



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

TATIANE SANTOS SUASSUNA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA VISANDO A
DEGRADAÇÃO DE HORMÔNIOS SINTÉTICOS DE ÁGUAS DE SUPERFÍCIE.**

João Pessoa, PB
2020

TATIANE SANTOS SUASSUNA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA VISANDO A
DEGRADAÇÃO DE HORMÔNIOS FEMININOS DE ÁGUAS DE SUPERFÍCIE.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial à banca examinadora no Curso Química Industrial do Centro de Tecnologia (CT), Campus I da Universidade Federal da Paraíba. Orientador: Rennio Félix de Sena.

JOÃO PESSOA – PB
2020

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA VISANDO A
DEGRADAÇÃO DE HORMÔNIOS FEMININOS DE ÁGUAS DE SUPERFÍCIE.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como
requisito para obtenção do grau de Bacharel em
Química Industrial à banca examinadora no Curso
Química Industrial do Centro de Tecnologia (CT),
Campus I da Universidade Federal da Paraíba.
Orientador: Rennio Félix de Sena.

RESULTADO: _____ NOTA: _____

João Pessoa- PB, ____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rennio Félix de Sena
(Orientador)
UFPB

Profa. Dra. Ana Flávia Santos Coelho
(Examinador)
UFPB

Prof. Dr. Prof. Dr. Raul Rosenhaim
(Examinador)
UFPB

DEDICATÓRIA

À Deus, minha família, amigos, colegas e professores, minha eterna gratidão por todo o apoio que recebi durante essa jornada e por compartilhar comigo seus conhecimentos que tanto contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me concedido o dom da vida e por ter sido a base para todas as minhas conquistas, por ter me dado a coragem de acreditar que sou capaz e pela força, nas diversas vezes que pensei em desistir.

Agradeço a minha mãe, Maria Iraci Santos de Melo, e meu pai José Suassuna Filho, que me ensinaram, através do exemplo, a vencer as dificuldades da vida e me incentivaram a continuar.

Agradeço as minhas irmãs, Daniela Suassuna e Eduarda Suassuna, que sempre estiveram dispostas a me ajudar e de maneira indireta contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Agradeço a Saulo Mariano, por ser meu porto seguro e nunca me deixar esquecer o quanto eu sou capaz, por me ajudar a levantar em meus momentos de fraqueza, contribuindo para a realização do meu sonho.

A minha querida amiga, Amanda Trindade por me fazer enxergar o poder da amizade e ficar ao meu lado todas as vezes em que precisei de ajuda.

Aos meus colegas de laboratório, Wendel, Yanna e Eduarda por toda a ajuda neste percurso.

A todos os professores da UFPB que me ensinaram e me apoiaram em todos os sentidos, me ajudando a crescer profissionalmente, em especial a Julice Dutra por toda a sua paciência, Ana Flávia pela sua dedicação e Raul Rosenhaim por todo conhecimento compartilhado. Agradeço ao meu orientador Rennio Félix de Sena, por acreditar em mim e me conduzir pelo caminho da realização desse trabalho apesar das dificuldades.

EPÍGRAFE

“Por isso não tema, pois estou com você;
Não tenha medo, pois sou o seu Deus.
Eu o fortalecerei e o ajudarei;
eu o segurarei com a minha mão direita vitoriosa.”
(Isaías 41:10)

RESUMO

Contaminantes ou poluentes emergentes são compostos químicos que não fazem parte do monitoramento de rotina em sistemas de tratamento de água, ou seja, não estão regulamentados em nenhuma legislação, mas vêm sendo detectados em diferentes matrizes ambientais e podem apresentar um potencial de causar efeitos desfavoráveis ao meio ambiente e aos seres humanos. Desse modo, o tema tem despertado o interesse de alguns cientistas, que estudam esses contaminantes e suas formas de degradação. Dentre os resíduos estudados, encontram-se os fármacos e hormônios como, por exemplo, os anticoncepcionais. A linha de pesquisa deste trabalho estuda a degradação de hormônios anticoncepcionais à base de progesterona e estrogênio sintéticos através de processos como o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, que é um tipo de processo oxidativo avançado (POA) que consiste na geração do radical hidroxila (HO^*) a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada pela irradiação UV, e Foto-Fenton que se baseia na geração do radical hidroxila (HO^*) a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por íons de ferro em condições ácidas e a presença de radiação UV. Foram realizados 9 ensaios de degradação; 2 utilizando apenas a amostra diluída e irradiação ultravioleta, 3 de Fotólise de H_2O_2 e 4 de Foto-Fenton. Os melhores resultados foram na Fotólise de H_2O_2 e no Foto-Fenton atingindo, respectivamente, 49,0% e 57,7% de degradação em um dos seus experimentos. E, para o processo utilizando apenas a irradiação ultravioleta, não houve nenhuma remoção.

Palavras-Chave: Processos oxidativos avançados, foto-fenton, fotólise, hormônios.

ABSTRACT

Contaminants or emerging pollutants are chemical compounds that are not part of routine monitoring in water treatment systems, that is, they are not regulated in any legislation, but have been detected in different environmental matrices and may have the potential to cause adverse effects to the environment and human beings. Thus, the topic has aroused the interest of some scientists, who study these contaminants and their forms of degradation. Among the studied residues, there are drugs and hormones, such as contraceptives. The research line of this work studies the degradation of contraceptive hormones based on synthetic progesterone and estrogen through processes such as the H_2O_2 / UV system, which is a type of advanced oxidative process (POA) that consists of the generation of the hydroxyl radical (HO^*) from the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by UV irradiation, and Foto-Fenton which is based on the generation of the hydroxyl radical (HO^*) from the decomposition of hydrogen peroxide catalyzed by iron ions in acidic conditions and the presence of UV radiation. 9 degradation tests were carried out; 2 using only the diluted sample and ultraviolet irradiation, 3 from Photolysis of H_2O_2 and 4 from Photo-Fenton. The best results were in Photolysis of H_2O_2 and Photo-Fenton, reaching, respectively, 49.0% and 57.7% of degradation in one of their experiments. And, for the process using only ultraviolet irradiation, there was no removal.

Keywords: Advanced oxidative processes, photo-fenton, photolysis, hormones.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mulheres de 18 a 49 anos de idade que ainda menstruam e usam algum método para evitar a gravidez no ano de 2013	17
Figura 2 - Rotas de contaminação e exposição humana a contaminantes	19
Figura 3 - Espectro de absorção da algestona acetofenida e enantato de estradiol	29
Figura 4 - Curva de calibração do injetável de algestona acetofeninda e enantato de estradiol	30
Figura 5 - Curva de calibração do injetável de algestona acetofeninda e enantato de estradiol	31
Figura 6 - Curva de calibração do injetável de algestona acetofeninda e enantato de estradiol	32
Figura 7 - Gráfico do teste de degradação contendo algestona acetofenida em pH=7, sob influência da irradiação UV	33
Figura 8 - Gráfico do teste de degradação contendo algestona acetofenida em pH=4, sob influência da irradiação UV	34
Figura 9 - Gráfico da porcentagem de degradação do injetável pelo processo Amosrta/UV	35
Figura 10 - Gráfico da degradação do Experimento C em pH=3	36
Figura 11 - Gráfico da degradação do Experimento D em pH=3	37
Figura 12 - Gráfico da degradação do Experimento E em pH=3	38
Figura 13 - Gráfico da porcentagem de degradação do injetável pelo processo H ₂ O ₂ /UV ...	39
Figura 14 - Gráfico da degradação do Experimento F em pH=3	40
Figura 15 - Gráfico da degradação do Experimento G em pH=3	41
Figura 16 - Gráfico da degradação do Experimento H em pH=3	42
Figura 17 - Gráfico da degradação do Experimento I em pH=3	43
Figura 18 - Gráfico da porcentagem de degradação do injetável pelo processo H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais contaminantes aquáticos considerados emergentes.....	16
Tabela 2 - Propriedades da Algestona acetofenida e Enantato de Estradiol.....	18
Tabela 3 - Métodos convencionais no tratamento de água.....	20
Tabela 4 - Processos oxidativos avançados	22
Tabela 5 - pH da solução usada no teste de degradação para o sistema amostra/UV	33
Tabela 6 - Concentrações utilizadas no teste H ₂ O ₂ /UV	35
Tabela 7 - Porcentagens de remoção dos ensaios com H ₂ O ₂ /UV	38
Tabela 8 - Concentrações utilizadas no teste H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	40
Tabela 9 - Porcentagens de remoção dos ensaios com H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS.....	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
4.1 Contaminantes emergentes	15
4.2 Algestona acetofenida e enantato de estradiol	16
4.3 Contaminação da água	18
4.4 Alternativas na remoção de contaminantes emergentes	19
4.5 Processos oxidativos avançados	21
4.5.1 Fotólise de H ₂ O ₂	22
4.5.2 Fenton.....	23
4.5.3 Foto-Fenton	24
4. MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 Material	26
4.2 Métodos	26
4.2.1 Preparo das soluções	26
4.2.2 Testes de degradação.....	27
4.2.3 Curva de calibração.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 Espectros de absorção (varredura)	29
5.2 Curvas de calibração	30
5.2.1 Amostra/UV	30
5.2.2 H ₂ O ₂ /UV.....	30
5.2.3 Foto-Fenton	31
5.3 Degradação da Algestona acetofenida e enantato de estradiol	32
5.3.1 Amostra/UV	32
5.3.2 Amostra/H ₂ O ₂ /UV.....	35
5.3.3 Foto-Fenton	39
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
7. REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

Existem diversos tipos de contraceptivos, os quais se encontram os injetáveis combinados de hormônios sintéticos de progesterona e estrogênio, que, devido a sua composição ser líquida e sua indicação ser para 1 mês de contracepção, vêm em quantidade e concentração satisfatórias para o acompanhamento e estudo da degradação.

A chegada desses tipos de fármacos nos recursos hídricos, seja por descarte sem tratamento, seja por efluentes provenientes de estações, que têm baixa ou moderada eficiência na remoção dessa classe de fármacos, pode causar uma contaminação nos recursos hídricos (BOTTONI; CAROLI; CARACCILO, 2010).

Estudos mostram a ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos em matrizes ambientais como esgoto sanitário, efluente de estações de tratamento de esgoto e águas superficiais, dentre os citados, encontram-se hormônios naturais e sintéticos de progesterona e estrogênio (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; LIMA *et al.*, 2017).

Desta forma, existe uma necessidade de desenvolver uma forma de mitigar potenciais efeitos que esses resíduos possam causar para a vida aquática. Segundo dados obtidos por Lima *et al.* (2017) pode-se inferir que, ainda que o tratamento primário das estações de tratamento diminua a carga poluidora destes líquidos, tratamentos utilizando procedimentos diversos como processos oxidativos avançados e separação por membrana, que também possuem uma boa faixa de remoção de alguns contaminantes, podem ser incorporados nas estações como uma forma de atenuar problemas relacionados a esses contaminantes persistentes.

Dentre esses procedimentos existentes, destacam-se os Procedimentos Oxidativos Avançados ou também conhecidos POA's, os quais são utilizados componentes com altas capacidades oxidantes de maneira tal que causam a degradação de compostos orgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Neste Trabalho, foram escolhidos os processos de Fotólise de H_2O_2 e Foto-Fenton. A Fotólise de H_2O_2 é um processo de oxidação que utiliza irradiação ultravioleta, como catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila, que tem efetividade na degradação de vários poluentes orgânicos. O Foto-fenton, por sua vez,

utiliza fontes de Ferro (II) ou Ferro (III) como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio, em meio ácido e também ocorre sob irradiação ultravioleta.

De acordo com Brito e Silva (2012), as reações de Fenton sofrem influência do pH do meio devido à dependência que a reação tem com o tipo de ferro que está presente no meio. O pH ótimo é em torno de 3,0 nas reações de Foto-fenton, abaixo desse valor ocorre a formação de alguns complexos e acima deste valor de pH, os íons férricos começam a formar óxidos e precipitar, desfavorecendo as reações de Foto-fenton (Machuleke *et al.* 2012, apud SACAMOTO, 2014).

Esses processos possuem grandes potenciais devido as suas simplicidades de execução, uma vez que as reações ocorrem tanto à temperatura como à pressão ambientes e se aplicam a um amplo número de compostos, além de o ferro, um dos reagentes utilizados no processo, ser um dos elementos mais abundantes da terra.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de alguns POA's para a degradação da algestona acetofenida e enantato de estradiol em águas sintéticas produzidas em laboratório.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Utilizar processos de oxidação avançada como a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e o Foto-Fenton para degradação de hormônio injetável, utilizando fontes de Fe^{2+} e H_2O_2 como catalisadores, e uma fonte de irradiação ultravioleta, com lâmpadas UV de vapor de mercúrio (UV-Hg).

Objetivos específicos:

Avaliar a capacidade de degradação do hormônio Algestona acetofenida e Enantato de estradiol utilizando os processos de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Foto-Fenton (usando UV-Hg);

Estudar o tratamento do processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Foto-Fenton, avaliando a influência da irradiação UV, do tempo de residência, do pH, da concentração de peróxido de hidrogênio e da fonte de ferro na eficiência do processo, acompanhando a degradação com um espectrofotômetro UV/VIS.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Contaminantes emergentes

Contaminantes emergentes são micropoluentes que abrangem diversos compostos, que são detectados em diferentes compartimentos ambientais como o solo ou água. Esses tipos de poluentes apresentam origens como efluentes domésticos, industriais, hospitalares; efluentes provenientes das atividades agrícola e pecuária, podendo também ser de origem biológica (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Entre esses contaminantes encontram-se os hormônios, e devido ao aumento contínuo da concentração destes poluentes nos esgotos domésticos e a possibilidade em gerar efeitos negativos nos ambientes aquáticos, eles têm chamado cada vez mais a atenção. O aumento de concentração de hormônios nos esgotos está ligado ao uso de medicamentos terapêuticos hormonais, dentre eles os anticoncepcionais, que depois de ingeridos pelo organismo humano, têm seu excesso liberado pela urina e pelas fezes, chegando nas redes de esgoto e, em seguida, às respectivas estações de tratamento de esgotos (RIBEIRO, 2013).

A Tabela 1 mostra alguns dos principais contaminantes considerados emergentes datados de 2012 e, ao longo dos anos, vem crescendo a detecção e quantificação de cada vez mais destes micropoluentes, e como muitos deles são relativamente recentes a Resolução 430/2011 (BRASIL, 2011), que trata da gestão do lançamento de efluentes em corpos de águas receptores, não estabelece limites que contemple o descarte de alguns deles como os hormônios, em águas superficiais e subterrâneas.

Tabela 1 - Principais contaminantes aquáticos considerados emergentes

Classes	Compostos majoritários
Produtos de desinfecção	Bromatos, tri-halometanos, ácido tricloroacético
Substâncias inorgânicas	Arsênio, chumbo, cobre, selênio, tálio
Compostos orgânicos	Acrilamidas, benzopirenos, dioxinas, clorobenzenos, lindano, alquilfenóis
Fármacos	Diversas classes terapêuticas
Produtos de higiene pessoal	Fragrâncias, triclosan, agentes de proteção solar
Hormônios	Etinilestradiol, estrona, dietilestilbestrol, fitoestrógenos
Agentes para tratamento de água	Cloraminas, dióxido de cloro

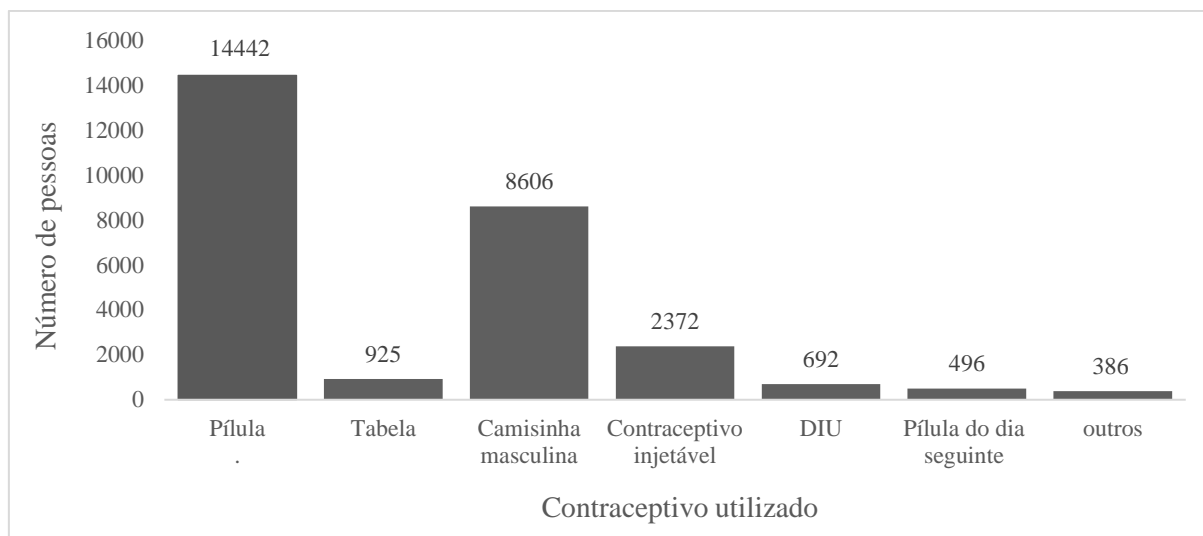
Fonte: Gama (2012)

4.2 Algestona acetofenida e enantato de estradiol

Contraceptivos hormonais são métodos utilizados entre as mulheres com a finalidade de regular o ciclo menstrual ou de inibir a ovulação, dificultando a fecundação. Medicamentos desse tipo têm a formulação combinada de um estrogênio e um progestagênio, podendo apresentar-se também em uma forma simples contendo apenas o progestagênio. Pode ser encontrado nas formas oral, intramuscular e também implantes apresentando diversas concentrações (RIBEIRO *et al.*, 2018).

A Figura 1 mostra os resultados obtidos da Pesquisa Nacional de Saúde realizada em 2013 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), os dados mostram a preferência de métodos anticoncepcionais escolhidos entre mulheres de 18 a 49. O uso de injetáveis, segundo a pesquisa, alcançou o terceiro lugar entre todos os métodos contraceptivos e o segundo considerando apenas os métodos hormonais.

Figura 1 – Mulheres de 18 a 49 anos de idade que ainda menstruam e usam algum método para evitar a gravidez no ano de 2013



Fonte: IBGE (2013)

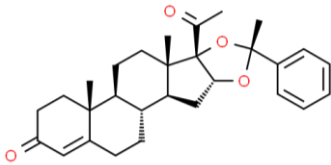
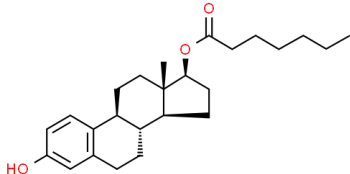
Uma pesquisa realizada em 2016, mostrou que 79% das mulheres utilizaram algum tipo de método contraceptivo hormonal naquele ano, um número que é 28% maior do que o registrado em 1970 que apresentava um uso de 51% (BRASIL, 2016) e dados de uma pesquisa realizada em Patos – PB por Souza *et al.* (2016) mostram as pílulas combinadas de uso contínuo como o mais utilizado, seguido dos injetáveis mensais.

O uso de Contraceptivos Injetáveis revela uma alternativa à usuária que não consegue se adaptar à utilização do contraceptivo oral devido ao esquecimento ou reações adversas como náuseas ou desconfortos digestivos que podem ser causados pelo uso da pílula, (MITRE *et al.*, 2006). Os injetáveis podem se apresentar de duas maneiras: injetáveis combinados (mensais) e os injetáveis só de progestógeno (trimestrais).

Os contraceptivos injetáveis combinados são compostos por estrogênio e progestogênios. Existem 3 formulações atualmente disponíveis no Brasil, são elas: Acetato de Medroxiprogesterona 25 mg + Cipionato de Estradiol 5 mg; Enantato de Noretisterona 50 mg + Valerato de Estradiol 5; Algestona Acetofenida 150 mg + Enantato de Estradiol 10 mg (FINOTTI, 2015). Para este trabalho foi escolhida a terceira formulação, que é o injetável mensal mais usado no Brasil.

A Algestona acetofenida ($C_{29}H_{36}O_4$) e o Enantato de Estradiol ($C_{25}H_{36}O_3$) são hormônios utilizados em fármacos para a produção de anticoncepcionais injetáveis, algumas de suas propriedades físico-químicas mais importantes estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades da Algestona acetofenida e Enantato de Estradiol

	Algestona Acetofenida	Enantato de Estradiol
Estrutura		
Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	448,594	384,552
Solubilidade (mg.L ⁻¹)	0,02864	0,006894
Densidade	1,2±0,1 g/cm ³	1,1±0,1 g/cm ³
Log Kow	5,53	7,40

Fonte: Chemspider (2018a); Chemspider (2018b)

A associação da algestona acetofenida (150 mg), derivado da progesterona – eficiência progestacional superior à progesterona – com um pró-fármaco de éster de estradiol, o enantato de estradiol (10 mg), compõe o injetável que é o mais usado no Brasil. Esta composição tem sido comercializada como Perlutan®, possuindo uma formulação contendo estrógeno associado ao progestágeno, semelhante à encontrada em pílulas anticoncepcionais orais combinadas (RODRIGUES, 2016).

4.3 Contaminação da água

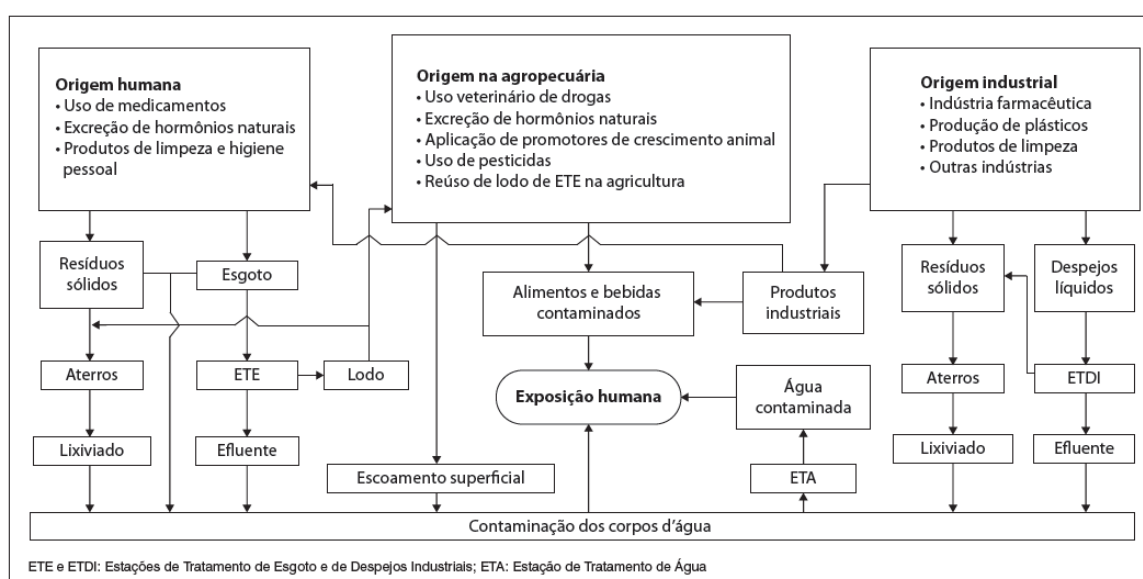
A contaminação das águas é um problema que apresenta riscos não só para a saúde humana, como também para o meio ambiente. Nesse sentido, monitorar a qualidade da água faz-se necessário para verificação dos contaminantes emergentes que vêm comprometendo este recurso e para que se possa atingir a sustentabilidade, ensejando um comportamento positivo nos setores de pesquisa e desenvolvimento.

O lançamento de poluentes em corpos de água vem aumentando devido ao crescimento das atividades antropocêntricas e ao desenvolvimento mundial (NÖDLER *et al.*, 2016). A descarga pode atingir redes de coleta de esgoto através do lançamento de águas residuárias de origem doméstica, hospitalar ou industrial de maneira direta e sem o

devido tratamento, e também por efluentes de estações cuja eficiência de remoção é baixa ou moderada (BOTTONI, P.; CAROLI, S.; CARACCILO, 2010; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

A Figura 2 mostra que através de diversas matrizes ambientais os contaminantes podem chegar à exposição humana e aos corpos de água.

Figura 2 - Rotas de contaminação e exposição humana a contaminantes



Fonte: Aquino, Brandt e Chernicharo (2013)

Estudos realizados em águas tratadas e mananciais mostram que houve detecção de fármacos, hormônios e agrotóxicos, dentre eles estão a atrazina, amoxicilina, progesterona, paracetamol, ácido acetil salicílico, 17α -etinilestradiol, 17β -estradiol, entre outros (RAIMUNDO, 2011; SILVA *et al.*, 2016). Dito isso, a busca por métodos de remoção de micropoluentes que se sobreponham aos atualmente existentes faz-se necessária.

4.4 Alternativas na remoção de contaminantes emergentes

A água é um recurso natural essencial para a manutenção da vida, e sua manutenção para garantir a vida humana e o equilíbrio do meio ambiente é de extrema

necessidade. Sendo assim, métodos como descritos da Tabela 3 são comumente aplicados para o tratamento deste recurso.

Tabela 3 - Métodos convencionais no tratamento de água

Tratamentos físicos	Tratamentos químicos
Adsorção por carvão ativado	Catálise
Centrifugação	Hidrólise
Destilação	Neutralização
Filtração	Oxidação
Floculação	Redução
sedimentação	Precipitação
ultrafiltração	Fotólise
Eletrodíálise	Ozonólise
Troca iônica	Tratamentos biológicos
Adsorção em material polimérico	Lodo ativado
Osmose reversa	Lagoa aerada
Arraste a ar	Tratamento enzimático
Extração líquido-líquido	Digestão anaeróbia

Fonte: Gama (2012)

Tratamentos físicos são métodos que promovem a mudança de fase do material a ser removido, e para o caso de contaminantes emergentes, esse tipo de tratamento não é muito efetivo, pois um tratamento posterior deve ser feito para a remoção da outra fase em que o material se encontra após o processo físico.

Tratamentos químicos e biológicos são largamente utilizados, mas alguns deles não se mostraram tão eficazes e apresentaram resistência a certos tipos de medicamentos, removendo apenas poucas parcelas. Estudos realizados mostraram que em tratamentos primários houve apenas a remoção de 30-50% de alguns fármacos, com o 17 β -estradiol apresentando uma remoção de apenas 20%, alguns fármacos ficaram abaixo de 25% para compostos hidrofílicos e alcançaram uma média de 60% em compostos lipofílicos (CARBALLA *et al.*, 2004; CARBALLA; OMIL; LEMA, 2005).

Por conseguinte, pesquisadores têm despertado o interesse por formas de tratamento que mostrem uma maior taxa de remoção. Entre os processos que vêm sendo

estudados, estão os Processos de Oxidação Avançada (POA), que vêm recebendo grande atenção da comunidade científica e industrial, como uma alternativa para a degradação de compostos orgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2018).

4.5 Processos oxidativos avançados

Processos Oxidativos Avançados (POA's) são definidos como processos baseados na formação do radical hidroxila (HO^{\bullet}), uma espécie altamente oxidativa e não seletiva, com capacidade de degradar uma grande variedade de compostos orgânicos, devido ao seu elevado potencial de redução, levando-os à CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. Os POA's têm sido apontados como uma tecnologia eficiente para o tratamento de efluentes contendo fármacos (RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2014; MUNTER, 2001).

Segundo Tambosi (2005), os processos oxidativos avançados apresentam diversas vantagens, podendo-se citar: mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase; podem ser usados combinados com outros processos de pré e pós tratamento; tem forte poder oxidante, com rápida cinética de reação; geralmente não necessitam um pós tratamento ou disposição final; são capazes de mineralizar os contaminantes e não formar sub-produtos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas; geralmente melhoram as propriedades sensoriais da água tratada; em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo.

A depender da estrutura do contaminante orgânico, o tipo de reação que ocorre envolvendo o radical hidroxila pode diferir, sendo elas: reações com abstração de átomos de hidrogênio, adições eletrofílicas, que ocorrem de maneira geral em moléculas insaturadas ou aromáticas; transferência eletrônica, que ocorre quando a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavorecidas; e por fim, reações radical-radical, que são indesejadas pois podem consumir os radicais hidroxilas gerados durante a reação, prejudicando a eficiência do processo (NOGUEIRA, 2007).

A Tabela 4 mostra os POA's aplicados atualmente, entre eles encontram-se a reação de Fenton, baseada na formação de radicais hidroxila provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, e o Foto-Fenton que promove formação adicional de radicais hidroxila e íons Fe^{2+} por meio da irradiação do aquocomplexo de ferro disponível no meio.

Tabela 4 - Processos oxidativos avançados

	O ₃ em pH > 8,5
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV
Ozonização	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /CAT
	O ₃ /UV
Fotólise de H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV
Foto-catálise	TiO ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
Fenton	H ₂ O ₂ /Fe ₂₊
Foto-Fenton	Fe ²⁺ OU Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV

Fonte: Gama (2012) e Munter (2001)

4.5.1 Fotólise de H₂O₂

A fotólise envolve a interação entre radiação e moléculas com o objetivo de dissocia-las; uma grande quantidade de energia associada a irradiação UV gera a fotólise de compostos como a água, por exemplo (ARAUJO, 2002). Com base nisso, a fotólise do H₂O₂, que é a interação entre o peróxido de hidrogênio e a radiação UV, gera radicais (HO*) que atuam na oxidação de compostos orgânicos.

O uso de H₂O₂/UV tem se mostrado efetivo em processos de degradação de compostos orgânicos presente em efluentes secundários e na remoção de cor (ARAÚJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; MARTINS *et al.*, 2011;).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), a fotólise do peróxido de hidrogênio com UV resulta na geração de radicais hidroxila; os pesquisadores afirmam que há a formação de dois (HO*) a partir de uma molécula de H₂O₂, havendo a possibilidade de ocorrer a recombinação destes radicais voltando a formação da molécula de H₂O₂.

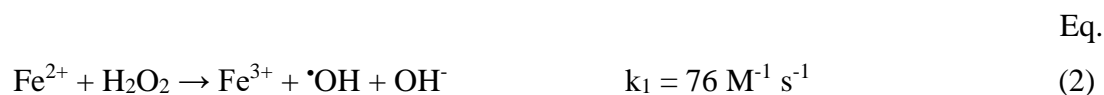
A EPA (1998) sugere um mecanismo de geração dos radicais (HO*) pelo processo de fotólise do H₂O₂ conforme a Eq. (1).



4.5.2 Fenton

Dentre os Processos oxidativos avançados, encontra-se as reações de Fenton, que recebe este nome por ter sido descoberta pelo pesquisador Fenton (FENTON, 1894); segundo ele, na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio, ocorre a oxidação catalítica de ácido tartárico. Por si só, o peróxido de hidrogênio não é um bom oxidante para a maioria dos compostos orgânicos, então ao combinar sais de ferro, da forma que foi proposta por Fenton, ocorre a decomposição catalítica do peróxido e gera radicais hidroxila, que possuem alto poder oxidante (ARRUDA; JARDIM, 2007).

Nogueira *et al.* (2007) apresenta em seu estudo algumas reações e suas respectivas constantes de velocidade (2-8) que podem estar incluídas no mecanismo que descreve as reações de Fenton:



A Eq. (2) é a reação na qual se encontra o fundamento do processo, em que ocorre a formação dos radicais de hidroxila, provenientes da decomposição do peróxido de hidrogênio. Quando não há um substrato presente, a hidroxila presente pode oxidar um íon Fe^{2+} Eq. (3). As equações 3-7 evidenciam a decomposição do peróxido de hidrogênio pelos íons férricos gerados, levando-o à H_2O e O_2 .

Quando há o excesso de peróxido de hidrogênio no processo, pode ser gerado o radical hidroperoxila, pois a velocidade de reação entre o ferro e o peróxido Eq. (2) é

menor ($k_1 = 76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que a reação entre o peróxido e a hidroxila Eq. (8) ($k_7 = 2,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), fazendo com que essa última acabe tendo uma preferência, o que é indesejado, pois a hidroperoxila possui um potencial de redução ($E_0 = 1,42 \text{ V}$) menor que a hidroxila ($E_0 = +2,80 \text{ V}$) (NOGUEIRA *et al.*, 2007; BRITO; SILVA, 2012).

A reação de Fenton começou a ser aplicada na oxidação de contaminantes orgânicos presentes em águas, efluentes e solo após quase um século do primeiro trabalho que envolvia esse tipo de processo. Um dos primeiros trabalhos acerca do assunto foi sobre a degradação de clorofenóis utilizando o reagente de Fenton, feito por Barbani e colaboradores (BARBANI *et al.*, 1987).

4.5.3 Foto-Fenton

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de peróxido de hidrogênio e íon férrico foi verificada por Bates e Uri (BATES, H. G. C.; URI, N., 1953). Em meio ácido, é formado um complexo (FeOH^{2+}) que, ao ser exposto à radiação UV, gera íons de ferro II e hidroxila, que é responsável pelas reações de oxidação, esse processo é conhecido por Foto-Fenton.

Eq.



Segundo Langford e Carey (1975), quando complexos de Fe^{3+} sofrem irradiação, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e oxidação do ligante (Equação 10), formando radical hidroxila.

O íon ferroso obtido através da irradiação Eq. (10), se estiver na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando uma sequência à reação de Fenton Eq. (2).

Pignatello (1992) foi o primeiro a estudar o efeito da irradiação na degradação de um contaminante orgânico, ele observou que houve um aumento da velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) sob irradiação na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{3+} quando comparado com a reação na ausência de luz.

Segundo Rodrigues-Silva *et al.* (2014) a eficácia dos processos Fenton e foto-Fenton depende das concentrações dos reagentes e da faixa do pH da solução, que deve estar entre 2,5 e 4. Caso o pH seja inferior a 2, haverá uma diminuição dos $\bullet\text{OH}$ disponíveis no meio devido ao sequestro dos radicais formados, pelo H^+ . Em pH acima de 4, o processo foto-Fenton pode sofrer perda de eficácia devido à precipitação de complexos de ferro, inibindo assim a foto-redução do Fe(III) . Caso haja alguma variação do pH ao longo do processo, a utilização de soluções ácidas ou básicas faz-se necessária para que este se mantenha na faixa desejada.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.1 Material

Amostra do injetável (Algestona acetofenida (150mgL^{-1}) e Enantato de estradiol (10mgL^{-1})), adquirido em farmácia da cidade de João Pessoa;

Peróxido de Hidrogênio P.A.;

Sulfato ferroso;

Ácido clorídrico 0,1M;

Hidróxido de sódio 0,1M

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo das soluções

A partir da amostra do anticoncepcional inicialmente com concentração de 150mg.mL^{-1} de algestona acetofenida e 10mg.mL^{-1} de enantato de estradiol, buscou-se fazer uma diluição, para servir de solução estoque, com o auxílio de uma pipeta graduada e um balão volumétrico de 1 L, utilizando como base de cálculos a acetofenida e esta foi diluída para 100mgL^{-1} . A amostra apresentou um aspecto oleoso, e houve a constatação de formação de gotículas de óleo, então foi adicionado etanol com a intenção de diluir o óleo formado.

Desta solução de 100mgL^{-1} , foram feitas outras diluições que posteriormente serviram para a construção da curva de calibração. As soluções foram preparadas em balões de 50mL com concentrações de 0, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 25 e 50mgL^{-1} de algestona acetofenida.

4.2.2 Testes de degradação

Para os testes de degradação foram preparadas diversas soluções, todas com ao auxílio de uma balança analítica, pipetas graduadas e balões volumétricos de diversos tamanhos.

Para as análises e/ou testes de degradação, cada uma das soluções preparadas em balões volumétricos foi transferida cada qual a sua vez em uma quantidade de 0,3 L para um recipiente circular refratário para condução dos processos de Fotólise e Foto-Fenton.

Os espectros de absorção na região ultravioleta visível (190-1100nm) foram obtidos através de um espectrofotômetro, onde foram feitas as análises quantitativas da concentração das amostras. Para isso, utilizou-se cubetas de quartzo de 1cm de caminho óptico.

4.2.2.1 Amostra/UV

O processo contendo apenas a amostra e irradiação UV foi realizado em um recipiente com capacidade superior a 500mL, em um reator com lâmpadas UV de vapor de mercúrio (UV-Hg). Para este sistema, foram adicionados cerca de 300mL da amostra no recipiente e, para os casos em que foram necessários, procedeu-se ao ajuste de pH. As amostras permaneceram sob agitação no reator por um período que variou de 3 a 4 horas e durante este período foram retiradas algumas amostras para o acompanhamento da degradação no espectrofotômetro UV/VIS.

Para avaliar o efeito da irradiação ultravioleta e do pH, foram realizados 2 testes variando-se o pH e mantendo-se uma concentração fixa de algestona acetofenida e enantato de estradiol.

4.2.2.2 H₂O₂/UV

O processo de fotólise foi realizado em um recipiente circular refratário com capacidade superior a 500mL, em um reator com lâmpadas UV de vapor de mercúrio (UV-Hg), sendo possível a realização de apenas um teste por vez. Para este processo de oxidação, foram adicionados cerca de 300mL da amostra no recipiente e, para os casos em que foram necessários, procedeu-se ao ajuste de pH, em seguida foi feita a adição da

quantidade de peróxido de hidrogênio desejada. As amostras foram agitadas no reator por um período que variou de 2 a 4 horas e em períodos predeterminados foram retiradas algumas amostras para o acompanhamento da degradação no espectrofotômetro UV/VIS.

Para avaliar o efeito da concentração de H_2O_2 , foram realizados 3 testes variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio entre 20 e 40mgL^{-1} para uma concentração fixa de algestona acetofenida e enantato de estradiol.

4.2.2.3 Foto-Fenton

O processo Foto-Fenton era constituído de um recipiente com capacidade superior a 500mL e um reator com irradiação UV. Foram adicionados ao recipiente a amostra, em seguida a adição de íons ferro e procedeu-se ao ajuste de pH e então adicionou-se o H_2O_2 e a solução foi levada para o reator com um sistema de entrada e saída da solução, agitação magnética e irradiação ultravioleta de vapor de mercúrio, cada amostra teve seu teste de degradação realizado separadamente, pois havia a limitação de apenas 1 teste por vez.

Para avaliar o efeito da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} foram realizados 4 testes, variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio e de Ferro(II), entre 20 e 40mgL^{-1} para o peróxido de hidrogênio, 5 a 20mgL^{-1} de Fe^{2+} e uma concentração fixa de algestona acetofenida e enantato de estradiol

4.2.3 Curva de calibração

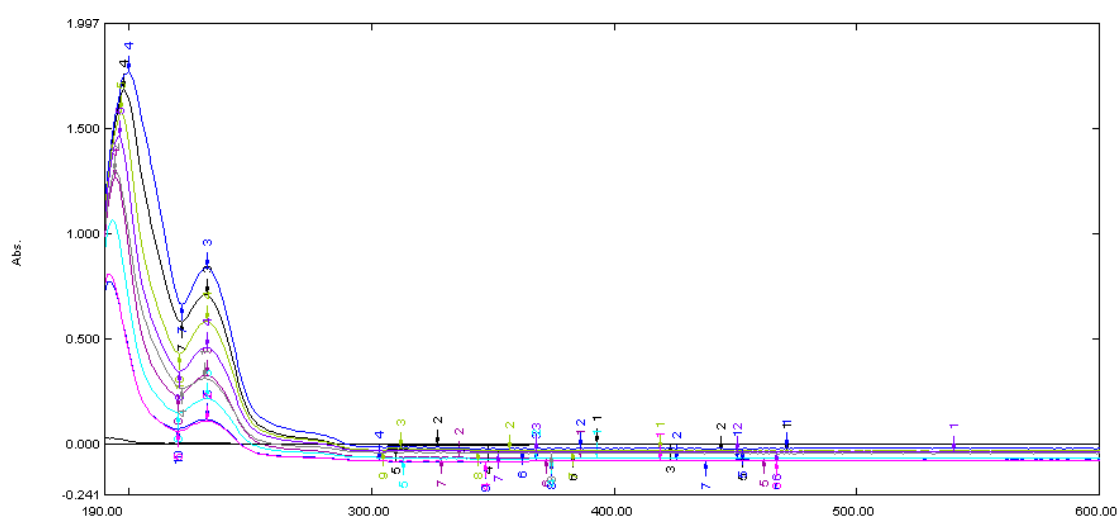
Foram utilizadas as concentrações de 0, 2, 4, 6, 10, 15, 20 e 25mgL^{-1} de enantato de estradiol para a construção das curvas de calibração no espectrofotômetro UV/VIS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Espectros de absorção (varredura)

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos para a varredura espectral de absorbância do Injetável de algestona acetofenida e enanto de estradiol que foi usado para as análises de degradação, em concentrações que variam de 2 a 50mgL⁻¹ em uma faixa de comprimento de 190-600nm.

Figura 3 - Espectro de absorção da algestona acetofenida e enantato de estradiol



Fonte: O Autor (2020)

Como pode ser observado na Figura 3, o injetável de algestona acetofenida e enantato de estradiol absorve a radiação UV em comprimentos de onda diferentes, apresentando um pico em 230-232 nm e outro variando entre 190 e 200nm.

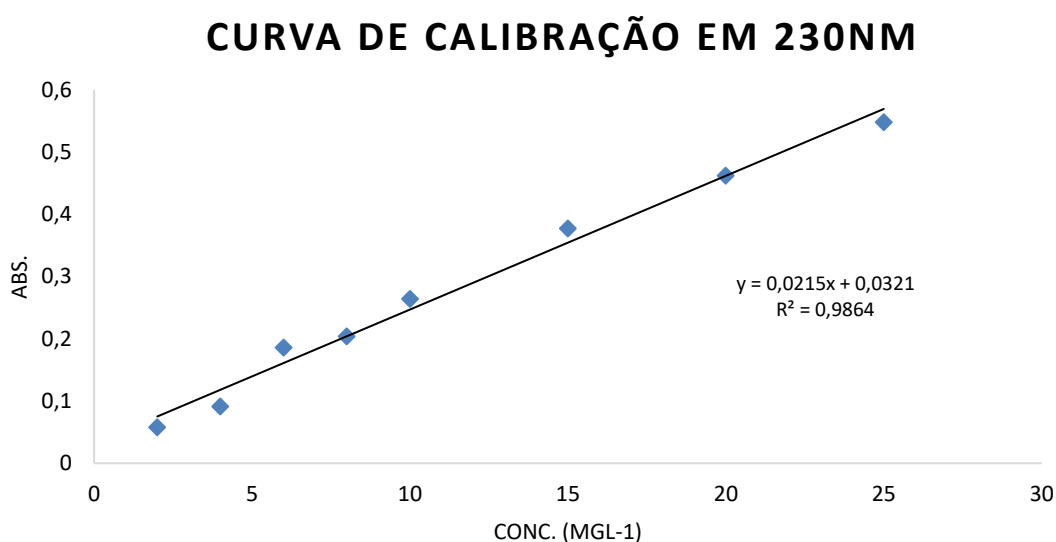
Através da Figura 3 também é possível atestar que com o aumento da concentração há o aumento da absorbância, fazendo com que tornasse possível o acompanhamento dos testes de degradação realizados neste projeto.

5.2 Curvas de calibração

5.2.1 Amostra/UV

A Figura 4 ilustra a curva de calibração da algestona acetofenida e enantato de estradiol que foi usada para os testes de degradação contendo apenas a amostra do injetável e a incidência de radiação UV. Cada um dos seus pontos foi calculado a partir de uma média de três concentrações da mesma solução padrão do injetável, que tinham as concentrações variando de 2 a 25mgL⁻¹.

Figura 4 - Curva de calibração do injetável de algestona acetofeninda e enantato de estradiol



Fonte: O Autor (2020)

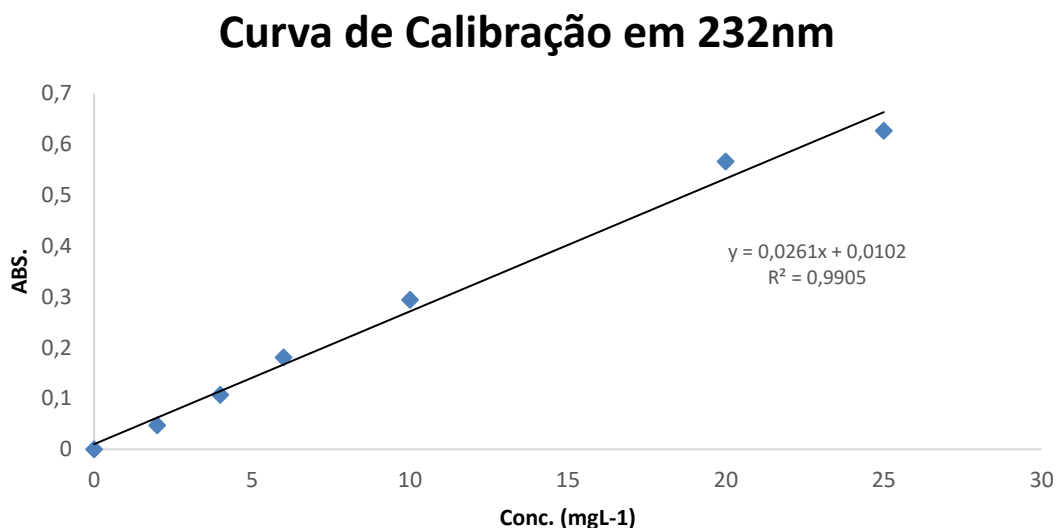
Nota-se que o valor da regressão linear (R^2), obtido pelo método dos mínimos quadrados foi aproximadamente 1, indicando que pode ser aceito analiticamente.

5.2.2 H₂O₂/UV

A Figura 5 apresenta a curva de calibração da algestona acetofenida e enantato de estradiol usada nos testes de degradação que continham a amostra, peróxido de hidrogênio e incidência de radiação ultravioleta. Cada um dos seus pontos foi calculado a partir de

uma média de três concentrações da mesma solução padrão da amostra do injetável, que tinham as concentrações variando de 2 a 25mgL⁻¹.

Figura 5 - Curva de calibração do injetável de algestona acetofeninda e enantato de estradiol

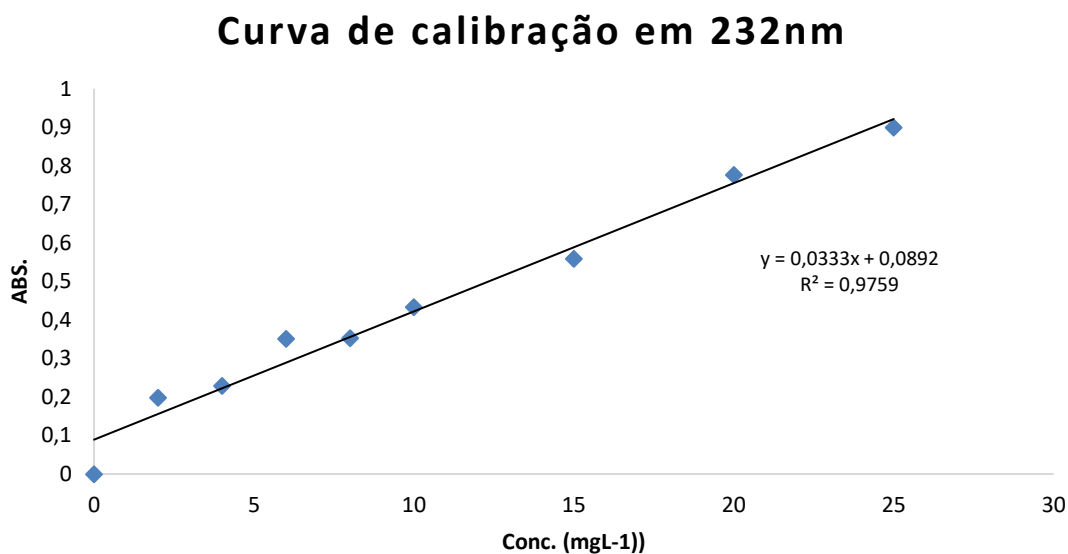


Fonte: O Autor (2020)

Para esta curva o valor da regressão linear (R^2) obtido pelo método dos mínimos quadrados também foi de aproximadamente 1, indicando que pode ser aceito analiticamente.

5.2.3 Foto-Fenton

A Curva de calibração da algestona acetofeninda e enantato de estradiol usada nos testes de degradação para o processo de Foto-Fenton está ilustrada na Figura 6. Cada um dos seus pontos foi calculado a partir de uma média de três concentrações da mesma solução padrão da amostra do injetável, que tinham as concentrações variando de 2 a 25mgL⁻¹.

Figura 6 - Curva de calibração do injetável de algestona acetofeninda e enantato de estradiol

Fonte: O Autor (2020)

O valor da regressão linear (R^2) para esta curva foi obtido pelo método dos mínimos quadrados e foi de aproximadamente 1, indicando que pode ser aceito analiticamente.

5.3 Degradação da Algestona acetofeninda e enantato de estradiol

5.3.1 Amostra/UV

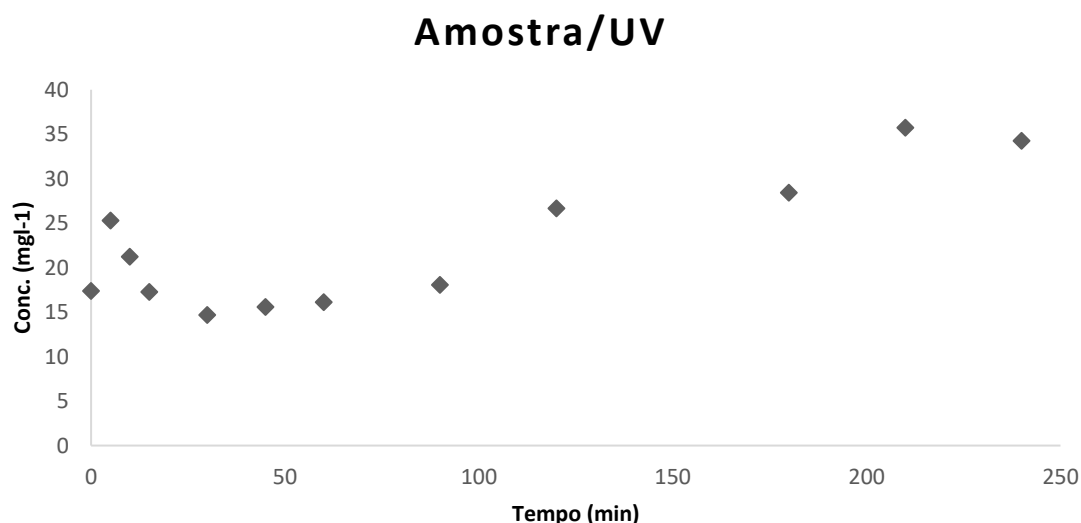
Para o processo que continha apenas a amostra sob incidência da irradiação UV, foram realizados dois testes, mantendo-se a concentração de algestona acetofeninda em 20mgL-1, e variando o pH primeiro para pH= 7 e posteriormente para pH= 4 como é possível observar na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - pH da solução usada no teste de degradação para o sistema amostra/UV

Experimento	pH
A	7
B	4

Fonte: O Autor (2020)

O Experimento A durou 240 minutos (4 horas) e foi realizado no reator UV. Esse teste procurava avaliar a degradação da amostra apenas com a irradiação ultravioleta. A Figura 7 mostra o resultado obtido no teste.

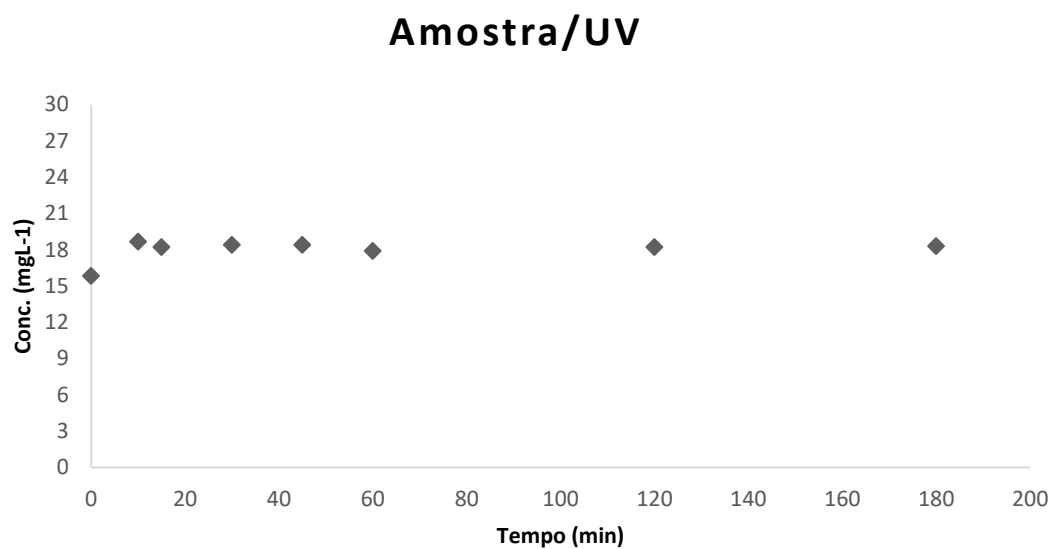
Figura 7 - Gráfico do teste de degradação contendo algestona acetofenida em pH=7, sob influência da irradiação UV

Fonte: O Autor (2020)

Percebe-se, ao observar a Figura 7, que entre 5 e 45 minutos houve um decaimento da concentração e, após esse período, voltou a subir durante o restante do ensaio. Conclui-se que, dessa maneira, o teste se mostrou ineficaz para o processo de remoção do injetável, pois não ocorreu degradação.

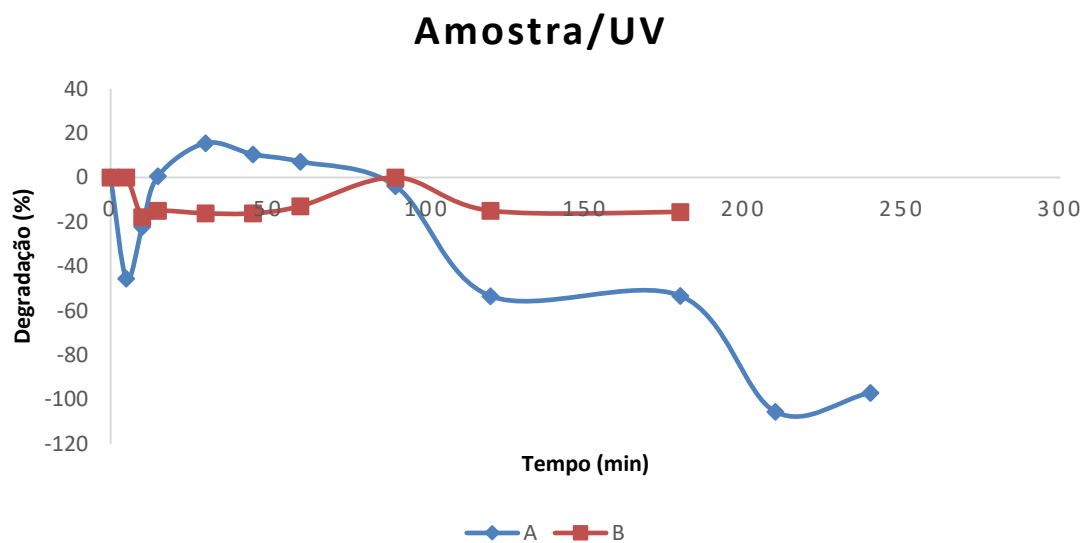
O Experimento B, por sua vez, durou 180 minutos (3 horas) e foi realizado no reator UV. Esse teste procurava avaliar a degradação da amostra apenas com a irradiação ultravioleta e também buscava analisar a influência do pH. A Figura 8 mostra o resultado obtido no teste.

Figura 8 - Gráfico do teste de degradação contendo algestona acetofenida em pH=4, sob influência da irradiação UV



Fonte: O Autor (2020)

Observa-se na Figura 8 que a concentração da amostra permaneceu praticamente constante durante todo o processo, não demonstrando variações relevantes que demonstrasse que houve redução da sua concentração durante o período do ensaio. Conclui-se, portanto, que o processo se mostrou ineficaz para a remoção do injetável, pois não ocorreu degradação.

Figura 9 - Gráfico da porcentagem de degradação do injetável pelo processo Amosrta/UV

Fonte: O Autor (2020)

Percebe-se, ao observar a Figura 9, que o gráfico aponta para uma degradação negativa em diversos pontos do processo, o que estaria indicando um aumento na concentração da amostra e não a sua diminuição, logo, conclui-se que o processo não está contribuindo para a degradação do injetável em nenhum dos dois experimentos realizados.

5.3.2 Amostra/H₂O₂/UV

Para o processo H₂O₂/UV foram realizados três testes, mantendo-se a concentração de algestona acetofenida em 20mgL⁻¹, e o pH = 3, variando apenas a concentração de peróxido de hidrogênio. O esquema dos testes está listado na Tabela 6 abaixo.

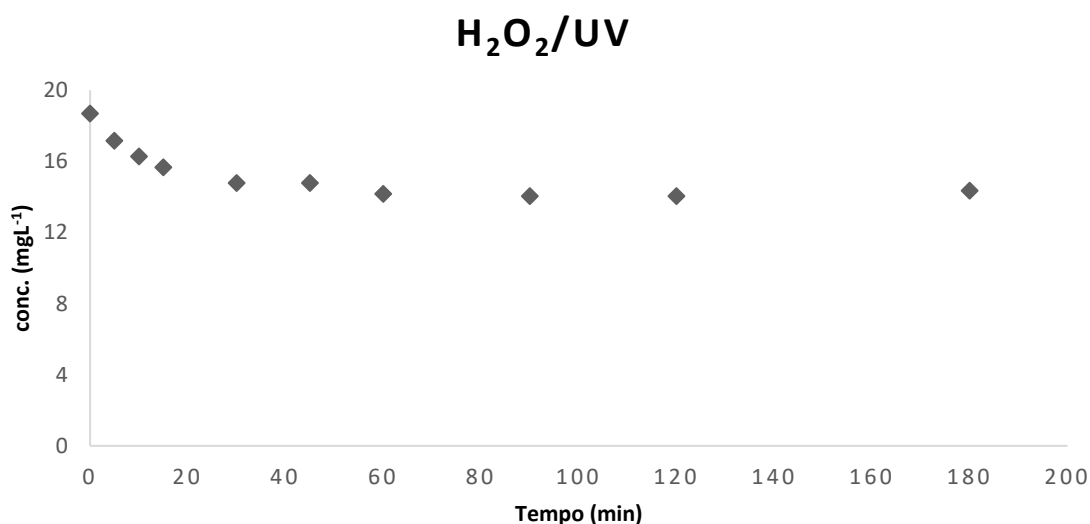
Tabela 6 - Concentrações utilizadas no teste H₂O₂/UV

Experimento	[Algestona Acetofenida] (mgL ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mgL ⁻¹)
C	20	20
D	20	30
E	20	40

Fonte: O Autor (2020)

O Experimento C durou 180 minutos (3 horas). Esse teste buscava avaliar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação da amostra. A Figura 10 mostra o resultado obtido no teste.

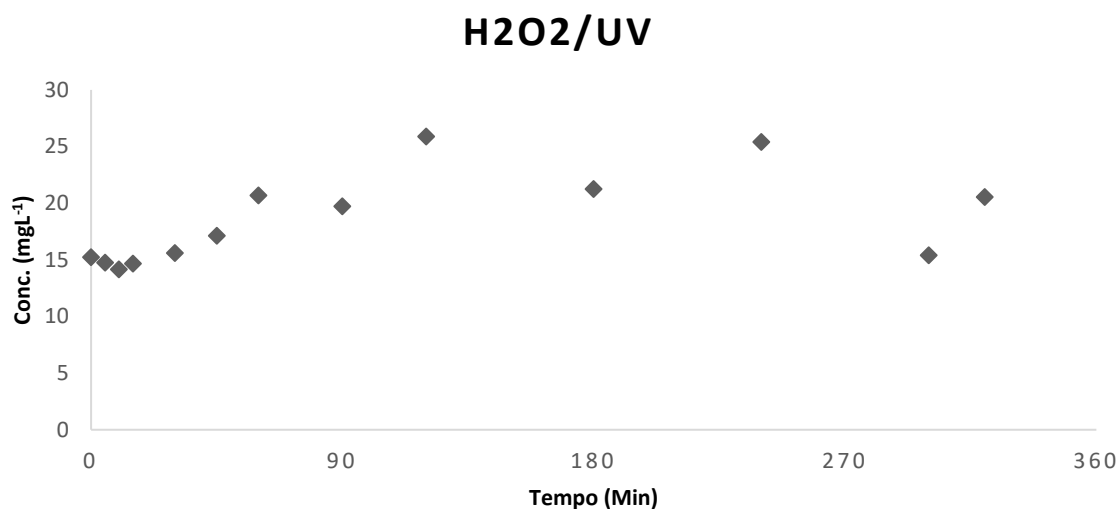
Figura 10 - Gráfico da degradação do Experimento C em pH=3



Fonte: O Autor (2020)

Observando-se a Figura 10 é possível perceber um decréscimo na concentração da amostra durante o período do ensaio. Levando-se em consideração a primeira e a última concentração obtida, o teste apresentou uma redução de 23,2% da concentração do composto. Conclui-se que o processo se mostrou pouco eficaz para a remoção do injetável, pois ocorreu degradação em uma porcentagem pouco acentuada.

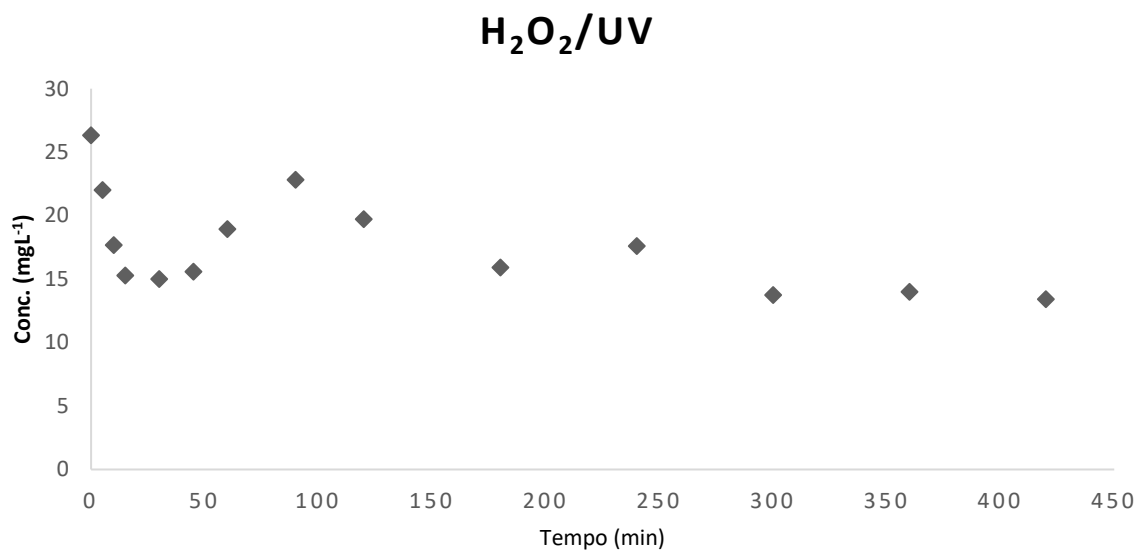
O Experimento D durou 320 minutos (5,3 horas). O teste buscava avaliar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação da amostra que, por sua vez, foi 10mgL⁻¹ a mais que o Experimento C. A Figura 11 a seguir mostra o resultado obtido no teste.

Figura 11 - Gráfico da degradação do Experimento D em pH=3

Fonte: O Autor (2020)

Analisando a Figura 11 pode-se perceber que o teste não teve uma resposta positiva quanto a degradação da amostra. Levando em consideração os valores das concentrações obtidas, conclui-se que esse processo se mostrou ineficaz para a remoção do injetável, pois não se pode inferir que ocorreu degradação.

O último teste para o sistema H₂O₂/UV foi o Experimento E que durou 420 minutos (7 horas). O teste buscava avaliar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação da amostra que, para este experimento foi de 10mgL⁻¹ a mais que o Experimento D e 20mgL⁻¹ a mais que o Experimento C. A Figura 12 a seguir mostra o resultado obtido no teste.

Figura 12 - Gráfico da degradação do Experimento E em pH=3

Fonte: O Autor (2020)

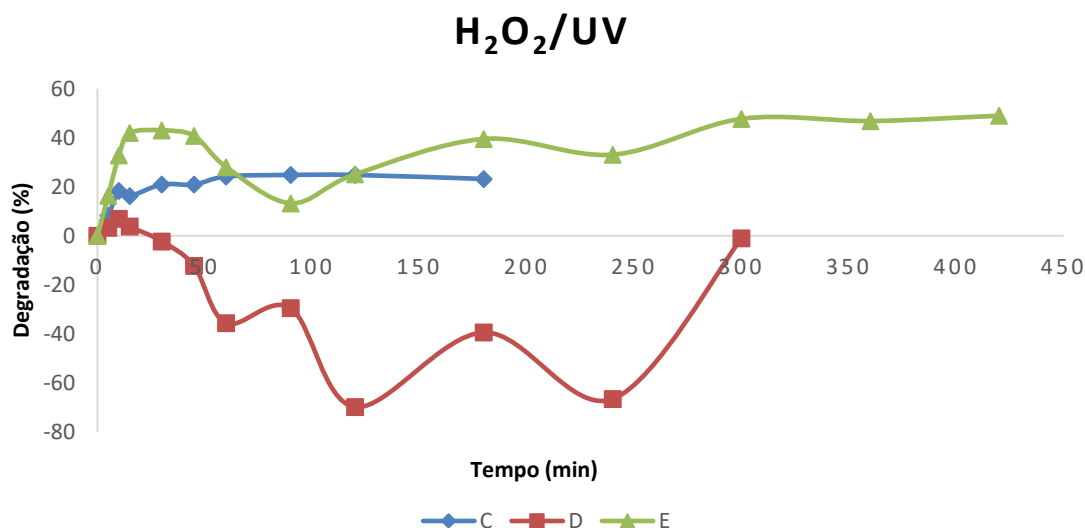
Percebe-se que nos primeiros 45 minutos a concentração da amostra diminuiu, após esse período houve um aumento que perdurou até 90 minutos de ensaio, a partir deste ponto a concentração voltou a decrescer atingindo seu mínimo em 420 minutos. Comparando a concentração inicial e final do teste, houve uma redução de 49,0%. Conclui-se que o processo se mostrou relevante para a remoção do injetável, pois ocorreu uma diminuição de quase metade da concentração inicial do injetável.

A tabela 7 a seguir exprime os resultados do teste em relação a porcentagem de remoção.

Tabela 7 - Porcentagens de remoção dos ensaios com H₂O₂/UV

Experimento	[Algestona Acetofenida] (mgL ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mgL ⁻¹)	Remoção (%)
C	20	20	23,2
D	20	30	0,0
E	20	40	49,0

Fonte: O Autor (2020)

Figura 13 - Gráfico da porcentagem de degradação do injetável pelo processo H₂O₂/UV

Observando a Tabela 7 e a Figura 13 e analisando os resultados dos 3 testes realizados com H₂O₂/UV pode-se concluir que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, para este ensaio, não necessariamente levou a uma maior taxa de remoção da amostra. A proporção de amostra e peróxido de hidrogênio que obteve o melhor resultado foi de 1:1.

5.3.3 Foto-Fenton

Para o processo de Foto-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV) foram realizados quatro testes, mantendo-se a concentração de algestona acetofenida em 20mgL⁻¹, e o pH = 3, variando apenas a concentração de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso.

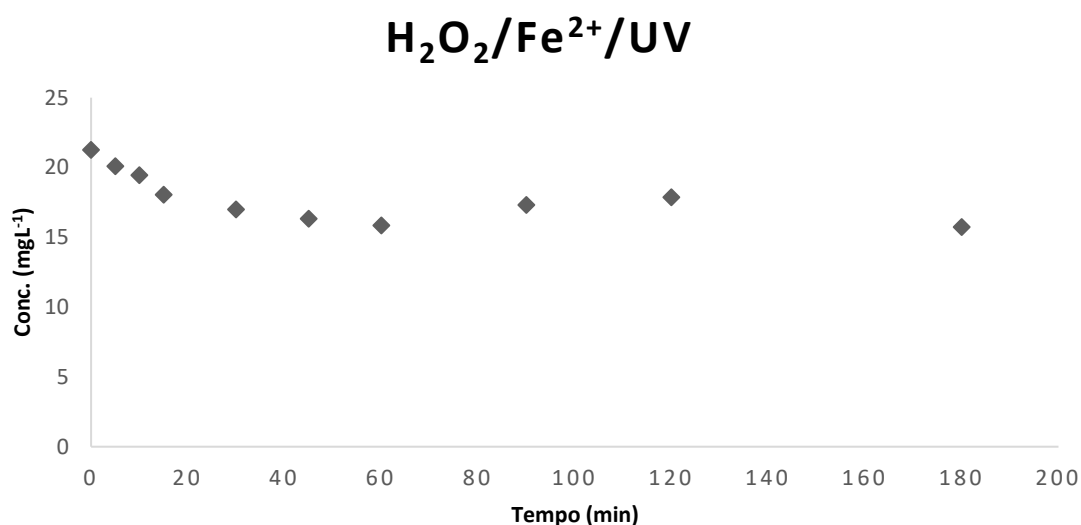
O objetivo é encontrar o experimento com o melhor desempenho para descobrir uma proporção satisfatória entre a fonte de ferro e o peróxido de hidrogênio, como também em qual concentração os reagentes oferecem a melhor taxa de remoção da amostra. O esquema dos testes está listado na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Concentrações utilizadas no teste H₂O₂/Fe²⁺/UV

Experimento	[Algestona Acetofenida] (mgL ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mgL ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mgL ⁻¹)
F	20	20	5
G	20	40	10
H	20	40	15
I	20	40	20

Fonte: O Autor (2020)

Esses testes buscavam avaliar a remoção da amostra em uma solução com o peróxido de hidrogênio tendo Fe²⁺ como catalisador para a degradação da amostra. O Experimento F durou 180 minutos (3 horas). A Figura 14 mostra o resultado obtido no teste.

Figura 14 - Gráfico da degradação do Experimento F em pH=3

. Fonte: O Autor (2020)

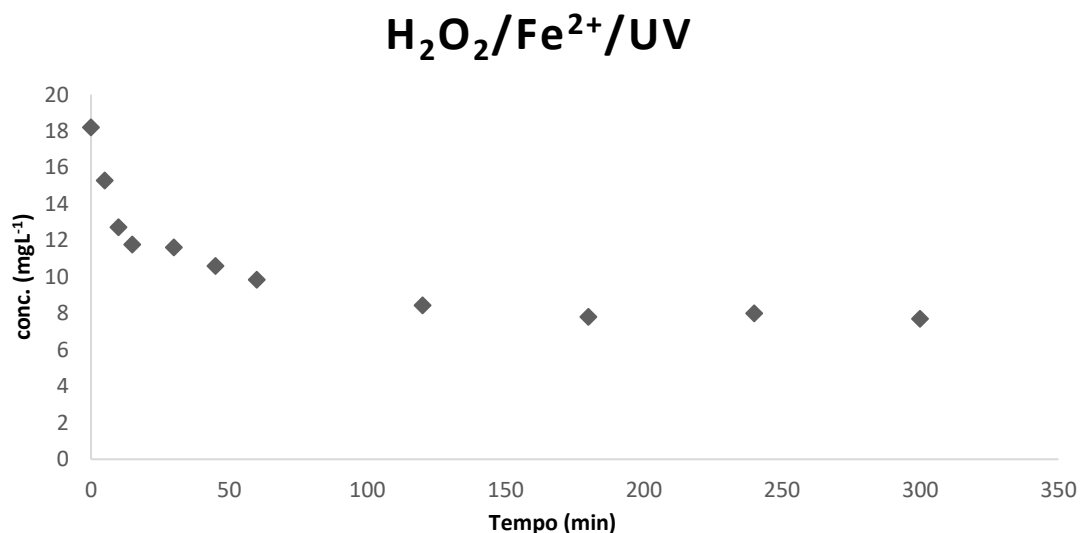
Observa-se pela Figura 14 que houve certa redução na concentração da amostra. Nota-se que a concentração veio decaindo nos primeiros 60 minutos do teste, porém na hora seguinte, entre 90 e 120 minutos, houve um pequeno aumento e logo voltou a cair atingindo o seu mínimo em 180 minutos de duração do teste.

Comparando a concentração inicial e final do teste, houve uma redução de 26,0%. O processo obteve um resultado pouco expressivo quanto a remoção do injetável, pois

mesmo ocorrendo a diminuição da concentração inicial do injetável, a contribuição foi pequena.

O Experimento G durou 300 minutos (5 horas) e seus resultados estão ilustrados na Figura 15 a seguir.

Figura 15 - Gráfico da degradação do Experimento G em pH=3

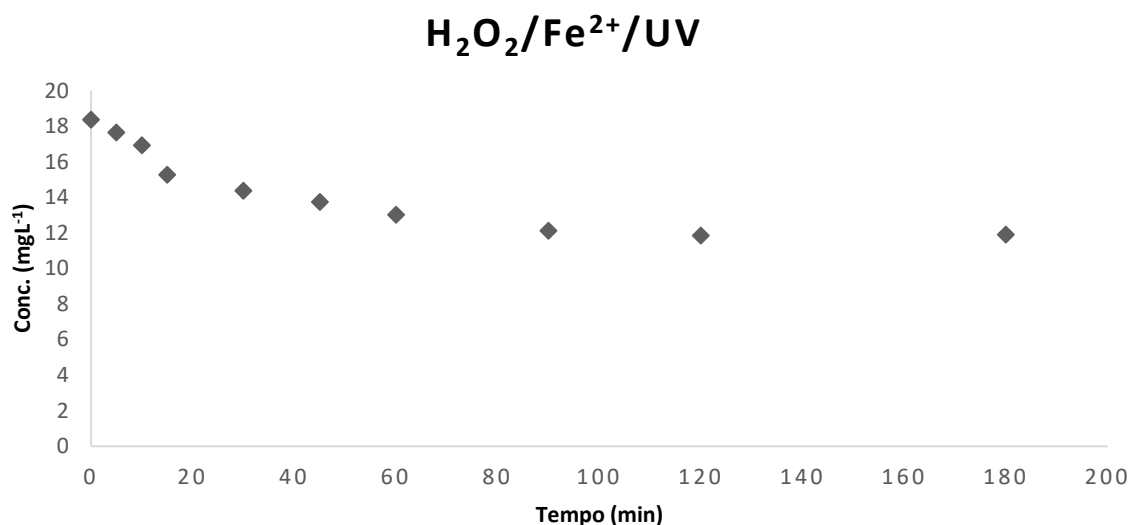


Fonte: O Autor (2020)

Verifica-se ao observar a Figura 15 que houve uma redução significativa na concentração da amostra. Vê-se que a concentração veio decaindo durante todo o período do teste e atingiu seu mínimo em 300 minutos.

Ao comparar a concentração inicial e final da amostra no teste, constatou-se que houve uma redução de 57,7%. A taxa de remoção obtida por meio do teste mostrou-se relevante, pois ocorreu uma diminuição de mais da metade da concentração inicial do injetável.

O Experimento H durou 180 minutos (3 horas) e seus resultados estão ilustrados na Figura 16 a seguir.

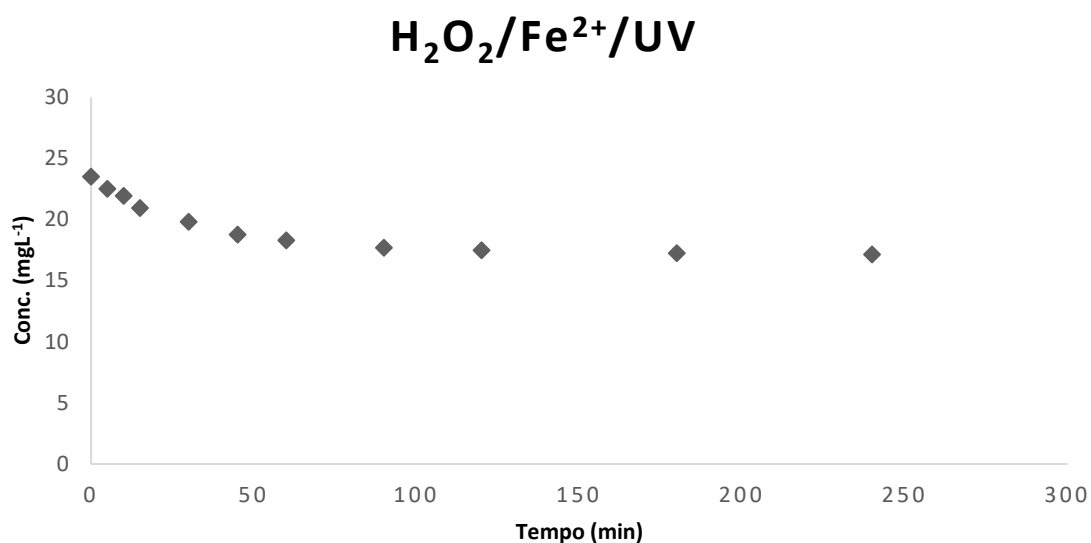
Figura 16 - Gráfico da degradação do Experimento H em pH=3

Fonte: O Autor (2020)

Ao analisar a Figura 16 pode-se perceber que o teste teve uma resposta positiva quanto a degradação da amostra. Nota-se que durante as primeiras 2 horas de teste a concentração sofreu uma redução e depois desse ponto manteve-se estável até o final do teste que durou 3 horas. Considerando os valores das concentrações obtidas, conclui-se que esse processo se mostrou eficaz para a remoção do injetável.

Comparando a concentração inicial e final do teste, houve uma redução de 35,1%. O processo obteve um resultado considerável quanto a remoção do injetável, pois ocorreu a diminuição da concentração inicial do injetável, ainda que a taxa de remoção não seja tão expressiva.

O Experimento I durou 240 minutos (4 horas) e seus resultados estão ilustrados na Figura 17 a seguir.

Figura 17 - Gráfico da degradação do Experimento I em pH=3

Fonte: O Autor (2020)

A Figura 17 mostra os resultados de remoção de concentração da amostra e observa-se que resposta foi positiva quanto a sua degradação. Nota-se que até 90 minutos de teste houve queda da concentração e a partir deste ponto até o final do teste houve uma estabilidade, resultando em uma redução de concentração de 27,1%.

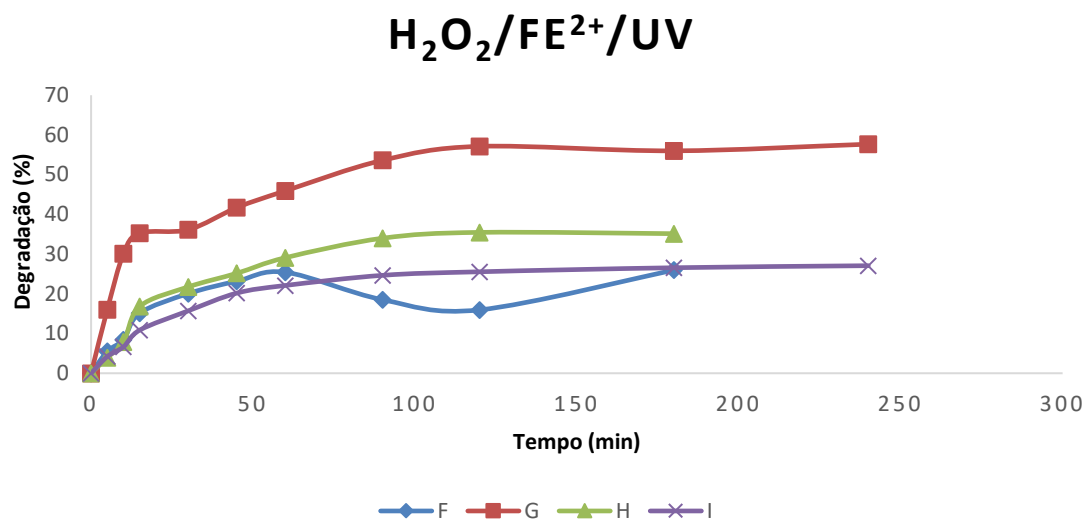
O processo obteve um resultado pouco expressivo quanto a remoção do injetável, pois mesmo ocorrendo a diminuição da concentração inicial do injetável, a contribuição foi pequena.

Tabela 9 - Porcentagens de remoção dos ensaios com H₂O₂/Fe²⁺/UV

Experimento	[Algestona Acetofenida] (mgL ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mgL ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mgL ⁻¹)	Remoção (%)
F	20	20	5	26,0
G	20	40	10	57,7
H	20	40	15	35,1
I	20	40	20	27,1

Fonte: O Autor (2020)

Figura 18 - Gráfico da porcentagem de degradação do injetável pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$



Fonte: O Autor (2020)

Analisando os resultados ilustrados na Tabela 9 e Figura 18 dos 4 testes realizados com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ pode-se concluir que o aumento da concentração de Peróxido de hidrogênio e Ferro (II) quando comparando os Experimentos F e G, em que a concentração dos reagentes foi dobrada, houve uma remoção de mais que o dobro. Todavia, a medida que a concentração de Ferro (II) foi aumentando, mantendo-se a de peróxido de hidrogênio constante, a taxa de remoção foi diminuindo. O teste com maior taxa de remoção para o processo Foto-Fenton foi o Experimento G.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os experimentos que continham apenas a amostra variando unicamente o pH apresentaram forte resistência na degradação do composto, sendo o experimento em pH= 7 mais instável que em pH= 4, pois este manteve a concentração praticamente constante durante o período do processo, enquanto aquele teve concentrações alternando entre picos e declives. Dessa forma, é possível inferir que apenas a irradiação UV não é suficiente para degradar a amostra em estudo, ainda que em pH baixo.

Era esperado que com aumento da concentração de peróxido de hidrogênio ocorresse uma maior degradação da amostra, contudo, no processo de fotólise foi obtido um resultado que foi de encontro a teoria, pois mesmo aumentando a concentração de peróxido de hidrogênio quando comparando o experimento utilizando 20mgL^{-1} e 30mgL^{-1} , o segundo não obteve uma remoção, ao contrário do primeiro, cuja remoção foi de 23,2%. Já o experimento contendo uma concentração superior aos demais (40mgL^{-1}) comportou-se como esperado, pois, ao dobrar a concentração de H_2O_2 com relação ao primeiro teste de fotólise realizado, obteve-se 25,8% de remoção a mais.

Os primeiros experimentos de Foto-Fenton comportaram-se como o esperado uma vez que o segundo teste, que continha 40mgL^{-1} de H_2O_2 e 10mgL^{-1} de Fe^{2+} , apresentou 31,7% de remoção a mais que o primeiro com 20mgL^{-1} de H_2O_2 e 5mgL^{-1} de Fe^{2+} , nesse sentido, o aumento de peróxido de hidrogênio e Ferro (II) trouxe um aumento na remoção da amostra, entretanto, esse aumento de Ferro (II) trouxe benefícios até um certo ponto, pois uma vez que a concentração de peróxido de hidrogênio foi mantida constante e a de Ferro (II) foi aumentando, o teste foi perdendo sua eficiência.

Em síntese, pode-se afirmar que o Processo de Oxidação Avançada (POA) que obteve o melhor desempenho foi o Foto-Fenton e, dentre os seus experimentos, o que obteve o melhor resultado foi o segundo teste que continha 40mgL^{-1} de H_2O_2 e 10mgL^{-1} de Fe^{2+} , apresentando uma remoção total de 57,7% da concentração da amostra.

7. REFERÊNCIAS

AQUINO, Sérgio Francisco de; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p.187-204, jul./set. 2013.

ARAUJO, Fabiana Valéria da Fonseca; YOKOYAMA, Lúcia; TEIXEIRA, Luiz Alberto César. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.11-14, fev. 2006. FapUNIFESP (SciELO).

ARAUJO, Renata Nogueira de. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂/UV; Fenton e Foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis.** Aplicação em efluentes têxteis. 2002. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

ARRUDA, Tatiana Langbeck de; JARDIM, Wilson F.. Tratamento de água subterrânea contaminada com compostos organoclorados usando ferro elementar e o reagente de Fenton. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 7, p.1628-1632, 2007. FapUNIFESP (SciELO).

BARBENI, Massimo *et al.* Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent (Fe²⁺ + H₂O₂). **Chemosphere**, [s.l.], v. 16, n. 10-12, p.2225-2237, jan. 1987.

BATES, H. G. C.; URI, N.. Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free Radicals Produced by Photo-excited Electron Transfer in Iron Complexes1. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 75, n. 11, p.2754-2759, jun. 1953. American Chemical Society (ACS).

BOTTONI, P.; CAROLI, S.; CARACCILOLO, A.barra. Pharmaceuticals as priority water contaminants. **Toxicological & Environmental Chemistry**, [s.l.], v. 92, n. 3, p.549-565, mar. 2010. Informa UK Limited.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União, Brasília. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 7 set. 2019.

BRASIL, Nações Unidas -. **Cerca de 79% das brasileiras usaram métodos contraceptivos em 2015, informa ONU.** 2016. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/cerca-de-79-das-brasileiras-usaram-metodos-contraceptivos-em-2015-informa-onu/amp/>. Acesso em: 08 set. 2019.

BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Reec - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, [s.l.], v. 3, n. 1, p.36-47, 23 abr. 2012. Universidade Federal de Goiás.

CARBALLA, Marta *et al.* Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, [s.l.], v. 38, n. 12, p.2918-2926, jul. 2004. Elsevier BV.

CARBALLA, Marta; OMIL, Francisco; LEMA, Juan M.. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. **Water Research**, [s.l.], v. 39, n. 19, p.4790-4796, nov. 2005. Elsevier BV.

CHEMSPIDER. ChemSpider Search and share chemistry. 2018a. Disponível em: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4447595.html>. Acesso em: 09 set. 2019.

CHEMSPIDER. ChemSpider Search and share chemistry. 2018b. Disponível em: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.19815.html>. Acesso em: 09 set. 2019.

ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes. EPA/625/R-98/004, Washington, DC, 1998.

FENTON, H. J. H.. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc., Trans.**, [s.l.], v. 65, p.899-910, 1894. Royal Society of Chemistry (RSC).

FINNOTI, Marta. Manual de anticoncepção / Marta Finotti. – São Paulo: Federação Brasileira das Associações de Ginecologia e Obstetricia (FEBRASGO), 2015.

GAMA, Mariana Roberto. Fenton Processes as an Alternative to the Removal of Endocrine Disruptors and other Environmental Pollutants. Revista Virtual de Química, [s.l.], v. 4, n. 6, p.777-787, 2012. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Pesquisa Nacional de Saúde: Mulheres de 18 a 49 anos de idade que ainda menstruam e usam algum método para evitar a gravidez, total, distribuição percentual e coeficiente de variação, segundo o método contraceptivo utilizado. 2013. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/5547#resultado>. Acesso em: 07 set. 2019.

LANGFORD, Cooper H.; CAREY, John H.. The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron(III) Ion, the Chloropentaaquoiron(III) Ion, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging. **Canadian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 53, n. 16, p.2430-2435, 15 ago. 1975. Canadian Science Publishing.

LIMA, Diego Roberto Sousa *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 22, n. 6, p.1043-1054, dez. 2017. FapUNIFESP (SciELO).

MA, Cui *et al.* Treatment of stabilized landfill leachate by Fenton-like process using Fe 3 O 4 particles decorated Zr-pillared bentonite. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 161, p.489-496, out. 2018. Elsevier BV.

MARTINS, Leonardo Madeira *et al.* Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H2O2 no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.261-270, set. 2011. FapUNIFESP (SciELO).

MITRE, Edson Ibrahim *et al.* Avaliações audiométrica e vestibular em mulheres que utilizam o método contraceptivo hormonal oral. **Revista Brasileira de Otorrinolaringologia**, [s. l.], v. 72, n. 3, p.350-354, maio/jun. 2006.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, [s.l.], p.1094-1110, 11 jul. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

MUNTER, Rein. Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects. **Proceedings Of The Estonian Academy Of Sciences**, [s. l.], v. 50, n. 2, p.59-80, 8 fev. 2001.

NÖDLER, K.; TSAKIRI, M.; ALOUPI, M.; GATIDOU, G.; A.S., S.; LICHA, T. Evaluation of polar organic micropollutants as indicators for wastewater-related coastal water quality impairment. *Environ. Pollut*, 211, 2016.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 2, p.400-408, 10 jan. 2007.

PIGNATELLO, Joseph J.. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 26, n. 5, p.944-951, maio 1992. American Chemical Society (ACS)

RAIMUNDO, Cassiana Carolina Montagner. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 203 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RIBEIRO, Cristiane Crisp Martins *et al.* Effects of different hormonal contraceptives in women's blood pressure values. **Revista Brasileira de Enfermagem**, [s.l.], v. 71, n. 3, p.1453-1459, 2018. FapUNIFESP (SciELO).

RIBEIRO, Eduardo Henrique. **Estudo do tratamento de esgoto por piloto de biorreator à membrana visando à remoção de estrogênios**. 2013. 74 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

RODRIGUES-SILVA, Caio *et al.* Occurrence and degradation of quinolones by advanced oxidation processes. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 5, p.868-885, 2014. GN1 Genesis Network.

RODRIGUES, Rosângela Correa. **Efeitos do tratamento prolongado de testosterona associado ao uso de algestona acetofenida e enantato de estradiol sobre o ciclo menstrual de fêmeas cativas de Sapajus libidinosus (macaco-prego)**. 2016. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Biologia Animal, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

SACAMOTO, Peterson Henquire. **Avaliação dos processos fenton e fotofenton aplicado no tratamento de um efluente sintético contendo antibiótico amoxicilina**. 2014. 107 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Ambiental, Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2014.

SILVA, R.f. et al. Identification and Quantification of Emerging Contaminants in Sewage Treatment Plants. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.702-715, 18 abr. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

SOUZA, Geny Gomes de et al. Conhecimento e uso de anticoncepcionais hormonais: o que é certo ou errado? *Temas em Saúde*, João Pessoa, v. 16, n. 4, p.198-211, 2016.

TAMBOSI, José Luiz. Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica. 2005. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química - IQ, Laboratório de Química Ambiental - LQA. Campinas, 2004.