

# DEGRADAÇÃO FOTOOXIDATIVA DE 17- $\beta$ -ESTRADIOL PRESENTE EM EFLUENTE SINTÉTICO DE INDÚSTRIA DE MEDICAMENTOS HORMONAIS VETERINÁRIOS POR PROCESSO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

## Photooxidative degradation of 17- $\beta$ -estradiol in veterinary hormonal drug plant wastewater by Advanced Oxidative Process

Maristela Silva Martinez <sup>1</sup>; Sônia Cláudia do Nascimento Queiroz <sup>2</sup> Janaina Pires <sup>3</sup>

Recebido em 10 de junho de 2015; recebido para revisão em 28 de junho de 2015; aceito em 08 de setembro de 2015; disponível on-line em 21 de setembro de 2015.



### PALAVRAS CHAVE:

Processo oxidativo Avançado (POA);  
Hormônio;  
17- $\beta$ -estradiol;  
Foto-oxidação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV;

### KEYWORDS:

Advanced Oxidative Process (AOP);  
Hormone;  
17- $\beta$ -estradiol;  
Photo-oxidation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

**RESUMO:** Neste trabalho foi estudada a degradação do composto 17- $\beta$ -estradiol presente em um efluente sintético de indústria de medicamentos hormonais de uso veterinário pelo processo fotooxidativo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Foi avaliada a degradação do 17- $\beta$ -estradiol assim como a redução da carga orgânica do efluente. Foram realizados ensaios com variação da concentração de peróxido de hidrogênio, pH, e presença de radiação UV. De acordo com os ensaios, os melhores resultados foram obtidos em pH 5, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 mg.L<sup>-1</sup> e com dose fixa de radiação UV de 250,1 mWs/cm<sup>2</sup>. Nessas condições a eficiência de remoção do 17- $\beta$ -estradiol foi de aproximadamente 60% em 60 minutos e a eficiência na remoção de COT foi de 45%. Foi verificado um arranjo cinético de pseudo primeira ordem para a degradação do 17- $\beta$ -estradiol com t<sub>1/2</sub> de 86,6 minutos. Principal Contribuição: Os resultados mostraram que o POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV se apresenta como uma tecnologia viável para o tratamento de efluentes contendo estradiol.

**ABSTRACT:** The degradation of 17- $\beta$ -estradiol and the decrease in the wastewater organic content of an effluent from a veterinary hormonal drug plant by the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV photooxidative process is reported. The effects of hydrogen peroxide concentration, pH, and UV irradiation wavelength on the degradation process are assessed. The best photooxidative degradation conditions were H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 10 mg/L, pH 5, and fixed UV irradiation dose of 250.1 mWs/cm<sup>2</sup>, which led to a 17- $\beta$ -estradiol removal efficiency of approximately 60% in 60 minutes, and COD removal of approximately 45%. A kinetic arrangement of pseudo first order to the degradation of 17- $\beta$ -estradiol with t<sub>1/2</sub> of 86.6 minutes was observed. Main Contribution: The results showed that the POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV is presented as a viable technology for treating wastewater containing estradiol.

### \* Contato com os autores:

<sup>1</sup> e-mail: [mmartinez@unaerp.br](mailto:mmartinez@unaerp.br) ( M. S. Martinez )

Doutora em Química pela USP São Carlos, Docente do curso de Engenharia Química e do programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

<sup>2</sup> e-mail : [sonia.queiroz@embrapa.br](mailto:sonia.queiroz@embrapa.br) ( S. C. N. Queiroz )

Doutora em Química pela Universidade Estadual de Campinas e Pesquisadora da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária , EMBRAPA.

<sup>3</sup> e-mail: [janapires@yahoo.com.br](mailto:janapires@yahoo.com.br) ( J. Pires )

Mestre em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP).

## 1. INTRODUÇÃO

O número de substâncias com diferentes graus de complexidade lançadas ao ambiente torna-se cada vez maior com o desenvolvimento de atividades industriais. Os contaminantes industriais são muito variados e dependem do tipo de indústria e processo utilizado. Cada efluente possui características específicas e uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Entre esses compostos, os aromáticos são caracterizados por ter maior toxicidade e menor degradabilidade por tratamentos convencionais (MOKRINI et al., 1997).

Algumas substâncias químicas possuem a capacidade de simular ou alterar a atividade hormonal dos seres vivos, causando assim, entre outros distúrbios, a alteração das funções normais do sistema endócrino, responsável pela regulação da atividade da reprodução, que é vital para a manutenção das espécies [(SETAC, 2000).DESBROW et al. (1998); MANAHAN, 2003]. Entre as substâncias com potencial em causar distúrbios endócrinos, podem ser citados diversos produtos farmacêuticos, hormônios naturais e sintéticos, pesticidas, substâncias tensoativas, polímeros de baixa massa molar e diversos outros contaminantes orgânicos (RODGERS-GRAY, et.al., 2000). Esses compostos atingem os corpos d'água através da eliminação de residuais em urina e fezes humanas e animais, infiltração no solo de seus resíduos além dos efluentes de indústrias que produzem estes hormônios.

Dentre os hormônios sexuais, os estrógenos vêm recebendo maior atenção por serem compostos extremamente ativos biologicamente e por estarem relacionados à etiologia de vários tipos de interferência do funcionamento do sistema endócrino, afetando funções reprodutivas dos seres vivos (JOBILING et al., 1998; RODGERS-GRAY et al. 2000).

O estradiol é encontrado no mercado para uso veterinário na forma de medicamentos injetáveis oleosos contendo seus ésteres, os quais liberam o estradiol em diferentes velocidades, atendendo assim, diferentes protocolos de reprodução animal. Os ésteres mais conhecidos do

mercado são o benzoato de estradiol, o valerato de estradiol e o cipionato de estradiol (BO et al., 1994).

O tratamento de efluentes com alto potencial de toxicidade, como aqueles que contêm hormônios, é uma etapa fundamental e obrigatória no processo produtivo do medicamento, já que quando gerenciados inadequadamente podem causar sérios danos ao homem e ao meio ambiente.

As reações de oxidação química envolvendo radicais hidroxil tem sido uma solução bastante eficiente na destruição de compostos orgânicos. Os processos de tratamento onde essas reações participam são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POA). Esses sistemas de tratamento geralmente combinam vários agentes oxidantes ( $H_2O_2$ ,  $O_3$ ), radiação ultravioleta (UV) e catalisadores para a geração de radicais hidroxil ( $\cdot OH$ ). Os POA tem se apresentado como uma importante alternativa no tratamento de efluentes específicos, inclusive tendo a possibilidade de conjugação com processos biológicos.[Rosal et al, (2009), Bledzka et al, (2009); Benotti et al, (2009), Asakura et al, (2009); WANG, et al. (2001); ALUM et al. (2004) COLEMAN et al. (2005); MANIERO et al.(2008).

## 2. OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo a avaliação da eficiência do POA UV/ $H_2O_2$  na degradação do 17- $\beta$ -estradiol presente em um efluente similar ao gerado na produção de alguns medicamentos injetáveis de uso veterinário contendo 17- $\beta$ -estradiol.

## 3. METODOLOGIA

Os ensaios foram realizados em meio aquoso com água Milli-Q. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

### 3.1 EFLUENTE SINTÉTICO

O efluente sintético foi preparado usando os dados qualitativos e quantitativos fornecidos pelo Departamento de Pesquisa,

Desenvolvimento e Inovação de uma indústria de medicamentos veterinários. Esses dados foram baseados no efluente gerado na limpeza de maquinários após a produção de medicamentos hormonais de veículo oleoso. Levou-se em consideração o percentual médio da molécula ativa e dos veículos nos medicamentos em desenvolvimento, a perda de produto nas paredes e válvulas dos reatores e o detergente alcalino usado para limpeza dos reatores. Todo o efluente sintético preparado seguiu a situação de maior concentração passível de ser encontrada para todos os agentes, que se configura na ocasião em que o efluente da lavagem de um reator da indústria não fosse diluído com nenhuma porção de água advinda de qualquer parte da fábrica. Foram misturados em um balão volumétrico de 1L: água Milli Q, óleo vegetal, solvente orgânico coadjuvante para dissolução, detergente alcalino para limpeza de superfícies de aço inox e adição da alíquota das soluções estoque de 17- $\beta$ -estradiol de forma a obter a concentração de 6,0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  no volume total de solução a ser usada no reator (8 Litros); verteu-se essa mistura no reator, acionou-se a agitação e adicionou-se mais 7 litros de água Milli Q, parte da qual foi adicionada anteriormente ao mesmo balão volumétrico usado para preparar a mistura, com o intuito de remover todos os componentes deixados nas paredes do mesmo.

O ajuste de pH para o valor de cada ensaio (5, 7 ou 9) foi realizado através da adição de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) já que o efluente possui pH acima destes valores. O efluente sintético preparado foi caracterizado segundo os parâmetros: pH, DQO, COD,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e concentração de 17- $\beta$ -estradiol.

### 3.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

As medidas de pH foram realizadas por potenciometria com eletrodo de vidro previamente calibrado com soluções tampão. As análises de DQO,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram realizadas de acordo com Standart Methods (AWWA, 2005)

As análises do 17  $\beta$ -estradiol foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência, em um cromatógrafo com injetor

automático e detector de fluorescência da Shimadzu, utilizando o comprimento de onda de 280 nm. A coluna cromatográfica utilizada foi LC-18 Supelco, com 250 mm de comprimento, diâmetro interno de 4,6 mm e espessura do filme de 5  $\mu\text{m}$ . A eluição da fase móvel foi feita no modo isocrático e fluxo de 1 mL/min. A extração foi realizada em fase sólida com cartuchos AccuBOND C18 – 500 mg/6 mL – Agilent Technologies. O condicionamento do cartucho foi feito com 5 mL de metanol, 7 mL de acetonitrila e 5 mL de água Milli-Q, em uma razão de fluxo de 3  $\text{mL}^{-1}$ . A amostra foi percolada a um fluxo de 2  $\text{mL}^{-1}$ , seguida da lavagem do cartucho com 5mL de água Milli-Q. O cartucho foi seco a vácuo (40 a 50 Kpa) por 1 hora. A eluição foi feita usando-se 6 mL de acetonitrila, com fluxo de 1  $\text{mL}^{-1}$ . O extrato coletado, após o término da extração, foi seco com nitrogênio. A reconstituição para análise cromatográfica foi feita com 500  $\mu\text{L}$  de fase móvel.

Para as análises de carbono orgânico dissolvido (COD) foi utilizado o analisador de TOC da SHIMADZU modelo 5000A.

O espectro UV/VIS do efluente sintético foi realizado no equipamento Varian modelo Carry utilizando cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

### 3.3 EQUIPAMENTO POA/UV

O esquema do sistema de foto-oxidação utilizado está apresentado na Figura 1. O sistema é composto por um reator cilíndrico com capacidade para 15 L com quatro chicanas, projetado segundo MACCABE *et al.* (1993) passível de scale up, um agitador mecânico, bomba peristáltica com vazão máxima de 50 L/h e um fotorreator anular de radiação com corpo em aço inox e volume interno de 0,65 L. No interior do fotorreator há uma cápsula de quartzo com uma lâmpada da marca Philips modelo PL-L com comprimento de onda com emissão máxima a 254 nm e potência de 55 W.

### 3.3 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Utilizou-se oito litros de efluente sintético fortificado com 17- $\beta$ -estradiol com concentração de 6  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  foram colocados no reator

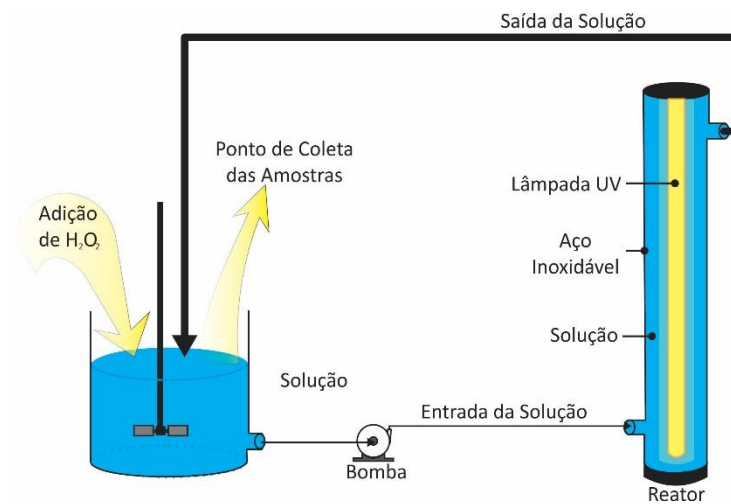


FIGURA 1: Esquema simplificado do sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

cilíndrico, mantido sob agitação com agitador mecânico em 2.700 rpm e recirculado a 50 L/h; amostras foram coletadas em tempos variados durante 60 minutos. Foram realizados ensaios com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> isolado, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinado com radiação UV e UV isolado.

Inicialmente foram realizados ensaios para avaliação do comportamento da demanda química de oxigênio (DQO) da amostra com aplicação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> isolado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>). Foram realizados ensaios em pH 3, 5, 7 e 9.

Posteriormente foram feitos os ensaios para avaliação da degradação do 17-β-estradiol com aplicação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> isolado, UV isolado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Foi variada a concentração inicial do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20, 10 e 5mg.L<sup>-1</sup>) que correspondem respectivamente a 0,588; 0,294 e 0,147 mmo.L<sup>-1</sup> e o pH inicial (7 e 5).

Foram também realizados ensaios para avaliação da redução de carbono orgânico Total (COT) e da concentração de íons com aplicação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV com concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 e 5 mg.L<sup>-1</sup> e pH de 5 e 7. Neste caso foi realizada a coleta do efluente inicial e final para análise.

Para todas as amostras oriundas dos ensaios de degradação, foram utilizados 100 µL de solução de sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) para inativação do residual de peróxido de hidrogênio.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV teve sua escolha baseada na facilidade de operação e por ser o POA

que contem a menor adição de substâncias químicas. O processo de ozonização, por exemplo, apresenta um alto custo para aquisição de equipamentos e o processo foto-fenton exige uma queda de pH para aproximadamente 3,0, além de exigir um pós tratamento para a remoção do ferro adicionado.

##### 4.1 CÁLCULO DA DOSE DE UV

A dose de irradiação UV recebida durante o tratamento foi calculada por uma série de equações conforme demonstrado a seguir.

Inicialmente foi determinado o Tempo de Reação (tr) (Equação 1).

$$tr = Vr/Q \quad \text{Eq. [1]}$$

Em que:

tr: é o tempo de reação (s);

Vr: é o volume útil do reator UV (L);

Q: é a vazão utilizada (L/min).

Assim, com o reator de UV de 0,65L e a vazão estabelecida em 0,83L/min (50 L/h), tr equivale a 0,78 min (46,8 s).

A Equação 2 mostra a intensidade média do reator:

$$I = Dose/tr \quad \text{Eq. [2]}$$

Em que:

I: é a intensidade média do reator (mW/cm<sup>2</sup>);

tr: é o tempo de reação (s);

Dose: dosagem calculada pela intensidade da lâmpada (mW.s/cm<sup>2</sup>).

Desta forma, considerando-se o tempo de reação “tr” calculado em 46,8 s e a dose do reator de 40 mW.s/cm<sup>2</sup>, tem-se “I” igual a 0,855 W/cm<sup>2</sup>.

Na Equação 3 é dado o tempo de contato com a luz UV levando em consideração o tempo de recirculação do efluente.

$$tc = (trec \cdot Vreator) / Vtotal \quad \text{Eq. [3]}$$

Em que:

tc: é o tempo de contato com a luz UV (s);

trec: é o tempo de recirculação (s);

Vreator: é o volume do reator (L);

Vtotal: é o volume do efluente usado (L).

Assim, com trec de 3600 s (60 min), Vreator igual a 0,65 L e Vtotal de 8L, tem-se “tc” equivalente a 292,5 s.

Por fim, a dose total de UV recebida no ensaio é dada pela Equação 4:

$$Dt = I \cdot tc \quad \text{Eq. [4]}$$

Em que:

Dt: é a dosagem total de radiação UV (mWs/cm<sup>2</sup>);

I: é a intensidade média do reator (mW/cm<sup>2</sup>);

tc é o tempo de contato (s).

Então considerando-se “I” igual a 0,855 mW/cm<sup>2</sup> e “tc” igual a 292,5 s, tem-se Dt equivalente a 250,1 mWs/cm<sup>2</sup>.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE ESTUDO

O efluente foi caracterizado segundo os parâmetros: DQO, COT, pH e concentração dos íons

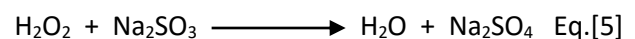
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. A Tabela 1 mostra as características determinadas.

Nota-se que o efluente possui alto valor de pH, ocasionado pela presença de sabão alcalino utilizado para limpeza de superfícies de inox que faz parte do efluente gerado. Os íons podem atuar como sequestrantes do radical hidroxil formado no processo oxidativo avançado podendo reduzir a eficiência do POA.

## 4.3 AVALIAÇÃO PRÉVIA DA OXIDAÇÃO DO EFLUENTE

Houve a preocupação nesta fase de encontrar a faixa de pH que apresentasse maior eficiência na oxidação do efluente como um todo. Assim, ensaios preliminares para avaliar a redução da DQO foram realizados em diferentes valores de pH e diferentes concentrações do oxidante combinado com radiação UV e apenas o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> isolado. A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada foi de 20 mg.L<sup>-1</sup>.

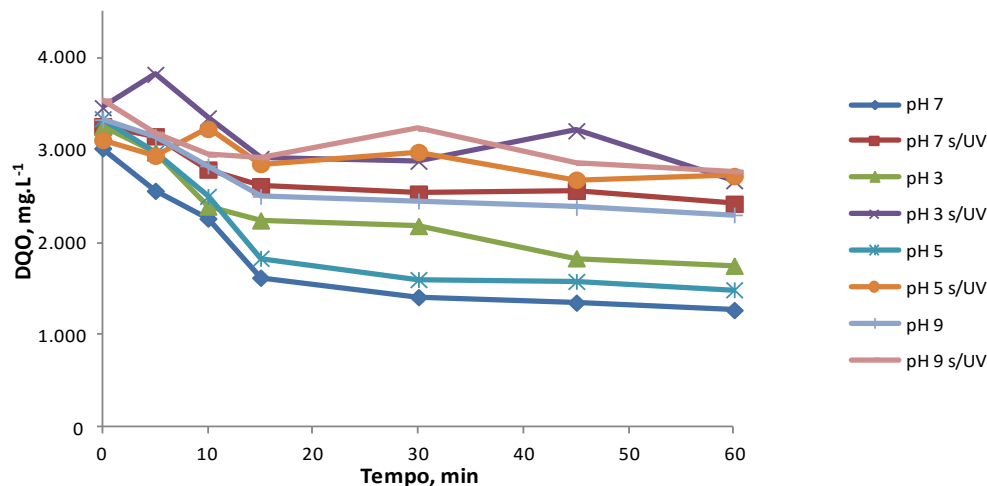
Previamente às análises de DQO, foi adicionado nas amostras o agente redutor sulfito de sódio 1M, para evitar interferência do residual de oxidante. A reação de inativação do peróxido de hidrogênio provocada pelo sulfito de sódio pode ser vista na Equação 5.



Os resultados da redução da demanda química de oxigênio em diferentes valores de pH são mostrados na Figura 2.

**TABELA 1:** Dados da caracterização do efluente preparado.

DQO, mg L <sup>-1</sup>	COT mg L <sup>-1</sup>	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mg L <sup>-1</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , mg L <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , mg L <sup>-1</sup>
3280	1200	12,5	0	76	112



**FIGURA 2:** Concentração da demanda química de oxigênio (DQO) em função do tempo de contato do efluente com o oxidante  $H_2O_2$  na concentração de  $20\text{ mg L}^{-1}$  em diferentes valores de pH na presença e na ausência de radiação ultravioleta.

Observa-se que em todos os estudos realizados com  $H_2O_2$  atuando isolado e no ensaio com o POA  $H_2O_2/UV$  em pH 9 observou-se uma remoção de DQO entre 20% e 25% evidenciando uma menor eficiência na redução quando comparado aos resultados obtidos pela aplicação do POA  $H_2O_2/UV$  em pH 3, 5 e 7 que foi entre 55% e 60%.

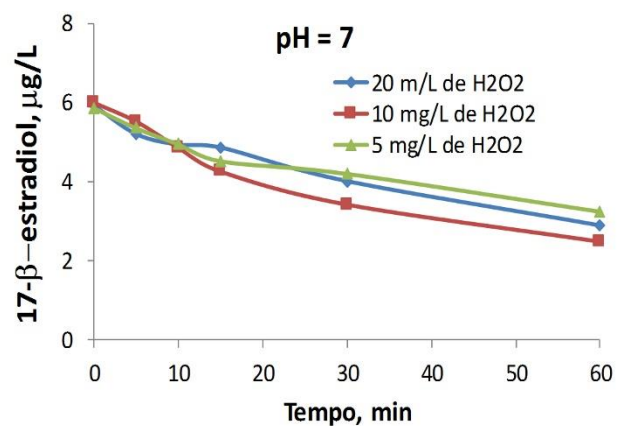
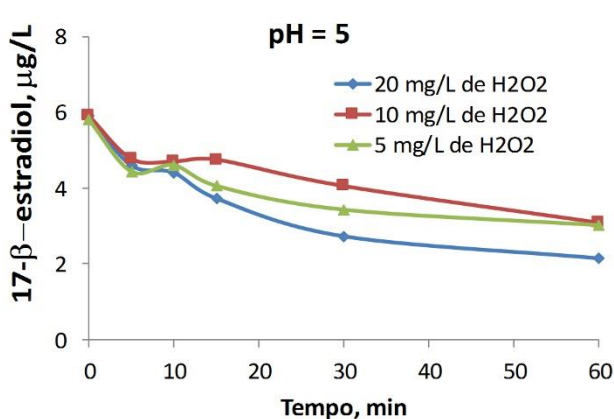
Durante os ensaios não houve alteração do pH do meio e nem da temperatura, que se manteve em  $23^\circ\text{C}$ .

#### 4.4 AVALIAÇÃO CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO 17- $\beta$ -ESTRADIOL

Foi avaliada a eficiência do POA  $H_2O_2/UV$  para degradação do hormônio 17- $\beta$ -estradiol por meio de parâmetros cinéticos.

Foram realizados ensaios com concentração de  $H_2O_2$  de  $5\text{ mg.L}^{-1}$  ( $0,147\text{ mmol.L}^{-1}$ ),  $10\text{ mg.L}^{-1}$  ( $0,294\text{ mmol.L}^{-1}$ ) e  $20\text{ mg.L}^{-1}$  ( $0,588\text{ mmol.L}^{-1}$ ). Dessa forma buscou-se evitar que altas concentrações do oxidante implicassem em um excesso que trouxesse reações competitivas que prejudicassem a degradação do 17- $\beta$ -estradiol. Além disso, a redução da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada leva à redução de custo do processo para uma possível projeção à escala industrial.

As corridas experimentais foram realizadas utilizando-se o pH 5 e o pH 7, os quais obtiveram as melhores performances identificadas pelo ensaio de redução de DQO. Os gráficos com os valores encontrados para a degradação do 17- $\beta$ -estradiol em função do tempo podem ser observados na Figura 3.



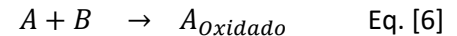
**FIGURA 3:** Representação gráfica da degradação do 17- $\beta$ -estradiol pelo POA  $H_2O_2/UV$  em pH 5 e pH 7.

Pode-se notar que o POA  $H_2O_2/UV$  mostrou-se eficiente na degradação do 17- $\beta$ -estradiol. As melhores respostas durante o tempo de 60 minutos foram obtidas em pH 5 com a concentração de peróxido em  $10\text{mg.L}^{-1}$  e em pH 7 com a concentração de peróxido em  $20\text{mg.L}^{-1}$ , causando a redução da concentração do hormônio em 60,1% e 59%, respectivamente.

Foi avaliado também o comportamento da degradação do 17- $\beta$ -estradiol frente a oxidação direta pelo peróxido de hidrogênio sem a presença da luz UV e apenas com a radiação UV sem o oxidante, a fim de se verificar que não existia a degradação do hormônio nessa condição, conforme indicado pelos ensaios da avaliação do comportamento da DQO. O fato foi confirmado, mostrando que o radical hidroxil formado pelo POA  $H_2O_2/UV$  é o responsável pela degradação do composto orgânico.

Segundo SKOUMAL *et al.* (2006), reações de degradação envolvendo oxidantes fortes, possuem a concentração do agente de degradação estacionária com relação ao composto a ser degradado, o que leva a uma avaliação cinética dependendo apenas da concentração do composto estudado, comportando-se como pseudo-primeira ordem. Dessa forma, buscou-se através da linearização das equações gráficas, a identificação do perfil da degradação do estradiol.

A degradação do 17- $\beta$ -estradiol pode ser representada pela Equação 6:



Em que:

A : 17- $\beta$ -estradiol,

B :  $H_2O_2$ ,

$A_{\text{Oxidado}}$  : representa o composto resultante do efeito da degradação.

Assim, a cinética de degradação promovida pelo processo oxidativo estudado pode ser expressa de acordo com a Equação 7:

$$dA/dt = k.A \quad \text{Eq. [7]}$$

Em que:

k: é a constante de velocidade;

A constante “k” pode ainda, ser avaliada por meio da seguinte Equação 8:

$$-\ln A/A_0 = k.t \quad \text{Eq. [8]}$$

O tempo de meia vida, “ $t_{1/2}$ ”, pode ser calculado pela Equação 9:

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad \text{Eq. [9]}$$

Os parâmetros cinéticos foram determinados por meio da equação linear dos resultados encontrados nos ensaios. O gráfico é dado pela projeção do logaritmo da quantidade do 17- $\beta$ -estradiol em função do tempo. Os gráficos obtidos são mostrados na Figura 4.

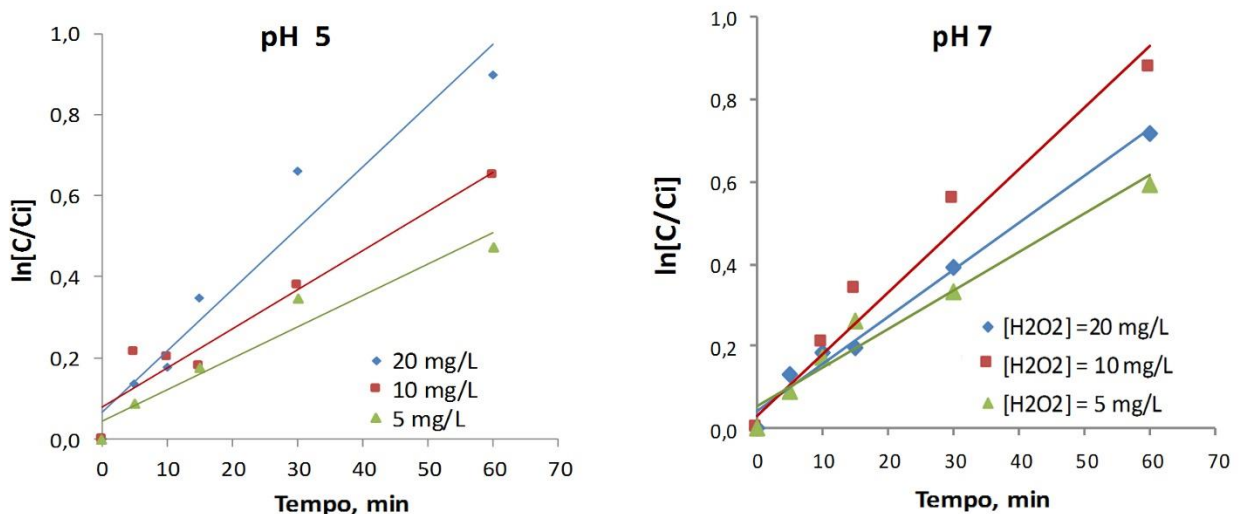


FIGURA 4: Avaliação da cinética de degradação do 17- $\beta$ -estradiol em pH 7 e em pH 5 com diferentes concentrações de  $H_2O_2$ .

A partir da regressão linear da curva foi possível obter a constante cinética de pseudo-primeira ordem ( $k$ ), o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) e o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) para todos os ensaios. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

A partir da avaliação dos parâmetros cinéticos encontrados, pode se observar que em pH 7 e concentração de peróxido de hidrogênio de 20 mg.L<sup>-1</sup> e em pH 5 com concentração de peróxido de hidrogênio de 10 mg.L<sup>-1</sup> são obtidas as melhores performances para a degradação do hormônio, ambos com tempo de meia-vida em 46,2 minutos.

O tratamento oxidativo por meio de radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) procura não apenas levar ao desaparecimento dos compostos originais, mas também destruir os compostos orgânicos levando-os a mineralização com formação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, o que nem sempre ocorre na totalidade. Dessa forma, a partir dos estudos de queda da concentração do estradiol, não é possível saber se esse processo oxida completamente o composto recalcitrante a produtos finais, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, ou se o transformam em novos produtos intermediários, com a possibilidade de causar efeitos negativos sobre o ambiente. Canela e

Godinho (2007) estudaram a degradação do pesticida padron por POA e observou a degradação total do composto analisado mas a mineralização acompanhada pela redução do COT atingiu entre 12% e 60% dependendo das condições e POA aplicados.

No intuito de elucidar se ocorre a mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente, foi feito um estudo de carbono orgânico total (COT). Os valores de redução de COT encontrados são apresentados na Tabela 3.

Notou-se que nos experimentos com pH 7 a redução de carbono orgânico foi menor do que aquela observada em pH 5, levando a considerar que o meio levemente ácido é mais favorável para a produção do radical hidroxil nas condições experimentais avaliadas.

Durante os ensaios foram analisadas as concentrações dos íons na solução para que se pudesse considerar a interferência desses agentes no decorrer do processo de oxidação, elucidando as possíveis causas na diferença de mineralização encontrada em pH igual a 5 e em pH igual a 7. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.

**TABELA 2:** Constante de pseudo-primeira ordem, coeficiente de correlação e tempo de meia vida para a degradação do 17- $\beta$ -estradiol.

pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	$r^2$	K	$t_{1/2}$ (min)
5	20	0,984	0,011	63
5	10	0,948	0,015	46,2
5	5	0,961	0,009	77
7	20	0,943	0,015	46,2
7	10	0,924	0,008	86,6
7	5	0,944	0,007	99

**TABELA 3:** Redução do COT nos ensaios em pH 5 e pH 7.

pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mg.L <sup>-1</sup>	% redução COT
7	10	17,4
7	20	21,8
5	10	45,6
5	20	38,6



TABELA 4: Presença de íons no efluente durante ensaio de degradação.

	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] mg.L <sup>-1</sup>	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] mg.L <sup>-1</sup>	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] mg.L <sup>-1</sup>
pH 7; t = 0	< 0,1	11,2	881,0
pH 7; t = 30'	< 0,1	9,0	882,0
pH 5; t = 0	< 0,1	9,18	890,0
pH 5; t = 30'	< 0,1	10,2	891,0

Notou-se que a concentração de íons sulfato aumentou de 112 mg.L<sup>-1</sup> para 881 e 890 mg.L<sup>-1</sup>, para os ajustes dos valores de pH para 7 e 5, respectivamente. Entretanto, a concentração permaneceu praticamente inalterada no decorrer dos ensaios, levando a crer que não houve a formação do HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> e, conseqüentemente, a ação desse íon como seqüestrante de radicais hidroxil. Identificou-se também que os 76 mg.L<sup>-1</sup> de íon carbonato presentes na amostra inicial, sem o ajuste do pH, tiveram uma parte convertida a bicarbonato, e esse íon apresentou maior queda em pH 7, mostrando que pode ter reagido com os radicais hidroxil, consumindo-os e por isso o resultado de mineralização da amostra nessa condição foi menor, em conseqüência da diminuição da disponibilidade do peróxido de hidrogênio no meio reacional.

Considerando também a vazão fixa de 50 L/h e conseqüente dose de UV de 250 mWs/cm<sup>2</sup>, essa pode ter sido baixa para produzir radicais hidroxil com maior eficiência. O aumento do tempo de detenção da solução no interior do reator, absorvendo radiação e sofrendo fotólise, pode superar os efeitos de maior turbulência no meio reacional quando se trabalha com maior velocidade de recirculação.

Com relação ao processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV pode-se afirmar que o mesmo é seguro para manusear e não agride o ambiente e não são exigidos equipamentos altamente complexos, o que pode ajudar a transição do laboratório para a escala piloto (KAVITHA *et al.* 2004). Além disso, não existe forte dependência do pH da solução e também não há a necessidade de precipitação de residuais como

no caso do processo de foto-fenton, com conseqüente geração de lodo.

## 5. CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos no presente estudo, conclui-se que a peroxidação assistida por radiação ultravioleta, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV é um processo de tratamento de efluentes que pode ser aplicado com sucesso no tratamento de um efluente industrial de produção de hormônios com base em estrogênio.

Conforme o arranjo proposto nos ensaios, a melhor dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 10 mg.L<sup>-1</sup>, em pH 5 com uma dose fixa de Luz UV de 250,1 mWs/cm<sup>2</sup>. Nessas condições a eficiência de remoção do 17-β-estradiol foi de aproximadamente 60% em 60 minutos e a eficiência na remoção de COD na faixa de cerca de 46%. Constatou-se que a degradação ocorre segundo uma cinética de pseudo-primeira ordem com tempo de meia vida de 46 min. Os resultados mostraram que o POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV se apresenta como uma tecnologia viável e eficiente para o tratamento de efluentes contendo estradiol.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Pesquisa, CNPq pelo Financiamento (Processo [480258/2007-4](#)).

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALUM, A., YOON, Y., WESTERHOFF, P., ABBASZADEGAN, M. (2004) Oxidation of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α-ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity, *Environ Toxicol. V. 19* p. 6649-6663.

- ASAKURA, H. , MATSUTO, T. (2009) **Experimental study of behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate treatment process and evaluation of removal efficiency**, *Waste Management* v. 29 p. 1852–1859.
- AWWA, *Standard Methods*, 21. ed. 2005, Seção 2320 B.
- BENOTTI, M. J., STANFORD, B. D., WERT, E. C., SNYDER, S. A. (2009) **Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water**, *Water Research*. V. 43 p. 1513-1522.
- BLEDSKA, D., GRYGLIK D., MILLERA, J.S. (2009) **Photodegradation of butylparaben in aqueous solutions by 254 nm irradiation**. *Photochem. Photobiol. A*, v. 203 p. 131–136
- BO, G.A.; ADAMS, G.P.; PIERSON, R.A.; TRIBULO, H.E.; CACCIA, M.; MAPLETOFT, R.J. (1994) **Follicular wave dynamics after estradiol 17-b treatment of heifers with or without a progestogen implant**. *Theriogenology*, v. 41 p. 1555-1569.
- CANELA, M. C.; TEIXEIRA, S. C. G. (2007) **Degradação do pesticida Padron® por processos Fotoquímicos utilizando luz artificial e solar**. *Química Nova*, Vol. 30, No. 8, p. 1830-1834.
- COLEMAN, H.M.; ABDULLAH, M.I.; EGGINS, B.R.; PALMER, F.L.; (2005) **Photocatalytic degradation of 17β-oestradiol, oestriol and 17α-ethinyloestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy**. *Appl Catal B Environ*, v. 55 p. 23-30.
- DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M. (1998) **Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening**. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32 n.11 p. 1549-1558.
- RODGERS-GRAY, T.P. JOBLING, S, MORRIS, S. KELLY, C, KIRBY, S, JANBAKSH, A, HARRIES, J.E., WALDOCK, MJ., SUMPTER, J.P. AND TYLER, C.R. (2000) **Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish**. *Environ Sci Technol*, v. 34, p. 1521-1528.
- JOBLING, S., NOLAN, M., TYLER, C.R., BRIGHTY, G., SUMPTER, J.P., (1998) **Widespread sexual disruption in wild fish**. *Environ Sci Technol* v. 32, p. 2498-2506.
- KAVITHA V.; PALANIVELU K. (2004) **The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol**. *Chemosphere* v. 55 p. 1235-1243.
- MANAHAN, S.E.; **Toxicological Chemistry and Biochemistry**. 3<sup>rd</sup> ed. Lewis Publishers: Boca Raton, 2003.
- MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; M. (2008) **Degradation and estrogenic activity removal of 17β-estradiol and 17α-ethinyloestradiol by ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 1, p. 105-115.
- MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. **Unit Operations for Chemical Engineers**. 5. ed. Mcgraw Hill, 1993.
- MOKRINI, A., OUSSE, D., ESPLUGAS, S. (1997) **Oxidation of aromatic compounds with UV Radiation/ Ozone/ Hydrogen Peroxide**. *Water Science and Technology* v. 35, p. 95-102.
- ROSAL, R., RODRÍGUEZ, A., PERDIGÓN-MELÓN, J.A., PETRE, A., GARCÍA-CALVO, E. (2009) **Oxidation of dissolved organic matter in the effluent of a sewage treatment plant using ozone combined with hydrogen peroxide (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**. *Chemical Engineering Journal* v. 149, p. 311–318
- SETAC - Society of Environmental Toxicology and Chemistry. **Endocrine Disruptors and Modulators**, Pensacola, 2000.
- SKOUMAL M., CABOT P.L., CENTELLAS F., ARIAS C., RODRÍGUEZ R.M., GARRIDO J.A., BRILLAS E. (2006) **Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light**. *Appl. Catal. B - Environ.*, v. 66, p.228-240.
- WANG, G. S.; CHEN, H. W.; KANG, S. F. (2001) **Catalyzed UV oxidation of organic pollutants in biologically treated wastewater effluents**. *Science of the Total Environment*, v. 277, p. 87-94.