEs em solução, serão abordados. Posteriormente será avaliado o processo de degradação destes através de medições da DQO e do COT, com modelagem cinética das reações envolvidas e modelagem do processo reacional global via rede neurais artificiais (RNAs). No final, um estudo da ecotoxicidade, para verificação da eficiência do tratamento proposto, foi realizado com uso de um embrião de peixe *Zebrafish* com avaliação de seu comportamento.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Amostras e padrões

Foram utilizadas duas amostras, a sintética preparada em laboratório e a real (efluente doméstico com destino final o rio) coletada em um trecho médio do rio Ipojuca em junho de 2018, localizado a montante da cidade de Caruaru-PE com coordenada geográfica 25L0170139/UTM9082044 e elevação 503 m. Inicialmente, foi feita uma avaliação da presença dos contaminantes em estudo. Os padrões utilizados foram estrona (E1), β -estradiol (E2), estriol (E3) progesterona (P4) e bisfenol (A), 99% Sigma-Aldrich® rastreados, e usados para o preparo da solução estoque com $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e acondicionadas em recipientes de vidro âmbar com refrigeração - 4 °C.

Todo o material (vidrarias e materiais diversos) antes e após utilização foi lavado com água corrente e deixado em uma solução de 2% detergente neutro (Extran®) no período de 24 h. Na sequência, todo material foi lavado com água destilada e colocado em uma solução a 15% de HNO_3 68-70% PA Alphatec, de mesmo período 24 h, depois lavado com água

ultrapura (miliq), realizado a secagem a 100 °C do material em estufa e devidamente armazenado em armário, seguindo as boas práticas de laboratório (NBR ISO/IEC 17025).

Para a caracterização dos efluentes, foram efetuadas as seguintes análises físico-químicas Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH com pHmetro digital QUIMIS método 3030 H, sendo também realizada para o efluente real, a determinação de Fe^{2+} aplicando o método 3500 Fe B. Todas essas análises estão seguindo o *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association – APHA, 2005). (NBR ISO/IEC 17025). Uma solução inibidora foi adicionada para complexar o ferro e inibir a reação, preparada a partir da mistura de NaOH (0,1 M) e Na_2SO_3 (0,1 M), com utilização de 15 mL da solução inibidora para cada 10mL de efluente dopado. Após o tempo de reação uma filtração à vácuo, com membrana Millipore 0,22 μm , para remoção do precipitado de ferro.

3.1.2 Cinza do bagaço de cana (CBC) e semicondutores

As CBC utilizadas foram procedentes da Usina J.B., localizada no município de Escada, interior do Estado de Pernambuco (Brasil). Foram coletadas dos fornos de combustão oriundas da queima do bagaço de cana, utilizado na geração de eletricidade e potência mecânica para o funcionamento dos motores dessa empresa. Após a coleta e armazenamento no laboratório, a CBC passou por classificação granulométrica usando 70 g de amostra, com a realização de secagem em estufa antes de ser peneirada em rede MESH de Tyler 65 – ABNT 70 (abertura 0,210 mm). A peneiração ocorreu para garantir a fração de tamanho dos grãos e que tivessem homogeneidade, conforme recomendado por Dias (2013). A CBC foi o material utilizado no preparo da impregnação com os semicondutores de TiO_2 da marca Degussa P25 (75% anatase e 25% rutilo) e de ZnO P.A. da marca Vetec, com obtenção de catalisadores a serem empregados na fotocatalise para degradação dos DEs.

3.1.3 Embriões de peixe Zebrafish (*Danio rerio*)

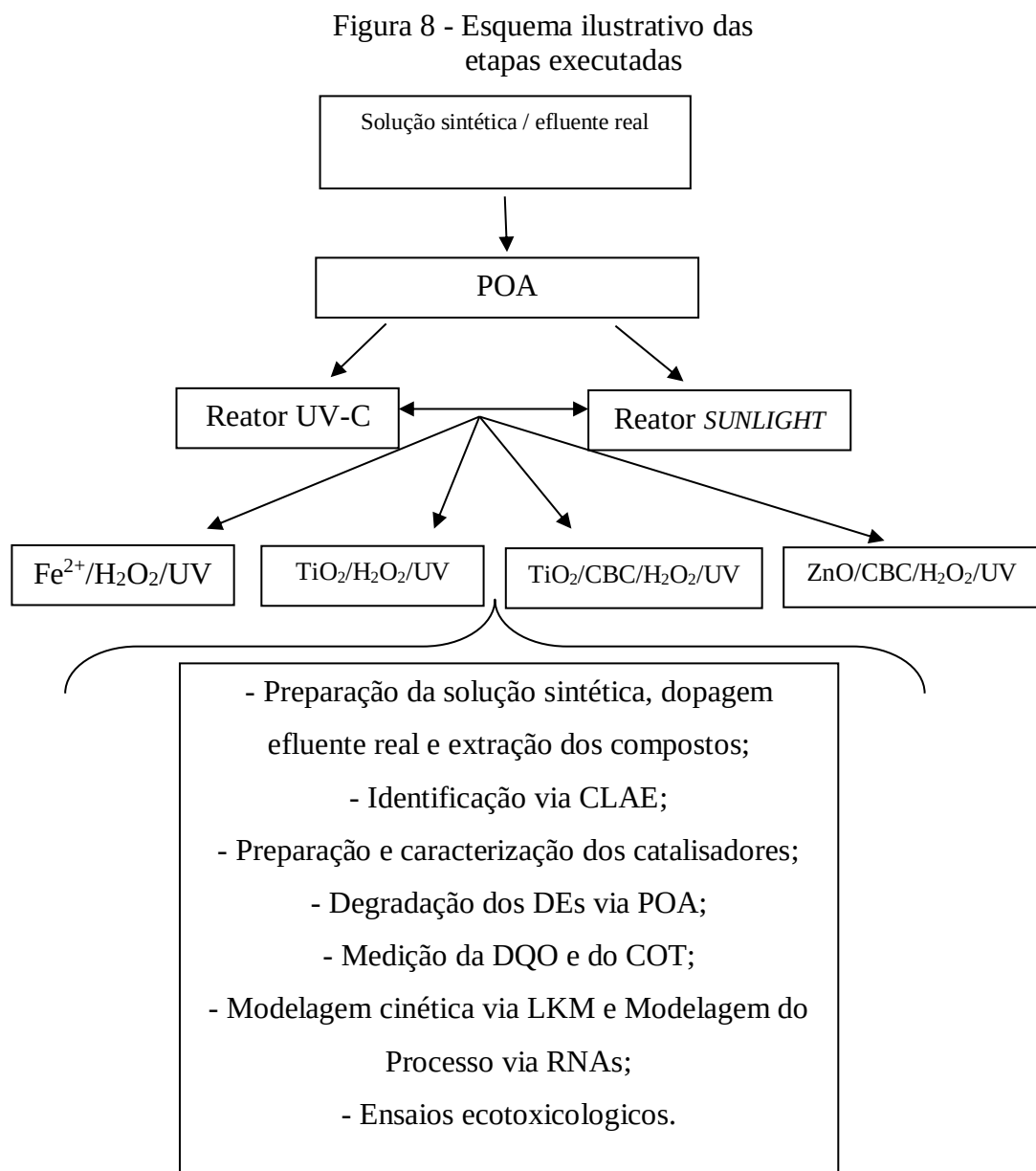
No estudo, foi utilizado o modelo *in vivo Zebrafish*, por suas características favorecerem testes ecotoxicológicos, por terem seus ovos não aderentes, transparentes e um desenvolvimento embrionário rápido e de fácil descrição, recomendado por Spirita; Ahila (2015).

Os peixes adultos macho/fêmea foram adquiridos de criadouro comercial, depois aclimatados no período de 15 dias em aquários de 80 L aerados com 11 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de oxigênio

dissolvido com canister JEBO 835, a temperatura de 26°C e pH 7,5±0,5. Os animais foram alimentados, com ração comercial extrusada para peixe da marca Aquaxcel (40% proteína bruta e 0,8 mm de granulometria) uma vez ao dia, à vontade (*ad libitum*), durante todo o experimento.

3.2 METODOLOGIA

Na Figura 8, pode ser observado um fluxograma com as etapas do estudo, onde mostra a sequencia das análises executadas.



Fonte: A AUTORA (2020)

3.2.1 Preparação da solução modelo de DEs

A solução estoque foi preparada com a mistura dos compostos de E1, E2, E3, P4 e BFA, na concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a nível de contaminante para detecção no CLAE. Pesou-se 0,1 g de cada composto em Becker de vidro separadamente, utilizando balança analítica de precisão com 4 casas decimais da Quimis, em seguida, foram dissolvidos com 1,0 mL de metanol, depois realizadas 3 lavagens com água ultrapura e colocado um a um em balão volumétrico com 500 mL e, após cada dissolução, aferido para 1 L com água ultrapura, com o objetivo de obter a concentração padrão da solução estoque para cada composto com $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A solução estoque foi armazenada em vidro âmbar e refrigeradas a 4°C , conforme Sales (2015). Os equipamentos utilizados foram disponibilizados no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), do Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A partir da solução estoque de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foram preparadas diluições para as concentrações 10, 20, 40, 50, 60, 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizadas para a construção da curva analítica e detecção do efluente real no CLAE, conforme empregado por Souza (2012).

3.2.2 Dopagem efluente real

Para o efluente real oriundo do rio Ipojuca-PE, foi necessário realizar uma dopagem com concentração conhecida dos compostos em estudo com o objetivo de minimizar interferências de intermediários, facilitando assim na identificação da concentração do contaminante, de acordo com o método empregado por Teixeira (2016).

3.2.3 Extração em fase sólida dos compostos de interesse

A metodologia usada para a extração dos hormônios e plastificante. Uma vez preparada a solução com os DEs em estudo, foi realizada a etapa de extração, com a finalidade de concentrar os compostos de interesse, bem como separá-los das espécies que podem interferir na análise, a serem identificados pelo CLAE.

Na extração em fase sólida (EFS), utilizou-se cartucho polimérico para analito polares e apolares Strata-X operando em fase reversa (500 mg / 6 mL - Allcrom) para o tipo do analito em estudo, utilizando uma bomba peristáltica DM 5000 Provitec. A extração dos DEs

tem sido uma ferramenta bastante empregada, visto que consegue reter diversos compostos na presença de solventes orgânicos e obtenção dos índices de recuperação satisfatórios, em várias concentrações. As amostras foram filtradas para retirada dos particulados sólidos, de modo a não interferir na extração. A Figura 9, ilustra a análise de extração (EFS).

Figura 9 - Ilustração da extração (EFS), cartucho e ampliação



Fonte: A AUTORA (2020)

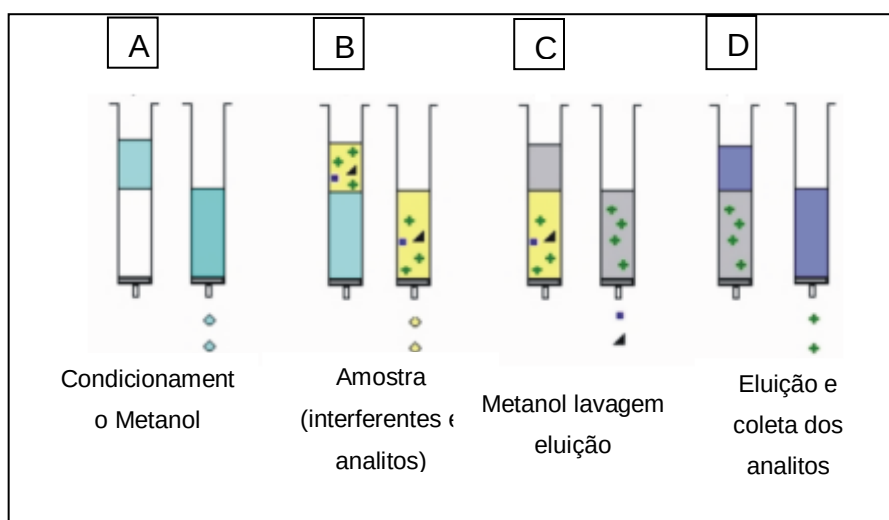
A extração em fase sólida (EFS) utiliza cartucho em formas de seringa, com mecanismo de retenção semelhante aos de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em coluna, ocorrendo em 6 etapas:

- 1) condicionamento do cartucho com 5 mL de metanol da JT Baker grau HPLC/UV Lote: T37C15 val.: 09/2020;
- 2) adição de 5 mL de água ultrapura (miliq);
- 3) adição de 50 mL da amostra filtrada com papel filtro faixa branca quantitativo;
- 4) descarte da amostra após ter sido retido os analitos no cartucho;
- 5) adição de 5 mL de metanol para extração dos analitos;
- 6) eluição e coleta da amostra com o analito.

Essas amostras após a extração, foram filtradas com filtros para injeção, 0,22 μm de poro, 13 mm, Millipore e Chromafil Xtra, PTFE – 45/25; 0,45 μ e 25mm, Macherey – Nagel e colocadas nos vials próprios para análise por CLAE. Na Figura 10, está apresentado o esquema da EFS

Figura 10 - Esquema de extração em fase sólida (EFS):

- A) ativação e condicionamento do cartucho;
- B) Amostra retenção do(s) analito(s) e dos interferentes;
- C) lavagem com o solvente e eluição dos interferentes;
- D) Eluição e coleta do(s) analito(s).



Fonte: Adaptação de COLLINS E JARDIM (2001).

Onde: ◆ - Analito; ◆ - solvente; ▲ - interferente

3.2.4 Análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Os DEs em estudo foram identificados e quantificados, utilizando um CLAE da Shimadzu SS-550, equipado com uma coluna ULTRA C18 de fase reversa (5 μ m; 4,6 x 250 mm) e detector espectrofotométrico de UV (SPD-20A) para comprimentos de onda 230 a 281 nm. Um sistema cromatográfico em modo isocrático foi usado, com uma fase móvel composta por uma solução de metanol e água ULTRAPURA numa razão de 80:20 (V/V). A temperatura do forno do equipamento foi mantida a 40 ± 1 °C, com o fluxo de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a uma pressão de $57 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$. Os compostos foram identificados com base nos seus tempos de retenção. O equipamento está disponível no LEAQ/DEQ/ UFPE.

3.2.5 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados pelo método de impregnação úmida, hidrotermal, descrito por Liu *et al.* (2009). Inicialmente, em um béquer de 500 mL, foi pesado 0,5 g da CBC rica em sílica e dissolvida em 100 mL de etanol, sob

agitação magnética a 120 rpm por 30 min, em temperatura de 35 °C. Em seguida, adicionou-se 1 g do semiconductor TiO₂ P25 da Degussa®, com a mesma agitação magnética na mesma temperatura. Em seguida, o material foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável, contendo em seu interior um recipiente de teflon com 60 mL de volume, depois colocada em estufa por 120 min a 130 °C. Após resfriamento ate temperatura ambiente, ocorreu a filtração, lavagem com água destilada e secagem por 24 h a 80 °C em estufa de secagem Quimis- Q3 17b e calcinado a 600 °C por 120 min em forno mufla Quimis Q318M. O mesmo procedimento foi empregado para preparação do catalisador ZnO/CBC. O equipamento estava disponível no LEAQ/ DEQ/UFPE.

3.2.6 Caracterização dos materiais preparados

Os catalisadores de TiO₂/CBC, ZnO/CBC, TiO₂ e CBC pura, foram caracterizados pelas técnicas de medida de adsorção de N₂ à temperatura de nitrogênio líquido, para determinação de microporosimetria (método BET), análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada a energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios X (DRX) e análises elementar (CBC).

3.2.6.1 *Análise química elementar da CBC*

A análise química elementar convencional, detecta a estrutura de carbono presentes nas amostras em estudo, foi realizada no laboratório de combustível da UPE. Os materiais com carbono tem estruturas cristalinas ou amorfas, podendo estar associado à sua reatividade, e interferir na análise de COT (Lu *et al.* 2001).

3.2.6.2 *Adsorção / dessorção de N₂*

O emprego da técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) possibilita a determinação das características texturais de um material, como diâmetro de poros e área superficial (GOUVEIA, 2012). Foi realizado um pré-tratamento das amostras em temperatura de 60 °C e pressão controlada por 24 h.

As análises foram realizadas no equipamento Gemini 2375, Micromeritics, do Laboratório de Nanotecnologia do Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE).

3.2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A técnica de MEV com EDS permite investigar a superfície do material, fornecendo informações sobre distribuição de fases cristalinas através do uso de diferentes detectores, com magnificação. Esta análise permite um aumento da região de interesse, na ordem de centenas de milhares de vezes e ainda possibilita a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com mapeamento e identificação dos elementos químicos presentes no material. A varredura da superfície das amostras ocorreu através de um feixe de elétrons e interação com o material analisado gerando vários sinais que são utilizados para a geração de imagens e análise da composição da amostra. As amostras foram recobertas com ouro *sputtering* e fixadas no porta-amostra, através de uma fita adesiva de carvão, etapa de metalização. Com as imagens, foram obtidas informações relativas à morfologia e topografia. O equipamento é do modelo VEGA 3 da marca TESCAN, disponível no laboratório do Centro de Apoio à Pesquisa (CENAPESQ/UFRPE).

3.2.6.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica de radiação onde se detecta grupos funcionais presentes na estrutura de substâncias, investigando um composto e sua composição química. Os resultados são registrados na forma de bandas de absorção (SKOOG *et al*, 2009). Os espectros foram obtidos no equipamento modelo Bruker, com amostragem em módulo de atenuação total de reflectância-ATR, Infravermelho Médio - MIR (4500 - 600 cm^{-1}), que pertence ao laboratório de Infravermelho do CETENE.

3.2.6.5 Difração de raio X (DRX)

A análise de DRX é uma técnica não destrutiva com dados sobre propriedades físicas de sólidos em geral. Ela mede os parâmetros com boa reprodutibilidade das estruturas dos materiais com carbono e permite qualitativamente a identificação de compostos cristalinos com uma única figura de difração para cada substância. Os difratogramas para os materiais preparados foram obtidos utilizando o método de varredura, que consiste na incidência de Raios X sobre a amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O difratômetro de Raios X utilizado é da marca Bruker, por meio de uma fonte de radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 30 kV, corrente de 30 mA, comprimento de onda de 1,542 Å, tamanho de passagem de 2 θ de 5° a 80° com passos de 0,05° e tempo de passagem de 2,0 s. O equipamento pertence ao laboratório de DRX do CETENE.

3.2.7 Planejamento fatorial

O planejamento experimental estabelece um conjunto de ensaios com critérios científicos e estatísticos, e tem por objetivo determinar a influência das variáveis nos resultados de um determinado processo ou sistema. A ferramenta possibilita identificar e quantificar variáveis que mais influenciam no processo, atribuindo valores para uma possível otimização, ou redução da variação dos resultados. Essa técnica, a partir de sistemáticas operacionais, permite concluir sobre as variáveis ou combinações de variáveis que influenciam mais no fator de resposta, no período da realização de um número mínimo possível de experiências (MONTGOMERY, 2009; LEE *et al.* 2012).

Foram utilizados os POAs de fotocatalise heterogênea com TiO_2 , TiO_2/CBC e ZnO/CBC e o homogêneo $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ e foto-Fenton-Like (efluente real). Um planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} foi realizado a fim de maximizar as variáveis para otimizar a degradação de ambas classes de contaminantes. Com a aplicação do planejamento fatorial, pôde ser observada a interação existente entre os fatores nos processos em estudo. O planejamento fatorial fracionado é uma avaliação do ensaio com a execução de uma "fração" das análises do planejamento fatorial completo, de acordo com Montgomery (2013). As vantagens da otimização são a redução do número de ensaios, eficiência, economia, rapidez e interação simultânea dos fatores, conforme analisados por Li *et al.* (2010) e Moravia (2010).

A concentração trabalhada foi de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DEs, a nível de contaminante emergente para detecção via CLAE (WOODRUFF *et al.* 2011). Para a determinação da concentração de ferro (cátions ferrosos) que influencia no processo de catálise alterando a taxa de remoção dos contaminantes, trabalhou-se com uma concentração que evite seu excesso pois há formação de subprodutos gerando interferência no processo, provocando turvação no meio reativo e reduzindo a transferência de foto-energia. Sans *et al.* (2003) mostraram que existe uma relação mássica ideal de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$ para a qual as taxas de remoção são satisfatórias.

Conforme a Resolução do CONAMA 357/2005, a concentração residual máxima do ferro em lançamentos de efluentes é de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Por esse motivo optou-se trabalhar numa faixa de concentração que não ultrapassasse a quantidade legislada. Já para o ferro endógeno pode ser evitada a retirada caso seja abaixo do limite estabelecido e se caso estiver acima do estabelecido pela lei, se utiliza uma solução inibidora como alternativa para remoção.

Foi verificado também o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio no processo de degradação levando em consideração a estequiometria da reação. Foram realizados experimentos preliminares, com a quantidade de H_2O_2 em função da estequiometria da reação. No entanto se mostrou insuficiente uma vez que não obtiveram boas remoções em relação à redução da DQO atingindo valores abaixo de 40%. Por essa razão foi aumentando gradativamente a quantidade até observar que a degradação e mineralização dos DEs significativa. A adição foi efetuada em intervalos iguais e monitorada com fitas de identificação de H_2O_2 . Contudo verificou que havia uma autodecomposição do peróxido residual em produtos inócuos (PEREZ *et al.* 2008).

Neste estudo, realizou-se 11 experimentos, em duplicata, com planejamento em dois níveis e pontos centrais em triplicata. Foi adicionado em cada béquer de 100 mL, um volume de 50 mL da solução para cada experimento. Os valores e variáveis foram determinados de acordo com estudos anteriores, realizados por Souza (2017); Viali (2014); Sales (2015), baseando-se em valores das concentrações iniciais dos DEs para efeito comparativo e preliminar. A concentração de Fe^{2+} foi quantificada na amostra real, assim como o pH. As soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Dinâmica, 95%) e de hidróxido de sódio (NaOH) (Dinâmica, PA), foram utilizadas para o controle durante reação do pH (2 - 6). A detecção de Fe^{2+} na amostra foi realizada através do método APHA 3500 Fe B e 3030 H e medições de pH no pHmetro digital marca QUIMIS (APHA, 2005).

O planejamento fatorial em estudo foi realizado para solução sintética no tratamento homogêneo e heterogêneo, com aplicação posterior do mesmo planejamento para o efluente real na condição ótima de degradação. A Tabela 4 apresenta o modelo do planejamento fatorial aplicado para o tratamento homogêneo e heterogêneo realizado.

Tabela 4 - Planejamento fatorial 2^{4+1} adotado

Ensaio	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	pH	TiO ₂ (mg·L ⁻¹)	ZnO (mg·L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg·L ⁻¹)	Tempo (min)
1	250 (-)	(2-3)(-)	300 (-)	300 (-)	5(-)	60(-)
2	416 (+)	(2-3)(-)	700 (+)	700 (+)	5(-)	300(+)
3	250 (-)	(5-6)(+)	300 (-)	300 (-)	5(-)	300(+)
4	416 (+)	(5-6)(+)	700 (+)	700 (+)	5(-)	60(-)
5	250 (-)	(2-3)(-)	300 (-)	300 (-)	15(+)	300(+)
6	416 (+)	(2-3)(-)	700 (+)	700 (+)	15(+)	60(-)
7	250 (-)	(5-6)(+)	300 (-)	300 (-)	15(+)	60(-)
8	416 (+)	(5-6)(+)	700 (+)	700 (+)	15(+)	300(+)
9	333 (0)	(3-4)(0)	500 (0)	500 (0)	10(0)	180(0)
10	333 (0)	(3-4)(0)	500 (0)	500 (0)	10(0)	180(0)
11	333 (0)	(3-4)(0)	500 (0)	500 (0)	10(0)	180(0)

Fonte: A AUTORA (2020)

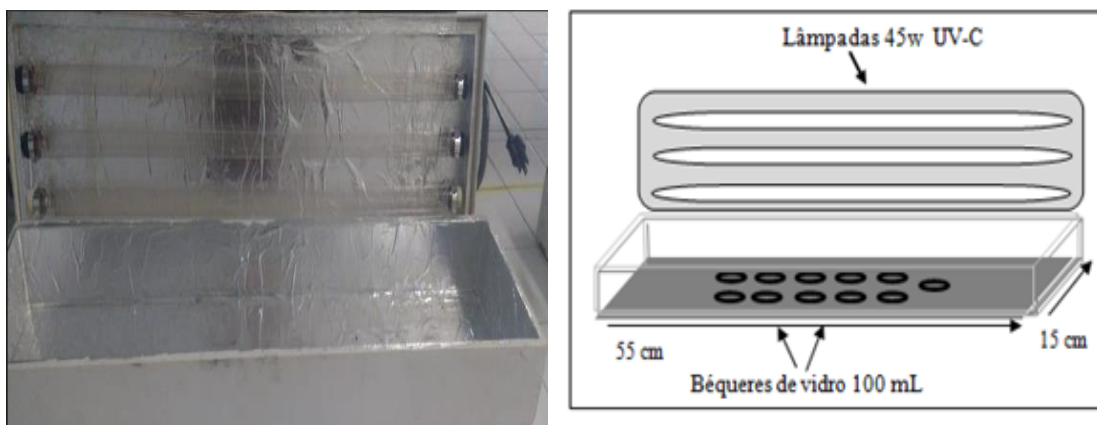
3.2.8 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Foram empregados para tratamento nos POAs em amostras contaminadas, reatores fotoquímicos com lâmpadas de emissão UV.

3.2.8.1 Reatores fotoquímicos de bancada

Neste trabalho, foram testados dois reatores fotoquímicos de bancada para avaliação do comportamento da degradação dos contaminantes. A Figura 11 apresenta o reator de bancada com radiação UV-C conforme seu esquema, com 3 lâmpadas de mercúrio da Philips no total da potência de 45 W e com intensidade de fluxo luminoso igual a $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Foram realizados de maneira simples os processos foto-Fenton Like, $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e fotocatalise com TiO_2 , TiO_2/CBC e ZnO/CBC .

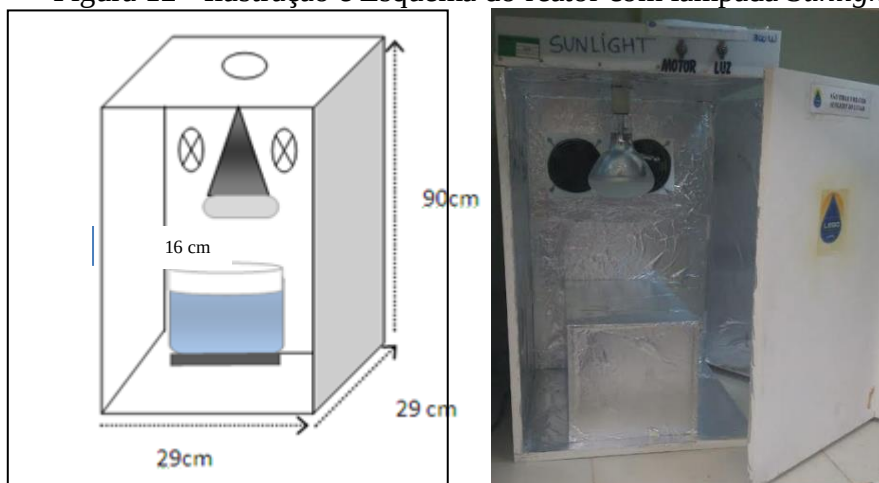
Figura 11 - Ilustração e Esquema do reator com lâmpada UV-C



Fonte: A AUTORA (2020)

No processo de fotocatalise heterogênea, foram utilizados os catalisadores TiO_2 , TiO_2/CBC e ZnO/CBC , para ambas as soluções. O processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, foto-Fenton-Like, foi usado para avaliar a degradação no efluente real com Fe^{2+} endógeno. A Figura 12 apresenta a ilustração e esquema do reator utilizado *Sunlight*.

Figura 12 - Ilustração e Esquema do reator com lâmpada *Sunlight*



Fonte: Adaptado de DIAS (2013).

O reator tem capacidade volumétrica de 550 mL, com lâmpada *Sunlight* de 300 W, revestido no seu interior com papel alumínio e com intensidade do fluxo luminoso de 1,325-1,34 W·cm⁻².

Para cada ensaio, empregando solução sintética (modelo) ou real (amostra de água corpo hídrico), foram utilizados béquer de 100 mL de capacidade, com volume de 50 mL de solução, que foram colocados no reator por tempo determinado pelo planejamento fatorial. Após o tempo de cada ensaio, o béquer foi retirado do reator e adicionou-se em seguida 18 mL da solução inibidora preparada a partir de uma mistura de 0,1 M de NaOH com solução de 0,1 M Na₂SO₃, seguindo metodologia descrita por Souza (2012). Essa solução inibidora tinha como finalidade, complexar o Fe²⁺, inibindo a reação. Procedeu-se a extração EFS nas amostras, seguindo para as análises de CLAE, DQO e COT. O H₂O₂ residual foi eliminado com a solução inibidora, confirmando a medição da ausência do mesmo, com fita teste Peroxide Test, Merckoquant, da Merck. Após esses estudos, foram efetuados ensaios de toxicidade para avaliar a degradação dos contaminantes.

3.2.9 Determinação de DQO

Foram realizadas as análises de DQO, procurando atender aos valores fixados pela Resolução do CONAMA 430/2011 para as amostras: real oriunda da água do rio Ipojuca (classe 2 para abastecimento de consumo humano – “decorrente das cargas poluidoras de esgotamento doméstico e industrial lançados na matriz aquática”) com pH 2 a 6 ajustado, teor de Fe²⁺ com 10,50 mg·L⁻¹ e a amostra sintética com pH 2 a 6 ajustado e Fe²⁺ de 5 a 15,0 mg·L⁻¹.

¹. Foram determinadas nas amostras oriundos dos efluentes, submetidos aos POA ao longo do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Em um tubo de rosca, para determinação de DQO, foi adicionado um volume de 2,5 mL de solução tratada, 1,5 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$ em meio ácido e 3,5 mL de catalisador H_2SO_4 concentrado. Foram realizados, para cada ensaio, obedecendo ao planejamento experimental previsto. Em seguida, os tubos foram agitados manualmente e colocados em um digestor *Dry Block* N1040T por 2 h, sob aquecimento de 150 °C. Passado esse período e após resfriamento até temperatura ambiente, foram efetuadas as leituras das amostras de soluções em duplicata, no espectrofotômetro Thermo Scientific-Genesys 10 UV-vis *scanning* no comprimento de onda de 620 nm em absorbância, inclusive o branco. Os valores de DQO foram determinados de acordo com a preparação das soluções seguindo o método colorimétrico de refluxo fechado (APHA 5020 D / 2005).

Os valores obtidos foram uma indicação indireta do teor de matéria orgânica presente, facilmente putrescíveis, de difícil decomposição e substâncias minerais.

3.2.10 Determinação de COT

À solução do ensaio que apresentou o melhor resultado, verificado na análise de DQO, foi aplicado o estudo da carga orgânica do contaminante quantificada usando um analisador de COT, modelo TOC-Vcsh *Shimadzu*, com equipamento de alta sensibilidade ($4 \mu gC \cdot L^{-1}$ – $25.000 mgC \cdot L^{-1}$).

Para a determinação do Carbono Total (CT), a amostra foi introduzida no tubo de combustão, aquecido a 680 °C, e conduzindo a mesma por um tubo de combustão contendo platina suportada em alumina, queimada neste tubo, convertendo o carbono da amostra em CO_2 por oxidação catalítica. Na determinação do Carbono Inorgânico (CI), após a introdução da amostra, essa reage com o ácido fosfórico (H_3PO_4) a 25%, ocorrendo então a conversão completa do CI em CO_2 . O dióxido de carbono gerado pelos dois processos foi quantificado por medição da absorção no infravermelho não dispersivo, de acordo com método empregado por Sales (2015). As medições foram realizadas em amostras coletadas no reator fotoquímico para cada ensaio do planejamento.

3.2.11 Modelagem cinética e modelagem do POA via RNAs

A modelagem cinética das transformações fotoquímicas foi baseada nos dados obtidos da análise da conversão do COT na fase líquida em função do tempo de reação considerando o modelo mecânico reacional de compostos agrupados conforme item 2.6.1, conhecido como Lumped Kinetic Model (LKM). A aplicação do LKM na conversão do COT conduziu a elaboração da Equação 14. Uma interpolação não linear aos dados experimentais permitiu quantificar os valores das constantes cinéticas: k_1 , k_2 e k_3 . Para geração dos gráficos, utilizou-se a ferramenta *solver* do Microsoft Office Excel, de acordo com SALES, (2015), ALALM, (2015), MORAES (2016).

A rede neural foi empregada nesse estudo para simular e prever a degradação do COT utilizando os parâmetros tempo (t), DQO e COT da amostra sintética e COT da amostra real. O software do programa Statistica StatSoft® versão 7 foi aplicado na realização da modelagem via redes neurais artificiais (RNAs).

Para a RNA *Multiayer Perceptron* (MLP), foram utilizadas na camada de entrada 3 neurônios, na camada intermediária 4 neurônios e na camada de saída 1 neurônio, as funções de transferência utilizadas foram do tipo logística (*logistic*) e exponencial (*exponential*). Para a RNA *Radio Basic Function* (RBF), foram utilizados na camada de entrada 3 neurônios, na camada intermediária 10 neurônios e na camada de saída 1 neurônio com função de ativação do tipo gaussiana (*gaussian*), e na camada de saída identidade (*identity*). O método de amostragem utilizado foi o randômico com os dados divididos em 70% treinamento (para ajuste dos pesos da rede neural), 15% validação (cálculo da função erro para interromper o treinamento e atingir o valor mínimo) e 15% teste (após treinado, para avaliar o desempenho do modelo). As RNAs foram treinadas utilizando 200 iterações e 10 repetições.

A escolha da melhor arquitetura RNA MLP ou RBF foi realizada, baseada-se nos resultados obtidos globais e teste da rede em estudo, observando os valores do coeficiente de correlação (CC), análise da sensibilidade, percentual de acertos da matriz de classificação ou confusão, gráficos de dispersão e superfície de resposta do erro médio quadrático (do inglês Mean Square Error - MSE). Os valores de CC perto de 1,0 (ou 100%) indicam um bom desempenho do modelo. Os menores valores de MSE garante um melhor desempenho do modelo.

3.2.12 Testes de ecotoxicidade

Para realização desta etapa do trabalho, inicialmente foi submetida a metodologia a ser utilizada à Comissão de Ética no Uso de Animais (CEUA-UFRPE), que foi aprovada, com licença de numeração 063/2018. Este estudo foi desenvolvido no Laboratório de Ecofisiologia e Comportamento Animal (LECA) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Os ensaios toxicológicos foram conduzidos com embriões de *Zebrafish*, conforme OCDE 236 (2013).

A obtenção dos embriões de *Danio rerio* peixe *Zebrafish* foi mediante aplicação do protocolo de Westerfield, 2000, utilizando peixes adultos machos e fêmeas na proporção de 2:1 em aquários de reprodução (patente BR 20 2016 90 017042 2), com incubação em foto período de 14/10 h (claro/escuro), respectivamente. Após a desova, os ovos foram coletados, lavados com água destilada em placas de Petri e observados por meio de microscópio óptico (40x) BIO2B SSI de luz com lâmpada LED, em 1 h pós-fertilização. Os ovos fertilizados foram acondicionados em recipientes estéreis de poliestireno de 80 mL ($n = 10$), com pH 7,0 $\pm$ 0,5 e temperatura ambiente de 26 ± 1 °C para a formação dos grupos, e os ovos que não se desenvolveram foram removidos. Todos os grupos foram expostos aos compostos e concentrações em 1 h pós-fertilização (hpf).

Nesta etapa do trabalho, foram preparadas soluções estoque para cada composto de E1, E2, E3, P4, BFA na concentração de $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (mínima concentração da curva analítica construída, para detecção no CLAE), diluídas nas concentrações encontradas no ambiente aquático a $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$, conforme descrito por Santos (2016). A solução controle foi preparada a partir da água corrente e ajustada para pH 7,0 com a mistura de 5 mL da solução a 1 mol / L de NaOH, com 15 gotas de 1 mol / L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, medindo o pH com pHmetro de bolso portátil e digital de marca KAVISK e uma solução com a mistura de todos esses contaminantes em estudo. Os embriões selecionados foram para o teste de toxicidade e expostos às soluções estoque que foram diluídas e submetidas ao POA e soluções diluídas sem POA, de melhor resultado conforme planejamento experimental prévio. Diariamente, a solução utilizada com ajuste de pH (solução controle) era renovada com reposição das concentrações dos DEs.

Os embriões foram divididos em 20 grupos incluindo com solução contaminada antes POAs, solução contaminada após POA e solução controle, conforme OCDE 236, 2013. Cada

grupo foi realizado em triplicata com 10 embriões em cada recipiente estéril de poliestireno com 80 mL da solução, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Grupos utilizados no teste de toxicidade

Grupos	DEs (ng·L ⁻¹)	
	antes POA	após POA
E1	50/2000	10/400
E2	50/250	10/50
E3	200/2000	40/400
P4	250	50
BFA	500/5000	100/1000
Mix	250	50

Fonte: A AUTORA (2020)

O desenvolvimento dos embriões de *Zebrafish* foi avaliado através de microscópio BIO2B SSI com lâmpada de LED e registros fotográficos dos embriões, com o objetivo de identificar possíveis alterações estruturais no decorrer do desenvolvimento, utilizando-se a metodologia descrita por Spirita; Ahila (2015). Durante o experimento, foram avaliados os efeitos tóxicos desses compostos em relação a mortalidade, os efeitos teratogênicos: edema de pericárdio (Ep), edema do saco vitelínico (Esv), deformação na coluna (Dcl), deformação na cauda (Dca), coagulação (Cg), de acordo com Silva *et al.* (2018) e frequência cardíaca dos embriões medida por contador manual no tempo de 15 s (x4) com batimentos cardíacos observados em microscópio óptico (40x), avaliados nos intervalos de 24, 48, 72 e 96 h pós fecundação (hpf), conforma descrito por Yang (2016) e Silva (2019).

Os dados foram apresentados na forma de média $\pm$ desvio padrão, com resultados analisados estatisticamente utilizando o teste *one-way* ANOVA, sendo considerados significativos considerando uma significância de 5 % ($p < 0,05$) e comparados através do teste de Tukey via software *Origin Pro Academic* 2015 (Origem Lab. Northampton, MA, EUA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

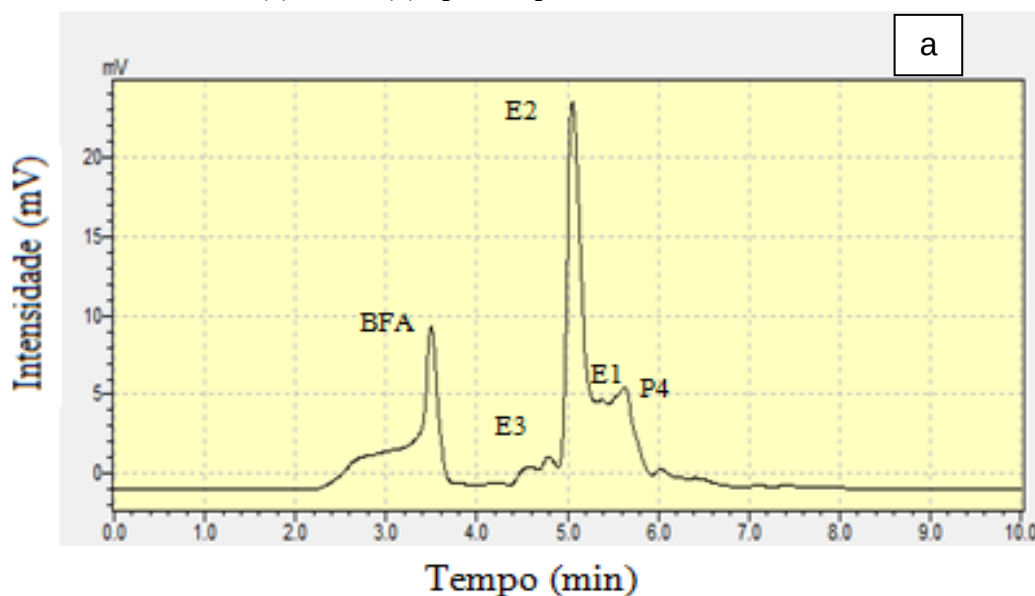
Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos referentes à degradação dos DEs, bem como à identificação de parâmetros analíticos realizados, à caracterização dos materiais preparados e ao estudo cinético e RNA do processo. Também é apresentada a avaliação ecotoxicológica para verificação da eficiência dos POA aplicados.

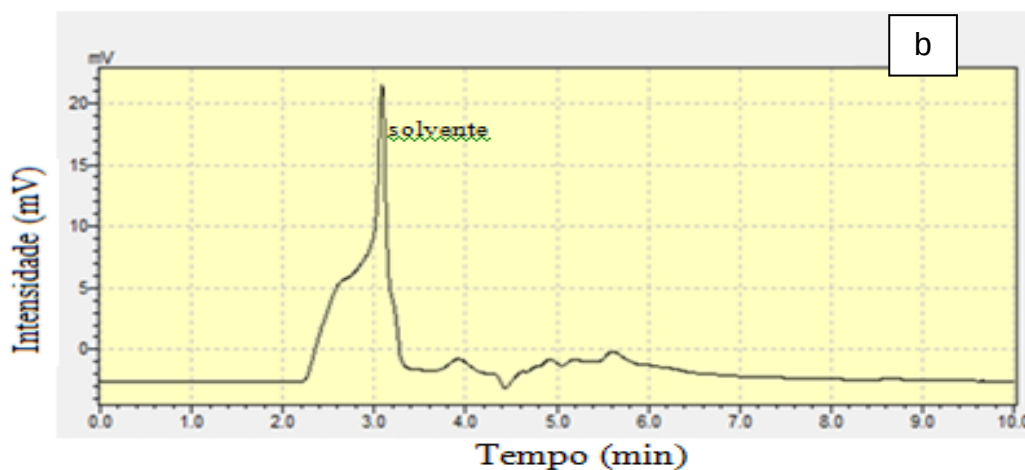
4.1 ESTUDO PRELIMINAR DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS

De modo a garantir a confiabilidade dos resultados, as soluções sintética e o efluente real com os compostos de interesse em concentrações a níveis ambientais, foram validadas nas condições experimentais via CLAE.

Os cromatogramas desses compostos e do solvente encontram-se nas Figuras 13a a 14b, com picos cromatográficos, correlatados com Wu *et al.* (2012); Lima; Daniel, (2014), Spohr (2014); Cunha *et al.* (2017); Lima *et al.* (2017).

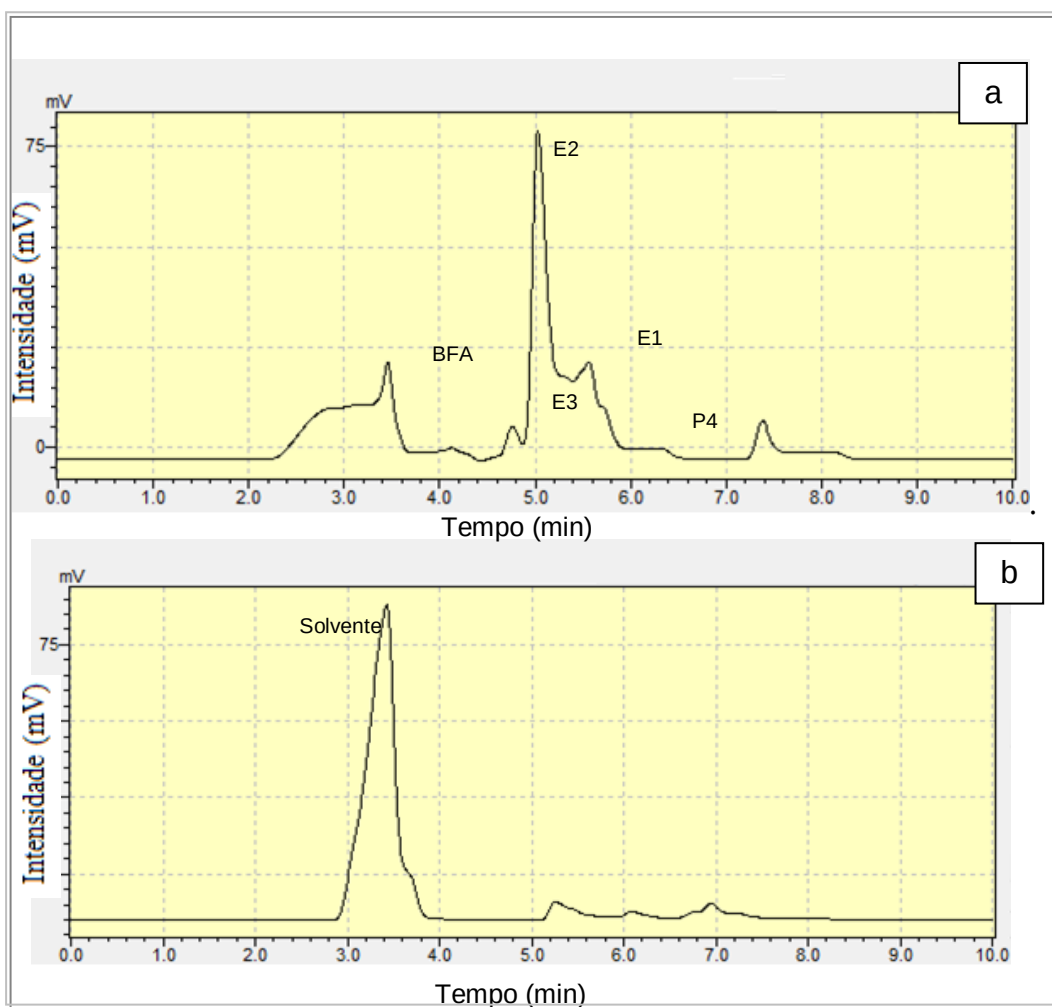
Figura 13 - Cromatograma da solução modelo obtido para padrões dos compostos (E1), Estradiol (E2), Estriol (E3), Progesterona (P4) e do plastificante BFA detectados no comprimento de onda de 230 nm. (a) antes, (b) após do processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.





Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 14 - Cromatograma do efluente real obtido conforme padrões dos compostos (E1), Estradiol (E2), Estriol (E3), Progesterona (P4) e do plastificante BFA detectados no comprimento de onda de 230 nm. (a) antes , (b) após do foto-Fenton Like.



Fonte: A AUTORA (2020)

Conforme os cromatogramas apresentados nas Figuras 13a e 14a, verificou-se que no efluente real o deslocamento dos picos tiveram tempos de retenção superiores e áreas diferentes correlacionada entre o sinal analítico e a concentração da substância, visto pela curva analítica da solução sintética, comparado a amostra de efluente real, que contém diversos tipos de contaminantes.

A esse respeito, quando estudadas matrizes complexas como águas residuais, superficiais ou efluentes domésticos, pode ocorrer diminuição ou aumento do sinal do analito, geralmente quando se trabalha com CLAE, de acordo com Hernandez (2007) e Petrovic (2003). Segundo Silva e Collins (2011), o ajuste pode ser realizado com a utilização de padrões dos compostos a serem estudados, no qual será confrontado nas injeções de soluções padrão e nas injeções de efluente real, verificando se houve variação nas áreas dos compostos devido ao efeito de matriz.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES PREPARADOS

4.2.1 Composição química elementar da CBC pura

Neste trabalho a composição química elementar foi realizada para a CBC pura com determinação da quantificação em massa, por base seca. Estas análises foram feitas, conforme o procedimento descrito anteriormente, sendo que o oxigênio foi calculado pela diferença percentual total dos elementos.

A Tabela 6 fornece os percentuais mássicos dos elementos, carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, contidos na CBC pura. As análises foram realizadas em triplicata, sendo apresentadas as médias calculadas.

Tabela 6 - Composição química elementar
da CBC pura

Material	% C	% H	% N	% S	% O
CBC	21,63	0,69	0,26	0,00	77,42

Fonte: A AUTORA (2020)

Analisando a Tabela 6, a ausência de enxofre para a CBC pura, apresenta teor de nitrogênio baixo e um percentual significativo de carbono. Estes elementos estão presentes na

biomassa lignocelulósica na forma de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina (polímero complexo composto de grupos metoxi e fenilpropânicos) (BNDES; CGEE, 2008).

Com isso, à eliminação de compostos voláteis durante o processo de carbonização do material precursor pode gerar uma diminuição na sua percentagem (BNDES; CGEE, 2008).

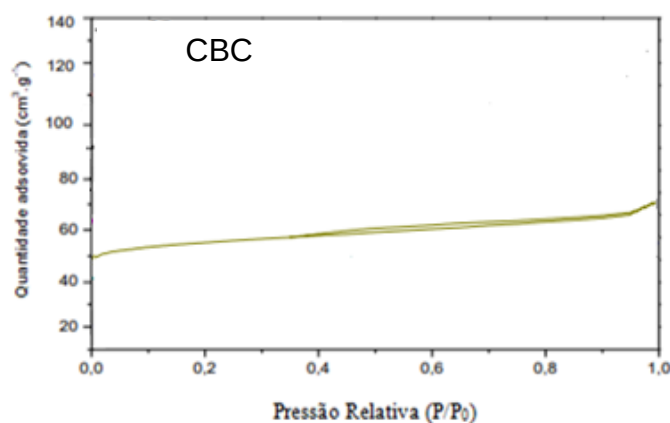
Contudo, foi observado os resultados obtidos da literatura na caracterização da cinza da cana-de-açúcar, quanto a seus componentes orgânicos da análise elementar, diferenças nos constituintes inorgânicos das cinzas, onde obteve uma média de 42%, 5,8%, 0,16%, 0,1% e 51,94% de %C, %H, %N, %S e %O, respectivamente, sendo a sílica sua maior composição. As diferenças na composição elementar das cinzas, pode ser atribuída às técnicas de coleta da biomassa, limpeza ou lavagem do material (lixiviação) ou a própria natureza da planta (MANYÀ; ARAUZO, 2008; BIZZO *et al.* 2014).

4.2.2 Adsorção / Dessorção de N₂

A partir das isotermas de adsorção de N₂ a 77 K, foi calculada a área superficial aparente pelo modelo B.E.T em baixas pressões (SBET), o volume total de poros (VT) a partir do último ponto de adsorção ($P/P^{\circ} = 0,99$), o volume de microporos (V_{mic}) utilizando o modelo de Dubinin-Raduskevich e o volume de mesoporos (V_{meso}) subtraindo V_{mic} de VT.

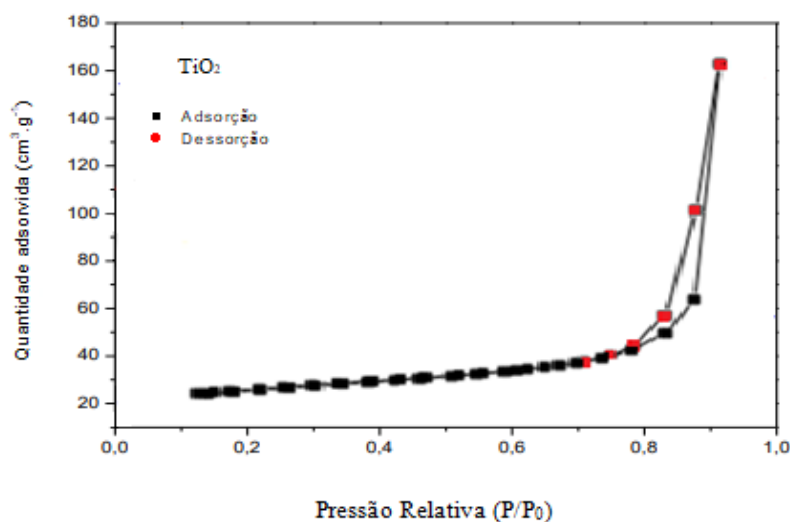
As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂), dos materiais em estudo, são apresentadas nas Figuras 15 a 18.

Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K para CBC pura



Fonte: A AUTORA (2020)

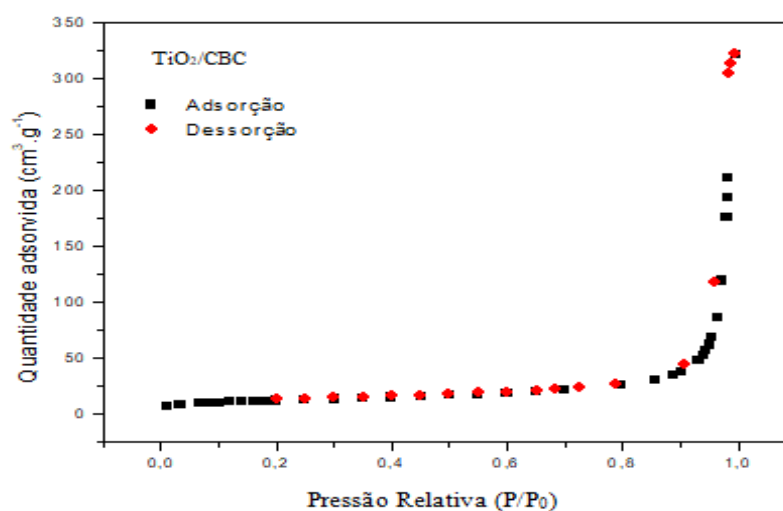
Figura 16 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para TiO₂ P25 Degussa



Fonte: A AUTORA (2020)

Como observado nas Figuras 15 a 18, as isotermas apresentam características de materiais mesoporosos atendendo à forma da isoterma Tipo IV, de acordo com a classificação (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC).

Figura 17 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para TiO₂/CBC



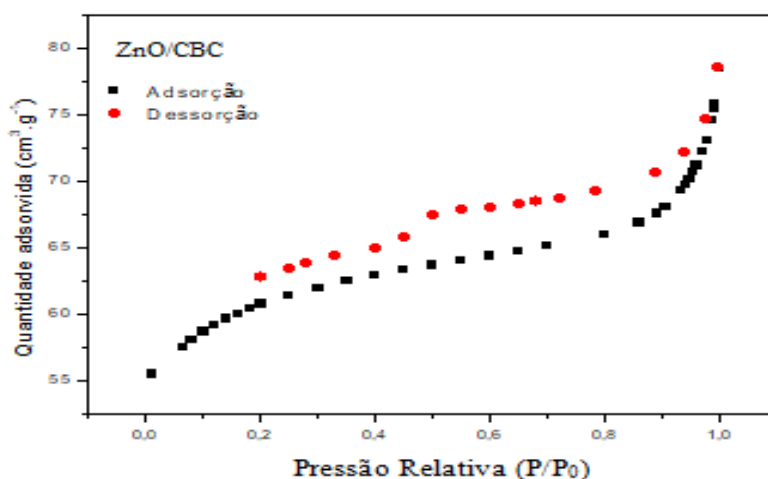
Fonte: A AUTORA (2020)

As isotermas são divididas em três partes, monocamada, multicamada e condensação capilar (GREGG; SING, 1982). Quanto menor a inclinação da multicamada, o que se observa

na Figura 17 isoterma do catalisador TiO_2/CBC , a que mais ajustou-se aos resultados, é mais homogênea e a distribuição do tamanho de poro, fato que pode estar relacionado com o processo de calcinação dos materiais que interfere nas suas características texturais.

Este resultado é interessante, principalmente no fotocatalisador baseado em TiO_2 P25, pois devido à natureza da fonte de titânio ser uma fase sólida com estrutura definida, quando usada no método de deposição estrutural não rompeu a estrutura do suporte, confirmado nos difratogramas de raios X.

Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para ZnO/CBC



Fonte: A AUTORA (2020)

A Figura 18 apresenta a obtenção da isoterma quando ocorre condensação capilar. Nesta situação, todos os poros se encontram cheios com vapor condensado, quando é observado formação de monocamada seguida a adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma, resultado correlatos com Condon (2006) e Thommes *et al.* (2015). Além disso, observa-se nestes materiais a existência de um pequeno “loop” de histerese do tipo H3 e H4, característico de sólidos mesoporosos formados por partículas aglomeradas ou agregadas.

A Tabela 7 apresenta os valores obtidos de área superficial através da medida de fisissorção de N_2 , na temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando o método BET, bem como os valores para volume de poros e diâmetro médio de poro.

Tabela 7 – Propriedades dos catalisadores e materiais de partida

Materiais	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume do poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio do poro (Å)
CBC pura	89	0,08	45
ZnO puro	18	0,12	11
ZnO/CBC	50	0,03	48
TiO ₂ (P-25)	44	0,27	25
TiO ₂ /CBC	103	0,40	65

Fonte: A AUTORA (2020)

Analisando a Tabela 7, verifica-se que os materiais estudados apresentaram diâmetro médio do poro na faixa de 25 - 48Å caracterizando-os como sólidos mesoporosos, de acordo com Gregg e Sing, (1982).

Para o catalisador CBC incorporado com o ZnO ocorreu uma diminuição da área superficial, ou seja, a área de superficial diminuiu após a formação do ZnO/CBC. Este comportamento sugere que o ZnO foi depositado sobre a superfície das partículas de CBC. Para o catalisador TiO₂/CBC ocorreu aumento da área superficial, quando comparado à área superficial da CBC pura, possivelmente devido à heterojunção da CBC pura com o TiO₂.

A determinação da medida da área superficial e volume de poro, estão associados a melhor forma para determinação do desempenho de catalisadores (PÉRCORA *et al.* 2014). Na amostra do TiO₂ comercial, foi encontrada uma área superficial em torno de $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os materiais em estudo mostram características mesoporosas, com área superficial e diâmetro de poros que facilitam a acessibilidade dos reagentes à superfície catalítica ativa, ou seja, nos estudos a sinergia é relacionada com a geração de uma interface entre a cinza e o semicondutor, levando à adsorção e, por conseguinte, a ligação da molécula de interesse (contaminante) para a superfície do semicondutor, com isso favorecendo a sua degradação, corroborando com Puma *et al.* 2008; Baek *et al.* 2013.

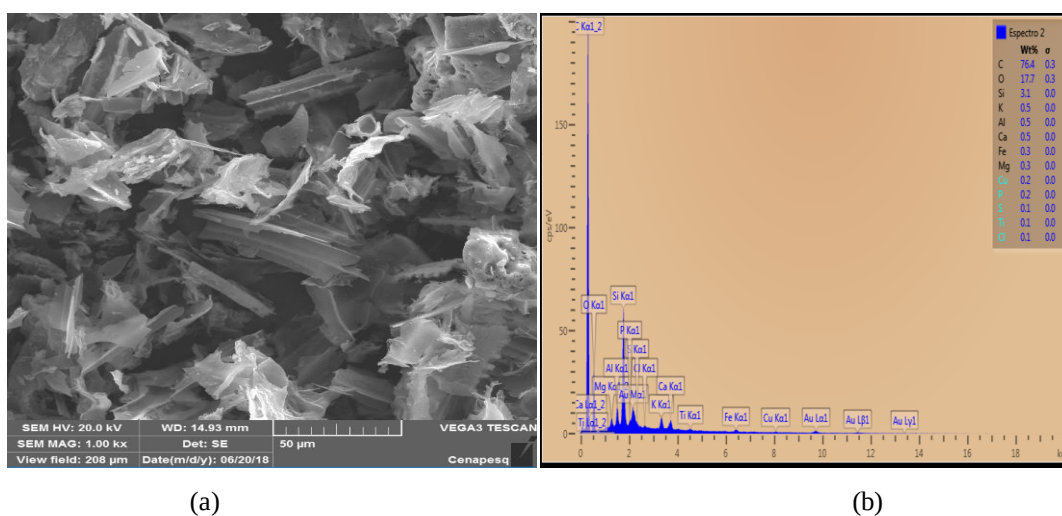
A área superficial específica influencia assim nos processos de fotocatalise heterogênea, já que semicondutores com maiores áreas superficiais tendem a apresentar uma melhor resposta fotocatalítica devido a maior probabilidade de sítios ativos por $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,

permitindo um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte de radiação. No entanto, a área superficial não é o único parâmetro que influencia na eficiência de um processo fotocatalítico, sendo outros fatores determinantes, como a fase cristalina, tamanho das partículas, grau de cristalinidade, solubilidade em água e valor da energia de band gap que em conjunto com a área superficial determinam a produção dos pares elétron-buraco, os processos de adsorção/dessorção superficial e, por conseguinte, os processos de oxirredução correlatados com (SAIF *et al.* 2012).

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com EDS (MEV-EDS)

As MEV com EDS para os materiais CBC, TiO₂, TiO₂/CBC e ZnO/CBC estão apresentadas nas Figuras de 19 a 22.

Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do CBC Puro.



Fonte: A AUTORA (2020)

A morfologia da Figura 19a revelou que essa cinza teve predominância de formas irregulares em diferentes tamanhos, de acordo com Deer *et al.* (1992), a sílica é responsável por cinzas apresentarem estruturas variadas, denominado de polimorfismo, e essa característica é devido provavelmente a presença de quartzo, tridimita e cristobalita. A presença de quartzo foi evidenciada no difratograma de raios X, discutido anteriormente. Quanto a análise de alguns elementos metálicos encontrados no EDS da cinza pura (Figura 19b) foram encontrados Si, K, Al, Ca, Fe, Mg, Cu, P, Cl, O que está de acordo com Itaya *et*

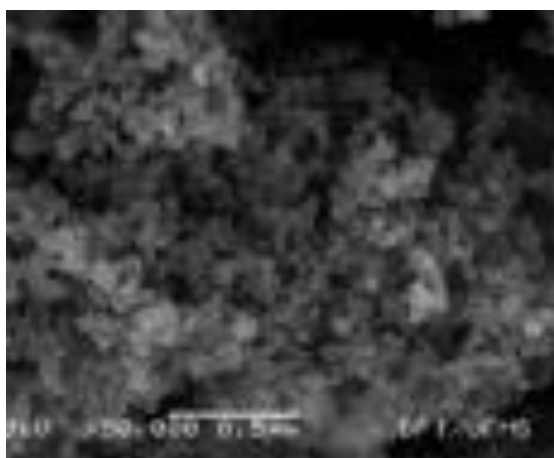
al. (2009), que encontraram como resultado em seu trabalho percentagens: 81% Fe, 2,1% Ca e 1,8% K. Estudo de Vassilev *et al.* (2013), mostra que os óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, hidróxidos e carbonatos são predominantes entre os componentes das cinzas de biomassa.

Em relação ao carbono também identificado no EDS da cinza pura, esse elemento está relacionado a materiais lignocelulósicos, de acordo com Subramanian *et al.* (2013) é uma fonte de carbono não queimado, podendo formar materiais carbonosos, onde são preparados carbonos porosos usados como adsorventes e servem de suporte de catalisadores.

Dessa forma, a composição das cinzas que já varia em função da região onde a cana é plantada e das condições de adubagem do solo, tem o agravante da contaminação de partículas de areia e argilas no bagaço em função das condições de lavagem do mesmo antes do processamento da cana-de-açúcar, de acordo com Shafey *et al.* 2016. A literatura indica vários teores de cinzas obtidos da queima do bagaço de cana, com a presença desses contaminantes DE PAULA *et al.* (2009), FREDERICCI (2011); PITOL (2011) corroborando com outros autores como RANGABHASHIYAM; SELVARAJU (2015).

A presença de ouro nos espectros de EDS, se deve à metalização das amostras, pois a fita de carbono fica sobreposta na mesma.

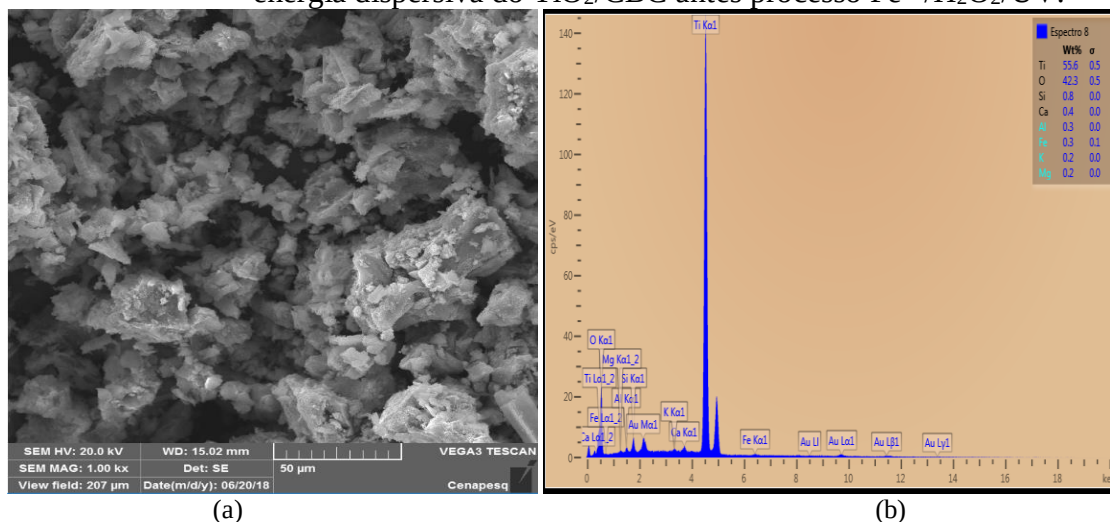
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do TiO₂ P25 (fornecido pela DEGUSA)



Fonte: A AUTORA (2020)

Na Figura 20, a análise da MEV aponta que o óxido TiO_2 P25, comercial, é formado por grandes agregados de partículas com morfologia arredondada.

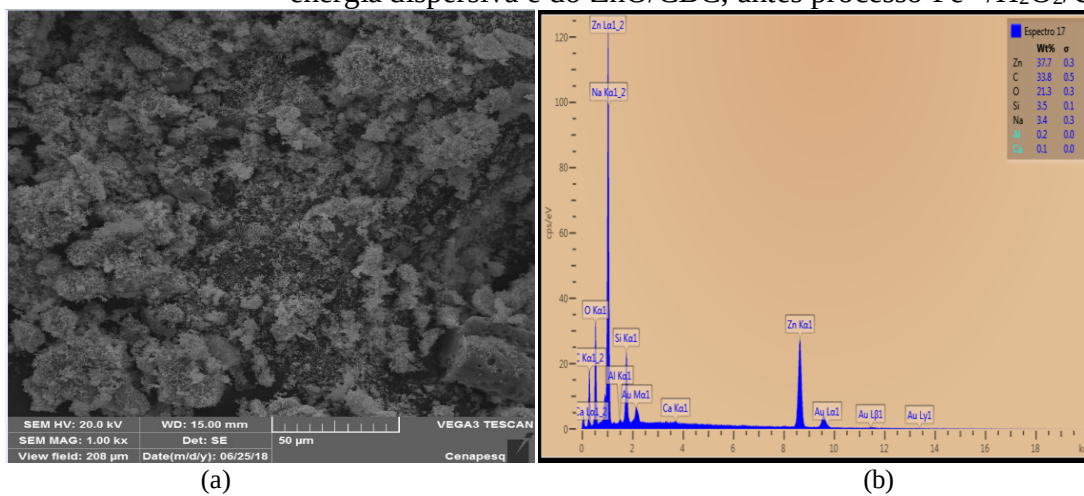
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do TiO_2/CBC antes processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



Fonte: A AUTORA (2020)

Com relação a Figura 21a, observa-se uma boa distribuição de partículas de TiO_2 na estrutura da CBC contribuindo para um aumento da área superficial, o que foi verificado nos resultados de medida de área superficial, pelo método BET. Pelo espectro EDS na Figura 21b fica confirmada a presença de Ti, O, Si, Ca, Al, Fe, K, Mg, evidenciando que os óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, hidróxidos e carbonatos são predominantes entre os componentes das cinzas de biomassa, além da SiO_2 cuja presença na cinza CBC já foi discutida e confirmada através de difração de raios X e espectroscopia FTIR.

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva e do ZnO/CBC, antes processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

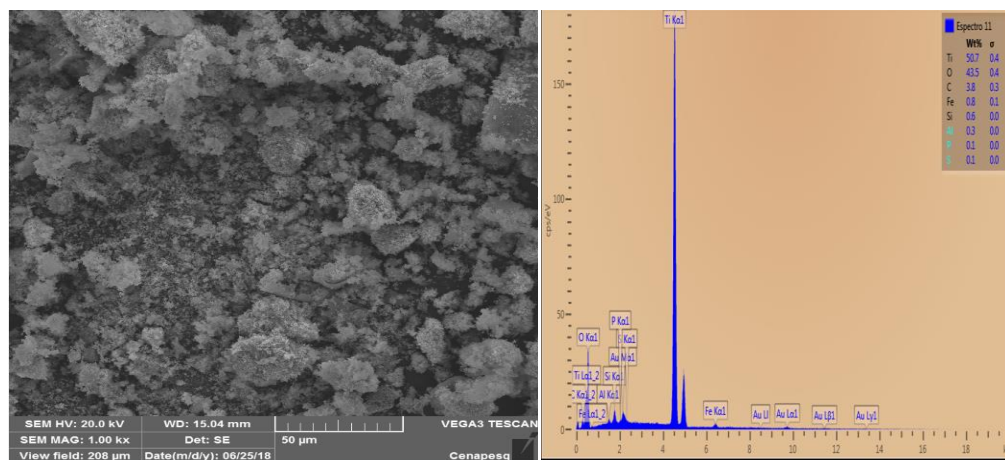


Fonte: A AUTORA (2020)

Na Figura 22a, verifica-se que a presença de ZnO manteve a morfologia observada para a cinza CBC pura, porém as partículas se apresentam um pouco maiores com a presença de material agregado difuso. Pela Figura 30b a presença de Zn, C, O, Si, Na, Al, Ca pode ser confirmada, evidenciando que os óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, hidróxidos e carbonatos são predominantes entre os componentes das cinzas de biomassa, além da SiO_2 cuja presença na cinza CBC já foi discutida e confirmada através de difração de raios X e espectroscopia FTIR., da mesma forma que para a Figura 22b.

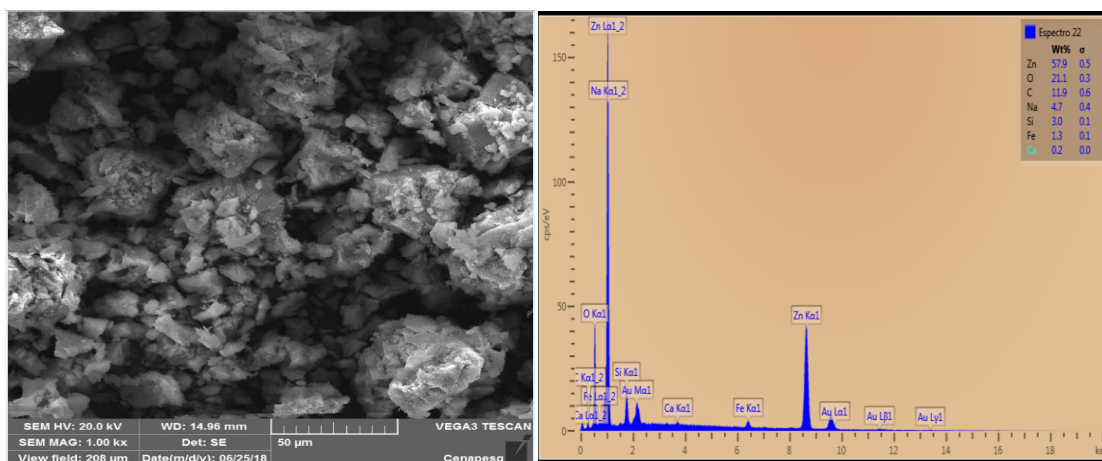
Análises de microscopia eletrônica de varredura também foram realizadas para os catalisadores TiO_2/CBC e ZnO/CBC após o tratamento com $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e os resultados estão apresentados nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do TiO_2/CBC após processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva do ZnO/CBC , após processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



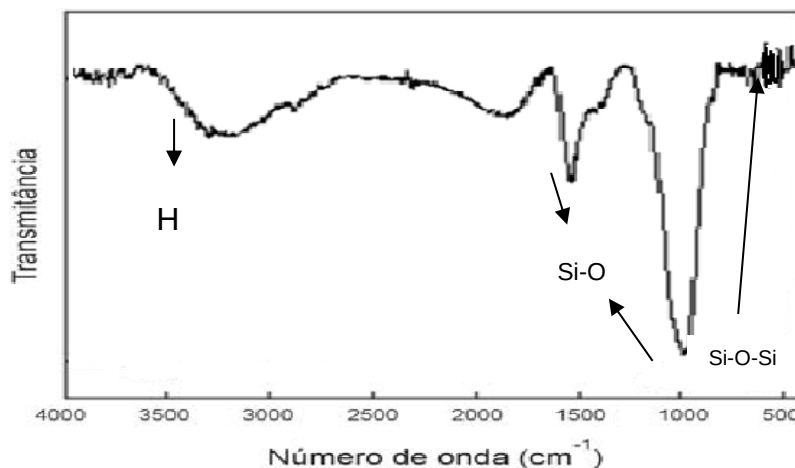
Fonte: A AUTORA (2020)

Nas análises de EDS do TiO_2/CBC após tratamento, verificou-se uma leve modificação estrutural quando comparada com a estrutura morfológica apresentada pelo catalisador antes do tratamento, com presença dos elementos Ti, O, C, Fe, Si, Al, P e S, o que está de acordo com Zhao *et al.* (2014). Para o catalisador ZnO/CBC , após o tratamento, a morfologia também foi pouco afetada pelo tratamento com $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com identificação dos elementos Zn, O, C, Na, Si, Fe, Ca.

4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 25 a 28 identificam os espectros FTIR para CBC pura, TiO_2 comercial e para os catalisadores preparados.

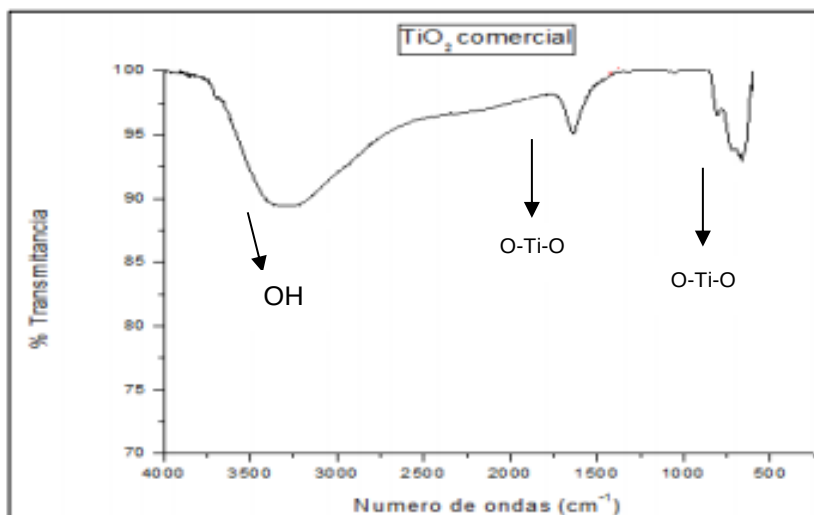
Figura 25 - Espectro infravermelho da CBC pura



Fonte: A AUTORA (2020)

No espectro da Figura 25 da cinza CBC pura foi possível observar uma banda larga pouco definida entre $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ que indica presença de hidrogênio, provavelmente referente a água, corroborando com Dias (2013). Os picos entre $1500 - 800 \text{ cm}^{-1}$ são característicos do SiO_2 , quanto ao pico formado em 500 cm^{-1} é originado por vibrações angulares da ligação Si-O-Si o que comprova o teor de sílica, em comparação ao trabalho de Tashima (2006), que também encontrou bandas de silício semelhantes com esse trabalho. Nas análises por difração de raios X para a amostra de CBC pura, foram identificados picos característicos da presença de SiO_2 .

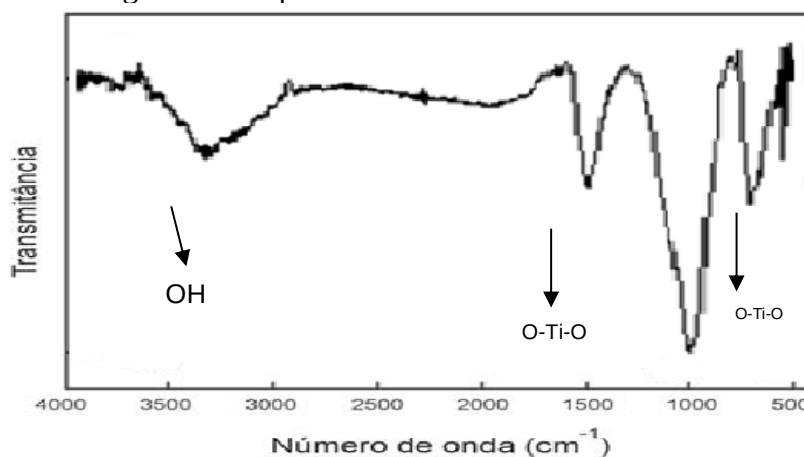
Figura 26 - Espectro infravermelho do TiO_2 comercial



Fonte: A AUTORA (2020)

Na Figura 26 é representado o espectro infravermelho das partículas do TiO_2 comercial. Na banda de 3420 representa o alongamento da vibração O-H, referente a água adsorvida na superfície do TiO_2 . Em torno de 600 cm^{-1} observa o pico característico à vibração do alongamento da ligação O-Ti-O, corroborando com os autores Kabachkov *et al.* (2011) e He *et al.* (2013) no qual apresentaram resultados referentes à caracterização de TiO_2 .

Figura 27 - Espectro infravermelho do TiO_2/CBC

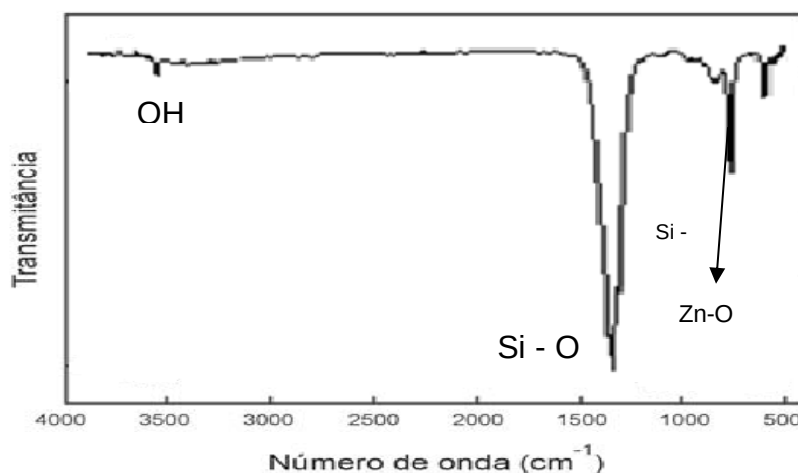


Fonte: A AUTORA (2020)

Na Figura 27 o aparecimento de bandas de absorção em torno de 3500 e 1600 cm^{-1} são determinadas ao alongamento das vibrações $\nu(\text{O-H})$ e $\delta(\text{H-O-H})$ respectivamente, devido a água adsorvida sobre a superfície do TiO_2 e da CBC (CONNOR *et al.* 1999). O alongamento

dos picos de TiO_2 , foram observados entre 1500 e 500 cm^{-1} , correspondendo às ligações O-Ti-O da fase anatase cristalina (KABACHKOV *et al.* 2011; HE *et al.* 2013; MALI *et al.* 2011), confirmando resultados obtidos por difração de raios X para a fase anatase do TiO_2 .

Figura 28 - Espectro infravermelho do ZnO/CBC



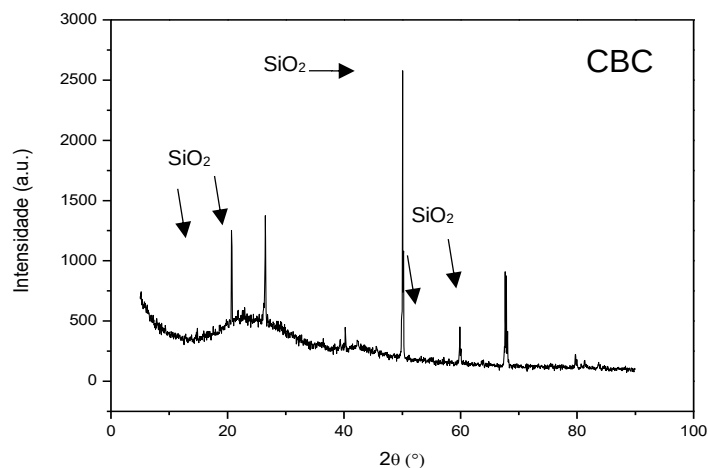
Fonte: A AUTORA (2020)

Na Figura 28 as bandas observadas na região próxima de 3500 cm^{-1} e próximas de 1635 cm^{-1} estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento e flexão do grupo OH devido à presença de água adsorvida, como já verificado para outros materiais em estudo neste trabalho. A banda fraca observada em aproximadamente 670 cm^{-1} é característica do modo de estiramento da ligação Zn-O. Não há evidência da alteração na estrutura desses materiais catalíticos quando ZnO é posto em contato com a CBC a 600 °C .

4.2.5 Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas da CBC são descritas pelo espectro de difração de raios X mostrado na Figura 29:

Figura 29 - Difratoograma de raios X da
CBC pura



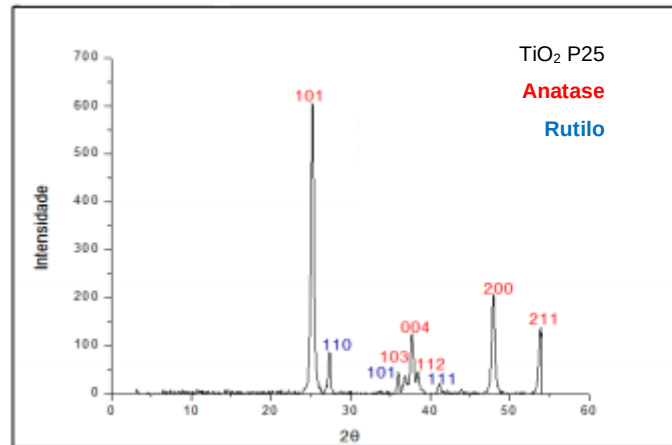
Fonte: A AUTORA (2020)

O difratograma de raios X da CBC pura, apresentado na Figura 29, mostra a presença de picos característicos da presença de SiO_2 , indicando a presença de quartzo como fase cristalina principal, oriundo provavelmente da contaminação da cinza por solo. Esses picos também foram identificados no trabalho de Sales e Lima (2010) que estudaram cinzas de bagaço de cana-de-açúcar brasileira. Os autores confirmaram a presença de SiO_2 devido à adsorção do silício a partir do solo, através da raiz e a sua retenção entre a cutícula e a parede celular da planta da cana-de-açúcar. Frías, Villar e Savastano (2011), por sua vez, também estudando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar de origem brasileira, verificaram através de estudos de DRX, a presença predominante de quartzo e de cristobalita.

Os picos menos intensos não foram identificados em razão da não realização da análise de composição das cinzas, não sendo determinados com precisão.

Os difratogramas de raios X para os materiais TiO_2 , TiO_2/CBC e ZnO/CBC , estão apresentados nas Figuras 30 a 32.

Figura 30 - Difratomogramas do TiO_2 comercial

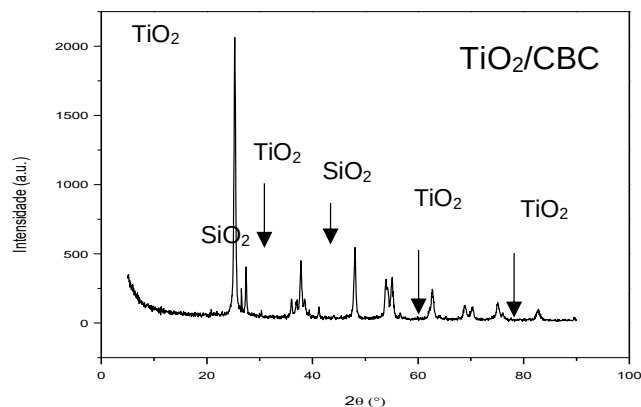


Fonte: A AUTORA (2020)

A Figura 30, mostra o difratograma de raios X, do pó comercial de TiO_2 P25, Degussa, com picos bem definidos e estrutura cristalina, atestando maior presença da fase anatase do que da fase do rutilo, na amostra, com picos na região de ($2\theta = 25,30^\circ$; $37,8^\circ$; $48,2^\circ$ e $55,0^\circ$) correspondendo respectivamente aos planos (101), (004), (200), e (211), com principal pico da fase anatase em $2\theta = 25,30^\circ$, confirmada através da ficha cristalográfica JCPDS 21- 1272.

A presença desses picos também foi descrita por Gomathisankar *et al.* (2011) que confirmaram em seus estudos, a composição de 81% para anatase e 19% para rutilo, em estudos com material de TiO_2 .

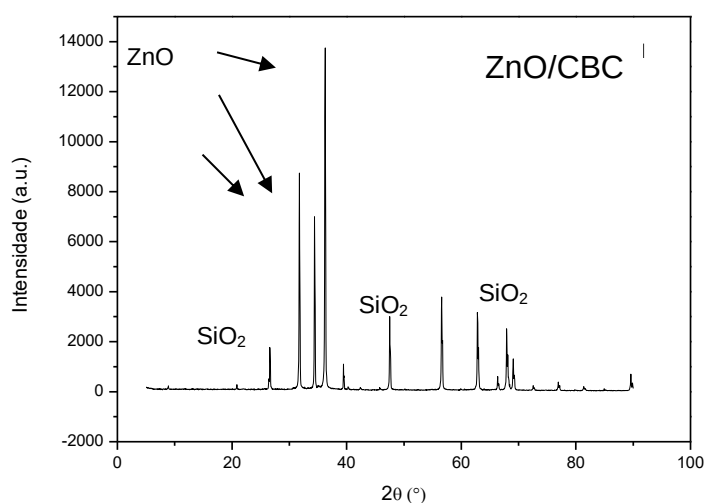
Figura 31 - Difrátograma de raios-X do TiO_2/CBC



Fonte: A AUTORA (2020)

No difratograma de raios X da Figura 31, obtido do catalisador TiO_2/CBC está identificada a presença de picos bem definidos característicos de cristalinidade da estrutura, confirmando a presença em sua composição química do SiO_2 e TiO_2 . A SiO_2 derivou da presença da CBC, e o TiO_2 vindo da fase única anatase e cristalina das partículas do pó de $\text{TiO}_2\text{-P25}$, conforme verificado na análise do difratograma da Figura 30.

Figura 32 - Difratograma do ZnO/CBC



Fonte: A AUTORA (2020)

O difratograma de raios X do ZnO/CBC , da Figura 32, apresenta picos intensos bem definidos e estreitos na região de 2θ 31,33°, 34,24° e 36,03°, correspondendo respectivamente aos planos (100), (002) e (101) e picos em 2θ de 47,27°, 56,33°, 62,70°, 66,20°, 67,69° e 68,88°, correspondendo aos planos (102), (110), (103), (200), (112) e (201), que representa a célula unitária no sistema hexagonal compacto característica do ZnO , identificada pela ficha JCPDS 36-14-51, correspondente a fase wurtzita do ZnO , confirmando que o processo de preparação do catalisador foi satisfatório.

4.3 TRATAMENTOS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Neste trabalho, foram realizados estudos de degradação dos hormônios E1, E2, E3, P4 e plastificante BFA. Os ensaios foram realizados nos reatores de bancada com lâmpadas UV-C e Sunlight, baseado no planejamento fatorial descrito na seção 3.3.5, onde os POAs estudado foram o foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), foto-Fenton Like e fotocatalise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), (CBC/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e (CBC/ $\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Inicialmente foi realizado um planejamento fracionado 2^{4-1} , com ponto central em triplicata, visando uma redução em números de ensaios, tempo e custo da pesquisa. Para tanto, foram determinadas como variáveis independentes catalisadores TiO_2 , TiO_2/CBC , ZnO/CBC , H_2O_2 , Fe^{2+} , tempo, pH, DQO e dependente COT.

No entanto, o volume do H_2O_2 de acordo com a estequiometria dos compostos, não foi suficiente para atingir a degradação dentro dos parâmetros estabelecidos na literatura. Com isso o aumento foi gradativo até obter-se uma degradação e mineralização dos DEs significativas. A adição foi realizada em intervalos de tempo e monitorados por fitas de identificação de H_2O_2 , evitando peróxido residual (PEREZ *et al.* 2008).

A seguir nas Tabelas 8 a 12, serão apresentados os resultados obtidos comparando os processos em termos de eficiência de degradação e mineralização dos DEs.

4.3.1 Planejamento fatorial 2^{4-1} ($\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

A Tabela de 8, apresenta os resultados do planejamento para a degradação no processo $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dos DEs, tendo como resposta a redução de DQO, em solução modelo.

Tabela 8 - Resultados do planejamento experimental para redução da DQO dos DEs no processo $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e solução modelo com luz UV-C e *Sunlight*

Ensaio	Planejamento 2 ⁴⁻¹				DQO (%)	
	[H ₂ O ₂]]	[TiO ₂]	[Fe ²⁺]	[t]]	sistema de radiação	
					UV-C	<i>Sunlight</i>
1	-	-	-	-	5,19	11,71
2	+	-	-	+	7,64	13,98
3	-	+	-	+	10,87	16,26
4	+	+	-	-	12,70	21,26
5	-	-	+	+	16,46	24,74
6	+	-	+	-	17,03	27,82
7	-	+	+	-	17,68	30,47
8	+	+	+	+	21,59	48,28
9	0	0	0	0	49,09	79,11
10	0	0	0	0	45,49	80,78
11	0	0	0	0	46,95	81,17

Fonte: A AUTORA (2020)

Na Tabela 8, foram observados índices de degradação através da análise de redução da DQO, em reator *Sunlight* usado no qual os ensaios 9, 10 e 11 foram satisfatórios, com níveis de H₂O₂, TiO₂, Fe²⁺ e tempo, 333 mg·L⁻¹, 500 mg·L⁻¹, 10 mg·L⁻¹ e 3 h, respectivamente.

Em média, os maiores valores de degradação foram obtidos para os ensaios com TiO₂ menor que 1,0 g para 1 L de solução, definidos a partir de valores descritos na literatura por Yargeau *et al.* (2012). A maior degradação foi a do ensaio 11 no reator *Sunlight*, onde

apresentava uma concentração de Fe^{2+} mediano, além de um pH mais baixo (3-4), fatores esses que podem contribuir no aumento da degradação.

Segundo Teixeira; Jardim (2004), os efeitos ocorridos pelos íons metálicos dissolvidos, para “degradação fotocatalíticas de compostos orgânicos em suspensão de TiO_2 saturadas com oxigênio”, mostraram resultados satisfatórios devido a adição do íon metálico Fe^{3+} dissolvido. Já com radiação TiO_2 / UV-C, os resultados se mostraram inferiores na degradação não satisfazendo ao estudo.

Conforme Suave (2013), a correlação entre a intensidade da luz e a cinética de degradação, gera um aumento na taxa de degradação, pois em concentrações maiores do catalisador se tem um aumento na radiação, satisfazendo a produção de elétrons livres, mas atinge um nível limite fazendo aumentar a turbidez do meio reacional contribuindo negativamente quando na fotocatalise há inserção da massa do catalisador, corroborando com Çifçi; Meriç (2015); Souza *et al.* (2016). Talwar *et al.* 2018)

4.3.2 Planejamento fatorial 2^{4-1} (TiO_2 /CBC/ H_2O_2 /UV)

A Tabela de 9, apresenta os resultados do planejamento para a degradação no processo TiO_2 /CBC/ Fe^{2+} / H_2O_2 /UV dos DEs, tendo como resposta a redução da DQO, em solução modelo.

Tabela 9 - Resultados do planejamento experimental para
DQO dos DEs no processo TiO_2 /CBC/ Fe^{2+} / H_2O_2 /UV
solução modelo com luz UV-C e *Sunlight*

Ensaio	Planejamento 2^{4-1}				DQO (%)	
	[H_2O_2]	[TiO_2 /CBC]	[Fe^{2+}]	[t]	sistema de radiação	
					UV-C	<i>sunlight</i>
1	-	-	-	-	8,47	28,78
2	+	-	-	+	9,72	33,31
3	-	+	-	+	12,37	39,57
4	+	+	-	-	16,67	46,18
5	-	-	+	+	19,64	49,47

6	+	-	+	-	21,39	53,99
7	-	+	+	-	24,94	58,93
8	+	+	+	+	31,94	70,95
9	0	0	0	0	44,48	84,33
10	0	0	0	0	46,02	83,88
11	0	0	0	0	45,56	86,01

Fonte: A AUTORA (2020)

Na Tabela 9, observou-se índices de degradação por DQO, em reator *Sunlight* no qual o ensaio 11 foi o melhor, com os níveis de H_2O_2 , TiO_2 , Fe^{2+} e tempo, $333 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 3 h, respectivamente. No entanto, com a preparação do semicondutor com a cinza do bagaço de cana (TiO_2/CBC), rica em sílica, observou-se um ligeiro aumento na degradação, visto que na composição da cinza com esse elemento ajudou na fotocatalise, pois materiais do tipo mesoporosos, como óxido de alumínio, zeólitas, carvão ativado, materiais cerâmicos vem sendo utilizados com essa finalidade.

O preparo da CBC com o TiO_2 , gera um aumento da área superficial, ocorrendo uma maior disponibilidade de sítios ativos do TiO_2 , com o acceptor e o doador de elétrons adsorvidos participando da reação, conforme Silva (2007), Arcanjo *et al.* 2018.

A degradação dos DEs com a utilização da amostra de CBC + TiO_2 apresentou uma degradação de 86% com reator *Sunlight* e 45% com UV-C. Com isso pode se observar que o tamanho da partícula de um fotocatalisador é um fator relevante, pois, com o aumento da relação área/volume de um cristal indica que em áreas superficiais maiores, os grupamentos hidroxila interagem na superfície de um semicondutor, ajudando na degradação de poluentes orgânicos, correlatado com Ayati *et al.* (2014); Zhao *et al* 2018, CANLE *et al.*(2017). Valores de área superficiais maiores foram encontrados neste trabalho, para o catalisador TiO_2/CBC , conforme Tabela 9.

4.3.3 Planejamento fatorial 2^{4-1} (ZnO/CBC/H₂O₂/UV)

A Tabela de 10, apresenta os resultados do planejamento para a degradação no processo ZnO/CBC/Fe²⁺/H₂O₂/UV dos DEs, tendo como resposta a redução da DQO, em solução modelo.

Tabela 10 - Resultados do planejamento experimental para DQO dos DEs no processo ZnO/CBC/Fe²⁺/H₂O₂/UV e solução modelo com luz UV-C e *Sunlight*.

Planejamento 2^{4-1}					DQO (%)	
Ensaio	[H ₂ O ₂]	[ZnO/CBC]	[Fe ²⁺]	[t]	sistema de radiação	
					UV-C	<i>sunlight</i>
1	-	-	-	-	3,57	23,08
2	+	-	-	+	11,35	24,78
3	-	+	-	+	12,65	25,98
4	+	+	-	-	13,77	33,50
5	-	-	+	+	15,52	35,18
6	+	-	+	-	22,02	46,21
7	-	+	+	-	26,86	56,74
8	+	+	+	+	27,82	58,22
9	0	0	0	0	48,18	79,01
10	0	0	0	0	46,02	78,05
11	0	0	0	0	49,40	82,36

Fonte: A AUTORA (2020)

Na Tabela 10, observou-se índices de degradação por DQO, em reator *Sunlight* no qual o ensaio 11 foi melhor, com os níveis de H₂O₂, TiO₂, Fe²⁺ e tempo, 333 mg·L⁻¹, 500 mg·L⁻¹, 10 mg·L⁻¹ e 3 h, respectivamente.

A maior degradação foi a do ensaio 11 no reator *Sunlight*, onde apresentava uma concentração de Fe^{2+} mediano, além de um pH mais baixo (3-4), fatores esses que podem contribuir no aumento da degradação.

Cruz *et al.* (2010) verificaram que a degradação com radiação de 125 W de poluentes emergentes utilizando óxido de zinco apresentou resultado inferior e com menos eficiência, sendo necessário tempos de reação maiores a 120 min para atingir resultados similares aos do TiO_2 , que obteve mineralização na faixa de 50 a 70% durante 120 min de tratamento. O uso de TiO_2 e/ou ZnO , corroborando com Çifçi; Meriç (2015); Souza *et al.* (2016); Vela *et al.* (2018).

Já Pereira (2011), demonstra que na degradação dos DEs com a utilização de processos como cloro e ozônio, mesmo eficiente, tem geração de subprodutos.

4.3.4 Planejamento fatorial 2^{4-1} ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Após avaliação do POAs heterogêneos, foi aplicado o POA homogêneo em reatores com radiação UV-C e *Sunlight*, a fim de verificar sua eficiência e redução de custos.

A Tabela de 11, apresenta os resultados do planejamento para a degradação no processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dos DEs, tendo como resposta a redução da DQO, em solução sintética.

Tabela 11 - Resultados do planejamento para DQO dos DEs no Processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para a solução modelo com luz UV-C e *Sunlight*.

Ensaio	Planejamento 2^{4-1}				Redução DQO (%)	
	[H_2O_2]	[pH]	[Fe^{2+}]	[t]	Sistema de radiação	
					UV-C	<i>Sunlight</i>
1	-	-	-	-	6,94	39,84
2	+	-	-	+	11,65	46,76
3	-	+	-	+	15,27	50,90
4	+	+	-	-	17,00	54,14
5	-	-	+	+	17,84	55,63

6	+	-	+	-	20,01	58,37
7	-	+	+	-	26,76	60,80
8	+	+	+	+	34,26	71,59
9	0	0	0	0	68,92	88,93
10	0	0	0	0	69,83	89,48
11	0	0	0	0	71,56	90,22

Fonte: A AUTORA (2020)

Com isso, observou-se na Tabela 11, que os resultados obtidos foram melhores para o reator *Sunlight* pela redução de DQO obtida, com a utilização do mesmo planejamento. Para tanto, aplicou-se análise de COT, ao melhor resultado, para avaliar a mineralização dos compostos em estudo, na solução sintética e efluente real.

A Tabela 12, mostra os resultados obtidos em termos de degradação e conversão da matéria orgânica, para solução sintética e efluente real.

Tabela 12 - Resultados do planejamento para conversão da matéria orgânica e degradação dos DEs no processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em solução modelo (S) e foto-Fenton LIKE para o efluente real(R) com reator *Sunlight*

Ensaio	[H ₂ O ₂] (mg·L ⁻¹)	[pH]	[Fe ²⁺] (mg·L ⁻¹)	[t] (min)	COT S (%)	Deg S (%)	COT R(%)	Deg R(%)
1	250 (-)	(2-3) (-)	5 (-)	60(-)	47,90	68,9	39,65	67,10
2	416 (+)	(2-3) (-)	5 (-)	300(+)	63,84	95,01	53,58	89,86
3	250 (-)	(5-6) (+)	5 (-)	300(+)	65,92	86,40	62,53	75,60
4	416 (+)	(5-6) (+)	5 (-)	60(-)	68,89	78,20	65,07	65,10
5	250 (-)	(2-3) (-)	15 (+)	300(+)	69,41	87,05	67,08	78,00
6	416 (+)	(2-3) (-)	15 (+)	60(-)	69,95	68,80	68,78	46,20
7	250 (-)	(5-6) (+)	15 (+)	60(-)	62,50	71,26	70,35	49,50

8	416 (+)	(5-6) (+)	15 (+)	300(+)	76,30	86,00	74,10	76,50
9	333 (0)	(3-4) (0)	10 (0)	180(0)	83,93	95,52	75,80	85,65
10	333 (0)	(3-4) (0)	10 (0)	180(0)	86,94	97,64	76,56	86,20
11	333 (0)	(3-4) (0)	10 (0)	180(0)	88,51	97,92	76,60	87,90

Fonte: A AUTORA (2020)

COT S - COT solução sintética; COT R - COT efluente real; Deg S - degradação solução sintética;
Deg R – degradação efluente real.

Na Tabela 12 pode ser observado que o processo foto-Fenton mostrou-se eficiente para degradação dos DE's conforme observado por Sarckar *et al.* (2014). Segundo Pereira *et al.* (2011) a degradação acima de 60% dos DEs com pH próximo a 3 mostrou-se satisfatório.

Os resultados obtidos para a degradação dos DEs e conversão de COT, basearam-se nos parâmetros para avaliar a influência das variáveis H_2O_2 , Fe^{2+} e tempo no processo foto-Fenton no tratamento da solução sintética e do efluente real, onde os experimentos 9, 10 e 11 se mostrando satisfatórios para ambas as amostras corroborando com Jamil *et al.* (2017), Ahile *et al.* (2019), Gutenkin; Ince, (2007).

Na Tabela 13 foi observado a análise de variância (ANOVA), dos efeitos significativos, obtida através dos ensaios do planejamento experimental para conversão do COT na solução modelo.

Tabela 13 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores de conversão do COT pelo processo ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$), ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), na solução sintética.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média quadrática	F Calculado	F Tabelado
Conversão COT	Regressão	1973,248	7	32,755	> 8,89
	Resíduos	25,819	3		
	Total	1999,067	10		

% Variação explicada: 98,71%

% Máxima Variação explicada: 99,94%

Fonte: A AUTORA (2020)

Nº g.l.: Número de grau de liberdade

A soma quadrática residual (SQr) do modelo, no qual mede a variação dentro de cada grupo de dados apresentados, conforme os dados na Tabela 13, foi obtida somando 1,28 (erro puro) com 24,54 (falta de ajuste), cujo valor corresponde 25,81. E a soma quadrática da regressão (SQR), no qual mede a variação entre os grupos de dados, pode ser obtida através da diferença entre soma quadrática total (SQT), no qual mede a variação total dos dados, a soma quadrática residual (SQr). Assim, $SQR = 1999,067 - 25,819 = 1973,248$. A média quadrática é a soma quadrática dividida pelo respectivo grau de liberdade, onde o grau de liberdade é calculado com base no número de dados conforme trabalho de Silva *et al.* (2018).

O teste F, é a estatística que tem a distribuição F de Fisher-Snedecor, calculado pela razão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática residual (MQr). O coeficiente de determinação (R^2) indica a proporção (%) da variação de Y que é explicada pela regressão, ou quanto da variação na variável dependente Y está sendo explicada pela variável independente X. Geralmente o R^2 , é expressado em termos de porcentagem, significando quanto em porcentagem nos resultados podem ser explicados, variando de 0 a 1, onde valores próximos a 1 indicando que o modelo é adequado (SARAMAGO; SILVA, 2005).

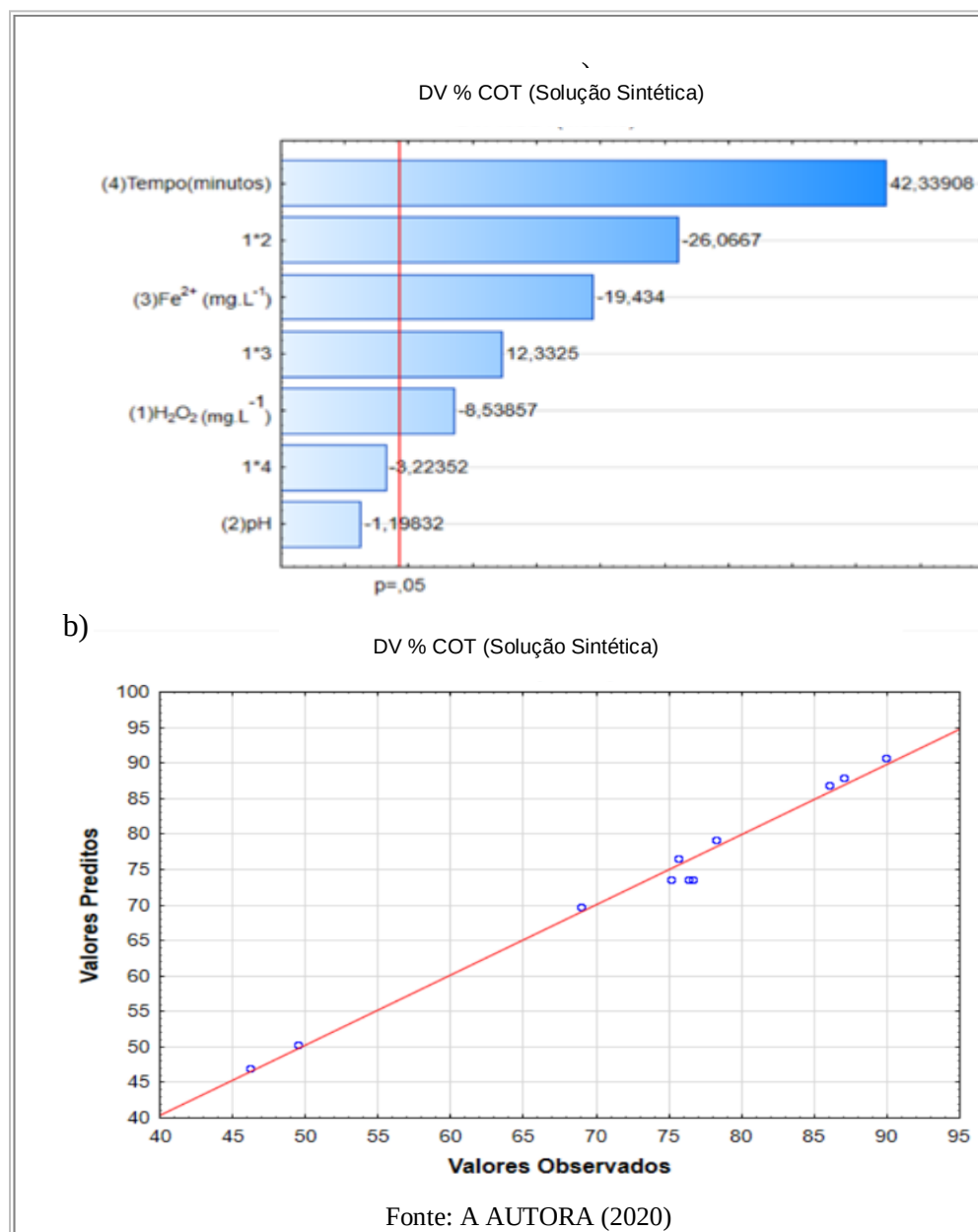
A percentagem de variação explicada pela regressão foi igual a 98,71% dada pela razão entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total. Fazendo o comparativo desse valor com o valor máximo explicável, verifica que nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro (MARTINS *et al.* 2011). O valor máximo explicável é dado pela diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática do erro puro dividido pela soma quadrática total, sendo igual a 99,94%. Comparando a variável explicada do modelo (98,71%) com valor máximo explicável (99,94%) verifica-se que os resultados não são muito distantes entre si o que não indicou falta de ajuste do modelo, conforme Costa *et al.* 2013.

Foi verificado ainda na Tabela 13, que não houve falta de ajuste do modelo, pois, segundo Barros Neto *et al.* (2001), o valor de F calculado para a regressão deve ser maior que o valor de F tabelado (Anexo I), não necessitando de um ajuste para o modelo. A análise do F calculado e do F tabelado para solução sintética mostrou que o modelo foi significativo.

Na Figura 33a, o gráfico de Pareto apresenta a significância dos efeitos, com 95% de confiança, conforme linha vermelha, que corresponde ao valor de $p = 0,05$, confirmando os resultados obtidos na Tabela 13. As alturas das barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente.

Na Figura 33b, observa-se o gráfico de distribuição de resíduos, onde é possível constatar que os valores previstos e os valores observados não estão distribuídos uniformemente em torno da curva, apresentando-se os pontos dispersos ao longo da reta vermelha.

Figura 33 - a) Diagrama de Pareto para degradação da matéria orgânica dos DEs no processo foto-Fenton com planejamento 2^{4-1} .
b) Valores previstos versus valores observados no experimento para a degradação da matéria orgânica no processo foto-Fenton em solução modelo.



Ainda na Figura 33a o diagrama de Pareto correspondente à degradação dos DEs apresentou o efeito das concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} , tempo e pH. Foi visto que a concentração de Fe^{2+} e o tempo possui em maior influência no processo foto-Fenton. Pode ser observado também, que a interação $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ tem relevância. Só não se observou a significância entre H_2O_2 /tempo neste planejamento.

Como pode se observar ainda na Tabela 13, nos ensaios 1 e 2 foi utilizada a mesma quantidade de Fe^{2+} , num menor nível de concentração $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH (2-3) e tempo de reação diferente. Contudo, no ensaio 2, a concentração de H_2O_2 foi aumentada resultando numa maior degradação e conversão de COT em relação efluente real podendo conter nesse último outros contaminantes.

Assim, do ensaio 2 para o ensaio 3 a degradação variou de 63,84% para 65,92%, respectivamente. Já na degradação dos DEs, os Ensaios 10 e 11 deram praticamente o mesmo resultado, obtendo 97,64% e 97,92% respectivamente, verificando a importância da relação molar entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio com o tempo da reação, para uma melhor eficiência do processo, resultados estes correlatos a Montenegro *et al.* (2010); Ahile *et al.* (2019).

Nos Ensaios 5 e 6, houve uma adição maior de Fe^{2+} ($15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), variando apenas as concentrações de H_2O_2 e o tempo. O que obteve uma melhor conversão do COT no maior tempo, já que os resultados variaram de 87,05 % para 68,80%, respectivamente. Tendo em conta que o Ensaio 6 e 7 foram realizados num mesmo tempo de reação, e a melhor conversão foi obtida no Ensaio 6, no qual se aplicou a maior quantidade de Fe^{2+} , H_2O_2 e com pH (2-3). Navarro *et al.* (2010) que realizaram um experimento sobre a degradação de contaminante emergente utilizando o mesmo sistema de tratamento. Os autores obtiveram uma taxa de conversão de COT acima dos 50%, em menos de 2 h. De acordo com Tamimi *et al.* (2007); Jamil *et al.* (2017), vários fatores influenciaram a eficiência do processo, entre eles os principais são a concentração de Fe^{2+} , a concentração de H_2O_2 , o pH e o tempo de reação, justificando assim os resultados obtidos neste trabalho.

Os Ensaios 9, 10 e 11 os pontos centrais do planejamento, com condições fixadas, mostraram ser a condição ótima para a realização de experimentos futuros. Observados em ambas respostas, tanto na degradação dos DEs quanto da conversão do COT, acima de 80 % e 97 % respectivamente.

Conforme a significância dos efeitos e ajuste do modelo linear estudado para a solução sintética, foi aplicado para o efluente real, por ter sido utilizado o mesmo planejamento experimental.

Na Tabela 14, foi observado a análise de variância (ANOVA), dos efeitos significativos, obtida através dos ensaios do planejamento experimental para conversão do COT no efluente real.

Tabela 14 - Teste da análise de variância do modelo previsto para os valores de conversão do COT pelo processo foto-Fenton Like, ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), no efluente real.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de g.l.	Média quadrática	F Calculado	F Tabelado
Conversão COT	Regressão	1022,879	7	32,755	> 8,89
	Resíduos	154,324	3		
	Total	1177,203	10		

% Variação explicada: 86,89%

% Máxima Variação explicada: 99,60%

Fonte: A AUTORA (2020)

Nº g.l.: Número de grau de liberdade

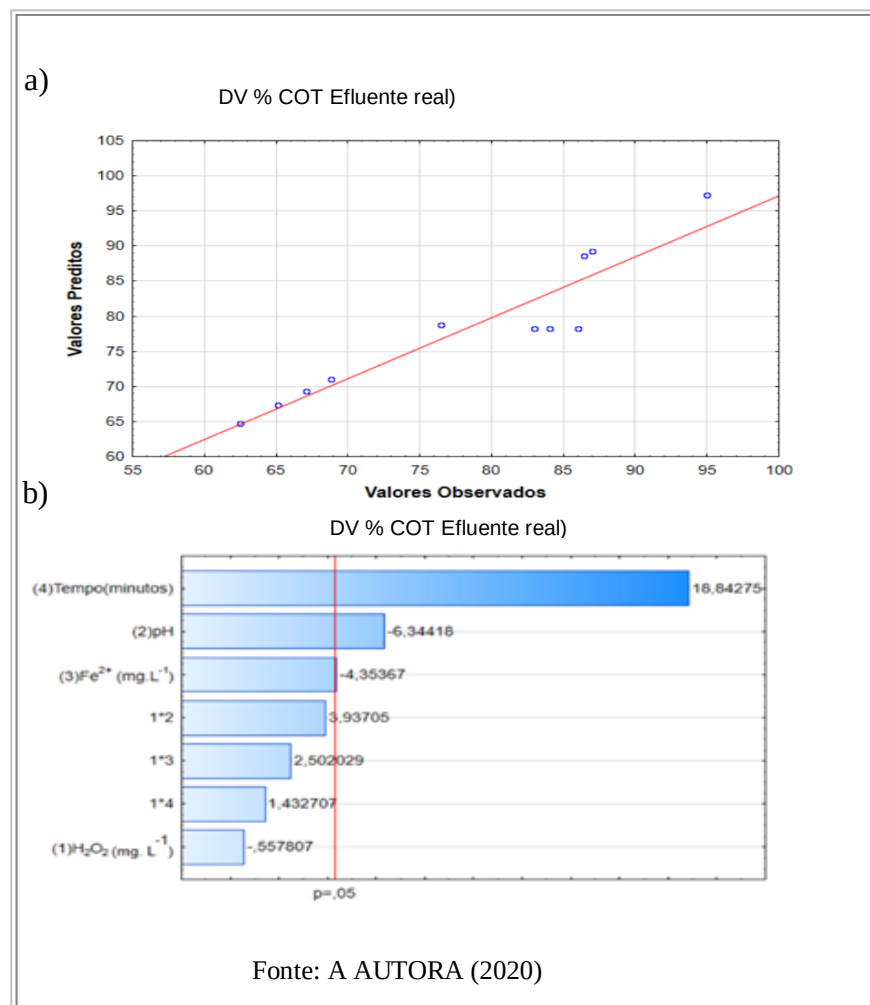
Foi realizado o cálculo do $F_{\text{(calculado)}}$ para verificar se os dados do planejamento apresentavam resultados estatisticamente significativos ou seja a Tabela 14 descreve os resultados obtidos para o efluente real, onde encontrou um valor de $F_{\text{(tabelado)}} = F(7;3;0,05) = 8,89$. Comparando com os dados obtidos, observou-se que o valor de F_{calc} é maior que o F_{tab} , confirmando que os dados são estatisticamente significativos. Pelo gráfico de pareto, visualiza-se a significância estatística do efeito de cada variável, relacionando de maneira ordenada as variáveis e os efeitos estimados para cada uma delas. Desse modo, observou-se que os melhores resultados foram obtidos a concentração de ferro e valores de pH, apresentaram resultados estatisticamente significativos num limite de 95% de confiança.

Para uma regressão ser considerada significativa estatisticamente, o valor de F calculado para a regressão deve ser, no mínimo, três vezes maior em relação ao F tabelado, corroborando com Bruns *et al.* (2007).

Na Figura 34a, o gráfico de Pareto apresenta a significância dos efeitos, com 95% de confiança, que corresponde ao valor de $p = 0,05$, confirmando os resultados obtidos na Tabela 14.

Na Figura 34b, pode-se observar o gráfico de distribuição de resíduos e verificar que os valores previstos e os valores observados estão distribuídos uniformemente em torno da curva, sem dispersão dos pontos ao longo da primeira bissetriz (reta vermelha).

Figura 34 - a) Diagrama de Pareto para degradação da matéria orgânica dos DEs no processo foto-Fenton Like com planejamento 2^{4-1} b) Valores previstos versus valores observados na degrada da matéria orgânica no processo foto-Fenton em efluente real.



Ainda na Figura 34a, o diagrama de Pareto correspondente à degradação dos DEs, e apresentou o efeito das concentrações iniciais de H_2O_2 , Fe^{2+} , tempo e pH. Foi observado que a concentração de Fe^{2+} , tempo e pH, possui maior influência no processo foto-Fenton Like. Não foi observada significância na concentração de H_2O_2 e nas interações no planejamento para o efluente real, corroborando com Jamil *et al.* (2017).

A eficiência deste processo foi comparada aos resultados do efluente modelo, por meio de análise estatística, verificando que, as variáveis escolhidas como independentes teve significância na resposta obtida nos experimentos dentro dos valores e dos limites das variáveis citadas em estudo, conforme descrito por Rodrigues; Iemma, 2009.

Trabalho realizado por Aljuboury *et al.* (2015), relata que a técnica de POA em presença do processo Fenton, UV, H_2O_2 , TiO_2 , apresenta um aumento na geração de radicais hidroxilas.

4.4 MODELAGEM

4.4.1 Cinética

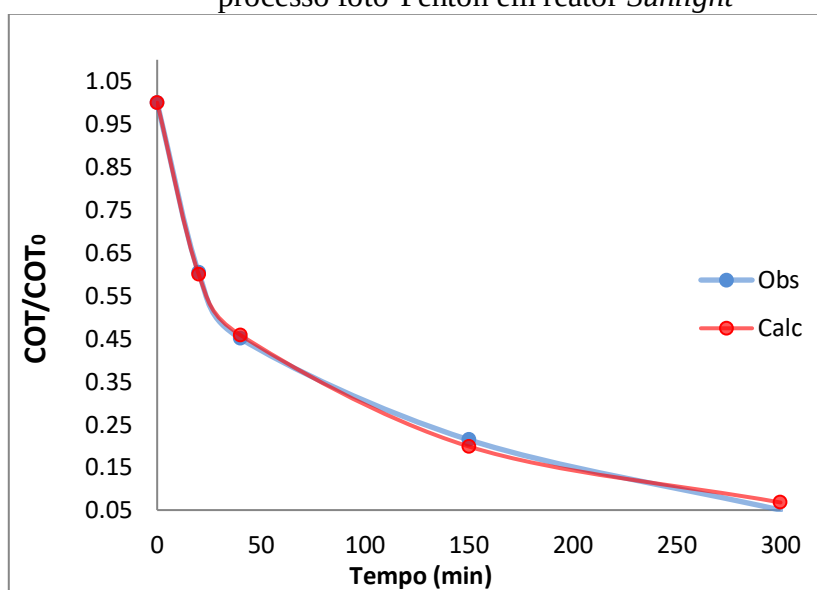
Os estudos cinéticos para a amostra sintética e o efluente real foram realizados nas condições de maiores degradações e conversões do COT (mineralização) do planejamento experimental, com uso do processo foto-Fenton e foto-Fenton Like, sob radiação *Sunlight*, a qual se mostrou mais eficiente nos diferentes processos de tratamento estudados nesta pesquisa.

O ajuste dos resultados experimentais pelo modelo cinético agrupado proposto no item 2.6.1, envolvendo as medições do COT, permitiu avaliar as constantes de velocidade de primeira ordem, onde k_1 se refere à constante de velocidade da formação dos produtos intermediários, k_2 se refere à mineralização dos produtos intermediários e k_3 sendo a constante de velocidade referente à formação dos produtos finais, CO_2 e H_2O .

No presente estudo, para o solução modelo foram obtidos as seguintes constantes de velocidade $k_1 = 0,036 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 0,004 \text{ min}^{-1}$ e $k_3 = 0,053 \text{ min}^{-1}$ e para o efluente real $k_1 = 0,039 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0,007 \text{ min}^{-1}$ e $k_3 = 0,035 \text{ min}^{-1}$ para o efluente real. Com isso, foi evidenciado, no caso do efluente modelo, que a mineralização dos compostos não refratários (A) em substratos finais ($\text{C} = \text{CO}_2$ e H_2O) ocorre a uma velocidade ($k_3 = 0,053 \text{ min}^{-1}$) que é da

mesma ordem de grandeza da sua degradação em produtos orgânicos intermediários (B) ($k_1 = 0,036 \text{ min}^{-1}$). No entanto, no que respeita à mineralização dos intermediários refratários (B) esta se caracteriza por uma velocidade muito baixa ($k_2 = 0,004 \text{ min}^{-1}$), traduzindo que a transformação do carbono orgânico dos intermediários em ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) é lenta, praticamente sem impacto significativo dessa reação na mineralização total do carbono orgânico. As Figuras 35 e 36 apresentam o ajusto ao modelo.

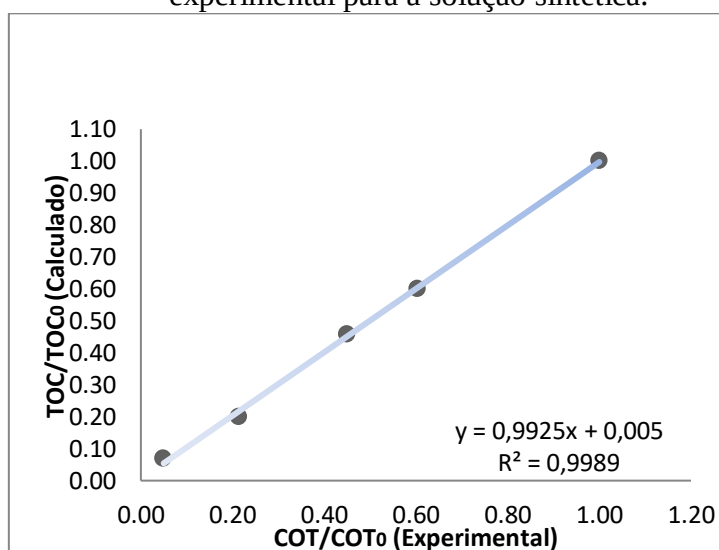
Figura 35 - Ajuste do modelo cinético agrupado para a conversão de COT da solução modelo após o processo foto-Fenton em reator *Sunlight*



Fonte: A AUTORA (2020)

A Figura 35 mostra os valores da fração residual COT/COT_0 no tempo da amostra modelo observados (experimentais) e calculados (modelo cinético) para o processo foto-Fenton Like com radiação *Sunlight*. Analisando a Figura 35, foi concluído que os valores COT/COT_0 encontrados experimentalmente se encontram satisfatoriamente previstos pelo modelo cinético agrupado ($R^2 = 0,9989$).

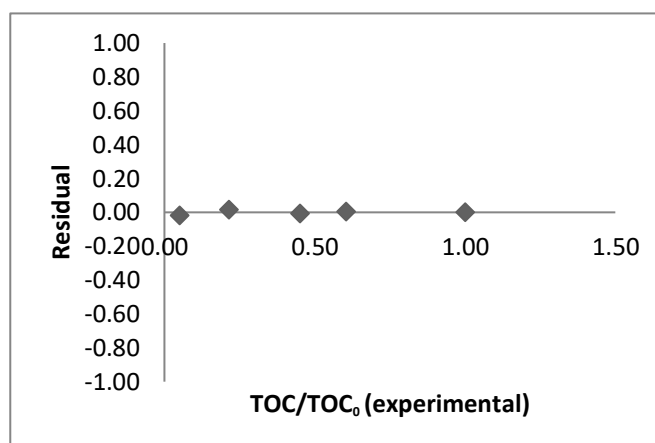
Figura 36 - Comparação dos valores da fração residual COT/COT_0 calculada versus residual experimental para a solução sintética.



Fonte: A AUTORA (2020)

A Figura 36, que representa a comparação dos valores da fração residual (COT/COT_0) calculada *versus* residual (COT/COT_0) experimental, mostra um agrupamento dos pontos em torno da primeira bissetriz, com um coeficiente de correlação de $R^2 = 0,9989$, traduzindo mais uma vez uma representação dos dados experimentais considerada satisfatória pelo modelo cinético proposto. Com isso, a apresentação dos valores dos resíduos se encontram simetricamente distribuídos na reta horizontal zero, conforme Figura 37, confirmando o ajuste do modelo cinético agrupado aplicado na previsão dos resultados experimentais das frações residuais no tempo (COT/COT_0).

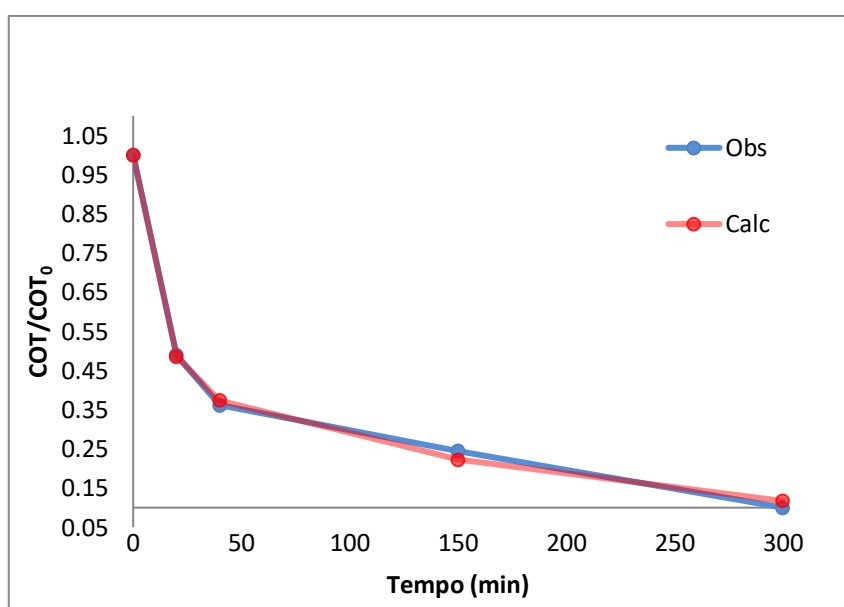
Figura 37 - Distribuição dos resíduos versus fração residual experimental (COT/COT_0) para a solução sintética.



Fonte: A AUTORA (2020)

Foi feito também o ajuste do modelo cinético agrupado para a conversão da matéria orgânica temporal, em termos COT/COT_0 do efluente real, usando o tratamento pelo processo foto-Fenton Like com radiação *Sunlight* em sistema de bancada. Os resultados estão apresentados na Figura 38.

Figura 38 - Ajuste do modelo cinético agrupado para a conversão de COT do efluente real após processo foto-Fenton Like em reator *Sunlight*.

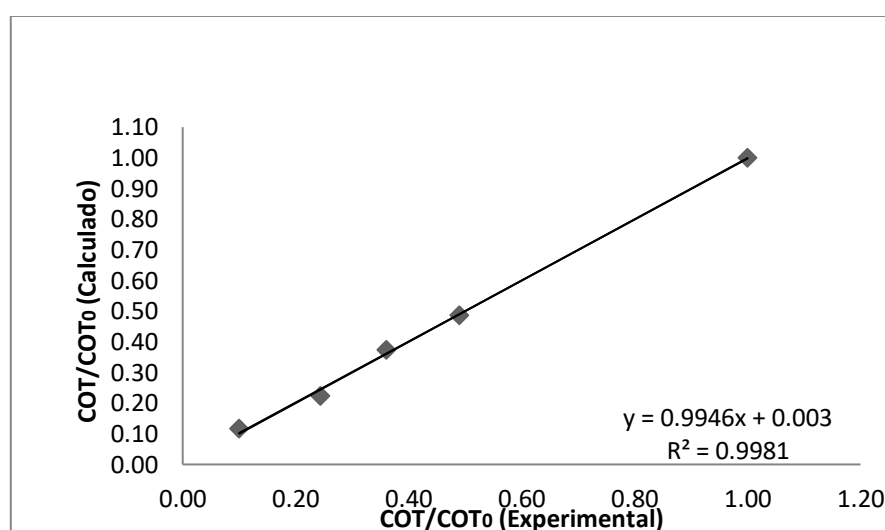


Fonte: A AUTORA (2020)

Para o efluente real, foi evidenciado, que a mineralização dos compostos não refratários (A) em substratos finais ($C = CO_2$ e H_2O) ocorre a uma velocidade ($k_3 = 0,035 \text{ min}^{-1}$) que é da mesma ordem de grandeza da sua degradação em produtos orgânicos intermediários (B) ($k_1 = 0,039 \text{ min}^{-1}$) conforme Eq. 14. Contudo, no que refere à mineralização dos intermediários refratários (B) a velocidade se mostrou muito baixa ($k_2=0,007 \text{ min}^{-1}$), provando que a transformação do carbono orgânico dos intermediários em (CO_2+H_2O) é lenta, praticamente sem impacto significativo dessa reação na mineralização total do carbono orgânico, correlatado com Jamil *et al.* (2017) e Vela *et al.* (2018).

A análise da Figura 39 mostra também uma representação satisfatória do perfil temporal do COT/COT_0 pelo modelo cinético agrupado, com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9981$.

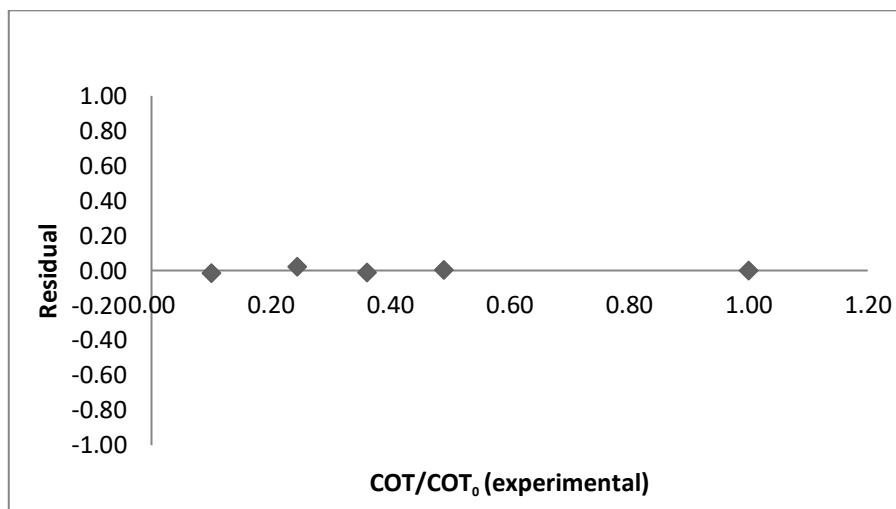
Figura 39 - Comparação dos valores da fração residual calculada versus residual experimental (COT/COT_0) para o efluente real.



Fonte: A AUTORA (2020)

Na Figura 39 foi efetuada uma comparação entre os valores de (COT/COT_0) experimental e os valores de (COT/COT_0) oriundos do ajuste do modelo cinético agrupado no processo, evidenciando uma localização dos pontos próximos a primeira bissetriz, com um coeficiente $R^2 = 0,9981$, confirmando assim a apresentação dos resultados cinéticos de forma satisfatória pelo modelo agrupado, corroborando com Alalm *et al.* (2015); REN *et al.* (2017).

Figura 40 - Distribuição dos resíduos versus fração residual experimental (COT/COT_0) para o efluente real.



Fonte: A AUTORA (2020)

A Figura 40 mostra os valores dos resíduos apresentados com uma distribuição simétrica ao redor da reta horizontal zero, confirmando o ajuste do modelo cinético agrupado aplicado na previsão dos resultados experimentais das frações residuais no tempo (COT/COT_0).

4.4.2 Rede Neural Artificial (RNA)

Visto que os dados cinéticos foram encontrados para degradação dos DEs satisfazendo os ajustes ao modelo cinético agrupado, foram aplicados a avaliação matemática com a utilização de Redes Neurais Artificiais – RNAs, para validar as variáveis utilizadas no POA, confrontando com o ajuste do modelo fenomenológico LKM.

A estatística descritiva das quatro variáveis utilizadas na RNA está contida na Tabela 15. Através dos dados da análise, é possível verificar para a solução sintética e efluente real, no treinamento e no teste uma conversão de 95,01% e 94,98%, já na validação uma conversão de COT 89,88% e 83,97, respectivamente.

Tabela 15 - Estatística descritiva das quatro variáveis utilizadas nas RNAs para o sistema foto-Fenton/*Sunlight* em efluente modelo e real.

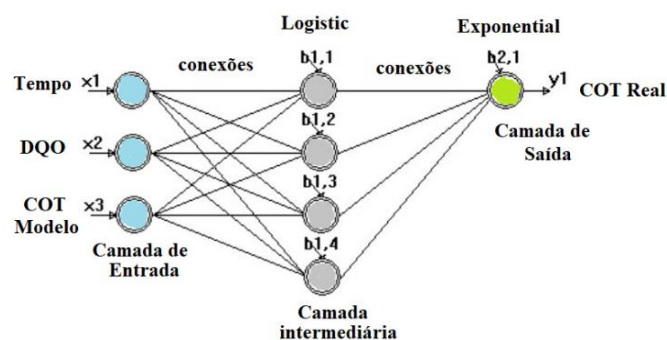
Variáveis	Treinamento				Teste				Validação			
	Mín.	Máx.	Média	DP	Min.	Máx.	Média	DP	Mín.	Máx.	Média	DP
TEMPO (Min)	0,00	300,00	101,88	88,29	0,00	300,00	103,75	112,11	10,00	180,00	69,38	44,21
DQO (%)	0,00	89,88	63,85	21,83	0,00	89,88	54,58	35,74	24,46	78,16	60,48	17,06
COT modelo (%)	0,00	95,01	61,39	25,57	0,00	95,01	53,28	36,66	8,94	89,88	56,71	22,53
COT real (%)	0,00	94,98	61,39	25,57	0,00	94,98	53,38	36,70	8,95	83,97	56,67	22,47

Fonte: A AUTORA (2020)

As Figuras 41 e 42 mostra os diagramas de RNA dos modelos MLP BFGS 200 e BRF

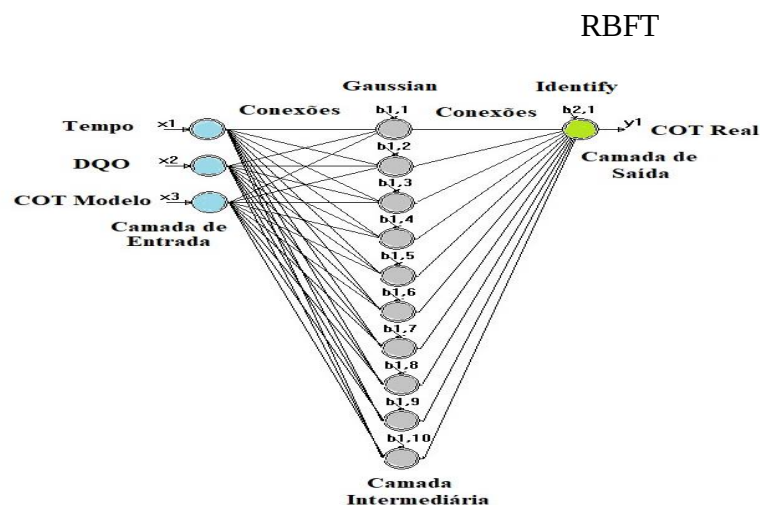
Figura 41- Diagrama da arquitetura RNA MLP 3-4-1

BFGS 200



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 42 - Diagrama da arquitetura RNA RBF 3-10-1



Fonte: A AUTORA (2020)

As Figura 41 e 42 apresenta os diagramas das arquiteturas de RNA MLP 3-4-1 BFGS 200 e RBF 3-10-1 RBFT, com as variáveis de entrada tempo, DQO E COT da solução sintética, camada intermediária e a variável de saída COT do efluente real.

A Tabela 16 mostra as características do resultado da RNAs para o sistema *Sunlight*.

Tabela 16 - Características do resultado RNAs para o sistema *Sunlight*.

Modelo	Treino (R^2)	Teste (R^2)	Validação (R^2)	Algoritmo de treinamento	Função de erro	Função de ativação	
						Camada Interna	Saída
MLP 3-4-1	1,0000	1,0000	0,9999	BFGS 200	SOS	Logística	Exponencial
RBF 3-10-1	0,9999	1,0000	1,0000	RBFT	SOS	Gaussiana	Identidade

Fonte: A AUTORA (2020)

Com isso, a RNA para o sistema foto-Fenton com luz solar utilizada na degradação dos DEs, apresenta coeficiente de regressão linear (R^2) igual a 1,00 para o treinamento, teste e $R^2 = 0,9999$ para a validação ao usar o modelo MLP 3-4-1. O algoritmo de treinamento utilizado foi o BFGS 200, a função de erro SOS, usando como função de ativação uma camada interna de logística e saída Exponencial.

O bias tem como objetivo fornecer que os dados tenham uma maior liberdade na ponderação de entrada, e uma maior capacidade de aproximação da rede. Permitindo

consequentemente que um neurônio mostre uma saída não nula, em caso de dados de entrada sejam nulos.

No modelo RBF 3-10-1, apresentou coeficiente de regressão linear (R^2) igual a 0,9999 para o treino e (R^2) = 1,0000 para o teste e validação. O algoritmo de treinamento utilizado foi o RBFT, a função de erro SOS, usando como função de ativação uma camada interna gaussiana e saída exponencial.

Sendo uma etapa importante, a otimização da topologia do RNA no desenvolvimento do modelo. No estudo foi utilizado uma rede neural de propagação posterior de três camadas (3: 4: 1) para a modelagem da conversão do COT.

Para calcular os erros de treinamento, validação e teste, todas as saídas foram realizadas numa escala de intervalo inverso para retornar as respostas previstas à sua escala original, em seguida, foram comparadas com as respostas experimentais. A RNA usada neste trabalho forneceu os pesos listados nas Tabela 17 e 18, para MLP e RBF.

Os pesos foram os coeficientes entre os neurônios artificiais, que foram análogos aos pontos fortes de sinapse entre os axônios e dendritos em neurônios biológicos reais. Portanto, cada peso decide qual proporção do sinal recebido será transmitido para o corpo do neurônio de acordo com estudos de Moraes *et al.* 2016.

Tabela 17 - Valores dos pesos das camadas de entrada, intermediária e saída da RNA MLP 3-4-1 (BFGS 200, *Logistic - Exponential*).

Neurônio	Pesos				
	Tempo (min)	DQO (%)	COT modelo (%)	Bias Entrada	COT real (%)
1	4,55	9,57	-12,23	3,06	9,02
2	3,50	4,71	5,22	-10,10	-13,31
3	-1,11	12,11	2,45	-3,81	-13,19
4	25,75	2,01	-8,72	-28,68	-17,72
Bias intermediárias					2,789

Fonte: A AUTORA (2020)

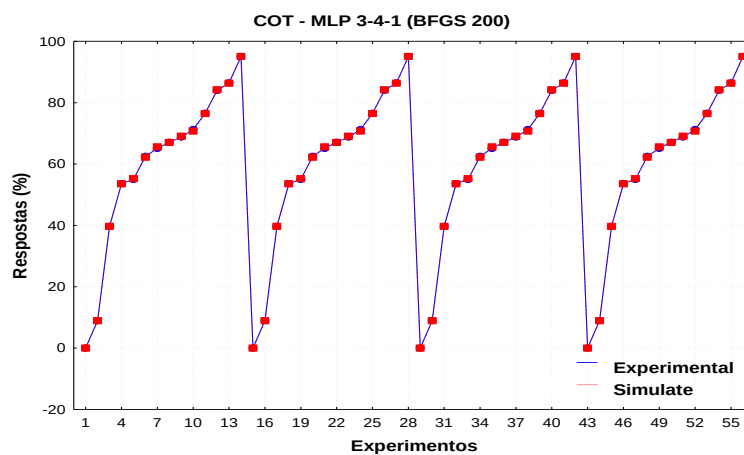
Tabela 18- Valores dos pesos das camadas de entrada, intermediária e saída da RNA RBF 3-10-1 (RBFT, *Gaussian - Identity*).

Neurônio	Pesos				
	Tempo (minutos)	DQO (%)	COT modelo (%)	Espalhamento radial	COT real (%)
1	0,0667	0,3474	0,4323	0,1049	0,0018
2	0,0000	0,0000	1,0000	0,2821	0,1410
3	0,3000	0,6469	0,2275	0,1616	-0,0117
4	0,8000	0,9808	0,0325	0,2035	0,0214
5	0,0333	0,0664	0,7278	0,2821	0,0565
6	1,0000	1,0000	0,0000	0,2035	-0,0709
7	0,1333	0,5183	0,2890	0,0613	0,0003
8	0,1667	0,5642	0,2660	0,0613	-0,0002
9	0,6000	0,9636	0,1304	0,2233	-0,0724
10	0,1000	0,4416	0,4001	0,1049	-0,0028
				Bias	0,5044
intermediárias					

Fonte: A AUTORA (2020)

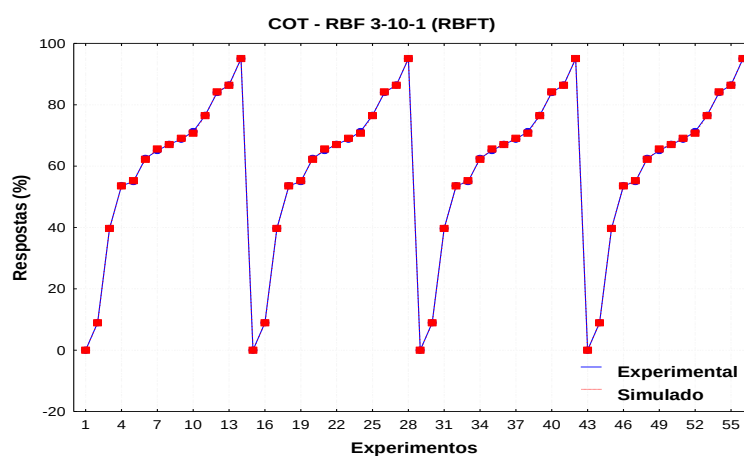
As Figuras 43 e 44 mostram os gráficos da comparação entre os resultados experimentais e simulado MLP (BFGS 200) e RBF.

Figura 43 - Comparação entre os resultados
Experimentais e simulado
MLP (BFGS).



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 44 - Comparação entre os resultados
experimentais e simulado RBF (RBFT).

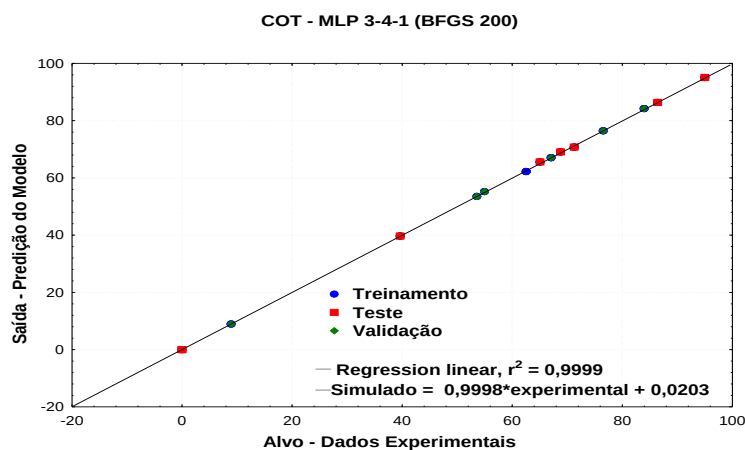


Fonte: A AUTORA (2020)

Os resultados de RNA foram precisos em comparação com os resultados experimentais.

As Figuras 45 e 46 apresentam as regressões lineares da MLP e RBF.

Figura 45 - Regressão linear entre os resultados experimentais e simulados da RNA MLP 3-4-1 (BFGS 200).



A Figura 45 apresenta regressão linear entre os resultados experimentais e simulados da RNA MLP 3-4-1(BFGS 200) para conjuntos de teste usando o modelo de rede neural. O gráfico nesta figura tem coeficiente de correlação de 0,9999, confirmando que o modelo de rede neural reproduz a conversão do COT neste sistema, dentro das gamas experimentais adotadas no modelo de montagem.

Figura 46 - Regressão linear entre os resultados experimentais e simulados da RNA RBF 3-10-1 (RBFT).

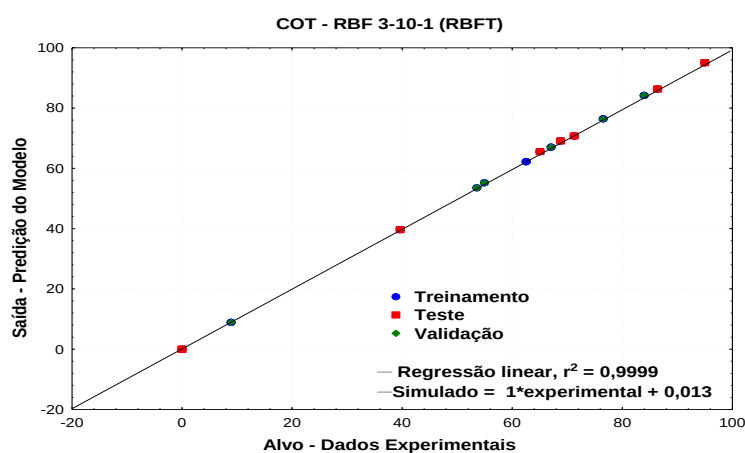
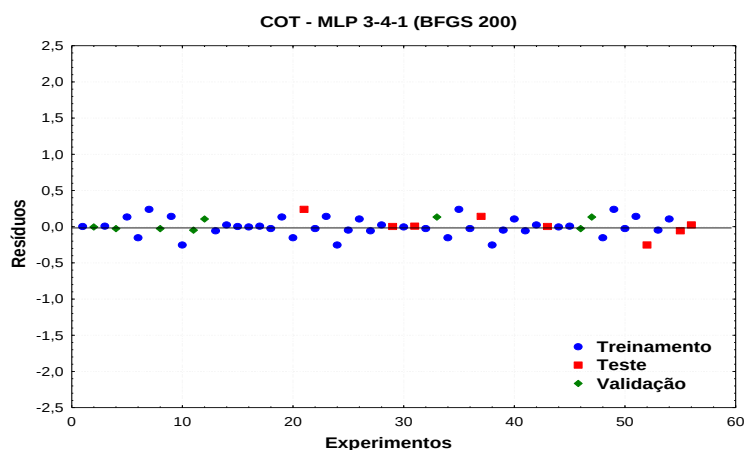


Figura 46 mostra regressão linear entre os resultados experimentais e simulados da RNA RBF 3-10-1 (RBFT) para conjuntos de teste usando o modelo de rede neural. O gráfico nesta figura tem coeficiente de correlação de 1,000 confirmando que o modelo de rede neural reproduz a conversão do COT neste sistema, dentro das gamas experimentais adotadas no modelo de montagem.

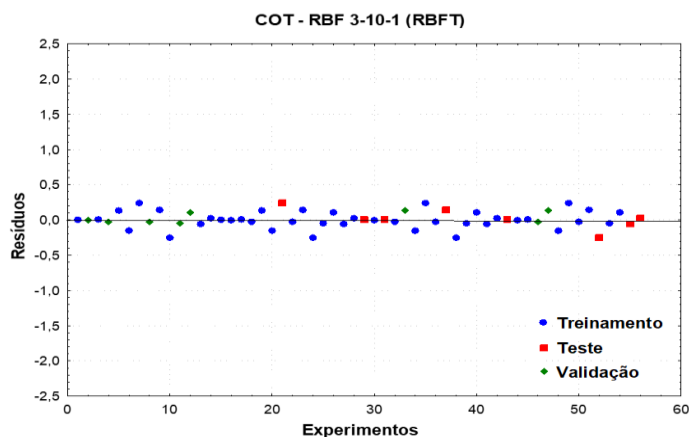
As Figuras 47 e 48 mostram os gráficos dos resíduos da conversão do COT experimental e simulado pela RNA MLP (BFGS 200) e RBF, respectivamente.

Figura 47 - Gráfico dos resíduos da conversão do COT experimental e simulado pela RNA MLP (BFGS 200).



Fonte: A AUTORA (2020)

Figura 48 - Gráfico dos resíduos da conversão do COT experimental e simulado pela RNA RBF (RBFT).



Fonte: A AUTORA (2020)

Os dados da análise residual não mostraram tendências de dispersão em torno do eixo dos x (zero) e ajustaram bem os dados experimentais. Assim, pode-se considerar que o modelo RNA representou satisfatoriamente o comportamento do processo de degradação dentro do domínio analisado.

De acordo com o modelo de RNA empregado, pode-se afirmar, que ele representa satisfatoriamente o comportamento do processo de degradação dentro do domínio analisado. Este fato pode ser confirmado pelo gráfico de resíduos da conversão do TOC experimental e simulado por MLP (BFGS 200) e RBF (RBFT).

Observa-se também que nas Figura 47 e 48, os dados da análise de resíduos não mostraram tendências de dispersão ao redor do eixo x, corroborando com os estudos de Monteiro *et al.* (2018) e Moraes *et al.* (2016), que mostraram os resultados preditos pela rede neural aproximaram-se dos resultados experimentais com coeficientes de correlação acima de 0,99 para o conjunto de treinamento, validação e teste, evidenciando o poder de generalização do modelo proposto.

4.4.3 Comparativo dos processos de tratamento

Na avaliação da degradação dos DEs, foi aplicado os seguintes processos oxidativos avançados: foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e fotocátálises ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ($\text{TiO}_2/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e ($\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), bem como sua análise comparativa para verificar a eficiência dos mesmos, estando dispostos na Tabela 19. Os percentuais de degradação e mineralização dos DEs, foram o melhor resultado dos tratamentos avaliados, e com isso, sendo aplicado nos testes ecotoxicológicos.

Tabela 19 - Percentagens de degradação dos DEs nos processos:
foto-Fenton, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
e $\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

POAs	Degradação dos DEs/COT (%)	Condição
foto-Fenton	97,92/88,51	$[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	82,17/-	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 333 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em 180 min
$\text{TiO}_2/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	86,01/-	$[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	82,36/-	

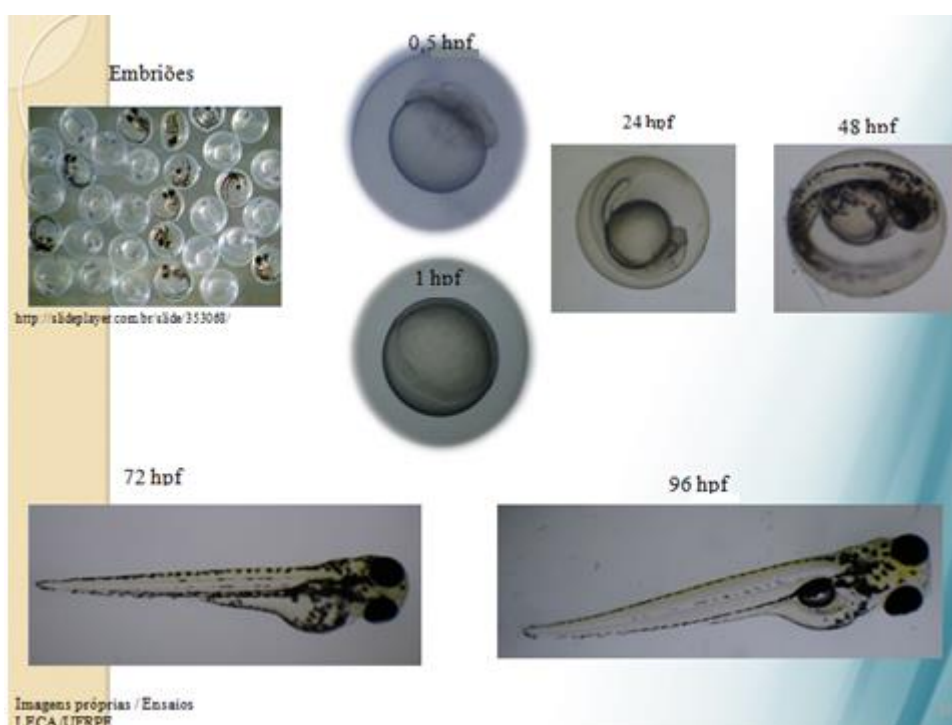
Fonte: A AUTORA (2020)

Entre os diferentes processos oxidativos avançados avaliados para degradação dos DEs e mineralização do COT, verificou-se que o processo foto-Fenton atingiu uma eficiência na degradação e mineralização dos DEs de 97,92% e 88,51%, respectivamente, em um período de tempo relativamente baixo (3 h) em relação aos outros processos em estudo.

4.5 ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

As análises dos efeitos ecotoxicológicos, foram realizadas para avaliar a eficiência do tratamento proposto pelo estudo. Na Figura 50, pode ser observado a evolução da hora pós fecundação (hpf) do embrião antes da exposição aos DEs.

Figura 49 - Evolução em hpf do embrião de *Zebrafish*



Fonte: A AUTORA (2020)

As Tabelas de 20 a 25 apresentam os resultados dos ensaios realizados com embriões de *Zebrafish*, utilizando solução modelo e tratada e não tratada de cada DEs e sua mistura, nas concentrações a níveis ambientais onde variam de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ até $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ com valores que podem ficar entre 0,1 até $100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizado no melhor resultado obtido no estudo.

Os resultados estão expressos na forma de média e desvio padrão, com diferenças significativas quando $p < 0,05$ de acordo com os trabalhos de Santos, (2016) e Bitencourt *et al.* (2018). O sombreamento enfatiza os efeitos significativos.

A Tabela 20 apresenta os resultados dos efeitos do BFA no desenvolvimento embrionário do *Zebrafish*.

Tabela 20 - Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de *zebrafish* expostos, ao BFA, antes e após processo foto-Fenton.

Concentrações		Controle	BFA antes POA		BFA depois POA	
Tempo	End point	0	500 ng·L ⁻¹	5000 ng·L ⁻¹	100 ng·L ⁻¹	1000 ng·L ⁻¹
24 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0	0	0
	Esv (%)	0	0	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	69,4 ± 2,8	73,2 ± 3,5*	104,8 ± 10,26*	70,07 ± 9,1	70,8 ± 9,8
48 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Esv (%)	0	0	0,3 ± 0,6	0	0
	Dcl (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Dca (%)	0	0	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	137,8 ± 5,0	151,8 ± 5,6*	201,7 ± 5,0*	137,5 ± 8,1	139,5 ± 7,0
72 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Esv (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Dcl (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Dca (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	187,9 ± 8,4	164,4 ± 9,5*	162 ± 11,3*	187,7 ± 6,2	200,2 ± 6,6
96 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Esv (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Dcl (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Dca (%)	0	0	0,7 ± 0,6	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	190,1 ± 9,8	162,8 ± 5,6*	234,1 ± 4,4*	189,3 ± 6,5	201,5 ± 9,5

Fonte: A AUTORA (2020)

Ep – Edema de pericárdio; Esv – Edema de saco vitelínico; Dcl – Deformação de coluna;

Dca – Deformação de cauda; Cg – Coagulação; FC – Frequência Cardíaca;

*Diferença estatística significativa em relação ao controle ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey;

#Diferença estatística significativa em relação ao controle positivo ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey;

O “-” indica Não observado; bpm – batidas por minuto.

Na análise dos efeitos teratogênicos dos animais expostos ao plastificante BFA, nas 24 hpf de exposição, não foram observados efeitos tóxicos nos animais expostos ao BFA, antes POA, nas concentrações de 500 e 5000 ng·L⁻¹, pois não apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) em relação ao grupo controle. Já na concentração de 5000 ng·L⁻¹, os animais expostos ao BFA, antes POA, apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) nas 48 a 96 hpf para efeitos de edema de pericárdio (Ep), edema de saco vitelínico (Esv), deformação de coluna (Dcl), com aumento significativo ($p < 0,05$) nas 72 e 96 hpf para deformação de cauda (Dca), em relação ao grupo controle. Ainda de acordo com a Tabela 20, não foi observada mortalidade nos embriões nas 24 a 96 hpf em todos os grupos experimentais.

Em relação aos batimentos cardíacos, foi observado um aumento significativo ($p < 0,05$) em 24 e 48 hpf nos animais expostos ao grupo BFA, antes do POA, com 500 ng·L⁻¹ e 5000 ng·L⁻¹ e em 96 hpf com 5000 ng·L⁻¹, quando comparados ao grupo controle. Houve redução dos batimentos cardíacos nas concentrações de 500 ng·L⁻¹ em 72 e 96 hpf e 5000 ng·L⁻¹ em 72 hpf.

Diante dos resultados obtidos o BFA, antes do processo foto-Fenton, o meio se mostrou tóxico na avaliação dos batimentos cardíacos e nos efeitos teratogênicos em relação aos outros grupos estudados.

A Tabela 21 apresenta os resultados dos efeitos do E1 no desenvolvimento embrionário do *Zebrafish*.

Tabela 21 - Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de zebrafish expostos ao estrogênios E1, antes e após tratamento POA foto-Fenton.

Concentrações		Controle	E1 antes POA		E1 depois POA	
Tempo	End point	0	50 ng·L ⁻¹	2000 ng·L ⁻¹	10 ng·L ⁻¹	400 ng·L ⁻¹
24 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0	0	0
	Esv (%)	0	0	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	46,36±4,3	66,5±14,6*	108,4±5,28*	43,0±5,5	52,5± 4,9
48 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	1,3±1,1	0	0
	Esv (%)	0	0	0,7±0,6	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	156,1±7,4	171,5±12,1*	189,7±4,0*	155,3±5,1	151,46±4,6*
72 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	2,0±1,7	0	0
	Esv (%)	0	0	2,0±1,7	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	206,06±12,9	227,2±7,7*	220,5±4,7*	207,5±8,4	199,4±6,6
96 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	100
	Ep (%)	0	0	1,3±1,1	0	0
	Esv (%)	0	0	1,0±0,6*	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	224,8±6,9	210,4±10,9*	233,2±4,9*	222,1±6,7*	200,2±5,9

Fonte: A AUTORA (2020)

Ep – Edema de pericárdio; Esv – Edema de saco vitelínico; Dcl – Deformação de coluna;

Dca – Deformação de cauda; Cg – Coagulação; FC – Frequência Cardíaca; bpm – batimentos por minuto.

*Diferença estatística significativa em relação ao controle (p < 0,05) pelo teste de Tukey.

#Diferença estatística significativa em relação ao controle positivo (p < 0,05) pelo teste de Tukey.

O “-” indica Não observado.

Na análise dos efeitos teratogênicos dos animais expostos ao estrogênio E1, nas 24 hpf de exposição nas concentrações 50 e 2000 ng·L⁻¹, não foram observados efeitos tóxicos no grupo E1, antes do processo foto-Fenton, em relação ao grupo controle. Os animais expostos ao contaminante E1, antes do POA, na concentração de 50 ng·L⁻¹ não apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) nas 48 a 96 hpf para os efeitos em relação ao grupo controle. Já na concentração de 2000 ng·L⁻¹, os animais expostos ao E1, antes POA, apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) nas 48 a 96 hpf para efeitos de edema de pericárdio (Ep) e edema de saco vitelínico (Esv). Ainda de acordo com a Tabela 21, não foi observada mortalidade nos embriões nas 24 a 96 hpf em todos os grupos do E1.

Em relação aos batimentos cardíacos, foi observado um aumento significativa ($p < 0,05$) em 24 a 72 hpf nos animais expostos ao grupo E1, antes POA, com 50 ng·L⁻¹ e 2000 ng·L⁻¹ e em 96 hpf com 2000 ng·L⁻¹, quando comparados ao grupo controle. Houve redução dos batimentos cardíacos na concentração de 50 ng·L⁻¹ em 96 hpf.

Diante dos resultados obtidos do E1, antes do POA, o meio se mostrou mais tóxico na avaliação dos batimentos cardíacos em relação aos outros grupos estudados.

A Tabela 22 apresenta os resultados dos efeitos do E2 no desenvolvimento embrionário do *Zebrafish*.

Tabela 22 - Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de *zebrafish* expostos ao E2, antes POA, foto-Fenton.

Concentrações		Controle	E2 antes POA		E2 depois POA	
Tempo	End point	0	50 ng·L ⁻¹	250 ng·L ⁻¹	10 ng·L ⁻¹	50 ng·L ⁻¹
24 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0	0	0
	Esv (%)	0	0	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	66,3±4,3	78,9±9,2*	112,8±6,1*	66,1±8,6	63,8± 7,7
48 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	1,7±2,1	0	0
	Esv (%)	0	0	1,0±1,7	0	0
	Dcl (%)	0	0	0,3±0,6	0	0
	Dca (%)	0	0	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	156,1±7,4	184,2 ± 12,5*	198,8±5,2*	156,3±10,2*	161,6±7,8*
72 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	1,0±1,7	0	0
	Esv (%)	0	0,3±0,6	1,3±1,1	0	0
	Dcl (%)	0	0,3±0,6	1,3±1,5	0	0
	Dca (%)	0	0,3±0,6	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	206,0±12,9	216,8±7,2*	227,2±4,2*	200,0±6,2*	204,1±5,9*
96 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0,3±0,6	0,6±1,1	0	0
	Esv (%)	0	0	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	1,6±1,5	0	0
	Dca (%)	0	0	0,3±0,6	0	0
	Cg (%)	0	0	0,3±0,6	0	0
	FC (bpm/min)	224,8±6,9	237,33±5,6*	204,1±5,9*	221,3±8,9*	220,8±7,5

Fonte: A AUTORA (2020)

Ep – Edema de pericárdio; Esv – Edema de saco vitelínico; Dcl – Deformação de coluna;

Dca – Deformação de cauda; Cg – Coagulação; FC – Frequência Cardíaca; bpm – batimentos por minuto.

*Diferença estatística significativa em relação ao controle ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

#Diferença estatística significativa em relação ao controle positivo ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O “-” indica Não observado.

Na análise dos efeitos teratogênicos dos animais expostos ao estrogênio E2, nas 24 e 48 hpf de exposição, não foram observados efeitos tóxicos nos animais expostos ao contaminante E2, antes POA, nas concentrações de $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, pois não apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) em relação ao grupo controle. Na 72 hpf apresentou para edema de saco vitelínico (Esv), deformação de coluna (Dcl) e deformação de cauda (Dca), em relação ao grupo controle e 96 hpf apresentou edema de pericárdio (Ep), ambos na concentração de $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Na concentração de $250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, os animais expostos ao E2 antes POA, apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) nas 48 e 72 hpf para efeitos de edema de pericárdio (Ep), edema de saco vitelínico (Esv), deformação de coluna (Dcl), com aumento significativo ($p < 0,05$) na concentração $250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ na 96 hpf para edema de saco vitelínico (Esv), deformação de coluna (Dcl) e deformação de cauda (Dca) e coagulação (Cg) em relação ao grupo controle. Ainda de acordo com a Tabela 22, não foi observada mortalidade nos embriões nas 24 a 96 hpf em todos os grupos experimentais.

Em relação aos batimentos cardíacos, foi observado um aumento significativa ($p < 0,05$) em 24 a 72 hpf nos animais expostos ao grupo E2 antes POA com $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e $250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e em 96 hpf com $50 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ aumento e com $250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ redução, quando comparados ao grupo controle.

Diante dos resultados obtidos o E2, antes POA, o meio se mostrou tóxico na avaliação dos efeitos teratogênicos em relação aos outros grupos estudados.

A Tabela 23 apresenta os resultados dos efeitos do E3 no desenvolvimento embrionário do *Zebrafish*.

Tabela 23 - Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de *zebrafish* expostos ao E3, antes e após tratamento POA foto-Fenton.

Concentrações		Controle	E3 antes		E3 depois	
Tempo	End point	0	200 ng·L ⁻¹	2000 ng·L ⁻¹	40 ng·L ⁻¹	40 ng·L ⁻¹
24 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0	0	0
	Esv (%)	0	0	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	71,7±13,7	100,3±16,3*	106,8±8,9*	71,5±12,5	74,3±3,6
48 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0,3±0,6	0	0
	Esv (%)	0	0	0,3±0,6	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0,3±0,6	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	166,4±11,7	180,1±10,3*	182,4±5,1*	162,8±4,9	165,7±6,7
72 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0,7±1,1	0	0
	Esv (%)	0	0	2,0±1,7	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0,7±0,6	0	0
	Cg (%)	0	0	0	0	0
	FC (bpm/min)	223,3±3,5	203,1±29,1*	207,8±5,2*	218,3±3,1	220,2±4,2
96 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0,7±0,6	0	0
	Esv (%)	0	0	2,0±1,7	0	0
	Dcl (%)	0	0	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0,7±0,6	0	0
	Cg (%)	0	0	0,7±0,6	0	0
	FC (bpm/min)	222,1±10,1	237,2±10,3*	232,0±3,1*	225,8±6,6	218,4±5,5

Fonte: A AUTORA (2020)

Ep – Edema de pericárdio; Esv – Edema de saco vitelínico; Dcl – Deformação de coluna;

Dca – Deformação de cauda; Cg – Coagulação; FC – Frequência Cardíaca; bpm – batimentos por minuto.

*Diferença estatística significativa em relação ao controle ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

#Diferença estatística significativa em relação ao controle positivo ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O “-” indica Não observado.

Na análise dos efeitos teratogênicos dos animais expostos ao estrogênio E3, nas 24 a 96 hpf de exposição, não foram observados efeitos tóxicos nos animais expostos ao E3, antes POA, nas concentrações de 200 ng·L⁻¹ e também não houve em 24 hpf com concentração de 2000 ng/L, pois não apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) em relação ao grupo controle. Na concentração 2000 ng·L⁻¹ os animais expostos ao E3, antes POA, apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) nas 48 a 96 hpf para edema de pericárdio (Ep) e edema de saco vitelínico (Esv), deformação de cauda (Dca) e 96 hpf para coagulação (Cg), em relação ao grupo controle. Ainda de acordo com a Tabela 23, não foi observada mortalidade nos embriões nas 24 a 96 hpf em todos os grupos experimentais.

Em relação aos batimentos cardíacos, foi observado um aumento significativa ($p < 0,05$) em 24, 48 e 96 hpf nos animais expostos ao grupo E3, antes POA, com 200 ng·L⁻¹ e 2000 ng·L⁻¹ e em 72 hpf houve redução, quando comparados ao grupo controle.

Diante dos resultados obtidos o E3, antes POA, o meio se mostrou tóxico na avaliação dos efeitos teratogênicos em relação aos outros grupos estudados.

A Tabela 24 apresenta os resultados dos efeitos do P4 no desenvolvimento embrionário do *Zebrafish*.

Tabela 24 - Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de zebrafish (*Danio rerio*) expostos ao P4, antes e após tratamento POA foto-Fenton.

Concentrações		Controle	P4 antes POA	P4 depois POA
Tempo	End point	0	250 ng·L ⁻¹	50 ng·L ⁻¹
24 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0
	Esv (%)	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0
	FC (bpm/min)	64,3±2,9	81,5±6,9*	65,9±4,4
48 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0
	Ep (%)	0	0,7±0,6	0
	Esv (%)	0	0,7±0,6	0
	Dcl (%)	0	0,3±0,6	0
	Dca (%)	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0
	FC (bpm/min)	154,9±8,6	176,1±15,8*	164,3±8,4
72 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0
	Esv (%)	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	0
	Dca (%)	0	0,3±0,6	0
	Cg (%)	0	0,3±0,6	0
	FC (bpm/min)	204,1±2,7	190,8±8,8*	206,5±3,9
96 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0
	Esv (%)	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0
	FC (bpm/min)	225,1±2,1	234,4±4,6*	225,0±2,3*

Fonte: A AUTORA (2020)

Ep – Edema de pericárdio; Esv – Edema de saco vitelínico;

Dcl – Deformação de coluna; Dca – Deformação de cauda;

Cg – Coagulação; FC – Frequência Cardíaca.

*Diferença estatística significativa em relação ao controle ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

#Diferença estatística significativa em relação ao controle positivo ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O “-” indica Não observado.

Na análise dos efeitos teratogênicos dos animais expostos ao progestrogénos P4, nas 24 e 96 hpf de exposição, não foram observados efeitos tóxicos nos animais expostos ao P4, antes POA, nas concentrações de $250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, pois não apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) em relação ao grupo controle. Nas 48 hpf, apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) para edema de pericárdio (Ep) e edema de saco vitelínico (Esv), deformação de coluna (Dcl) e 72 hpf para deformação de cauda (Dca) e coagulação (Cg), em relação ao grupo controle. Ainda de acordo com a Tabela 24, não foi observada mortalidade nos embriões nas 24 a 96 hpf em todos os grupos experimentais.

Em relação aos batimentos cardíacos, foi observado um aumento significativa ($p < 0,05$) em 24, 48 e 96 hpf nos animais expostos ao grupo P4 antes POA com $250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e $2000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e em 72 hpf houve redução, quando comparados ao grupo controle.

Diante dos resultados obtidos o P4 antes POA, o meio se mostrou tóxico na avaliação dos batimentos cardíacos e nos efeitos teratogênicos em relação aos outros grupos estudados.

A Tabela 25 apresenta os resultados dos efeitos da mistura dos DEs em estudo, no desenvolvimento embrionário do *Zebrafish*.

Tabela 25 - Efeitos teratogênicos e frequência cardíaca dos embriões de zebrafish (*Danio rerio*) expostos a mistura dos DEs, antes e após o processo foto-Fenton.

Concentrações		Controle	mistura antes POA	mistura depois POA
Tempo	End point	0	250 ng·L ⁻¹	50 ng·L ⁻¹
24 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0
	Esv (%)	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0
	FC (bpm/min)	64,3±2,9	98,5±3,6*	63,9±2,9
48 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0
	Ep (%)	0	0	0
	Esv (%)	0	0	0
	Dcl (%)	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0
	Cg (%)	0	0	0
	FC (bpm/min)	154,8±8,7	136,0±7,7*	152,8±10,0
72 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0
	Ep (%)	0	1,7±2,1	0
	Esv (%)	0	0,7±1,1	0
	Dcl (%)	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0
	Cg (%)	0	1,0±1,7	0
	FC (bpm/min)	204,0±2,8	187,0±6,8*	208,0±4,6
96 hpf	Mortalidade (%)	0	0	0
	Ep (%)	0	1,0±1,7	0
	Esv (%)	0	1,0±1,7	0
	Dcl (%)	0	0	0
	Dca (%)	0	0	0
	Cg (%)	0	1,0±1,7	0
	FC (bpm/min)	225,1±2,1	233,9±3,4*	228,5±4,6

Fonte: A AUTORA (2020)

Ep – Edema de pericárdio; Esv – Edema de saco vitelínico;

Dcl – Deformação de coluna; Dca – Deformação de cauda;

Cg – Coagulação; FC – Frequência Cardíaca.

*Diferença estatística significativa em relação ao controle ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

#Diferença estatística significativa em relação ao controle positivo ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O “-” indica Não observado.

Na análise dos efeitos teratogênicos dos animais expostos a mistura dos DEs em estudo, nas 24 e 48 hpf de exposição, não foram observados efeitos tóxicos nos animais expostos a mistura, antes POA nas concentrações de $250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, pois não apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) em relação ao grupo controle. Nas 72 e 96 hpf, apresentaram aumento significativo ($p < 0,05$) para edema de pericárdio (Ep) e edema de saco vitelínico (Esv), e coagulação (Cg), em relação ao grupo controle. Ainda de acordo com a Tabela 25, não foi observada mortalidade nos embriões nas 24 a 96 hpf em todos os grupos experimentais.

Em relação aos batimentos cardíacos, foi observado um aumento significativa ($p < 0,05$) em 24, 72 e 96 hpf nos animais expostos a mistura dos DEs, antes POA, com $250 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e em 48 hpf houve redução, quando comparados ao grupo controle.

Diante dos resultados obtidos, a partir da solução da mistura dos DEs, antes da aplicação do POA, verificou-se toxicidade na avaliação dos batimentos cardíacos e nos efeitos teratogênicos em relação aos outros grupos estudados.

Após testes ecotoxicológicos com exposição química do embrião de *Zebrafish* aos estrógenos e progestágeno, pode observar que as baixas concentrações utilizadas podem ser relevantes ambientalmente, devido aos DEs serem encontrados em baixas concentrações de 0,5 até $400 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ nos efluentes, conforme afirmado por Silva *et al.* (2018); Andrade *et al.* (2017); Santos *et al.* (2016).

Segundo Silva *et al.* (2019) e Santos *et al.* (2019), que após análise dos testes de toxicidade aguda através dos parâmetros de efeitos teratogênicos, frequência cardíaca, e sobrevivência, verificou-se que a exposição química dos DE aos embriões, gerou efeitos tóxicos. Com isso corroborando os resultados obtidos no presente trabalho, onde foi os embriões exposto antes e após POAs ($\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), demonstrou que os DEs utilizados antes do POAs causaram nos animais expostos aos estrógenos de E1, E2, E3, P4, BFA e a mistura dos compostos, nas concentrações de maior percentual, teratogenicidade após as 24 hpf como, edema de pericárdio (Ep), edema de saco vitelínico (Esv), deformação da coluna (Dcl), Coagulação (Cg), Dca – Deformação de cauda e alteração de frequência cardíaca.

Diante disto, as modificações apresentadas pelos embriões, comprovam os efeitos causados pela exposição química aos hormônios e confirmam que o tratamento aplicado foi eficiente.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A presente pesquisa mostrou-se a viabilidade do processo foto-Fenton para tratamento de efluentes aquosos contendo desreguladores endócrinos, que mesmo em baixas concentrações ($< 8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) apresentam efeitos tóxicos, o que comprova a ineficiência do tratamento convencional.

5.1 CONCLUSÕES

estudo realizado da degradação dos DEs (E1, E2, E3, P4 e BFA), obteve melhor resultado com o uso do reator *sunlight*, nas condições experimentais de H_2O_2 , Fe^{2+} e tempo: $333 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 180 min, respectivamente. Os resultados mostraram uma boa conversão de COT e degradação dos DEs, no qual permitem estabelecer às seguintes conclusões:

- A metodologia analítica utilizada para detecção e quantificação dos DEs (E1, E2, E3, P4 e BFA) por CLAE, mostrou-se satisfatória na faixa de concentração entre (8 a 100) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo adequada para avaliação dos DEs em matrizes ambientais a nível de contaminante, após concentração das amostras;
- As caracterizações realizadas de DRX, adsorção/dessorção com BET, FTIR e MEV-EDS, mesmo apresentando poucas alterações em suas caracterizações, obtiveram degradação satisfatória para os DEs em estudo com resultados acima de 50 %;

Testou-se os POA: foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), ($\text{TiO}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), $\text{TiO}_2/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{ZnO}/\text{CBC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$:

- O catalisador preparado de TiO_2/CBC obteve uma degradação de 86,01% de DQO se mostrando superior a degradação do TiO_2 puro com 82,17% de redução DQO, no qual teve sua atividade fotocatalítica ampliada. O TiO_2 puro apresentou área superficial alta em relação aos demais, mas obteve uma melhor fotocatalise em relação as degradações obtidas no estudo. Para o catalisador preparado de ZnO/CBC , a degradação obtida foi de 82,36% de redução de DQO, mostrando-se satisfatória nas condições experimentais utilizadas. Na preparação foram utilizados os valores de H_2O_2 , catalisador, Fe^{2+} e tempo foram $333 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 180 min, respectivamente;

- Na técnica de foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) melhor resultado no estudo, com 90,22% na redução de DQO, foi aplicada análise de COT no qual obtiveram para solução sintética 97,92% e 88,51% e para o efluente real 87,9% e 76,6% de degradação e conversão de COT respectivamente sendo considerado satisfatória por estarem acima dos 50%;
- A aplicação do *Lumped Kinetic Model* (LKM), e a análise de RNA ao estudo, permitiu de modo satisfatório representar o perfil da fração residual dos compostos orgânicos presentes na fase líquida em função do tempo para o tratamento foto-Fenton nos seguintes efluentes: solução sintética ($R^2=0,9998$), real ($R^2=0,9981$) e para a RNA no modelo MLP 3-4-1 ($R^2 = 1,0000$) para o treinamento e teste; ($R^2 = 0,9999$) para a validação e no modelo RBF 3-10-1 para teste e validação ($R^2 = 1,000$, com treino $R^2 = 0,9999$);
- O teste ecotoxicológico com embriões de *Zebrafish*, expostos aos estrógenos de E1, E2, E3, P4, BFA e a mistura dos mesmos, observou-se toxicidade significativa para a solução sintética antes do tratamento, apresentando teratogenicidade após as 24 hpf como edema de pericárdio (Ep), edema de saco vitelínico (Esv), deformação da coluna (Dcl), Coagulação (Cg), Dca – Deformação de cauda e alteração de frequência cardíaca. Após POA ($\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) na solução sintética, a inibição dos efeitos teratogênicos e da frequência cardíaca foi percebida, demonstrando a eficiência do POA proposto.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar novos materiais catalíticos visando aplicação do processo heterogêneo, para o efluente estudado;
- Avaliar degradação da luz solar natural nos POA, entre outras radiações;
- Estudar a recuperação do catalisador utilizado no tratamento;
- Identificação e quantificação dos DEs, empregando LC-MS, Coluna nova;

Realizar testes de ecotoxicidade utilizando peixe *Zebrafish* adulto e outros biomarcadores ambientais.

REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, M. Endocrine disruptors as pollutants in marine ecosystem: a case study in Egypt. *Open Biotechnology Journal*, 10:131–150, 2016.
- ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on humam animal and plant life: A critical review. *Environment International*, v. 99, p. 107–119, 2016.
- AHILE, U. J., WUANA, R. A., ITODO, A. U., SHA'ATO, R., & DANTAS, R. F. A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies. *Science of The Total Environment*. 2019.
- AHMAD, R.; AHMAD, Z.; KHAN, A.U.; MASTOI, N.R.; ASLAM, M.; KIM J. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 4143–4164, 2016.
- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 274–298, 2017.
- ALALM, M.G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photoFenton process: Kinetics and costs estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 46–51, 2015.
- ALJUBOURY, DR. DHEEAA, PALANIANDY, PUGANESHWARY, AZIZ, HAMIDI ABDUL, FEROUZ, S. Evaluating the TiO₂ as a solar photocatalyst process by response surface methodology to treat the petroleum waste water. *Karbala International Journal of Modern Science*, 1. 78–85. 10.1016. 2015.
- AL-SWAIDAN, H. M.; AHMAD, A. Synthesis and characterization of activated carbon from Saudi Arabian dates tree's fronds wastes. *3rd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering*, 2011.
- ANDRADE, A.L.C. ; SOARES, P. R. L. ; SILVA, S. C. B. L. ; SILVA, M. C. G. ; SANTOS, T. P. ; CADENA, M. R. S. ; SOARES, P. C. ; CADENA, P. G. Evaluation of the toxic effect of endocrine disruptor Bisphenol A (BPA) in the acute and chronic toxicity tests with *Pomacea lineata* gastropod. *Comparative Biochemistry And Physiology. C. Toxicology & Pharmacology*, v. 197, p. 1-7, 2017.
- ARCANJO, G.S., MOUNTEER, A.H., BELLATO, C.R., L.M.M., SILVA, S.H. BRANT DIAS, P. R. S. Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV–visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. *Journal Environmental Management*, 2018.
- APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21st ed. Washington, 2005.

AQUINO, S., F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária. Ambiental**, 2013.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P., Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais/Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wasterwaters. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, p. 387, 2016.

ARAUJO, T. S.; SOUZA, S.O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena**, v.4, nº 11, 2008.

ARLOS, M.J; LIANG, R.; HATAT-FRAILE, M.M.; BRAGG, L.M.; ZHOU, N.Y; SERVOS, M.R.; ANDREWS, A.S. Photocatalytic decomposition of selected estrogens and their estrogenic activity by UVLED irradiated TiO₂ immobilized on porous titanium sheets via thermal-chemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**. 318: 541–550, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS.NBR ISO/IEC 17025: **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios e calibração**. Rio de Janeiro, 2001.

AUDINO, F.; CAMPANYÀ, G.; PÉREZ-MOYA, M.; ESPUÑA, A.; GRAELLS, M. Systematic optimization approach for the efficient management of the photo-Fenton treatment process. **Science of The Total Environment**, 646, 902–913, 2019.

AVAR, P.; ZRÍNYI, Z.; MAÁSZ, G.; TAKÁTSY, A.; LOVAS, S.; TÓTH, L.G.; PIRGER, Z. β -Estradiol and ethinyl-estradiol contamination in the rivers of the Carpathian Basin. **Environmental Science and Pollution Research**, v.23, n.12, p. 11630–11638, 2016.

AVISAR, D.; HOROVITZ, I; LOZZI, L.; RUGGIERI, B. M.; ABEL, M.; MAMANE, H. Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO₂ photo-catalytic thin film surfaces. **Journal of Hazardous Materials**, 244-245, p. 463-471, 2013.

AYATI, A.; AHMADPOUR, A.; BAMOHARRAM, F. F.; TANHAEI, B.; MÄNTTÄRI, M.; SILLANPÄÄ. A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. **Chemosphere**, v. 107, p. 163–174, 2014.

AYODELE, O.B.; LIM, J.K.; HAMEED, B.H. Degradation of phenol in photoFenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: Optimization and kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v.197, p. 181-192, 2012.

AZEVEDO, T. S. **Remoção de desreguladores endócrinos em água de abastecimento**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, MG, 2019.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2, 557–572, 2014.

BAEK, M.; JUNG, W.; YOON, J.; HONG, J.; LEE, Y.; SUH, J. Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 469–477, 2013.

BARBER, L. B.; LOYO-ROSALES, J. E.; RICE, C. P.; THOMAS A.; OSKOUIE, M. A. K. Endocrine disrupting alkylphenolic chemicals and other contaminants in wastewater treatment plant effluents, urban streams, and fish in the Great Lakes and Upper Mississippi River Regions. **Science of The Total Environment**, v. 517, 195-206, 2015.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos-pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.

BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v.151, p.94–99, 2010.

BAYARRI, B.; CARBONELL, E.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GARCIA, H. Higher intrinsic photocatalytic efficiency of 2,4,6-triphenylpyrylium-based photocatalysts compared to TiO₂ P-25 for the degradation of 2,4-dichlorophenol using solar simulated light. **Chemosphere**, v. 72, p. 67-74, 2008.

BELHAJ, D.; BACCAR, R.; JAABIRI, I.; BOUZID, J.; KALLEL, M.; AYADI, H.; ZHOU, J.L. Fate of selected estrogenic hormones in an urban sewage treatment plant in Tunisia (North Africa). **Science. Total Environment**. 505, 154–160. 2015.

BENSALAH, N.; DBIRA, S.; BEDOUI, A. Mechanistic and kinetic studies of the degradation of diethyl phthalate (DEP) by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v.11, p.1-7, 2019.

BERGMAN, A.; HEINDEL, J.; JOBLING, S.; KIDD, K.; ZOELLER, T. State of the science of endocrine disrupting chemicals. **Toxicology Letters**, 2012.

BILA, D.M., DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequência - Endocrinedisrupters in the environment: part 1 - effects and consequences. **Química Nova**, v.30, nº 3, 651-666, 2007.

BITTENCOURT, T. Q. M. ; SANTOS, A. R. ; SILVA, M. C. G. ; SILVA, J. F. ; SILVA, N. P. C. ; SILVA, W. E. ; CADENA, P. G. ; AMORIM, M. J. A. A. L. Efeitos tóxicos de compostos de vanádio sobre os parâmetros biológicos de embriões e adultos de zebrafish (Danio rerio). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 70, p. 1877-1886, 2018.

BIZZO, W. A., LENÇO, P. C., CARVALHO, D. J., VEIGA, J. P. The generation of residual biomass during the production of bio-ethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.29, pp.589-603, 2014.

BNDES - BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento Sustentável. Rio de Janeiro: **BNDES**; CGEE, 316 p. 2008.

- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, 275, 121-135. 2014.
- BORNMAN, M. S.; ANECK-HAHN, N.H.; JAGER, C.; HEINDEL, J.J. Endocrine disruptors and health effects in Africa: a call for action. **Environmental Health Perspectives**, v. 125, n. 8, 2017.
- BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**.
- BRAUNBECK T.; KAIS B, LAMMER E, OTTE J, SCHNEIDER K, STENGEL D, STRECKER R. The fish embryo test (FET): origin, applications, and future.. 1–15, **Environmental Science and Pollution Research**, 2015.
- BRIENZA, M.; AHMED, M.M.; ESCANDE, A.; PLANTARD, G.; SCRANO, L.; CHIRON, S. Relevance of a photo-Fenton like technology based on peroxymonosulphate for 17 beta-estradiol removal from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 257, 191–199, 2014.
- BROWNE, D. J. CE. With a boron-doped diamond electrode for trace detection of endocrine disruptors in water samples. **Electrophoresis**, v. 34, n. 14, p. 2025-2032, 2013.
- BRUMOVSKÝ, M. J.; BEČANOVÁ, J. KOHOUTEK, M.; BORGHINI, L. N. Contaminants of emerging concern in the open sea waters of the Western Mediterranean. **Environment Pollution**, 2017.
- BRUNS, R. E.; NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S. Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. **Editora Unicamp**, 3º edição, 2007.
- CAMPANI, D. B.; MARQUES, D.; MÜLLER, G.; CENTENO, G. Esteróides em águas residuárias – Estado da Arte e Perspectivas de Tratamento. **VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. Porto Alegre. Brasil, 2010.
- CANLE, M.; ISABEL, M.; PÉREZ F.; SANTABALLA, J. A. Photocatalyzed degradation/abatement of endocrine disruptors. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**. 6:101–138, 2017.
- CARABINEIRO, S. A. C.; THAVORN-AMORNSRI, T.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. **Water Research**, v. 45, p. 4583-4591, 2011.
- CEC - Commission of the European communities. **Community strategy for endocrine disruptors: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. Communication from the commission to the council and the European parliament**, Brussels, COM (1999) 706 final, 1999.
- CÉDAT, B.; CHRISTINE B. B.; H_E_L_ENE M_ETIVIER B, NATHALIE DUMONT B, RENAUD TUTUNDJAN. Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. **Water Research** 100 357e366, 2016.

CHAPLIN, C. Vida e Pensamentos. “A persistência é o caminho do êxito”. Editora Martin Claret. p. 118, 1997.

CHANG, X.; HUANG, J.; TAN, Q.; WANG, M.; JI, G.; DENG, S.; YU, G. Photocatalytic degradation of PCP-Na over BiOI nanosheets under simulated sunlight irradiation. **Catalysis Communications**. 2009.

CHATHA, S.A.S., Asgher, M. & Iqbal, H.M.N. Enzyme-based solutions for textile processing and dye contaminant biodegradation—a review. **Environmental Science Pollution Research** 24: 14005 2017.

CHAVES, K. S. **Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol-A, β - estradiol, 17-etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul. Dissertação** (Mestrado em Ciências - Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na área de Conversão de Biomassa). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2016.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v.284, p.582-598, 2016a.

CHENG, Y.; LIN, Y.; XU, J.; HE, J.; WANG, T.; YU, G.; SHAO, D.; WANG, W.-H.; LU, F.; LI, L.; DU, X.; WANG, W.; LIU, H.; ZHENG, R. Surface plasmon resonance enhanced visible-light-driven photocatalytic activity in Cu nanoparticles covered Cu₂O microspheres for degrading organic pollutants. **Applied Surface Science** v. 366, p. 120-128, 2016b.

CHITEKA, K. ENWEREMADU, C. Prediction of global horizontal solar irradiance in Zimbabwe using artificial neural networks. **Journal of Cleaner Production**. 2016.

CHRISTEN, K.A.; SCHINGOETHE, D.J.; KALSCHEUR, K.F.; HIPPEN, A.R.; KARGES, K.K.; M.L. Gibson Response of lactating dairy cows to high protein distillers grains or 3 other protein supplements. **Journal of Dairy Science**, 93 p. 2095-2104, 2010.

ÇIFÇI, D.I., MERİÇ, S. Optimization of suspended photocatalytic treatment of two biologically treated textile effluents using TiO₂ and ZnO catalysts. **Global NEST Journal**. 2015.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I. MAROTTA, R.; ANDREZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 358-371, 2017.

CLARIZIA. L.; RUSSO D., SOMMA I.D.; R. MAROTTA, R. ANDREZZI, CLEMENTINO, M.R.A., NETO, P.J.R., ALENCAR, J.R.B. Carbono Orgânico Total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 89, nº1, p. 74-80, 2008.

CLOUZOT, L.; MARROT, B.; DOUMENQ, P.; ROCHE, N. 17 α -Ethinylestradiol: an endocrine disrupter of great concern. Analytical methods and removal processes applied to water purification. A review. **Environmental Progress**, v. 27, n. 3, p. 383-396. 2008.

- COLEMAN, H. M.; EGGINS, B. R.; BYRNE, J. A.; PALMER, F. L.; KING, E. Photocatalytic degradation of 17- β -oestradiol on immobilised TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, 24, L1, 2000.
- COLEMAN, H. M.; ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P.; EGGINS, B. R.; BYRNE, J. A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilised titanium dioxide catalyst. **Water Research**. 2004.
- COLEMAN, H.M.; ABDULLAH, M.I.; EGGINS, B.R.; PALMER, F.L. Photocatalytic degradation of 17 β -oestradiol, oestriol and 17 α -ethinyloestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy. **Applied Catalyse B-Environmental**. 55, 23–30, 2005.
- CONAMA, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.
- CONDON, J. B. Surface Area and Porosity Determination by Physisorption. **Measurements and Theory**, 1st Ed. Elsevier, 2006.
- CORREIA C. C.; FONTOURA M. A. A influência da exposição ambiental a disruptores endócrinos ao crescimento e desenvolvimento de crianças e adolescente. **Revista Portuguesa de Endocrinologia, Di abete e Metabolismo**, p. 1-7, 2015.
- COSTA, E. C.; ZARBIN, A. J. G.; PERALTA-ZAMORA, P. **Multivariate optimisation of TiO₂/carbon nanocomposites for photocatalytic degradation of a reactive textile dye**. Materials Research Bulletin, v. 48, p. 581–586, 2013.
- CUNHA, D. L.; SILVA, S. M. C. D. M. BILA, J. L. M. OLIVEIRA, P. N. SARCINELLI E A. L. Regulamentação do estrogênio sint tico 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil, 2016.
- CUNHA, D.L.; PAULA, L.M.; SILVA, S.M.C.; BILA, D.M.; FONSECA, E.M.; OLIVEIRA, J.L.M. Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. **Revista Ambiente &  gua**, v.12, n.2, p. 249-262, 2017.
- DANIEL M. S.; LIMA, E. C. Determinação simultânea de estriol, β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e estrona empregando-se extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). **Ambiente &  gua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, 2014.
- D'ASCENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; MANCINI, R.; MASTROPASQUA, R.; NAZZARI, M.; SAMPERI, R. 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.
- DE L. H.; SERRANO R. B.; MOREIRA J; VALADES-PELAYO P.; Efficiency factors in photocatalytic reactors: quantum yield and photochemical thermodynamic efficiency factor. **Chemical Engineering & Technology**. 39:51–65, 2016.

DE PAULA, M.O.; TINÔCO, I.F.F.; RODRIGUES, C.S, SILVA, E.N.; SOUZA, C.F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.3, p.353–357, 2009.

DELETIC, A.; WANG, H. Water Pollution Control for Sustainable Development. **Engineering**, 2019.

DEWIL, R.; DIONISSIOS, M.; IOANNIS P.; MANUEL A. R. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal Environmental Manage.** 2017.

DIAMANTI-KANDARAKIS, E.; BOURGUIGNON, J.P.; GIUDICE, L.C.; HAUSER, R.; PRINS, G.S.; SOTO, A.M.; ZOELLER, R.T.; GORE, A.C. Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement. *Endocrine Reviews* v. 30, p. 293-342, 2009.

DIAS, F.F.S. **Aplicação De Processos Oxidativos Avançados Em Diferentes Reatores No Tratamento De Efluente Contaminado Com Corante Remazol Preto B Com Otimização E Análise De Custos**. Tese de Doutorado do curso de Engenharia Química. Recife, PE: UFPE, 2013.

Directive, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. **Off. J. Eur. Communities** L327, 1–72, 2000.

Directive, 2008. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council, Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. **Off. J. Eur. Union** L348, 84–97, 2008.

Directive, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. **Off. J. Eur. Union** L226, 1–17, 2013.

Directive, 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. **Off. J. Eur. Union** L348, 84–97.

Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de agosto de 2013, que altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água. **Jornal Oficial da União Europeia**.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M.; ELTOUKHY, M. M. The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process. **Journal of Hazardous Material**, v. 179, n.1, p 127-134, 2010.

EPA/625/R-00/012. **Removal of Endocrine Disruptor Chemicals Using Drinking Water Treatment Process**, Washington, 2001.

FENG, L. Removal of residual ant-inflamator and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation process. A review. **Chemical Engineering Journal**, 2013.

Ficha cristalográfica JCPDS 2000. 36-14-51.

Ficha cristalográfica JCPDS 21- 1272.

FICK, J.; LINDBERG, R.H.; PARKKONEN, J.; ARVIDSSON, B.; TYSKLIND M.; LARSSON D.G. Therapeutic levels of levonorgestrel detected in blood plasma of fish: results from screening rainbow trout exposed to treated sewage effluents. **Environmental Science and Technology**. V. 44 n.7 p. 2661-2666, 2010.

FONSECA, A.P.; LIMA, D.L.D.; ESTEVES, V.I. Degradation by solar radiation of estrogenic hormones monitored by UV–visible spectroscopy and capillary electrophoresis. **Water Air Soil Pollution**. 215, 441–447, 2011.

FREDERICCI, C. Caracterização de Cinzas de Bagaço de Cana – relatório interno do Projeto Gaseificação de Biomassa, **IPT**, 1-17, 2011

FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 4, p. 490-496, 2011.

FROEHNER, S. K.; SCURUPA, M.; ELISA, S.; TOBIAS, B.; EDSON, C. R., CÉSAR, C. M. Occurrence of selected estrogens in mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin*. v. 64, p. 75-79, 2012.

FRONTISTIS, Z.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P. Photocatalytic degradation of 17 alpha-ethynylestradiol in environmental samples by ZnO under simulated solar radiation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**. 87, 1051–1058, 2012.

FUKUHARA, T. Adsorbability of estrona and 17 β -estradiol in water onto activated carbon. **Water Research**, v. 40, p. 241-248, 2006.

FYFE J., HAGARE, D., SIVAKUMAR, M. Dairy shed effluent treatment and recycling: Effluent characteristics and performance. **Journal of Environmental Management**, v.180, p. 133e146, 2016.

GHAFOORI, S.; MEHRAB, M.; PHILIP, K.C. *Photoreactor scale-up for degradation of aqueous poly(vinyl alcohol) using UV/H₂O₂ process*. **Chemical Engineering Journal**. 1 June, Pages 133-14. 2014.

GHISELLI, G., JARDIM, W.F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, v. 30, nº 3, 695-706, 2007.

GILMAN S., KAWACHI I, FITZMAURICE GM, BUKA SL. Family disruption in childhood and risk of adult depression. **The American Journal Psychiatry**. 160(5):939-46. 2003.

GIULIVO M.; LOPEZ, ALDA, M.; CAPRI, E.; BARCELÓ, D. **Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review.** *Enviromental Research*. Nov;151:251-264, 2016.

GMUREK, M.; OLAK-KUCHARCZYK, M.; LEDAKOWICZ, S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds - A review. *Chemical Engineering Journal*, v.310, p. 437-456, 2017.

GORE, A. C., V. A. CHAPPELL, S. E. Executive summary to EDC-2: The Endocrine Society's second scientific statement on endocrine-disrupting chemicals. *Endocrine Reviews* 36.6: E1–E150. 2015.

GREGG S.J.; SING K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. 2 ed. **Academic Press**. London. 1982.

GUIMARÃES, O. L. C.; VILLELA FILHO, D. N.; SIQUEIRA, A. F.; IZÁRIO FILHO, H. J.; SILVA, M. B. Optimization of the AZO dyes decoloration process through neural networks: determination of the H₂O₂ addition critical point. *Chemistry Engineering Journal*, v. 141, n. 1/3, p. 35-41, 2008.

GUPTA, G. S.; SENAPATI, V.A.; SHANKER, R. Montmorillonite clay alters toxicity of silver nanoparticles in 462 zebrafish (*Danio rerio*) eleutheroembryo. *Chemosphere*, 163, 242 e 251, 2016.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, v. 56: 1639, 2011.

HAMID, H., ESKICIOGLU, C., Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: a review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Research*. 46, 5813–5833, 2012.

HAMPL, R.; KUBÁTIVÁ, J.; STÁRKA, L. Steroids and endocrine disruptors-History, recent state of art and open questions. *Journal of Steroide Biochemistry and Molecular Biology*, 2014.

HE, Z.; QUE, W.; CHEN, J.; HE, Y.; WANG, G. Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermal treatment: XPS and FTIR characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.74, p. 924– 928, 2013.

HENRIQUES, M.; CARDOSO, V. V.; RODRIGUES, A. M.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M. J.; ALMEIDA, C. M. M.; J. Simultaneous Determination of Ten Endocrine Hormone Disrupters in Water Using SPE/LC- (ESI)MS-MS. *Journal of Water Resource & Protection*. vol. 2, p. 818-829, 2010.

HERNEY, R.; MIGUEL A. V.; LUIS, M. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 98. 10-26. 10.1016, 2010.

HOLLERT, H.; STEFFEN, H. K. *Danio rerio* as a model in aquatic toxicology and sediment research. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 21, 16243, 2015.

HUANG, D.; HU, C.; ZENG, G.; CHENG, M.; XU, P.; GONG, X.; WANG, R.; XUE, W. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599–1610, 2017.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos – Revisão: 01 de março de 2003.

IURASCU, B., SIMINICEANU, I., VIONE, D., VICENTE, M.A., GIL, A. Phenol Degradation in Water Through a Heterogeneous Photo-Fenton Process Catalyzed by Fe-Treated Laponite. **Water Research**, v.43, p.1313-1322, 2009.

JAMIL, T. S. Homogeneous photocatalytic processes for degradation of some endocrine disturbing chemicals under UV irradiation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 18, n. October 2016, p. 159–168, 2017.

JASSO-SALCEDO, A. B.; SANDRINE, H.; FERNAND, P.; VLADIMIR, A.; ESCOBAR-BARRIOS, M.; CAMARGO, D. M. Modeling and optimization of a photocatalytic process: Degradation of endocrine disruptor compounds by Ag/ZnO. 2017.

JCPDS – International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 2.1. Copyright© JCPDS-ICDD.

JIANG, X.; WU Y.; WANG, P.; LI, H.; DONG, W. Degradation of bisphenol a in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion. **Environmental Science and Pollution Research**. 20 4947–4953, 2013.

JOHNSON, S.P.; MENOR, L. J.; ROTH, A.V.; CHASE, R. A critical evaluation of the new service development process. **New Service Development**. 1-32. 10.4135/9781452205564.n1. 2000.

JUN, B.; HWANG, H. S.; HEO, J.; HAN, J.; JANG, M.; SOHN, J.; PARQUE, C. M.; YOON, Y. Removal of selected endocrine-disrupting compounds using Al-based metal organic framework: Performance and mechanism of competitive adsorption. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2019.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v.99, p.1–18, 2014.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189–207, 1 ago. 2018.

KHANAL, S.K. B. XIE, M.L. THOMPSON, S. SUNG, S.K. ONG, J.H.; LEEUWEN, V. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems **Environmental. Science. Technology**., 40, pp. 6537-6546. 2006.

KIM, S.H. Q. TIAN, J.S. FANG, S.W. SUNG. Removal of 17-beta estradiol in water by sonolysis. **Int. Biodeterior. Biodegrad.**, 102 , pp. 11-1. 2015.

- KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M.I.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Degradation Of Fifteen Emerging Contaminants At $\mu\text{g. L}^{-1}$ Initial Concentrations By Mild Solar Photo-Fenton In MWTP Effluents. **Water Research**, v. 44, p. 545-554, 2010.
- KLEIN, K., KIVI, A., DULOVA, N., ZEKKER, I., MÖLDER, E., TENNO, T. TRAPIDO, M., TENNO, T. A pilot study of three-stage biological–chemical treatment of landfillleachate applying continuous ferric sludge reuse inFenton-likeprocess.Clean Technol. **Environmental Policy**. 2017.
- KLEIN, S. Health risks from exposure to endocrine disruptors. **Nova Biomedical Books**, New York. 2012.
- LAW, R.J.; FILEMAN, T.W. Attempts to assess the environmental hazard posed by complex mixtures of organic chemicals in UK estuaries. **Marine Pollution Bulletin**.; v. 26(2): 90-95, 2003.
- LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**, v. 49, p. 741-772, 2011.
- LEGISLAÇÃO EUROPEIA (*PLANT PROTECTION PRODUCTS REGULATION* 1107/2009) (EC, 2009)
- LEWIS, R. W. Risk assessment of endocrine substance: Guidance on identifying endocrine disruptor. **Toxicology Letters**, v. 223, n. 3, p. 287-290, 2013.
- LI, D; LIU, S. Chapter 13 - Detection of Industrial Water Quality. **Water Quality Monitoring and Management Basis, Technology and Case Studies**, p. 329-349, 2019.
- LIMA, D.R.S.; TONUCCI, M.C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S.F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.
- LIN, Y., ZHOU, L., XU, J., LUO, Z., KAN, H., ZHANG, J. The impacts of air pollution on maternal stress during pregnancy. **Scientific Reports** 7, 40956. 2017.
- LIN, Z.; HE, Q.; WANG, L.; WANG, X.; DONG, Q.; HUANG, C. Preparation of magnetic multi-functional molecularly imprinted polymer beads for determining environmental estrogens in water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252– 253, p. 57– 63, 2013.
- LINTELMANN, J. Endocrine disruptor in the environment (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied, Chemistry**. v. 75, n. 5, p. 631-681, 2003.
- LIOTTA, L.F.; GRUTTADAURIA, M.G.; DI, C.G.; PERRINI, V.L. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. Review. **Journal of Hazardous Materials**. V.162, 2–3. 2009.
- LIU, Z.; KANJO, Y.; MIZUTANI, S. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. **Science. Total Environment**., 407, p. 731-748. 2009.

LIU, Z.H.; LU, G.N.; YIN, H.; DANG, Z.; RITTMANN, B. Removal of natural estrogens and their conjugates in municipal wastewater treatment plants: a critical review. **Environmental Science & Technology**, 2015.

LUAN, M.; JING, G.; PIAO, Y.; LIU, D.; JIN, L. Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

LUCAS, M. S.; TAVARES, P. B.; PERES, J. A.; FARIA, J. L.; ROCHA, M.; PEREIRA, C.; FREIRE, C. Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-Coated Magnetic Nanoparticles. **Catalysis Today**, 209, 116–121 2013.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D.; HAI, F.I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their A.R. *Environment International* 75 33–51 49 fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment** 2015.

M.H. RASOULIFARDA, H. H. MOFAREDA, S. MASOUDIANA. “Photo assisted hetero fenton decolorization of azo dye from contaminated water by Fe-Si mixed oxide nanocomposite” **Environmental Technology**. 2011.

MA, X.; ZHANG, C.; DENG, J.; SONG, Y.; LI, Q.; GUO, Y.; LI, C. Simultaneous degradation of estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethinyl estradiol in an aqueous UV/H₂O₂ system. **International Journal of Environmental Research and Public Health** 12, 12016–12029, 2015.

MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A Review on Nano-TiO₂ Sol–Gel Type Syntheses and its Applications. **Journal of Materials Science**, 46, 11, 3669–3686, 2011.

MAHMOUD, W. M. M.; RASTOGI, T.; KÜMMERER, K. Application of titanium dioxide nanoparticles as a photocatalyst for the removal of micropollutants such as pharmaceuticals from water. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, p. 1–10, 2017.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA, A.C.P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical oxidation of Atrazine on a commercial Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA electrode. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 7120–7125, 2007.

MARTINS, I.; CARREIRA, F. C.; CANAES, L. S.; JUNIOR, F. A. S. C.; CRUZ, L. M. S.; RATH, S. Determination of parabens in shampoo using high performance liquid chromatography with amperometric detection on a boron-doped diamond electrode. **Talanta**. v. 85, p. 1–7, 2011.

MARUSKA, K. P.; GELSLEICHTER, J. Hormones and Reproduction in Chondrichthyan Fishes. *Hormones and Reproduction of Vertebrates*. **Fishes** .p 209–237. 2011.

MATAMOROS, V.; RODRÍGUEZ, Y.; ALBAIGÉS, J. A Comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. **Water Research**, v.88, p.777–785, 2016.

MERG, J. C., F. Rossett. F., PENHA, G. S. B. C. PERGHER. Titanium oxide incorporation on zeolites for heterogeneous photocatalysis. **Química. Nova**. 2010.

MIAO, X.; TANG, Y.; WONG, C.W. Environment: pollutants migrate to China's poor areas. **Nature**, 2015.

MICHEL, C. How to regulate endocrine disrupting chemicals? Feedback and future development. **Current Opinion in Endocrine and Metabolic Research**, v. 7, p. 21-25, 2019.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E., HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118 -131, 2018.

MOHANRAJ, M.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Applications of artificial neural networks for thermal analysis of heat exchangers: a review. **International Journal of Thermal Sciences**, v.90, p. 150-172, 2015.

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. **Catalise Today**, 281:144–164, 2017.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). *Jornal Brazilian Chemical Society*. vol.22 no.8. 2011.

MONTEIRO, R. T.; SANTANA, R. M. R.; SILVA, A. M. R. B.; LUCENA, A. L. A. L. E. M. C, ZAIDAN, ; SILVA, V. L. ; NAPOLEAO, D. C. Degradation of the pharmaceuticals nimesulide and ibuprofen using photo-Fenton process: toxicity studies, kinetic modeling and use of artificial neural networks. **REVISTA ELETRÔNICA EM GESTÃO, EDUCAÇÃO E TECNOLOGIA AMBIENTAL**, v. 22, p. 1-21, 2018.

MORAES, S. C. G. ; ZAIDAN, L. E. M. C. ; NAPOLEÃO, D. C. ; CARVALHO, F. O.; MONTENEGRO, M. C. B. ; SILVA, V. L. . Implementing Artificial Neural Networks Modelling After The Treatment Of Oil Refinery Effluents Using Advanced Oxidation Processes. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 10, p. 23-32, 2016.

MORO, C. C.; LANSARIN. M. A.; BAGNARA, M. Avaliação da dispersão de efluente líquido de refinaria de petróleo. **Química Nova**, v.35, p.1560-1565, 2012.

MORONE, A.; MULAY, P.; KAMBLE, S. P. Removal of pharmaceutical and personal care products from wastewater using advanced materials. *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology Emerging Contaminants and Micro Pollutants*, p.173-212, 2019.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um Reator Fotoquímico Aplicável no Tratamento de Efluentes Fenólicos Presentes na Indústria do Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2005.

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L. T. C.; CHIAVONEFILHO, O.; MACHULEK JR.; A., NASCIMENTO, C. A. O. Advanced Oxidation Processes and their Application in the Petroleum Industry: A Review, **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v.2, n.3, p. 122-142, 2008.

MUGUNTHAN, E.; SAIDUTTA, M. B.; JAGADEESHBABU, P.E. Photocatalytic activity of ZnO-WO₃ for diclofenac degradation under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019.

NAIDU, R.; ESPANA, V.A.A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, v.154, p.350-357, 2016.

NAKATA, K.; A. FUJISHIMA. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.13, n.3, p.169-189, 2012.

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination* 299, 1–15, 2012.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R. A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-fenton. *Química Nova*, v. 30, n.º. 2, p. 400-408, 2007.

NORVILL, Z.N., SHILTON, A.; GUIEYSSE, B. Emerging contaminant degradation and removal in algal wastewater treatment ponds: identifying the research gaps. *Journal of Hazardous Materials* 313, 2016.

OECD Guidelines for the testing of chemicals. Section 2: effects on biotic systems test no. 236: Fish embryo acute toxicity (FET) test. Paris, France: Organization for Economic Cooperation and Development. 2013.

OLIVEIRA, A.G.; TELLES, L.F.; HESS, R.A.; MAHECHA, G.A.B.; OLIVEIRA, C.A. Effects of the herbicide Roundup on the epididymal region of drakes *Anas platyrhynchos*. *Reproductive Toxicology*, v. 23, p.182-191, 2007.

OLIVEIRA, C.; ALVES, A.; MADEIRA, L.M. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, 241, 190–199, 2014.

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.409, 4141–4166, 2011.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; MARTÍN, M.M. B.; GARCÍA, B. E.; PÉREZ, J. A. S.; IBÁÑEZ, P. F. Solar photo-Fenton for water disinfection: An investigation of the competitive role of model organic matter for oxidative species. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.148–149, p.484–489, 2014.

PACHECO, J.R , PERALTA-ZAMORA, P.G . Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume) Engenharia Sanitária e Ambiental, *SciELO*. 2004.

PAN, Z.; STEMMLER, E.A.; CHO, H.J.; FAN, W.; LEBLANC, L.A.; PATTERSON, H.H. Photocatalytic degradation of 17 alpha-ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 2014.

PATANGE, A., BOEHM, D., GILTRAP, M., LU, P., CULLEN, P. J., BOURKE, P. Assessment of the disinfection capacity and eco-toxicological impact of atmospheric cold plasma for treatment of food industry effluents. **Science of the Total Environment**, v. 631–632, p. 298–307, 2018.

PEREIRA, R.O.; CARMINATO, V.M.; VIEIRA, E.M.; DANIEL, L.A. Degradação parcial de 17 β -estradiol por cloração aplicada ao tratamento da água. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 215-222. 2013.

PEREIRA, R.O.; POSTIGO, C.; DE ALDA, M.L.; DANIEL, L.A.; BARCELÓ, D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. **Chemosphere** 2011.

PEREIRA, V.J.; GALINHA, J.; CRESPO, M.T.B.; MATOS, C.T.; CRESPO, J.G. Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes for the removal of hormones from surface water sources. **Separation and Purification Technology**, 95, 89–96, 2012.

PETROVIC, M.; GONZALES, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry** 22(10): 685–696. 2003.

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

PINTO, P. I.S.; MARIA D. E.; DEBORAH M. P. Effects of Estrogens and Estrogenic Disrupting Compounds on Fish Mineralized Tissues. **Marine drugs**, 2014.
Pubchem <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> Contém propriedades químicas e toxicidade dos compostos químicos, 2019.

PUMA, G. L.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D.; COLLIN, J. G. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 209–219, 2008.

PUMA, G.L.; PUDDU, V.; TSANG, H.K.; GORA, A.; TOEPFER, B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 388-397, 2010.

QIUJIN, Z.; LIPING, W.; SHENGFANG, W.; WASSWA, J.; XIAOHONG, G.; JIAN, T. Selectivity of molecularly imprinted solid phase extraction for sterol compounds. **Food Chemistry**, v. 113, n. 2, p. 608–615, 2009.

RAJAMANICKAM, D.; SHANTHI, M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1858–S1868, 1 nov. 2016.

RATTAN, S.; CHANGQING, Z.; CATHERYNE C.; SHARADA M.; EMILY B.; JODI A. Flaws. Exposure to endocrine disruptors during adulthood: consequences for female fertility. **In Journal of Endocrinology**. 2017.

REDDY, K.R., CHANDHURI, K.S. Fenton-like oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soils using electrokinetics. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, p. 1429, 2009.

REDDY, P.V.L., KIM, K.H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal Hazard Mater**. 285, 325–335, 2015.

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

REN, D.; HUANG, B.; XIONG, D.; HE, H.; MENG, X.; PAN, X. Photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in dissolved humic substances solution: Kinetics, mechanism and estrogenicity variation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 54, p. 196–205, 2017.

RESENDE, T. C.; NETO, J. M.; AZEVEDO, T. S.; BOTTREL, S. E. C.; PEREIRA, R. O. Estudo Comparativo Entre as Concentrações de Hormônios Reportados em Matrizes Ambientais Aquosas no Brasil e no Exterior. **Congresso ABES – FENASAN**. São Paulo. 2017.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, A.R.; NUNES, O.C.; PEREIRA, M.F.R.; SILVA, A.M.T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched directive 2013/39/EU. **Environmental International**. 2015.

RIVAS-RIVERA, N. Screening of endocrine disruption activity in sediments from the Uruguay River. **Ecotoxicology**, v. 23, n. 6, p. 1137-1142, 2014.

RIVERA-UTRILLA, J.; M.SÁNCHEZ-POLO; GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZC, P.M.; ALVIM-FERRAZD, M.C.M.; DIAS, J.M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. Review. **Journal of Hazardous Materials**. Volume 187, Issues 1–3, 15 March 2011.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. (2nd ed., pp. 358). Campinas: Carita. 2009.

ROSENFELDT, E., CHEN PJ, KULLMAN S, LINDEN KG. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. **Science Total Environmental**. 2007.

ROSENFELDT, E. LINDEN, K. Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. **Environmental science & technology**. 2004.

SAIF, M.; ABOUL-FOTOUH, S. M. K.; EL-MOLLA, S. A.; IBRAHIM, M. M.; ISMAIL, L. F. M. Improvement of the structural, morphology, and optical properties of TiO₂ for solar treatment of industrial wastewater. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 1227, p. 1-11, 2012.

SALES, A.; LIMA, S.A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1114-1122, 2010.

SALES, R.V.L. **Avaliação e tratamento de bisfenol A (BFA) em efluente industrial empregando processos oxidativos avançados**. Dissertação de Mestrado, Recife, PE, Universidade Federal de Pernambuco, PE, 2015.

SANTOS, B.D. M.C.G.; SILVA, T.P.; SANTOS, S.C.B.L.; SILVA, CADENA, M.R.S.; CADENA, P.G. Efeitos de hormônios esteroides de contraceptivos orais combinados sobre os parâmetros comportamentais de *Betta splendens* (Regan, 1909). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v.68, n.2, p.387-396, 2016.

SANTOS, L. M. **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlandia, MG, 2017.

SANTOS, L.H.M.L.M.; ARAÚJO, A.N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M.C.B.S.M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 45-95. 2010.

SANTOS, T. P.; SOARES, P. R. L.; SILVA, M. C. G.; SILVA, S. C. B. L.; ANDRADE, A. L. C.; SANTOS, A. R.; SILVA, J. F.; OLIVEIRA, E. G. S.; SOUZA, E. H. L.; SÁ, F. B.;

CADENA, P. G. Thyroxine, levothyroxine, and thyroxine complexed into cyclodextrin changed animal behavior, oxygen consumption, and photopic electroretinogram of *Colossoma macropomum*. **Fish Physiol Biochem**, 2019.

SARKAR, S.; RANJANA, D.; HEECHUL, C.; CHIRANJIB, B. Involvement of process parameters and various modes of application of TiO₂ nanoparticles in heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes – a short review. **RSC Advances**. 2014

SCHNEIDER, A.; CHRISTOPHER W.; EMILIO M. Reducing Complexity by Creating Complexity: A Systems Theory Perspective on How Organizations Respond to Their Environments. **Journal of Management studies**. 2016

SCHULTZ, D.M.; YOON, T.P. Solar synthesis: prospects in visible light photocatalysis. **Science** 343 (6174), 1239176, 2014.

SERPONE, N., HORIKOSHI, S., EMELINE, A.V. Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. 11, 114–131, 2010.

SHAHAM-WALDMANN N., PAZ Y. Away from TiO₂: a critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**. 42(Part 1):72–80, 2016.

SILVA M.C.G.; SILVA S.C.B.L.; SANTOS T.P.; SOARES P.R.L.; ANDRADE ALC, CADENA MRS, CADENA PG. Impact evaluation caused by disponibility of free 17 β -estradiol and complexed into cyclodextrin in the aquatic environment in tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Article in Press. 2018.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SILVA, M. C. G.; SILVA, J. F.; SANTOS, T. P.; SILVA JUNIOR, V. A.; CADENA, P. G. **Sistema para reprodução de peixes com coletor de ovos, 2016. Categoria: Produto. Instituição onde foi depositada: INPI Instituto Nacional da Propriedade Industrial. País: Brasil. Natureza: Patente de Modelo de Utilidade. Número do registro: BR20201601704. Data de depósito: 22/07/2016. Depositante/Titular: Universidade Federal Rural de Pernambuco.**

SILVA, M.C.G; SILVA, J.F; SANTOS, T.P.; SILVA, N.P.C.; SANTOS, A.R.; ANDRADE, A.L.C.; SOUZA, E.H.L.S.; CADENA, M.R.S.; SÁ, F.B.; SILVA, J. V.A.; CADENA, P.G. The complexation of steroid hormones into cyclodextrin alters the toxic effects on the biological parameters of zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere** 214: 330–340, 2019.

SILVA, P.T.S. Estudo **dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2007.

SILVA, W. L. S.; LANSARIUN, A.L. Síntese, catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**. V. 363, n. 3, p. 382-386, 2013.

SNYDER, S.A.; ADHAM, S.; REDDING, A.M.; CANNON, F.S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, n. 156-181, 2007.

SODRÉ, F.F.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. v.2. n.2.p. 187-196, 2007.

SODRÉ, F.F.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. Sistema Limpo Em Linha Para Extração Em Fase Sólida De Contaminantes Emergentes Em Águas Naturais. **Química Nova**, v. 33, nº 1, p. 216/219, 2010.

SORNALINGAM K.; ANDREW M., JOHN L. Z. A review Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: Progress and future challenges. **Science of The Total Environment**, 2016.

SOUZA, B.M. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reuso de Efluentes de Refinaria de Petróleo.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2010.

SOUZA, R.P., FREITAS, T.K.F.S., DOMINGUES, F.S., PEZOTI, O., AMBROSIO, E., FERRARI- LIMA, A.M., GARCIA, J.C. Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. **Journal Photochemistry Photobiology Chemistry**. 2016.

SOUZA, D. P. Tratamento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Contidos em Derivados de Petróleo via Foto-Fenton Like e Fotocatálise Heterogênea. Tese de Doutorado. . Recife, PE: UFPE, 2017.

SOUZA, D. P. Avaliação de Contaminantes Emergentes do tipo HPA no Riacho Algodoads, Suape-PE e tratamento via Processo Oxidativo Avançado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, PE, 2012.

SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; MALATO, S.; FERNANDEZ-IBANEZ P.; DI SOMMA I. Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, 170:90–123, 2015.

SPIRITA, S. V.; AHILA, A. J. Stages of Embryonic Development of the Zebrafish Danio rerio. **European Journal of Biotechnology and Bioscience**, v. 3, n. 6, p. 6–11, 2015.

SPOHR, D.L. utilização de microorganismo na degradação de hormônios estrogênicos. **Revista Liberato**, v15 n. 24, p. 105-212, 2014.

STREISINGER, G., WALKER, C., DOWER, N., KNAUBER, D. & SINGER, F., Production of clones of homozygous diploid zebra fish (brachydanio rerio). **Nature**. 291, 293–296, 1981.

SUAVE, J. **Degradação fotocatalítica heterogênea de polivinilpirrolidona dissolvida em água.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2013.

SUN, J. Comparison of different advanced treatment processes in removing endocrine disruption effects from municipal wastewater secondary effluent. **Chemosphere**, v. 168, p. 1–9, 2017.

TALWAR, S., SANGAL, V.K., VERMA, A. Feasibility of using combined TiO₂ photocatalysis and RBC process for the treatment of real pharmaceutical wastewater. **Journal Photochemistry. Photobiology. Chemistry**. 2018.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A. e AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 103-108, 2007.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 103–108, 2008.

TAN, Z.; SATO, K.; OHARA, S. Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 1, p. 296-302, 2015.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados. Caderno Temático**, v.03, 2004.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; REINOSO, F.R.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC TECHNICAL REPORT), USA. **Pure and applied chemistry**. v. 87, 2015.

TONG, K.; ZHANG, Y.; LIU, G.; YE, Z.; CHU, P. K. Treatment of heavy oil wastewater by a conventional activated sludge process coupled with an immobilized biological filter. **International Biodeterioration & Biodegradation** v. 84, p. 65-71, 2013.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. Washington D. C., 1997. via thermal-chemical oxidation. **Journal of Hazard Material**, 318, 2016.

VALIZADEH A, BAKHTIARY M, AKBARZADEH A, SALEHI R, FRAKHANI SM, EBRAHIM. Preparation and characterization of novel electrospun poly (ε-caprolactone)-based nanofibrous scaffolds. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology** 44(2):504–509. 2016.

VANDERMEERSCH, G., LOURENÇO, H.M., ALVAREZ-MUÑOZ, D., CUNHA, S., DIOGÈNE, J., CANO-SANCHO, G., SLOTH, J.J., KWADIJK, C., BARCELO, D., ALLEGAERT, W., BEKAERT, K., FERNANDES, J.O., MARQUES, A., ROBBENS, J. Environmental contaminants of emerging concern in seafood - European database on contaminant levels. **Environmental Research**, v.143, p.29-45, 2015.

VANDEVIVERE PC.; BIANCHI R.; VERSTRAETE W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of existing technologies. **Journal Chemistry Technol Biotechnol**. 72: 289-302. 1998.

VASSILEV, S.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.; VASSILEVA, C. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**. 105. 40–76. 2013.

VELA, N., CALÍN, M., ANEZ-GASCON, Y., M.J., GARRIDO, I., PEREZ-LUCAS, G., FENOLL, J., NAVARRO, S. Photocatalytic oxidation of six endocrine disruptor chemicals in wastewater using ZnO at pilot plant scale under natural sunlight. **Environmental Science Pollution Control** 2018.

VILELA, C.L.E.; BASSIN, J.P.; PEIXOTO, R.S. Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection. **Environmental Pollution**, v.235, p.546-559, 2018.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. 452 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias). 2005.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, CÉCILE; GRENIER-LOUSTALOT, MARIE-FLORENCE. Occurrence of Pharmaceuticals and Hormones in Drinking Water Treated from Surface Waters. **Environment. Chemistry. Letter**. 9. 103-114. 10.1007/s10311-009-0253-7. 2009.

WALKER, D. B.; , D. J.; , C.P.; FITZSIMMONS, K. Chapter 16 - Surface Water Pollution. **Environmental and Pollution Science** (Third Edition), p. 261-292, 2019.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762-787, 2016.

WU, Q.; SHI, H.; ADAMS, C.D.; TIMMONS, T.; MA, Y. Oxidative removal of selected endocrine-disruptors and pharmaceuticals in drinking water treatment systems, and identification of degradation products of triclosan. **Science of the Total Environment**, v. 439, p. 18-25, 2012.

XU, L.J.; CHU, W.; GRAHAM, N. Atrazine degradation using chemical-free process of USUV: analysis of the micro-heterogeneous environments and the degradation mechanisms. **Journal of Hazard Mater**. 275, 166–174, 2014.

YAP, C.L.; GAN. S.; NG, H.K. Fenton Based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons – contaminated soils. **Chemosphere**, v.83, p.1414- 1430, 2011.

YARGEAU, V. Water and wastewater treatment: Chemical processes. **Metropolitan Sustainability**, pp.390-405. 2012.

ZEGHIOUD, H.; KHELLAF, N.; DJELAL, H.; AMRANE, A.; BOUHELASSA, M. Photocatalytic reactors dedicated to the degradation of hazardous organic pollutants: kinetics. Mech. Aspects Des. **Chemical Engineering Communications** 203:1415–1431, 2016.

ZHANG, A. Degradation of refractory pollutants under solar light irradiation by a robust and self-protected ZnO/CdS/TiO₂ hybrid photocatalyst. **Water Research**, [S.l.], v. 92, p. 78-86, abr. 2016.

ZHANG, C.M.; XU, L.M.; XU, P.C, WANG, X.C. Elimination of viruses from domestic wastewater: requirements and technologies. **World Journal Microbiology Biotechnology**. 2016.

ZHANG, G., ZHANG, P., FAN, M. Ultrasound-Enhanced Coagulation for Microcystis aeruginosa Removal. **Ultrasonics Sonochemistry**, 16 (3), 334-338. 2009

ZHANG, X. Nitrate in shallow groundwater in typical agricultural and forest ecosystems in China, 2004–2010. **Journal of Environmental Sciences**, [S.l.], p. 1007-1014, out. 2012.

ZHANG, X.; LIANG, P.; SHI, J.; WEI, J.; HUANG, X. Using a glass fiber separator in a singlechamber air-cathode microbial fuel cell shortens start-up time and improves anode performance at ambient and mesophilic temperatures. **Bioresource Technology**. 130C. 529-535. 2013.

ZHAO, X., DU, P., CAI, Z., WANG, T., FU, J., LIU, W. Photocatalysis of bisphenol A by an easy-settling titania/titanate composite: effects of water chemistry factors, degradation pathway and theoretical calculation. **Environment. Pollution**. 232, 580–590.2018

ZHAO, C.; YANG, B.; HAN, J.; MENG, Y.; YU, L.; HOU, D.; WANG, J.; ZHAO, Y.; ZHAI, Y.; WANG, S.; SUN, X. Preparation of carboxylic multiwalled-carbon-nanotube–modified poly(m-phenylene isophthalamide) hollow fiber nanofiltration membranes with improved performance and application for dye removal. **Applied Surface Science**, v. 453, p. 502–512, 2018.

ZHAO, D.; CHEN, C.; WANG, Y.; JI, H.; MA, W.; ZANG, L.; ZHAO, J. Surface Modification of TiO₂ by Phosphate: Effect on Photo- catalytic Activity and Mechanism Implication. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.112, p.5993–6001, 2008.

ZHAO, Z.; ZHOU, Y.; WAN, W.; WANG, F.; ZHANG, Q.; LIN, Y. Nanoporous TiO₂/polyaniline composite films with enhanced photoelectrochemical properties. **Materials Letters**, v.130, p.150–153, 2014.

ZHONG, L.; HAGHIGHAT, F. Photocatalytic air cleaners and materials technologies—abilities and limitations. **Build. Environment**, 91, 191–203, 2015.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química. Nova**. 1998.

ZUO Y, ZHANG K, ZHOU S. Determination of estrogenic steroids and microbial and photochemical degradation of 17a-ethinylestradiol (EE2) in lake surface water, a case study. **Environment Science: Processes Impacts** 2013.

APÊNDICE A- MODELAGEM CINÉTICA

Balanço de Massa sobre A:

$$-dC_A dt = (k_3 + k_1)C_A \quad (\text{A-1})$$

Balanço de Massa sobre B:

$$dC_B dt = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (\text{A-2})$$

Sabendo-se que em $t = 0$,

$$C_A = C_{A0} = 1 \text{ e que } C_B = C_{B0} = 0. \quad (\text{A-3})$$

Com base nas condições descritas em (A-3), a equação (A-1) fica:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_3 + k_1)dt \rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A} = (k_3 + k_1) \int_0^t dt \quad (\text{A-4})$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = (k_3 + k_1)t \rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-(k_3 + k_1)t} \quad (\text{A-5})$$

$$C_A = e^{-(k_3 + k_1)t} \quad (\text{A-6})$$

Substituindo as condições de A-3 na equação A-2, temos:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_A = k_2 e^{-(k_3 + k_1)t} \quad (\text{A-7})$$

Têm-se então:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = 0 \quad (\text{A-8})$$

E C_B :

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 dt \rightarrow \ln C_B = -k_2 t + k \quad (\text{A-9})$$

$$C_B = C_1 e^{-k_2 t} \quad (\text{A-10})$$

Logo:

$$-k_2 C_1 e^{-k_2 t} + C'_1 e^{-k_2 t} + k_2 C_1 e^{k_2 t} = k_1 e^{-(k_3+k_1)t} \quad (\text{A-11})$$

$$C'_1 e^{-k_2 t} = k_1 e^{-(k_3+k_1)t} \rightarrow C'_1 = k_1 e^{-(k_3+k_1-k_2)t} = k_1 e^{-(k_3+k_1)t} + C \quad (\text{A-12})$$

Reescrevendo a equação:

$$C_B = C_1 e^{-k_2 t} = \left(-\frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1-k_2)t} + C \right) e^{-k_2 t} \quad (\text{A-13})$$

$$C_B = C e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1)t} \quad (\text{A-14})$$

Substituindo as condições de A-3 na equação A-14, teremos o valor de C:

$$0 = C - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} \rightarrow C = \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} \quad (\text{A-15})$$

Logo, a expressão de C_B :

$$C_B = \left(\frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1-k_2)t} \right) e^{-k_2 t} \quad (\text{A-16})$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1)t} \quad (\text{A-17})$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-(k_3+k_1)t}) \quad (\text{A-18})$$

Como:

$$C_r = C_A + C_B$$

$$C_r = e^{-(k_3+k_1)t} + \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1)t} \quad (\text{A-19})$$

$$C_r = \left(1 - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} \right) e^{-(k_3+k_1)t} + \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \quad (\text{A-20})$$

$$C_r = \frac{k_3 - k_2}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1)t} + \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} = \frac{[COT]}{[COT_0]} \quad (\text{A-21})$$

Expressão final para C_r é:

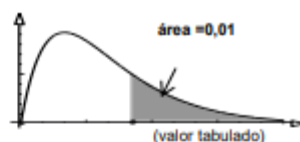
$$\frac{C_A + C_B}{C_A^0} = \frac{COT}{COT^0} = \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_3 - k_2}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-(k_1 + k_3)t} \quad (A-22)$$

k_3 pode ser muito menor do que k_1 ou k_2 :

$$\frac{C_A + C_B}{C_A^0} = \frac{COT}{COT^0} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \quad (A-23)$$

ANEXO A – TABELA DE DISTRIBUIÇÃO F

TABELA VI Distribuição
F de Snedecor
 $\alpha = 0,05$



g/ denom.	graus de liberdade no numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08
45	4,06	3,20	2,81	2,58	2,42	2,31	2,22	2,15	2,10	2,05
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93