



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)/
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAT) em implantação
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

ANDREIA DANIANE BARBOSA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ESGOTO PELA INTEGRAÇÃO DE
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E OXIDATIVOS AVANÇADOS**

CATALÃO – GO

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

ANDREIA DANIANE BARBOSA

3. Título do trabalho

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ESGOTO PELA INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS DE
COAGULAÇÃO E OXIDATIVOS AVANÇADOS**

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.

13/03/2023 17:21

SEI/UFG - 3577100 - Termo de Ciência e de Autorização (TECA)



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Santos Andrade, Professor do Magistério Superior**, em 13/03/2023, às 17:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **ANDREIA DANIANE BARBOSA, Discente**, em 13/03/2023, às 17:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3577100** e o código CRC **FB74CC45**.

Referência: Processo nº 23070.000094/2023-93

SEI nº 3577100

ANDREIA DANIANE BARBOSA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ESGOTO PELA INTEGRAÇÃO DE
PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Goiás (UFG) / Universidade Federal de Catalão (UFCAT) em implantação, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências Exatas e Tecnológicas.

Área de concentração: Metodologia da Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de pesquisa: Caracterização e Desenvolvimento de Moléculas e Materiais

Orientador: Professor Doutor Leonardo Santos Andrade

CATALÃO– GO

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFCAT.

Barbosa, Andreia Daniane
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ESGOTO PELA
INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E OXIDATIVOS
AVANÇADOS / Andreia Daniane Barbosa. - 2023.
112, f.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de Física, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, Catalão, 2023.

Inclui siglas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Eletrodo de diamante. 2. Coagulação. 3. Processos oxidativos avançados. 4. Esgoto. 5. 17-beta-Estradiol. I. Andrade, Leonardo Santos, orient. II. Título.

CDU 5



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata nº 1 da sessão de Defesa de Tese de Doutorado da aluna **ANDREIA DANIANE BARBOSA**, que confere o título de Doutor em **CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**, na área de concentração **Metodologia da Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aos doze dias de janeiro de 2023, a partir das treze horas e trinta minutos, na sala virtual forma remota, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada **“TRATAMENTO DE EFLUENTE DE ESGOTO PELA INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS DE COAGULAÇÃO E OXIDATIVOS AVANÇADOS”** nas dependências da Universidade Federal de Catalão, onde os programas de pós-graduação stricto sensu em funcionamento encontram-se provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás, em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, já sendo realizada a transferência da Biblioteca Digital de Dissertações e Teses (BDTD). Assim, justifica-se os nomes das instituições neste documento, uma no cabeçalho (UFG), outra no corpo do texto (UFCAT). Os trabalhos foram instalados pelo Orientador Professor Doutor **LEONARDO SANTOS ANDRADE (UFCAT)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor **CRISTIANO MORITA BARRADO (UFCAT)**, membro titular interno, Professor Doutor **MARIO GODINHO JUNIOR (UFCAT)**, membro titular interno, Professor Doutor **HEBER MARTINS DE PAULA (UFCAT)**, membro titular externo, Professor Doutor **LUCIO CÉSAR DE ALMEIDA (UEL)**, membro titular externo, A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido a candidata **APROVADA** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor **LEONARDO SANTOS ANDRADE**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, no dia 12 de janeiro de 2023.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Santos Andrade, Professor do Magistério Superior**, em 18/01/2023, às 16:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mário Godinho Júnior, Professor do Magistério Superior**, em 19/01/2023, às 07:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Morita Barrado, Professor do Magistério Superior**, em 19/01/2023, às 10:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heber Martins De Paula, Professor do Magistério Superior**, em 20/01/2023, às 09:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **André Carlos Silva, Coordenador de Pós-graduação**, em 06/03/2023, às 09:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3461260** e o código CRC **DA6AFD00**.

Referência: Processo nº 23070.000094/2023-93

SEI nº 3461260

Os Programas de Pós-Graduação *stricto sensu* em funcionamento na Universidade Federal de Catalão (UFCAT), em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, continuam provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás (UFG), por isso, todos os elementos pré-textuais do trabalho apresentado estão identificados como Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Catalão em implantação, em função da migração da BDTD ter ocorrido a partir de 16 de agosto de 2021, assim como pelo fato das pesquisas e produtos serem realizados na UFCAT.

“Talvez você não saiba, mas você foi profundamente “apaixonado” pela vida desde que o relógio do tempo começou a registrar as fagulhas de sua existência. Não é tão simples viver a vida. Às vezes, ela contém capítulos imprevisíveis e inevitáveis. Mas é possível escrever os principais textos de nossa vida nos momentos mais difíceis de nossa existência.”

Augusto Cury

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais, Edio e Janete, às minhas irmãs Thaís e a Rayssa, meu tio Osmildo, e aos meus avós Argemira e Osório e meu Tio Benedito (*in memória*), que sempre me estimularam a dar este grande passo. Estas pessoas, com muita sabedoria, paciência e dedicação, estiveram ao meu lado me encorajando nas horas difíceis e me aplaudindo nos momentos de glória. Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse.

À Deus e à nossa senhora de Fátima, por me dar força e determinação, iluminando meus passos durante todos os momentos.

Aos meus pais e minhas irmãs, Thaís e Rayssa, que sempre me incentivaram em todo o percurso, com muita sabedoria e discernimento.

À Dona Celina e ao Senhor Geraldo, por todas as palavras de conforto e discernimento.

Aos meus amigos: Aurélio, Ádria, Kássia, Júlia, Leonardo, Gabriela, Paulo Sérgio, Yagly, Thiago, Tatielle, Victor Hugo, Heitor, Gustavo, agradeço pelos momentos que passamos juntos, pelo apoio, incentivo e amizade, por serem meus amigos em todas as situações, por me entender sempre quando precisei e por todos os momentos inesquecíveis que passamos juntos. Obrigada pela amizade!

À minha amiga e parceira de trabalho Larissa, agradeço o privilégio de ter a sua amizade, obrigada pelo apoio incondicional e pela companhia diária e o ombro amigo durante toda essa etapa.

Aos médicos: Dra. Mabel e Henrique, por me auxiliarem durante uma etapa difícil em minha vida e por todo atendimento e dedicação.

Ao Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade, por ter me deixado fazer parte do seu grupo de pesquisa e por ter acreditado em mim e nas minhas capacidades.

Ao Prof. Dr. Lincoln Lucílio Romualdo, por todo o auxílio nas análises de EDX e CG/EM para o desenvolvimento deste estudo, pelo incentivo e amizade.

Ao Prof. Dr. Geraldo Sandoyama e ao Álefe, que prontamente nos auxiliaram nas análises microbiológicas e por toda a dedicação.

Aos meus colegas de laboratório (LAPAM), quero agradecer os momentos, o convívio e as boas discussões.

Ao LOFN pela concessão de empréstimo de reator e ao LABSEA pelas análises gentilmente realizadas.

À todos(as), que, de alguma forma, contribuíram para minha formação, e aos professores do PPGCET pela dedicação e pela contribuição em minha formação durante o doutorado, e aos técnicos do laboratório didático.

A FAPEG, CAPES e CNPQ, pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho!

RESUMO

A busca por novos tratamentos de esgoto tem sido intensificada em função das crises hídricas e contaminações nos corpos d'água por contaminantes emergentes, principalmente os desreguladores endócrinos. Efluentes de esgoto possuem grande quantidade de matéria orgânica, turbidez, micropoluentes, coloração e, dependendo da sua toxicidade, podem ocasionar doenças e ocasionar a morte dos seres vivos presentes nos corpos hídricos. Uma parte significativa do Brasil não possui ETE (Estação de Tratamento de Esgotos) e os descartes são feitos diretamente nos corpos hídricos mais próximos, gerando, assim, impactos ambientais negativos. Para o tratamento desse tipo de efluente, processos oxidativos avançados (POA) tais como eletroquímico, foto-Fenton e os processos eletroquímico e foto-Fenton conjugados aparecem como uma alternativa para integração aos atuais tratamentos convencionais destinados ao tratamento de esgoto contaminado por desreguladores endócrinos em função do alto poder de degradação de substâncias orgânicas proporcionando pela geração de radicais hidroxila. Dessa forma, o presente trabalho propõe o emprego combinado das técnicas de coagulação e POA no tratamento de esgoto contaminado pelo 17- β -Estradiol (E2). A dosagem de 8 mL/L (melhor condição) do coagulante químico (FeCl_3), equivalente a uma concentração de 200 mg/L de FeCl_3 (em pH 7,0) resultou na total remoção de turbidez do resíduo, bem como na eliminação de 99% da demanda química de oxigênio (DQO), além de remover a cor do efluente. Após o tratamento pelo processo de coagulação, os resultados obtidos mostraram que alguns micropoluentes ainda permaneciam no efluente de esgoto, demonstrando que tratamentos adicionais deveriam ser realizados com a finalidade de remover a presença desses compostos. Em continuidade, considerando a permanência das características físico-químicas e da concentração do hormônio, prosseguiu-se com o emprego do processo foto-Fenton convencional com radiação artificial utilizando uma lâmpada de mercúrio sem o bulbo protetor. Nas concentrações de Fe^{2+} de 0,025 g/L e H_2O_2 de 9,97 g/L, uma taxa de remoção de 97,4% do 17- β -Estradiol foi obtida por meio do processo foto-Fenton com radiação artificial em pH 3. Com a utilização da fonte de radiação solar, buscando-se minimizar o consumo energético do processo, utilizou-se o processo foto-Fenton convencional solar e a remoção obtida foi de 99,4%. Com o processo eletroquímico e pela aplicação de densidades de corrente de 3 mA/cm² e 12 mA/cm², os percentuais de remoção do E2 foram de 86,5% e 99,6%, respectivamente. Já nos processos eletroquímico e foto-Fenton conjugados a remoção do E2 foi total. Verificou-se, portanto, que os POA são bastante promissores para o tratamento de esgoto contaminado com o hormônio E2, o que resulta em uma redução significativa do impacto ambiental e na saúde dos seres vivos.

Palavras-chave: eletrodo de diamante, coagulação, esgoto, processos oxidativos avançados, 17- β -Estradiol.

ABSTRACT

The search for new sewage treatments has been intensified due to water crises and contamination in water bodies by emerging contaminants, mainly endocrine disruptors. Sewage effluents have a large amount of organic matter, turbidity, micropollutants, color and, depending on their toxicity, can cause diseases and cause the death of living beings present in water bodies. A significant part of Brazil does not have an ETE (Sewage Treatment Station) and disposals are made directly into the nearest water bodies, thus generating negative environmental impacts. For the treatment of this type of effluent, advanced oxidative processes (AOP) such as electrochemical, photo-Fenton and conjugated electrochemical and photo-Fenton processes appear as an alternative for integration to current conventional treatments intended for the treatment of sewage contaminated by endocrine disruptors in function of the high degradation power of organic substances provided by the generation of hydroxyl radicals. Thus, the present work proposes the combined use of coagulation techniques and AOP in the treatment of sewage contaminated by 17- β -Estradiol (E2). The dosage of 8 mL/L (best condition) of the chemical coagulant (FeCl_3), equivalent to a concentration of 200 mg/L of FeCl_3 (at pH 7.0) resulted in the total removal of turbidity from the residue, as well as the elimination of 99% of the chemical oxygen demand (COD) in addition to removing color from the effluent. After treatment by the coagulation process, the results obtained showed that some micropollutants still remained in the sewage effluent, demonstrating that additional treatments should be carried out in order to remove the presence of these compounds. In continuity, considering the permanence of the physical-chemical characteristics and the concentration of the hormone, the conventional photo-Fenton process was used with artificial radiation using a mercury lamp without the protective bulb. At concentrations of Fe^{2+} of 0.025 g/L and H_2O_2 of 9.97 g/L, a removal rate of 97.4% of 17- β -Estradiol was obtained using the photo-Fenton process with artificial radiation at pH 3. With the use of a source of solar radiation, seeking to minimize the energy consumption of the process, the conventional solar photo-Fenton process was used and the removal obtained was 99.4%. With the electrochemical process and the application of current densities of 3 mA/cm² and 12 mA/cm², the percentages of E2 removal were 86.5% and 99.6%, respectively. On the other hand, in the conjugated electrochemical and photo-Fenton processes, the removal of E2 was total. It was verified, therefore, that the AOP are very promising for the treatment of sewage contaminated with the hormone E2, which results in a significant reduction of the environmental impact and the health of living beings.

Keywords: diamond electrode, coagulation, sewage, advanced oxidative processes, 17- β -Estradiol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fontes de contaminantes nos recursos hídricos.	23
Figura 2. Estrutura molecular do 17-Beta-Estradiol.....	27
Figura 3. Representação esquemática das etapas de coagulação e floculação.	29
Figura 4. Configuração esquemática da dupla camada elétrica.	30
Figura 5. Classificação de diferentes POA.....	33
Figura 6. Jar Test utilizado nos ensaios de coagulação.	52
Figura 7. Imagens do sistema experimental e do reator utilizado no processo eletroquímico (eletrólise).....	53
Figura 8. Reator fotoquímico de bancada empregado nos ensaios do processo foto-Fenton com a lâmpada de mercúrio.....	55
Figura 9. Reator de fotocatalise homogênea de bancada.	57
Figura 10. Reator de fotocatalise homogênea (processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton)	58
Figura 11. Representação esquemática de: A) da fibra de SPME, e B) de adsorção na fibra.	64
Figura 12. Fotografia das amostras após coagulação química em pH 7 em diferentes concentrações de FeCl ₃	67
Figura 13. (a) Efluente bruto (esgoto) e (b) efluente após a coagulação com FeCl ₃ (200 mg/L) em pH 7,0.	68
Figura 14. Cromatograma obtido para: a) hormônio E2 (1000 mg/L), b) esgoto após a coagulação, c) esgoto fortificado com E2 (100 mg/L). Volume de injeção = 20 µL, Vazão = 1,25 mL/min, Fase móvel TF:ACN (80:20, V/V) e pH 6.	72
Figura 15. Curva analítica obtida para o hormônio E2. Volume de injeção = 20 µL, Vazão = 1,25 mL/min, Fase móvel TF:ACN (80:20, V/V) e pH 6.	74
Figura 16. (a) Influência das concentrações de Fe ²⁺ e (b) H ₂ O ₂ na degradação do E2 fortificado com 25 mg/L no esgoto após a coagulação química com FeCl ₃ medida pelo processo foto-Fenton (radiação artificial, irradiância média de 2878 kJ).	75
Figura 17. Resultados obtidos dos ensaios de controle na degradação do hormônio (concentração relativa), após a fortificação do esgoto com 25 mg/L e do processo de tratamento por coagulação. [Fe ²⁺]= 0,025 g/L, [H ₂ O ₂]= 9,97 g/L (radiação artificial – irradiância média de 2878 kJ).	77
Figura 18. Cinética de degradação do E2 durante tratamento pelo processo foto-Fenton com radiação artificial. [Fe ²⁺]= 0,025 g/L e [H ₂ O ₂] = 9,97 g/L em a) cinética de decaimento tipo	

exponencial e b) Gráfico da lei cinética para obtenção da constante de velocidade reação pseudo-primeira ordem $R^2=0,99$ (radiação artificial, irradiância média de 2878 kJ).....	78
Figura 19. Influência das concentrações de Fe^{2+} na degradação do E2 fortificado com 25 mg/L no esgoto após a coagulação química com $FeCl_3$ medida pelo processo foto-Fenton (radiação solar, irradiância média de 2905 kJ/m ²).	79
Figura 20. Resultados obtidos dos ensaios de controle na degradação do E2 (concentração relativa), após a fortificação do esgoto com 25 mg/L e do processo de tratamento por coagulação [Fe^{2+}]= 0,025 g/L, [H_2O_2]= 9,97 g/L (radiação solar – irradiância média de 2905 kJ/m ²).	80
Figura 21. Cinética de degradação do E2 durante tratamento pelo processo foto-Fenton solar. [Fe^{2+}]= 0,025 g/L e [H_2O_2] = 9,97 g/L em a) $[E2] \times t$ e b) $\ln[E2] \times t$ ($R^2=0,99$). Radiação solar, irradiância média de 2905 kJ/m ²	81
Figura 22. Comparação da influência da fonte de radiação (■) artificial e (●) solar. [H_2O_2]= 9,97 g/L e [Fe^{2+}] = 0,025 g/L.....	82
Figura 23. Eletrólise do efluente de esgoto após a coagulação química com a fortificação de E2 a 25 mg/L; $i = 12$ mA/cm ² e vazão de 5L/min; [Na_2SO_4] = 0,1 mol/L (eletrólito suporte). ...	82
Figura 24. Eletrólise do efluente de esgoto após a coagulação química com a fortificação de E2 a 25 mg/L. $i = 3$ mA/cm ² e vazão de 1 L/min; [Na_2SO_4] = 0,1 mol/L (eletrólito suporte). ...	83
Figura 25. Resultados obtidos referente à degradação do E2 (concentração relativa), após a fortificação em esgoto (25 mg/L) pelo processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton) ([Fe^{2+}]= 0,025 g/L, [H_2O_2]= 9,97 g/L) combinado com eletrólise (3 mA/cm ²) [Na_2SO_4] = 0,1 mol/L (eletrólito suporte), vazão 1 L/min (radiação solar – irradiância média de 2905 kJ/m ²). (a) $[E2]\% \times t$ e (b) $\ln[E2] \times t$	84
Figura 26. Cromatogramas de GC-EM para identificação de compostos voláteis nas águas residuais do (a) Resíduo bruto e após tratamento por (b) coagulação química, (c) foto-Fenton convencional – lâmpada, (d) foto-Fenton convencional – solar, (e) eletroquímico 3 mA/cm ² , (f) eletroquímico 12 mA/cm ² e (g) processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton - 3 mA/cm ²).	89
Figura 27. Cromatogramas de GC-EM para identificação de compostos voláteis em, (a) o branco da fibra e em (b) no tratamento processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton - 3 mA/cm ²).	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tratamento de esgotos.	25
Tabela 2. Potenciais de eletrodo (E) para a RDO para diferentes anodos.	41
Tabela 3. Lista de reagentes utilizados nesse estudo.	50
Tabela 4. Características do efluente de esgoto investigado.	51
Tabela 5. Análise elementar e semiquantitativa realizada por EDX (EDX-700, Shimadzu) do efluente de esgoto.	51
Tabela 6. Reações envolvidas na análise de NTK.	63
Tabela 7. Resultados de remoção de turbidez (NTU) (turbidez do efluente bruto = 7285 NTU) após a coagulação em diferentes pH e dosagem do coagulante (FeCl ₃).	66
Tabela 8. Resultados de remoção de DQO (DQO do efluente bruto = 11419 mg/L) após a coagulação em diferentes pH e dosagem do coagulante (FeCl ₃).	67
Tabela 9. Variação do pH (pH inicial efluente bruto = 6,54) após o procedimento de coagulação utilizando FeCl ₃ como coagulante.	68
Tabela 10. Características do efluente antes do tratamento e após a coagulação química (FeCl ₃ 200 mg/L e pH = 7,0).	70
Tabela 11. Análise semiquantitativa do esgoto após a coagulação.	72
Tabela 12. Resultados obtidos da curva analítica obtida para determinação do E2.	73
Tabela 13. Resultados dos parâmetros analisados para o efluente bruto (A) e após os processos de: Coagulação (B), foto-Fenton convencional - lâmpada (C), foto-Fenton convencional solar (D), eletroquímico a 3 mA/cm ² (E), eletroquímico a 12 mA/cm ² (F) e processo conjugado (eletroquímico/ foto-Fenton) a 3 mA/cm ² (G).	86
Tabela 14. Identificação dos principais compostos intermediários voláteis presentes no efluente bruto, após a coagulação química e em todos os POA, sendo efluente bruto (A) e após os processos de: coagulação (B), foto-Fenton convencional - lâmpada (C), foto-Fenton convencional solar (D), eletroquímico a 3 mA/cm ² (E), eletroquímico a 12 mA/cm ² (F) e processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton) a 3 mA/cm ² (G).	91

LISTA DE ABREVIATURAS

E1 – estrona

E2– 17- β -Estradiol (estradiol)

E3 – Estriol

EE2 – 17- α -etinilestradiol

DE – desreguladores endócrinos

ACN – acetonitrila

TF – tampão fosfato

POA – processos oxidativos avançados

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

RDO – reação de desprendimento de oxigênio

DDB – diamante dopado com boro

POA – processos oxidativos avançados

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	20
1.1 Aspectos Gerais	20
1.2 Contaminação dos recursos hídricos	22
1.3 Efluente de esgoto	23
1.4 Desreguladores endócrinos e sua presença no meio ambiente	26
1.5 17 -β-Estradiol (E2)	27
1.6 Coagulação	29
1.7 Processos Oxidativos Avançados (POA)	32
1.7.1 Processo Fenton	35
1.7.2 Processo foto-Fenton	36
1.7.3 Processo Eletroquímico	39
1.7.3.1 Diamante dopado com boro	43
1.7.4 Processo foto-eletro-Fenton	44
1.8 Justificativa	48
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	49
2.1 Objetivo Geral	49
2.2 Objetivos Específicos	49
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL	50
3.1 Materiais e Reagentes	50
3.2 Coagulação	52
3.3 Análise do E2	52
3.4 Limites de detecção e quantificação	53
3.5 Curva Analítica	53
3.6 Processo Eletroquímico	53
3.7 Foto-Fenton (uso de lâmpada)	54

3.8 Foto-Fenton Solar	56
3.9 Monitoramento dos parâmetros	58
3.10 Ensaio de Toxicidade e Microbiológico	58
3.11 Demanda Química de Oxigênio	59
3.12 Demanda Bioquímica de Oxigênio	60
3.13 Turbidez	61
3.14 Cloreto	61
3.15 Nitrito e Nitrato total	61
3.16 Cloro Livre e Cloro Total	62
3.17 Ferro	62
3.18 Dureza (Ca²⁺ e Mg²⁺)	62
3.19 Fósforo	62
3.20 Nitrogênio Total	63
3.21 Nitrogênio Amoniacal	63
3.22 Determinação de orgânicos voláteis	64
3.23 Análise de metais e não-metais	65
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 Coagulação	66
4.2 Monitoramento do E2 por CLAE e Processo foto-Fenton	72
4.3 Processos Eletroquímico e foto-Fenton conjugados	82
4.4 Considerações finais	93
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

O Brasil é um país privilegiado pela grande quantidade de recursos hídricos. No entanto, a crescente demanda por água tem comprometido a disponibilidade de água que atenda os requisitos de potabilidade exigidos pelos órgãos regulamentadores. As atividades industriais têm grande peso na perda da qualidade da água, principalmente de águas superficiais, devido ao descarte de efluentes sem o tratamento adequado. Apesar dessas atividades representarem uma boa parcela na contaminação da água, o lançamento de esgotos domésticos não tratados também intensificam o decréscimo da água disponível para o abastecimento das comunidades.

O esgoto doméstico é composto por diferentes constituintes químicos, físicos e biológicos, que podem variar segundo os costumes da população. Neste contexto, diversos parâmetros são usados para a identificação da qualidade do esgoto, tais como demanda biológica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio, fósforo e turbidez (HERTEL et al., 2015; MAWIOO et al., 2016; LI-JIE & WEI, 2003; PAULO et al., 2013).

Além de compostos orgânicos, o esgoto também apresenta em sua composição, amônia, bactérias patogênicas e medicamentos (e/ou seus metabólitos), os quais têm despertado grande interesse devido aos impactos gerados na vida aquática e nos consumidores da água tratada, uma vez que o tratamento convencional de água para o consumo humano não elimina essas classes de contaminantes (BELHAJ et al., 2015).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de detectar concentrações muito pequenas de substâncias permitiu que alguns compostos pudessem ser encontrados em resíduos de esgoto, tal como a presença de hormônios e fármacos. A presença desses contaminantes levantou preocupações sobre a contaminação da água e melhoria da qualidade, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de tratamentos capazes de removê-los. Neste sentido, os desreguladores endócrinos (DE) fazem parte desta classe de contaminantes e têm despertado o interesse em seu tratamento (SALAMANCA et al., 2021).

Sobre isso, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) e com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), os desreguladores endócrinos podem induzir às desordens endócrinas tanto em animais como em seres humanos, além de problemas relacionados aos distúrbios neurológicos, doenças cardiovasculares, vários tipos de câncer e problemas no sistema reprodutivo (ZHANG et al., 2021).

A excreção dos hormônios via urina e fezes, quando na forma de metabólitos, tem uma ampla distribuição no meio ambiente, e isso acontece devido à sua remoção incompleta em estações de tratamento de esgoto (ETE) (FRANÇA et al., 2020) pela lixiviação em águas superficiais (FARRE et al., 2008), pela liberação do esgoto para o recurso hídrico mais próximo das residências (PENA-GUSM et al., 2019), bem como pela própria indústria farmacêutica. Alguns hormônios esteroides, como o hormônio natural estrona (E1), 17- β -estradiol (E2), estriol (E3) e o estrogênio sintético, encontrado nos anticoncepcionais, além de 17- α -etnil estradiol (EE2), destacam-se na literatura por sua alta atividade estrogênica mesmo em baixas concentrações (VARGAS-BEERRONES et al., 2020).

Os DE têm se tornado um grande problema de poluição em águas e são encontrados em esgotos domésticos, mesmo após o seu tratamento em uma ETE. Sabe-se que esses estrogênios são considerados um grupo de hormônios esteroides com alto potencial de causar desregulação endócrina e, por este motivo, têm despertado continuamente interesse para o tratamento de águas e esgotos (DE OLIVEIRA et al., 2021; SU et al., 2020). Por exemplo, quando o 17- β -Estradiol e o Estriol são detectados em corpos d'água, gera-se um indicativo de contaminação pelo ambiente doméstico, uma vez que esses hormônios são produzidos pelo corpo humano (TORRES et al., 2015). Além disso, a presença de DE em águas pode afetar a vida selvagem (efeitos de feminização dos machos, inibição do órgão sexual e reversão de sexo), a saúde humana (infertilidade, fertilidade reduzida, entre outros), e desregular o sistema endócrino (HOGA et al., 2018).

Esses compostos são considerados persistentes e existem vários estudos (MACHADO, 2022; BOHRER, 2021; CHAVES, 2018) apontando que a presença destes micropoluentes resultam na feminilização de peixes que são expostos a esses compostos, principalmente em efluentes municipais. Esse efeito, que tem impactado todo o mundo, vem gerando grandes preocupações sobre a eficiência e o tipo de tratamento de água a ser empregado (HOGA et al., 2018). Os tratamentos convencionais de esgoto doméstico que contém os DE normalmente são baseados em processos biológicos, os quais podem ser demorados, precisam de uma grande área operacional, e não são eficazes para a remoção de contaminantes como nutrientes, micropoluentes e patógenos. De acordo com Reungoat et al. (2012), esses métodos não são eficientes para o tratamento completo deste tipo de efluente, sendo necessário avaliar novas tecnologias integradoras.

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm sido avaliados e considerados eficientes para degradar compostos orgânicos com um alto poder recalcitrante. Eles são baseados na geração de radicais hidroxila, os quais degradam de maneira não seletiva a fração orgânica presente em águas residuais. Dentre os POA, incluem-se os métodos eletroquímico, foto-Fenton e processo eletroquímico/foto-Fenton, os quais são considerados processos alternativos e/ou complementares para a melhoria dos processos de tratamento de águas (CAO & MEHRVAR, 2011).

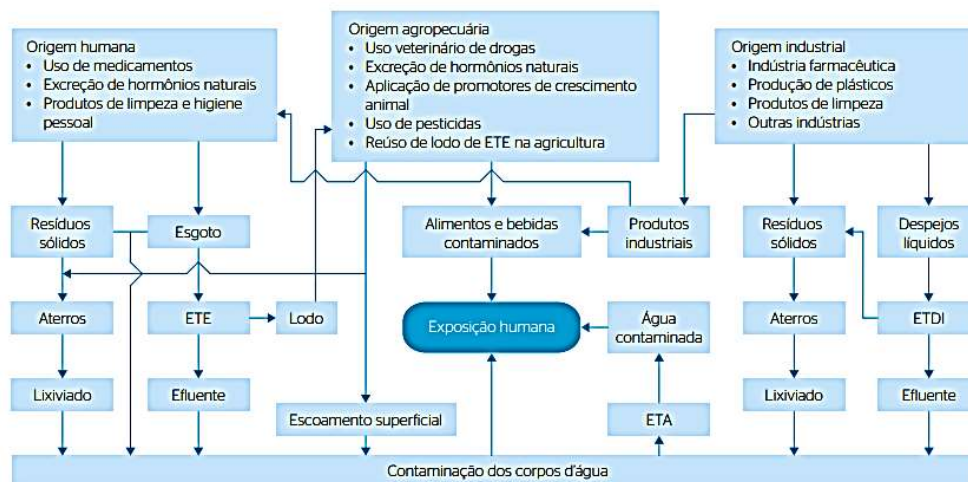
1.2 Contaminação dos recursos hídricos

Apesar de privilegiado pela quantidade de recursos hídricos, o Brasil sofre com a estiagem e a crise hídrica, além dos problemas relacionados às águas, principalmente pela contaminação por micropoluentes e a falta de saneamento básico, como a grande poluição nos rios e mares que, com o aumento populacional e industrial, está cada vez mais preocupante.

De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA), a escassez de água na maioria dos estados brasileiros tem atingido não apenas as regiões áridas ou semiáridas, mas todo o país, uma vez que é perceptível o aumento de atividades industriais, principalmente agrícolas, além dos problemas relacionados com a urbanização, ou seja, grande quantidade de esgoto, lixo, consumo exagerado de água e a seca pela falta de chuva. Assim, os corpos hídricos têm sido afetados diretamente, degradando-se ainda mais, principalmente pela deficiência dos sistemas coletores de efluentes sanitários (JELIC, 2012). Nesse sentido, a detecção dos contaminantes tem sido uma prática cada vez mais comum, especialmente devido à disponibilidade e aprimoramento de técnicas analíticas bastante sensíveis para uma ampla classe de compostos químicos (AMARAL, 2019).

Além disso, a vulnerabilidade social agrava os problemas ambientais, principalmente pelo aumento da poluição, que também pode prejudicar a saúde da população por conta da exposição de vetores e doenças. A falta de saneamento básico em alguns municípios intensifica este problema e faz com que haja uma diversidade de fármacos, DE e metabólitos presentes em águas pelo descarte incorreto diretamente nos corpos hídricos mais próximos. Esses poluentes podem ser de origem doméstica, hospitalar ou industrial, mas mesmo em lugares em que se têm uma ETE, dependendo do tipo de poluente emergente, sua degradação ainda não é possível. Na Figura 1, observam-se várias formas de contaminação das águas e a forma como todas elas, mesmo em último caso (já na contaminação dos corpos d'água), retornam à exposição humana.

Figura 1. Fontes de contaminantes nos recursos hídricos.



Fonte: AQUINO et al. (2013) *ETE e ETDI: Estações de tratamento de esgoto e de despejos industriais; ETA: Estação de Tratamento de Água.

É preocupante o fato de que o elevado consumo e produção de diversos fármacos e hormônios, tanto de uso humano quanto veterinário, tornaram essas substâncias uma classe de micropoluentes extremamente comprometedoras para a qualidade ambiental dos recursos hídricos (KULKARNI et al., 2017; STARLING et al., 2018). Os processos utilizados nas estações de tratamentos de água (ETA), de esgoto (ETE) e de efluentes industriais não são eficientes para a remoção desses contaminantes, conforme demonstrado na Figura 1. Mesmo diante de todas as etapas, os processos apenas promovem uma transferência de fase, como nos processos físicos e biológicos. A remoção de fármacos, por exemplo, em tratamentos primários de esgotos, tem o resultado no máximo de 60% de eficiência (GAMA, 2012).

Portanto, a fragilidade nos serviços de saneamento básico, em associação à grande quantidade de efluentes com contaminantes gerados devido ao crescimento populacional desorganizado, pode ser considerada o principal fator resultante da diminuição da qualidade dos recursos hídricos, tornando-se necessário maior esforço no sentido de planejar e estabelecer critérios ambientais e toxicológicos mais amplos, buscando evitar ou minimizar o lançamento de cargas industriais e de esgotos domésticos diretamente em corpos d'água.

1.3 Efluente de esgoto

Os esgotos são águas provenientes do banho, limpeza de roupas, louças ou descarga do vaso sanitário, ou seja, águas utilizadas na limpeza e higiene pessoal. Esses tipos de resíduos causam grandes contaminações no meio ambiente, principalmente pela liberação de substâncias

orgânicas recalcitrantes. Entre as várias denominações, são conhecidos como “esgotos domésticos”, em função de serem gerados nas residências.

Já no processo das fábricas, recebem o nome de “esgotos industriais” e as águas das chuvas são denominadas “pluviais”, com o lançamento em redes independentes (LEME, 2010). Os esgotos industriais são provenientes dos processos industriais, águas de refrigeração e águas pluviais poluídas, e essas características podem variar de acordo com o ramo de atividade, o tipo de matéria prima na produção e os tipos de processos industriais.

Devido ao crescimento da população, urbanização e a modernização dos centros, além das grandes quantidades de esgotos descartados no meio ambiente, também há a liberação de poluentes orgânicos em esgotos. Nesse sentido, os DE têm se tornado um problema de poluição das águas, uma vez que têm sido encontrados em esgotos domésticos mesmo após o tratamento em ETE (MONTAGNER et al., 2017; RODRIGUES-MOZAZ et al., 2020). Esses estrogênios fazem parte de uma classe de hormônios esteroides com alto potencial de causar desregulação endócrina, e as ETE com métodos ineficazes para estes compostos acabam por ser uma fonte indireta de poluição destas substâncias (BELHAJ et al., 2015).

Os esgotos domésticos são formados por constituintes químicos, físicos e biológicos, variando de acordo com os costumes da população. A quantificação de esgoto gerado é feita por meio do parâmetro denominado vazão de esgoto, que analisa a quantidade de esgoto gerado pelo município, além da água infiltrada em toda a extensão da rede coletora, utilizando uma estação de tratamento de esgotos (POWLEY et al., 2016).

Cada tipo de tratamento para o esgoto doméstico possui níveis de qualidade almejada ao final da operação. Em qualquer tipo de tratamento, deve-se observar quais são os resíduos provenientes da atividade geradora do efluente, seja ele industrial ou doméstico, entre outros. Segundo Jordão e Pessoa (2014), os processos de tratamento de esgoto podem ser feitos em diferentes etapas, classificadas como:

- Física: remoção de sólidos grosseiros, sedimentáveis, além de remoção de flutuantes, utilizando gradeamento, floculação, sedimentação, flotação e filtração;
- Química: coagulação, oxidação química, desinfecção, adsorção e neutralização;
- Biológica: remoção de matéria orgânica, nitrificação, remoção de fósforo, sulfatos e outros.

Neste sentido, o nível do tratamento é feito de forma sequenciada: preliminar, primário, secundário, terciário ou avançado, sendo dependente da tecnologia a ser aplicada e o resultado ao qual se deseja. A Tabela 1 sumariza os princípios das tecnologias usualmente aplicadas em

cada nível de tratamento para a remoção de resíduos componentes do esgoto doméstico (CHERNICHARO., et al 2008).

Tabela 1. Tratamento de esgotos.

Níveis de Tratamento	Remoção de Resíduo
Preliminar	Sólidos grosseiros em suspensão, retidos nas grades, areia retida na unidade de desarenação e, eventualmente, gordura (caixas de gordura) e óleo (caixas de óleo).
Primário	Sólidos em suspensão, causadores de DBO ou não, que têm capacidade de sedimentação, sendo assim, removidos nos decantadores e flotadores. Nessa etapa, pode ocorrer adição de produtos químicos em situações específicas.
Secundário	Partículas que não foram eliminadas nos níveis anteriores, como matéria orgânica dissolvida em suspensão no efluente. Em alguns casos, nessa etapa, pode ocorrer a remoção de nutrientes, como fósforo e nitrogênio.
Terciário	Nesse nível de tratamento, são removidos metais pesados, nutrientes, agentes patogênicos, compostos não-biodegradáveis, nutrientes, sólidos inorgânicos dissolvidos, sólidos em suspensões remanescentes.
Avançado	Esse nível de tratamento requer um investimento muito alto e visa o reuso da água. Aqui, é feita a remoção de material suspenso e dissolvido remanescentes, após o tratamento biológico, e adsorção por carvão, eletrodialise, troca iônica, membranas etc.

Fonte: CHERNICHARO, C., et al (2008), adaptado.

De acordo com a ANA, apenas 81% dos recursos hídricos monitorados no país estão em excelentes ou boas condições, e o baixo índice de coleta e tratamento de esgoto faz com que 47% das águas localizadas em áreas urbanas sejam avaliadas como ruins ou péssimas. O município de Catalão-GO, por exemplo, melhorou significativamente a estação de tratamento de esgoto, em 2022, colocando ETE nos bairros específicos para atender toda demanda da população, com o objetivo em torno de 70% de coleta de esgoto. Ainda assim, a qualidade de água é comprometida pela alta taxa de urbanização da região, principalmente em municípios que não possuem ETE para melhorar a qualidade da água, diminuindo a carga orgânica de origem doméstica que é despejada nos córregos, rios e lagoas.

É importante ressaltar que o tratamento de esgoto sanitário resulta no processamento que transforma o esgoto sanitário (matéria-prima) em um efluente líquido tratado (produto final), gerando lodos e gases, e o local onde é realizado o tratamento para esse tipo de efluente é a ETE. A resolução 430/11 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2011) estabelece os parâmetros dos efluentes que voltam à natureza, e prevê pena de prisão aos administradores de empresas ou responsáveis técnicos que não cumprem com os padrões de qualidade para o lançamento desses efluentes.

1.4 Desreguladores endócrinos e sua presença no meio ambiente

A presença de contaminantes no meio ambiente é uma preocupação global por conter corantes, metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, material particulado, poluentes orgânicos persistentes, poluentes farmacêuticos persistentes no meio ambiente, compostos orgânicos voláteis e poluentes emergentes, incluindo micro e nanoplásticos, além de produtos químicos de desregulação endócrina (YOO et al., 2020). Devido à presença desses compostos tanto nos ambientes aquáticos como em solos, o ecossistema é afetado, prejudicando a saúde dos seres vivos. Os DE incluem uma diversa gama de compostos, como bisfenol A (BPA), bisfenol S (BPS), triclosan (TCL) e nonilfenol (NP), os quais podem ser encontrados em alimentos, embalagens, produtos médicos e pesticidas (KAHN et al., 2020). O principal meio de contaminação desses compostos ocorre em fontes de águas, causando diversos efeitos adversos nos organismos aquáticos e ecossistemas.

A presença de DE no meio ambiente tem sido observada com frequência em todo o mundo (BALAKRISHNA et al., 2017). Devido às características típicas desses compostos, eles são considerados “resistentes” não somente pela sua estabilidade em meio aquoso, mas, também, por sua emissão contínua, além de serem tóxicos para os organismos e acumulados pela cadeia alimentar (ZHANG et al., 2017).

Uma das maiores fontes de contaminação desses compostos são as estações de tratamento de esgoto e de efluentes, pois os efluentes agroindustriais e substâncias que não sofrem metabolismo total no corpo são excretados pela urina e pelas fezes (FERREIRA et al., 2012; MORATÓ-CRUZ et al., 2014). Sabendo que os DE são perigosos mesmo em baixas concentrações, tratamentos eficientes de água e esgoto tornam-se extremamente necessários. Além disso, a exposição aos DE ocorre através da água, do solo e ar contaminados, além da ingestão de alimentos. Essas substâncias não se degradam facilmente, e não podem ser metabolizadas ou, quando são, podem se transformar em compostos ainda mais tóxicos, os quais têm sido encontrados em níveis elevados no meio ambiente (BILLA & DEZOTTI, 2007).

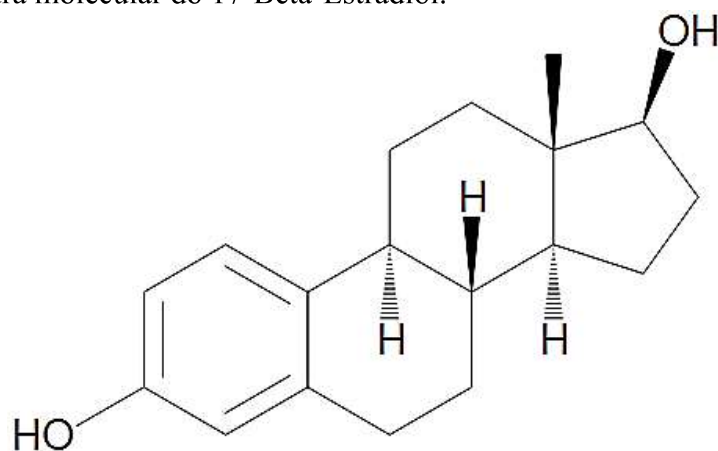
Alguns compostos são encontrados em baixas concentrações, mas ainda com a baixa exposição é possível causar anormalidades endócrinas ou reprodutivas (BILLA & DEZOTTI, 2007).

Apesar de serem categorizados como substâncias químicas específicas, os DE nem sempre possuem estrutura química ou natureza semelhante para serem classificados. De qualquer forma, eles são comumente divididos em substâncias (hormônios) sintéticos ou naturais (BILLA & DEZOTTI, 2007; CALIMANN et al., 2009). Para além, existe, ainda, uma divisão feita com base em sua origem: medicamentos com efeitos hormonais (metoprolol e naproxeno), produtos industriais e domésticos (bisfenol A, bifenilos), subprodutos de processos industriais e domésticos (dioxinas), produtos químicos agrícolas (pesticidas, herbicidas) e hormônios artificiais e naturais (anticoncepcionais, testosterona). O aumento da produção e do consumo diário dessas substâncias resulta no aumento dos níveis de DE no meio ambiente, podendo ser encontrados em esgotos ou corpos d'água (BILLA & DEZOTTI, 2007; CALIMANN et al., 2009).

1.5 17- β -Estradiol (E2)

O 17- β -Estradiol (E2) é o estrogênio mais potente e pertence ao grupo de esteroides estrogênicos endógenos, como a estrona e o estriol (WHARTON et al., 2012). Além disso, é responsável tanto pelo crescimento da mama e epitélio reprodutivo, como, também, na maturação de ossos e desenvolvimento sexual (SILVA et al., 2012). O 17- β -Estradiol apresenta baixa solubilidade em água (13 mg/L), reforçando a sua natureza hidrofóbica e sua estrutura molecular na Figura 2 (BILAL, M et al., 2021; WELSHONS et al., 2003).

Figura 2. Estrutura molecular do 17-Beta-Estradiol.



Fonte: Autoria Própria.

Esses hormônios são ministrados durante o período de menopausa e em tratamentos de reposição hormonal para mulheres, e ocasionam a diminuição dos sintomas de menopausa, o aumento de incidência cardíacas e o risco de osteoporose (HAVLIKOVA et al., 2006; DE JESUS GAFFNEY et al., 2015). Além disso, são considerados desreguladores endócrinos, além de pertencerem ao grupo de esteroides poluentes em recursos hídricos. Esses DE podem interferir na função do sistema endócrino dos seres humanos, podendo bloquear ou interagir com um receptor de hormônio e alterar o metabolismo de um órgão endócrino (BARREIROS et al., 2016).

O E2 é o principal estrogênio associado ao aparelho reprodutor feminino e, nos homens, em menores quantidades, é um hormônio natural. Este hormônio é eliminado por humanos e animais na urina e fezes. Mulheres em períodos de gravidez e menstrual podem excretar, respectivamente, cerca de 310 µg e 5 µg por dia de E2 em urina e eliminar em torno de 200 µg e 0,2µg nas fezes. Homens e mulheres (exceto nesses períodos), apresentam uma excreção semelhante, variando entre 1,5 µg e 7 µg por dia (ARIS et al., 2014).

A natureza do E2 é lipofílica e tende a se acumular no tecido adiposo de diferentes espécies, como pode ser observado em peixes devido a sua exposição, e a internalização em vegetais, a partir de solos contaminados, principalmente em folhas de alface (WISE, O'BRIEN; WOODRUFF, 2011, ADEEL et al., 2017). A indústria agropecuária tem um peso relevante na excreção do E2, devido a sua utilização de estrume como fertilizantes, combinado com a urina excretada pelos animais, que, durante a chuva, infiltra esse hormônio no solo, podendo atingir os lençóis freáticos e causar a contaminação (BURKHOLDER et al., 2007).

Nesse sentido, os níveis de E2 encontrados no esgoto têm aumentado devido ao desenvolvimento populacional, que leva em consideração a necessidade da produção de alimentos e isso exige um crescimento na produção animal, que se torna um contribuidor para a contaminação por estrogênios de uso veterinário. É notável, ainda, que o E2 pode impactar nos ecossistemas aquáticos, mesmo em concentrações abaixo de ng/L, o que pode ser explicado devido a sua atividade estrogênica ser extremamente alta (SCHLEICHER, 2013).

Na literatura, existem vários estudos relacionados à remoção do E2, que propõem técnicas, tais como **processos biológicos** (LOUROS et al., 2021; HAMILTON et al., 2021; NAS et al., 2021), **coagulação/floculação** (KOOIJMAN et al., 2020), **eletrocoagulação** (MAHER et al., 2019; PADMAJA et al., 2020; FOLLMANN et al., 2020), **eletroquímico** (CUNHA et al., 2019; REN et al., 2020) e **POA** (PERINI et al., 2018; MORAES et al., 2016; NAIMI et al., 2012; YONGMEI & ZHANG., 2014).

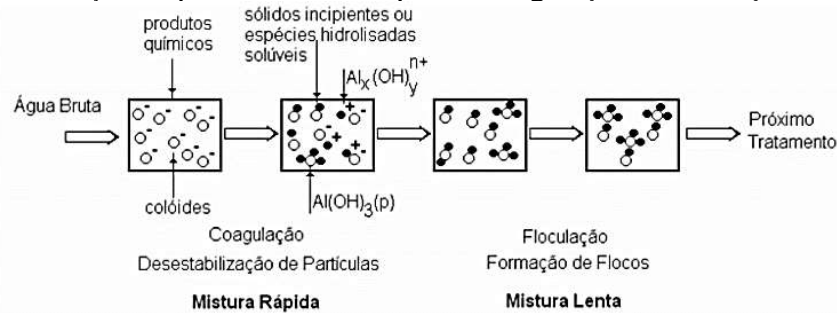
Portanto, considerando-se as propostas já existentes na literatura, é necessária uma investigação mais criteriosa sobre o tratamento de efluentes de esgotos com o hormônio E2 envolvendo os POA bem como um monitoramento sobre a remoção do E2 presente no esgoto para o descarte em uma ETE ou no meio ambiente.

1.6 Coagulação

O processo de coagulação é importante e bastante utilizado para o tratamento de águas, uma vez que diminui parte da matéria orgânica, turbidez e a cor aparente das águas residuais. A coagulação é um processo que consiste na desestabilização das partículas que estão sólidas e suspensas e acontece por meio de ações físicas e químicas.

Para que ocorra o processo de coagulação, são necessárias duas etapas principais, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3. Representação esquemática das etapas de coagulação e floculação.



Fonte: DI BERNARDO & PAZ (2008).

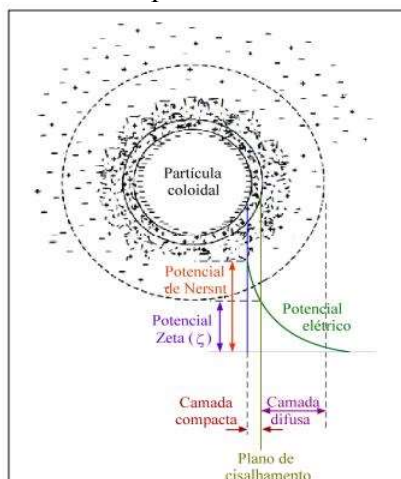
De acordo com a Figura 3, a mistura rápida tem como objetivo dissipar o coagulante de forma que haja um maior aproveitamento e, na mistura lenta, ocorre a desestabilização das partículas sólidas e suspensas e a formação de flocos.

De acordo com Di Bernardo & Dantas (2005), para que ocorra a floculação, a agitação deve ser lenta, para, então, acontecer o choque entre as partículas e, assim, a aglomeração das partículas maiores. Os fenômenos que acontecem na coagulação dependem de parâmetros como o pH e a dosagem do coagulante utilizado.

O processo de desestabilização e remoção de partículas coloidais em um sistema aquoso ocorre em função da maior parte dessas partículas apresentarem cargas e induzirem forças de repulsão elétrica entre elas, sendo essa a principal causa da estabilidade dos colóides (SANTOS, 2006). Essas partículas coloidais presentes no meio aquoso possuem cargas superficiais negativas e, dessa forma, são equilibradas por cargas presentes na fase líquida, em que há a formação da dupla camada elétrica com a adição de sais inorgânicos. Após a adsorção desses

íons, é possível verificar a energia de repulsão entre as superfícies das partículas pela análise do potencial Zeta. As forças de difusão e de atração eletrostática dispersam as cargas ao redor de cada partícula, formando a camada difusa (FABRETI, 2006). Na Figura 4, é esquematicamente representada a distribuição de íons positivos e negativos nas proximidades de uma superfície carregada negativamente.

Figura 4. Configuração esquemática da dupla camada elétrica.



Fonte: SUEYOSHI (2010).

O processo de coagulação pode ocorrer por diferentes mecanismos, sendo possível citar o de compressão de dupla camada, conforme a Figura 4, de adsorção-neutralização, por varredura e adsorção e formação de pontes. Nos mecanismos de coagulação de compressão da dupla camada elétrica, a introdução de coagulantes metálicos (sais de ferro e de alumínio) ou de polímeros sintéticos em um sistema coloidal aumenta a densidade das cargas na camada difusa, diminuindo a espessura da dupla camada.

A interação entre duas partículas coloidais ocorre devido ao movimento browniano, que as mantém em constante movimento. As forças atuantes nestes processos são as forças de atração (Forças de Van der Waals) e de repulsão, as quais produzem uma barreira de energia potencial que impede a agregação entre as partículas e, conseqüentemente, a formação dos flocos. A coagulação é, portanto, um processo de superação dessas barreiras de repulsão, em que predominam as forças de atração, resultando na agregação entre as partículas coloidais. Assim, se faz necessário adicionar um coagulante na etapa de mistura rápida a fim de desestabilizar os coloides e sólidos suspensos, e iniciar o processo de formação dos flocos (FABRETI, 2006).

No mecanismo de adsorção-neutralização da carga, a desestabilização de uma dispersão coloidal ocorre por interações nas quais o coagulante se dissolve e os cátions servem para

neutralizar a carga negativa do coloide. Dessa forma, a formação dos flocos se torna visível, e a agitação rápida é efetiva nessa fase. Os flocos pequenos são formados com carga positiva na faixa ácida devido à adsorção de H^+ , e têm a finalidade de neutralizar e cobrir as partículas coloidais (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

Já no mecanismo de varredura, a formação de precipitados depende da dosagem de coagulante adicionada e do pH do meio aquoso. Os flocos formados por esse mecanismo são maiores e sedimentam-se mais facilmente do que no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas. O mecanismo por adsorção e formação de pontes se caracteriza por utilizar polímeros orgânicos sintéticos, que servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

No processo de coagulação, a ação química consiste em reações do coagulante com a água e tem como resultado a formação de espécies hidrolisadas com carga positiva. Já a ação física consiste no transporte dessas espécies hidrolisadas que estão em contato com as impurezas das águas residuais. Quando é utilizada a coagulação como tratamento, as características que influenciam nesse processo são pH, condutividade elétrica, concentração de impurezas, temperatura, concentração e dosagem do coagulante. O predomínio e eficiência de um destes mecanismos de coagulação no tratamento de água está relacionado a esses fatores, destacando-se a adsorção e neutralização de carga e a varredura (GREGORY & DUAN, 2001; LIBÂNIO, 2010; DI BERNARDO & DANTAS 2005).

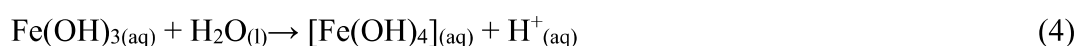
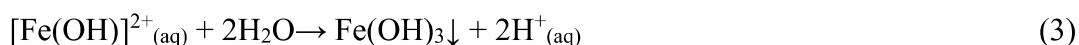
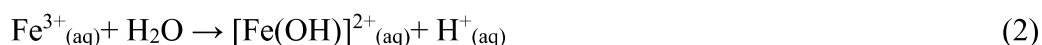
A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre o coagulante-coloide, o coagulante-solvente e o coloide-solvente. Ao adicionar um coagulante à água em condições específicas, ou seja, levando-se em consideração a dose do coagulante e pH, forma-se uma série de espécies solúveis hidrolisadas, as quais se aderem ou formam complexos superficiais com as partículas presentes, onde ocorrem a desestabilização dos sólidos e a formação dos flocos. Por isso, é importante avaliar todos os parâmetros para realizar a coagulação química (GREGORY & DUAN, 2001; LIBÂNIO, 2010; DI BERNARDO & DANTAS 2005).

Importante ressaltar que altas dosagens do coagulante químico podem resultar na rápida formação de precipitados, que são espécies hidrolisadas do metal do sal, onde há a formação dos precipitados. Por isso, é importante levar em consideração a dosagem de coagulante, pH, e a mistura e a concentração de alguns tipos de íons na água. Com a precipitação, envolvem-se partículas coloidais na medida em que acontece a sedimentação, e essas partículas coloidais comportam-se como núcleos de condensação (DUAN & GREGORY, 2003).

Os coagulantes químicos mais utilizados são os sais de ferro e de alumínio, devido à alta capacidade que esses coagulantes possuem para a formação de flocos (BORBA, 2001). O cloreto férrico (FeCl_3) é um sal muito utilizado como coagulante químico, pois seu mecanismo de coagulação geralmente ocorre por meio da varredura (LIBÂNIO, 2010).

Quando se utiliza o FeCl_3 no processo de coagulação, percebe-se a eficiência na remoção de sólidos em suspensão, bem como na remoção de fósforo quando presente. Como um dos parâmetros analisados para a coagulação é o pH e a dosagem do coagulante, a faixa de pH de atividade coagulante para o FeCl_3 é de 4,5 a 5,5. Essa faixa de pH é importante devido à baixa solubilidade de seus hidróxidos (sais de ferro), pois quando os sais de ferro se dissolvem no meio aquoso, reagem, neutralizando as cargas negativas presentes na água ao passo que também forma hidróxidos de ferro. Então, os hidróxidos precipitam, por serem insolúveis, e isso depende da ampla faixa de pH (VAZ et al., 2010).

Do ponto de vista de mecanismo, o FeCl_3 atua por meio de mecanismos de coagulação por varredura, onde não existe relação estequiométrica entre a área superficial da partícula e a dosagem do coagulante (LIBÂNIO, 2010). O FeCl_3 , em meio aquoso, passa pelas seguintes reações, conforme a Equações 1-4.



É importante avaliar o pH do meio e a concentração de íons ferro devido a distribuição de suas espécies. A coagulação se dá pela neutralização da carga superficial das partículas negativas presentes na água pelas espécies carregadas positivamente de ferro (Fe^{3+} e $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$) ou pela varredura, formando o precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Por se tratar de um sal ácido, a adição do FeCl_3 , promove um aumento da acidez do meio (LIBÂNIO, 2010) e, portanto, se faz necessário um controle do pH após sua adição. O cloreto férrico é vendido nas formas sólidas e líquidas, hidratadas ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou anidras (FeCl_3), e apresenta uma alta solubilidade em água (SILVA, 2015).

1.7 Processos Oxidativos Avançados (POA)

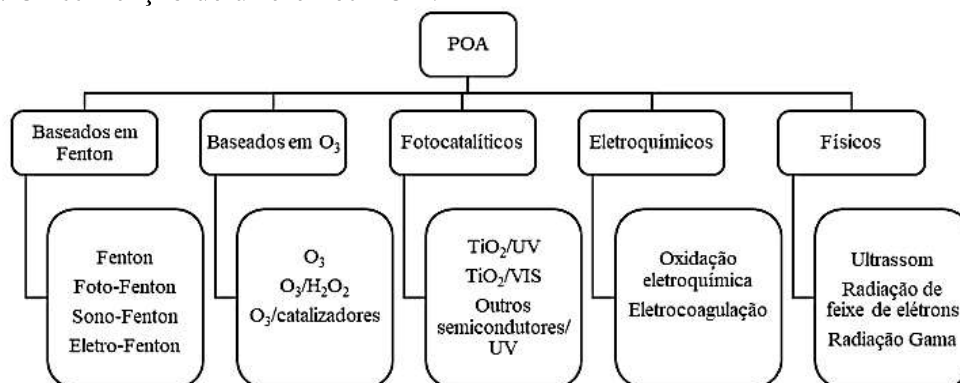
Os POA são definidos como processos que formam radicais livres (especialmente o radical hidroxila - OH[•]), os quais são altamente oxidantes. O radical hidroxila tem o poder de oxidar diversos compostos orgânicos e recalcitrantes, levando à mineralização completa (CO₂ e H₂O) (VOGELPOHL et al., 2004). Esses processos são capazes de remover/diminuir cor, matéria orgânica e turbidez, e são importantes para o tratamento de efluentes industriais, além de ser uma opção para tratamento de águas residuais (NOGUEIRA et al., 2007).

A formação dos radicais hidroxila pode ocorrer a partir de reações que envolvem fortes oxidantes, como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ozônio (O₃), dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO) e a radiação ultravioleta (UV) (SCHRANK S.G. 2003). Esse radical é altamente reativo e existente na natureza, e seu caráter fortemente oxidante é resultado de seu elevado potencial padrão de redução (E°= 2,80V), conforme a Equação 5 (NOGUEIRA et al., 2007).



Há vários métodos para obtenção de radicais hidroxila, e esses processos são divididos entre não fotoquímicos (sem absorção de luz ultravioleta) e fotoquímicos (com absorção de luz ultravioleta) (MUNTER, 2001). Dentre os processos fotoquímicos, há outra distinção entre os homogêneos, nos quais os radicais livres são obtidos pela incidência de luz ultravioleta, como de O₃ e H₂O₂, ou uma combinação dos dois, e os heterogêneos que utilizam partículas de semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO₂), que absorvem a luz, gerando o radical livre na interface partícula/solução, conforme descrito na Figura 5 (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Figura 5. Classificação de diferentes POA.



Fonte: adaptado de MIKLOS et al. (2018).

Os radicais hidroxila, portanto, provocam a efetiva degradação por meio da oxidação de substâncias sabidamente refratárias por meio de mudanças em sua estrutura química, que tem a finalidade de produzir compostos inofensivos ou inertes, tais como dióxido de carbono, água

e sais inorgânicos (BRITO & SILVA, 2012). Alguns trabalhos investigaram a utilização dos POA para o tratamento de efluentes e têm se tornado um processo bastante satisfatório (SOUZA et al., 2019; DIAS et al., 2018; ABDI, J et al., 2019; JI et al., 2011; WANG et al., 2022; RIBEIRO et al., 2022; SAYIN et al., 2022; BIANCULLO et al., 2019; LOFRANO et al., 2018).

De acordo com Souza et al. (2019), a utilização do POA UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar resultou na condição otimizada [DQO]:[H₂O₂] 1:2,5 e pH 9 com uma redução de surfactantes de 98%, e esse processo reduziu 60% da matéria orgânica.

Para Dias et al. (2018), o estudo utilizando o POA (H₂O₂/TiO₂/UV) para o tratamento de efluente têxtil com a remoção do corante remazol preto B, com as melhores condições de degradação, foi de 200 mmol/L e 0,5 g/L de H₂O₂ e TiO₂ com uma eficiência de 90%.

Abdi et al. (2019) estudaram estruturas de metal-orgânicas à base de zircônia como promissoras para efluentes fotocatalíticos devido a sua alta estabilidade química e térmica e sua alta capacidade de fotodegradação. Com um novo fotocatalisador poroso TiO₂/ZrO₂, os resultados mostraram que o TiO₂/ZrO₂ melhorou a capacidade de fotodegradação da Rodamina B, a cinética de descoloração seguiu o modelo cinético de primeira ordem, resultando cerca de 90% de degradação.

Jia et al. (2011) investigaram a eficiência de TiO₂ para a degradação de substâncias orgânicas recalcitrantes não biodegradáveis em lixiviado de aterro por meio de uma luz UV como fonte de irradiação. Os resultados experimentais demonstraram que a fotocatalise heterogênea UV-TiO₂ pode remover a DQO, COT cerca de 60% e 70%, e a análise utilizando o CG/MS revelou que 37 de 72 tipos de poluentes orgânicos no chorume permaneceram após 72 h de tratamento, sendo que a fotocatalise UV-TiO₂ é uma abordagem econômica para pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Wang et al. (2022) investigaram a capacidade do ferrato de potássio em oxidar a matéria orgânica por ozônio em um efluente de águas residuais de uma fábrica farmacêutica local. Os resultados mostraram que a taxa de decomposição do ozônio aquoso foi maior com os produtos de redução do ferrato de potássio do que sem eles. Esses produtos de redução de ferrato de potássio durante o tratamento com ozônio resultaram em um aumento de 14,9% na taxa de remoção de DQO e 29,03% na taxa de remoção de UV no comprimento de onda de 254 nm.

Ribeiro et al. (2022) pesquisaram o desempenho do pó residual de ferro da indústria metalúrgica como catalisador no processo Fenton no tratamento de efluentes reais, e o principal objetivo foi a remoção de recalcitrantes poluentes, com uma remoção desses poluentes de 62%. Nesse caso, esse trabalho apresentou uma solução baseada na utilização de um catalisador de baixo custo que pode promover uma aplicação industrial.

Sayin et al. (2022) pesquisaram o tratamento de águas residuais de impressão e embalagem apresentam uma alta poluição orgânica com uma DQO de 3830 mg/L, COT de 813 mg/L e turbidez de 9110 NTU. Esse estudo examinou a eficiência dos procedimentos de coagulação, Fenton e foto-Fenton. Como coagulante foi escolhido o FeCl₃ com uma remoção de COT de 71% e turbidez para 5,8 NTU e pH 6,0. O processo Fenton envolveu uma eficiência de COT de 85% e a coagulação combinada com o processo Fenton foi capaz de diminuir a DQO em até 119 mg/L.

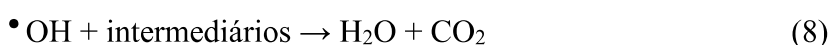
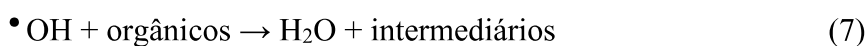
Biancullio et al. (2019) investigaram amostras de águas residuais urbanas enriquecidas com azitromicina (AZT), trimetoprima (TMP), ofloxacina (OFL) e sulfametoxazol (SMX) a 100 µg/L utilizando o tratamento fotocatalítico de TiO₂ usando LEDs UVA. O tratamento com duração de 1 h foi suficiente para reduzir os antibióticos analisados a valores abaixo do limite de detecção e diminuir a carga bacteriana.

Lofrano et al. (2018) pesquisaram os efeitos de remoção do macrolídeo espiramicina utilizado tanto em medicina veterinária como para os seres humanos, com o tratamento utilizando a fotocatalise heterogênea com TiO₂. A investigação foi em uma água residual de um lixo municipal, e os resultados preliminares mostraram que uma remoção total de espiramicina (99,9%) é alcançada com 0,1 g/L de TiO₂ em solução aquosa após 80 min.

1.7.1 Processo Fenton

O processo Fenton é um dos métodos mais utilizados nos POA, o foco deste estudo, é a reação de Fenton, em homenagem ao químico britânico Henry John Horstman Fenton (FENTON, 1894), que foi o responsável pela observação do íon ferroso (Fe²⁺) com capacidade de ativar o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com a finalidade de oxidar o ácido tartárico. Diante dessa observação, alguns cientistas chegaram à conclusão de que o oxidante do ácido tartárico era o radical OH gerado pela quebra do H₂O₂ na presença do Fe²⁺ agindo como catalisador (ANDREOZZI et al., 1999; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; FENTON, 1894).

As reações químicas envolvidas no processo Fenton envolvem diferentes espécies de ferro e ao reagir com o H₂O₂ resultam em outras espécies oxidantes, como o radical hidroxila (•OH) por meio da Equação 6, que também pode oxidar as substâncias recalcitrantes gerando alguns compostos intermediários que depois são convertidos em dióxido de carbono e água (Equação 7 e 8).



O $\bullet\text{OH}$ interage com os compostos orgânicos por meio de três mecanismos, sendo (CÓRDOVA, 2019; HUANG et al., 1993; MUNOZ et al., 2015; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006):

- ✓ Adição à dupla ligação;
- ✓ Abstração de hidrogênio;
- ✓ Transferência de elétrons.

Enquanto o mecanismo por adição à dupla ligação acontece com os compostos orgânicos com anéis aromáticos ou ligações duplas de carbono (Equação 9), o mecanismo por abstração de hidrogênio ocorre com compostos insaturados (Equação 10). Por último, a transferência de elétrons ocorre quando o $\bullet\text{OH}$ interage com os íons inorgânicos (Equação 11).



1.7.2 Processo foto-Fenton

O processo foto-Fenton é um tipo de POA que se caracteriza pela geração de radicais hidroxila por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e catalisada por sais de Ferro (Fe^{2+}) em meio ácido e radiação (NOGUEIRA et al., 2007; MACHADO et al., 2004). Com a radiação (UV), a geração de radicais hidroxila se torna mais eficiente, conforme mostram as Equações 6 e 12.



A vantagem de se utilizar o processo foto-Fenton se baseia no fato de que os reagentes (sais de Fe^{2+} ou Fe^{3+} e H_2O_2) utilizados neste processo possuem custo relativamente baixo, além do uso da radiação solar, que é abundante no Brasil. No final do processo, as espécies de ferro presentes podem ser precipitadas quando há a elevação do pH e o H_2O_2 é consumido durante a reação (NOGUEIRA et al., 2007; NEYES & BAEYENS, 2003; PIGNATELLO et al., 2006).

Para utilizar o processo foto-Fenton, o pH é um parâmetro a ser avaliado, pois é observado que em pH 3 ocorre a máxima eficiência na degradação, sendo, portanto, o pH ideal a ser empregado. Já em pH com valores maiores, nota-se a formação de precipitado de Fe(III) o que causa a diminuição da reatividade. Após a reação, o pH deverá ser ajustado, possibilitando a remoção por precipitação dos íons ferrosos, podendo, assim, descartar ou destinar o efluente para etapas de tratamento (SKORONSKI et al., 2015; PIGNATELLO et al., 2006; NOGUEIRA et al., 2000).

Em uma faixa de pH acima de 3, os íons Fe^{3+} podem reagir e formar sais insolúveis que se precipitam, diminuindo drasticamente a interação com o H_2O_2 e, assim, a eficiência do processo de oxidação, exigindo acréscimo de maior quantidade de sais de Fe^{2+} (BOKARE e CHOI, 2014).

Considerando o tratamento de efluentes em pH mais próximo, a neutralidade com um pH entre 6 e 7 tem a vantagem de não precisar fazer o ajuste antes de descartar no corpo receptor, que deve estar com pH entre 5 e 9, conforme os limites impostos pela legislação brasileira. De acordo com a Resolução CONAMA nº430 de 2011 (BRASIL, 2011), a concentração de ferro dissolvido no efluente deve ser de, no máximo, 15 mg/L e, se ultrapassar, deve haver a precipitação dos íons de ferro mediante a mudança de pH para o alcalino, e o lodo gerado deve receber o tratamento adequado (SILLANPAA et al., 2018).

O processo foto-Fenton com irradiação ultravioleta para uso em tratamento de águas tem a finalidade de quebrar as ligações químicas dos contaminantes com a influência da luz. Nos processos de degradação fotoquímica, a radiação com comprimentos de onda entre 100 nm e 400 nm corresponde ao espectro da região ultravioleta (UV), e pode ser subdividido em UVA, UVB e UVC, de acordo com cada emissão do comprimento de onda (MALATO et al., 2009; CHONG et al., 2010).

A reação que utiliza o ferro como catalisador apresenta algumas principais vantagens, como (DURIGAN, VAZ & ZAMORA, 2012; MARTÍN et al., 2009; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006):

- Simplicidade operacional resultante do caráter homogêneo;
- Elevada eficiência de degradação;
- Alta eficiência na remoção de poluentes orgânicos;
- Capital e operacional mais baixo, e;
- Reagentes prontamente disponíveis e fáceis de armazenar.

Os fatores que influenciam o processo foto-Fenton correspondem à concentração dos reagentes, que está relacionada com a remoção de poluente e uma maior eficiência, e o pH é importante devido à estabilização dos reagentes utilizados durante o processo. Outro fator é o tempo de reação, que deve levar em consideração as características do efluente a ser tratado e a radiação UV com a avaliação da intensidade de irradiação durante o dia e o ano (LANGE et al., 2006; PÉREZ et al., 2002; LUCENA & ROCHA, 2015).

Çalik et al. (2022) avaliaram para o tratamento de efluentes industriais têxteis pelo processo Fenton e foto-Fenton. Para isso, as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 e o pH foram

investigados para o melhor desempenho. Para o processo Fenton, a remoção da matéria orgânica e a cor foram obtidas em pH 3, nas concentrações de 200 mg/L de Fe^{2+} e 300 mg/L H_2O_2 , com a remoção de DQO 88,9%, 84,2% de COT e 97% de remoção de cor. Já o processo foto-Fenton com a concentração de Fe^{2+} de 50 mg/L e H_2O_2 de 75 mg/L apresentou uma remoção de 93,2% de DQO, 88,9% de COT e 98% de remoção de cor. Neste caso, o processo foto-Fenton apresentou maior vantagem em função da utilização de menor quantidade de produtos químicos para obter a mesma eficiência de remoção em comparação com o Fenton.

Maniakova et al. (2022) avaliaram o foto-Fenton solar para a degradação de contaminantes emergentes (Cafeína, Carbamazepina, Diclofenac, Sulfametoxazol e Tremetoprim) em concentração inicial de 100 g/L, fortificado em um efluente de tratamento de águas residuais urbanas em escala piloto com luz solar natural, com a concentração de Fe (III) de 0,1 mmol/L e H_2O_2 50 mg/L com ácido etilenodiamina-N,N'-dissuccínio EDDS=0,1 mmol/L. As maiores taxas de remoção foram observadas antes dos 30 min, com uma média de 70% de remoção. Nesse caso, o desempenho dos POA para a remoção de poluentes emergentes pode proporcionar uma forma de tratamento viável para esses micropoluentes.

Trigueros et al. (2022) estudaram o tratamento de efluentes de laticínios por processo de foto-Fenton seguido de eletrocoagulação. As condições otimizadas de tratamento UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 foi de 198 mg/L para Fe^{2+} , H_2O_2 de 14 mg/L e pH 3,5, resultando em uma remoção de DQO de 60% e COT de 73% com o pH final de 3 com 180 min. Com a eletrocoagulação, resultou em uma remoção máxima dos parâmetros avaliados de 92,2% para DQO e COT 89,9%.

Della-Flora et al. (2021) desenvolveram um tratamento visando a degradação de uma mistura farmacêutica presente em águas residuais por meio do foto-Fenton solar. O tratamento consistiu na condição de concentração de H_2O_2 de 100 mg/L e Fe^{2+} de 5 mg/L. Os resultados mostraram degradação de 80% do fluconazol e, para os demais medicamentos, uma degradação de 99%.

Villegas-Guzman et al. (2017) investigaram o processo foto-Fenton para o tratamento de micropoluentes presentes em efluentes municipais usando ferro e ácidos orgânicos naturais. O processo foi capaz de eliminar 40% do total de micropoluentes identificados no efluente e 50% de matéria orgânica. Vale ressaltar que, nesse estudo, foi utilizado ferro natural como precursor, e a utilização de produtos naturais mostrou-se viável para a degradação de compostos recalcitrantes.

Gilpavas et al. (2017) estudaram o tratamento de efluente têxtil industrial utilizando como tratamento primário na coagulação química e depois o POA foto-Fenton. Durante a etapa

de coagulação foi utilizado o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, que resultou na remoção de 98% da turbidez e 48% da DQO. Após, prosseguiu-se com o processo foto-Fenton, com uma remoção de 87% de DQO.

Ricardo et al. (2018) investigaram a degradação de antibióticos (especificamente o cloranfenicol) em estação de tratamento de esgoto com o processo foto-Fenton sob luz negra em pH 5,8. Na investigação foi utilizado $48\mu\text{mol/L}$ de FeO_x e $44\mu\text{mol/L}$ de H_2O_2 , com oxalato de $144\mu\text{mol/L}$ adicionado depois de 10 min, atingindo 88% de degradação, e após 15 min de irradiação. Os melhores resultados foram referentes à utilização de uma fonte de irradiação que teve a finalidade de apresentar uma boa remoção do cloranfenicol e subprodutos de baixa toxicidade.

Durán et al. (2015) investigaram a mineralização de efluentes industriais de indústrias de bebidas por meio do foto-Fenton solar utilizando complexos de ferrioxalato. Esse processo removeu completamente a toxicidade e DQO de 99,8%. A energia solar foi considerada o principal fator para a mineralização durante os primeiros ensaios devido a energia acumulada, bem como pela geração de radicais hidroxilas.

Klamerth et al. (2013) pesquisaram a degradação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de efluentes municipais comparando dois processos diferentes de foto-Fenton solar e foto-Fenton modificado em pH neutro com a concentração mínima de Fe de 5 mg/L e H_2O_2 50 mg/L. Esse estudo foi feito usando efluentes reais contendo mais de 60 contaminantes diferentes que foram monitorados por meio da cromatografia líquida acoplada a um analisador de massa de armadilha de íons quadrupolo/linear híbrido. As concentrações dos contaminantes variaram de ng/L a mg/L, e resultaram em remoções de mais de 95% dos contaminantes.

1.7.3 Processo Eletroquímico

Os processos eletroquímicos são altamente promissores e vêm ganhando destaque especialmente em função da facilidade de automação e controle, da baixa demanda de agentes químicos perigosos bem como do uso de instrumentos relativamente simples. Além disso, é eficiente para ser utilizado no tratamento de águas residuais e efluentes quando se trata da remoção de compostos orgânicos (CHEN, 2004; MARTÍNEZ-HUITLHE & BRILLAS, 2015; BARBOSA et al., 2018; DA SILVA et al., 2016).

Os métodos eletroquímicos vêm sendo estudados de forma crescente nos últimos anos (KAUR et al., 2021; BOSCHETTI et al., 2021; MELIN et al., 2021), devido às vantagens que esse processo pode apresentar, como: sustentabilidade ambiental, versatilidade, eficiência energética e custo reduzido, uma vez que, durante o processo principal, o reagente e precursor

da degradação dos contaminantes é o elétron (CHEN, 2004; DE AMORIM et al., 2014; ANDRADE et al., 2009; BARBOSA et al., 2018).

Ademais, processo eletroquímico tem como principal característica a geração de radicais hidroxilas os quais reagem com compostos orgânicos, resultando em sua mineralização (OLLER et al., 2011; ANDRADE et al., 2009; PEREIRA et al., 2012). Uma das principais vantagens do processo eletroquímico frente a outros tipos de processos POA é que ele utiliza o elétron (um reagente limpo) como principal reagente para geração de oxidantes (RAUF et al., 2009; BRILLAS et al., 2009).

O material de eletrodo é um dos principais responsáveis pela eficiência na oxidação eletroquímica, sendo que os mecanismos e os produtos de algumas reações anódicas dependem dele, já que a natureza do anodo está fortemente relacionada com o sucesso da oxidação eletroquímica e depende da eficiência da geração dos $\bullet\text{OH}$ adsorvidos. Um dos eletrodos que tem sido bastante utilizado para fins de degradação de compostos orgânicos é o diamante dopado com boro (DDB) (PANIZZA & CERISOLLA, 2009), uma vez que possui uma vida útil elevada e apresenta excelente desempenho para a oxidação de compostos orgânicos, dado seu alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (FLOX et al, 2005; CÃNIZARES et al., 2004; COMNINELLIS, 1994).

Os potenciais para a RDO (em H_2SO_4) dos materiais de anodo mais amplamente estudados são apresentados na Tabela 2 (KAPALKSA; FÓTI; COMNINELLIS, 2008). Os materiais com baixo sobrepotencial são bons electrocatalisadores para a reação de RDO, como o IrO_2 , RuO_2 , ou Pt, e isso significa que permitem apenas a oxidação parcial de compostos orgânicos. Já para os materiais com alto sobrepotencial para a RDO, os electrocatalisadores não são eficientes para a RDO, como o óxido de estanho dopado com antimônio (Sb-SnO_2), PbO_2 e DDB, e favorecem a oxidação completa dos compostos orgânicos a CO_2 e H_2O .

A classificação dos materiais anódicos proposta por Kapalska et al. (2008), conforme a Tabela 2, é explicada por meio da interação entre os radicais $\bullet\text{OH}$ com os materiais de eletrodo. Será mais favorável a reação de oxidação dos compostos orgânicos, junto com a reação de RDO, quanto menor for a interação entre o $\bullet\text{OH}$ e o material do anodo.

Tabela 2. Potenciais de eletrodo (E) para a RDO para diferentes anodos.

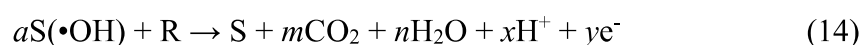
Eletrodo	Potencial de oxidação vs EPH (V)	Sobrepotencial para RDO (V)	Adsorção do radical hidroxila	Poder de oxidação eletroquímica
RuO ₂	1,4 - 1,7	0,17	quimisorção	
IrO ₂	1,5 - 1,8	0,25		
Pt	1,7 - 1,9	0,30		
PbO ₂	1,8 - 2,0	0,50		
Sb-SnO ₂	1,9 - 2,2	0,70		
DDB	2,2 - 2,6	1,30	fisorção	

Fonte: COMNINELLIS et al., (2008).

Os eletrodos podem ser classificados como ativos ou não-ativos. Eletrodos ativos são aqueles que participam das reações que ocorrem no eletrólito e, por isso, podem ser oxidados ou reduzidos (Ex: RuO₂, IrO₂). Já os eletrodos inativos, tais como PbO₂, SnO₂ e DDB, não alteram seu estado de oxidação durante as reações eletroquímicas e são capazes de gerar radicais hidroxila (via oxidação da H₂O) fracamente adsorvidos (fisorção) na superfície do eletrodo (S), conforme a Equação 13. O S[•OH] corresponde ao radical hidroxila fisicamente adsorvido ao sítio ativo.

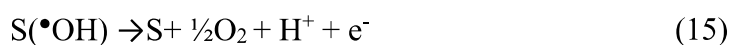


Os radicais hidroxila formados, por sua vez, reagem com átomos de carbono (R) dos poluentes, levando à mineralização parcial ou completa dos compostos orgânicos, conforme a Equação 14.



onde R é um composto orgânico com m átomos de carbono e sem qualquer heteroátomo, o qual necessita de $a (= 2m + n)$ átomos de oxigênio para ser totalmente mineralizado à CO₂, onde n , x e y são coeficiente estequiométricos.

Paralelamente à reação de mineralização do composto orgânico ocorre a reação parasita (RDO), conforme a Equação 15.



Por esses motivos, o uso de eletrodos não-ativos é desejável nestes processos, uma vez que a competição entre as reações de mineralização do composto orgânico e a RDO é minimizada, o que, conseqüentemente, melhora significativamente a cinética do processo.

Em trabalho realizado por Santos et al. (2021), foi utilizado o eletrodo de DDB para o tratamento eletroquímico de um resíduo de chorume com uma densidade de corrente de 158 mA/cm², com tempo de eletrólise de 18,5 min e eletrólito suporte de NaCl 0,19 mol/L. Conseguiu-se uma degradação da matéria orgânica de 77% e uma descoloração de aproximadamente 40% no UV-Visível.

Chen et al. (2020) investigaram a degradação de corantes com a utilização do DDB e as taxas de remoção para o corante azul reativo 19 e laranja reativo durante 180 min foram de 93,38% e 99,79%, respectivamente.

Já Tang et al. (2020) utilizaram eletrodo de DDB para a degradação eletroquímica de corantes com o grupo azo. A eficiência para a degradação desse corante foi analisada pela taxa de remoção de cor e o grau de mineralização foi avaliado pelo COT. Os parâmetros otimizados foram 100 mA/cm², eletrólito Na₂SO₄ 0,05 mol/L, pH 3,03 e 60°C, a concentração inicial do corante 100 mg/L. A cor desapareceu após 45 min de eletrólise e o COT foi removido em 72,8% após 2 h de eletrólise.

Aleixo et al. (2020) investigaram o tratamento do lixiviado em um aterro sanitário de Catalão-GO por meio da combinação de técnicas de coagulação e dos POA. Para o tratamento eletroquímico com o DDB, foi utilizada a densidade de corrente limite calculada de 7,5 mA/cm² e a redução da matéria orgânica foi de 97%. Já o processo foto-Fenton-solar acoplado com o eletroquímico resultou na remoção de 71% de matéria orgânica.

Barbosa et al. (2018) pesquisaram o tratamento de efluente industrial de tinta, tratado, primeiramente, por meio da coagulação química utilizando um coagulante natural Moringa oleífera fortificado com CaCl₂. Após, realizou-se o processo eletroquímico com o DDB, e as melhores condições para a coagulação química foram com a utilização de 50 g/L de Moringa oleífera e de 0,125 mol/L de CaCl₂ em pH 6,5. A densidade de corrente limite foi de 35 mA/cm² com um tempo de 90 min, que resultou em uma remoção de 85% de DQO, e a toxicidade de 11% e os testes microbiológicos diminuíram em mais de seis ordens de grandeza.

De Oliveira et al. (2019) pesquisaram a degradação de efluente lixiviado de aterro usando técnicas combinadas de coagulação e eletroquímica. Na etapa de coagulação, utilizou-se o coagulante Al₂(SO₄)₃ com uma concentração de 50 g/L a pH 6,0 para a redução do consumo de energia, e os tratamentos eletroquímicos foram realizados aplicando diferentes densidades

de corrente limite (12,5 mA/cm², 25mA/cm² e 50mA/cm²). Essa estratégia reduziu a energia consumida e a remoção de matéria orgânica cerca de 90%.

Da Silva et al. (2016) estudaram o tratamento de águas residuais de fabricação de tintas por meio da coagulação química (sulfato de alumínio – dosagem de 12 mL/L) com o método eletroquímico (DDB – densidade de corrente limite 10 mA/cm², t= 90 min), que resultou em uma remoção de 87% de matéria orgânica e a eliminação do odor.

Xu et al. (2021) pesquisaram a mineralização do corante azul 71 por meio do processo eletroquímico utilizando eletrodo de DDB, e as condições otimizadas foram: 2,0 mmol/L de Na₂SO₄, densidade de corrente aplicada de 7,75 mA/cm² e o fluxo de 600 mL/min, resultando em uma descolorização de 100%, mineralização da matéria orgânica de 50,2%, e o consumo de energia de 3845 kWh/kg, durante 120 min.

Aktaş et al. (2022) estudaram a mineralização do ácido ftálico, que é considerado um poluente orgânico altamente refratário, as soluções sintéticas foram compostas de Cr(III)/Cr(VI), sulfato, ácido sulfúrico e ácido ftálico. Foi utilizada a densidade de corrente de 50 mA/cm², que resultou em uma remoção do COT de 85,1%.

1.7.3.1 Diamante dopado com boro

O eletrodo de DDB apresenta características importantes para ser utilizado em processos eletrolíticos para degradação de poluentes orgânicos, tais como superfície inerte, baixa adsorção, estabilidade à corrosão e alto sobrepotencial para a RDO, produzindo grandes quantidades de radicais •OH com alto poder de oxidação/mineralização completa (PANIZZA & CERISOLA, 2005). Diante do fato de ser considerado um eletrodo não-ativo, o eletrodo de DDB tem como característica um alto sobrepotencial para a geração de oxigênio molecular e fraca interação com os radicais gerados. A superfície do anodo vai ter uma interação fraca com OH• e um alto poder oxidante (fisorção), tal como descrito previamente. Assim, é permitido uma reação direta dos compostos orgânicos, resultando na formação de CO₂ e H₂O, conforme a Equação 14, ou seja, a mineralização completa.

Os filmes de DDB possuem propriedades eletrônicas que podem ser desde isolante em baixas dopagens, para o semicondutor, ou até ter um comportamento semimetálico, em altos níveis de dopagem (MIGLIORINI et al., 2014). A dopagem surge na incorporação de átomos na rede cristalina do diamante podendo atuar como receptores (dopagem tipo-*p*) ou doadores (dopagem tipo-*n*) de elétrons. Esse processo de dopagem, principalmente quando se utiliza o boro, têm alcançado bons resultados, e pode ser realizado durante ou após o processo de crescimento dos filmes de diamante (LIU et al., 2018).

A boa condutividade ocorre quando um filme de diamante é propriamente dopado, e pode ser um excelente candidato a material de eletrodo (PAVLOV et al., 2019). Os eletrodos de DDB têm uma aplicação intensa para a degradação e oxidação de compostos orgânicos (SANTOS et al., 2021; CHEN et al., 2020; TANG et al., 2020).

Usualmente estes filmes são dopados durante o crescimento, geralmente sobre substratos de silício, molibdênio, tungstênio, platina ou quartzo, sendo o processo de deposição de vapor química (DVQ) o mais usual. Este processo é realizado por filamento quente ou assistido por microondas, utilizando-se um composto volátil de boro (por exemplo, o trimetilborato) que é adicionado à fase gasosa numa quantidade na faixa 10-10000 ppm. Os filmes de DDB de alta qualidade pode ser formados com duas morfologias diferentes, microcristalina (diâmetro do grão > 1 µm) e nanocristalina (diâmetro do grão ~20 nm) dependendo das misturas gasosas usadas no processo de crescimento (PLESKOV, 2000).

Em relação ao dopante, diferentes compostos podem ser usados e injetados no reator, simultaneamente, com hidrogênio e metano, e dentre os dopantes mais utilizados estão o boro e seus derivados, cada um com as suas características próprias. Após o crescimento dos filmes de diamante dopado, o parâmetro importante é o estabelecimento elétrico, normalmente ôhmico, o qual deve apresentar resistência mínima (DE BARROS et al., 2005).

1.7.4 Processo foto-eleto-Fenton

A combinação dos POA tem sido estudada para o tratamento de águas residuais (MOREIRA et al., 2017). Esses processos podem ser compostos por vários mecanismos individuais ou combinados, incluindo oxidação anódica, eletro-geração de H₂O₂, eletro-Fenton, foto-eleto-Fenton e a regeneração de íons Fe²⁺ no catodo (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009). No processo foto-eleto-Fenton é aplicada uma corrente elétrica em solução por meio de um processo de eletrólise. Com a eletro-geração e a utilização da reação de Fenton (H₂O₂ e Fe²⁺), o H₂O₂ é gerado no catodo na presença de O₂ (Equação 16), enquanto um catalisador de ferro é adicionado ao efluente, conforme a Equação 17. (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).



Na Equação 16, o O₂ está em solução ácida no compartimento catódico de uma célula eletrolítica, em que a produção de H₂O₂ é viabilizada empregando cátodos a base de carbono (MARTÍNEZ-HUITLE & PANIZZA, 2018). Se por um lado o processo eletroquímico

demanda o consumo de energia elétrica, por outro, o custo de reagentes pode ser reduzido caso não ocorra a adição suplementar inicial de H₂O₂ ao meio reacional. Na presença de catalisador de Fe²⁺, o H₂O₂ gerado é convertido em radicais hidroxila, conforme a reação de Fenton clássica mostrada na Equação 6.

Tendo em vista como a interação de H₂O₂ e os radicais hidroxila geram espécies reativas de oxigênio e que interagem com o par redox Fe²⁺/Fe³⁺, a regeneração durante o processo eletro-Fenton engloba as mesmas reações do processo foto-Fenton convencional. Entretanto, no processo foto-eletro-Fenton, a regeneração de espécies Fe²⁺ ocorre pela redução eletroquímica de Fe³⁺ na interface do eletrodo (Equação 17), acelerando, assim, a reação (MARTÍNEZ-HUITLE & PANIZZA, 2018).

Durante o tratamento de efluentes, as espécies recalcitrantes podem ser degradadas a partir tanto dos radicais •OH gerados por meio da reação foto-Fenton (em menor proporção) como a partir de radicais •OH adsorvidos na superfície do anodo e formados pela oxidação da água, conforme a Equação 18.



Na reação de foto-eletro-Fenton, o H₂O₂ tem que ser estável, e isso inclui diversas propriedades e condições operacionais do sistema, pois depende de variáveis que podem prejudicar o meio reacional. A temperatura é importante em processos foto-Fenton porque, se por um lado o aumento da temperatura é capaz de aumentar as constantes cinéticas reacionais, por outro, a decomposição térmica de H₂O₂ é acelerada. Já no processo eletroquímico, como o aumento da temperatura diminui a solubilidade de O₂ dissolvido, isso desfavorece sua redução e prejudica a formação de H₂O₂ (OTURAN & OTURAN, 2018). A corrente elétrica aplicada também é um dos parâmetros a ser analisado quando regido pelo processo foto-eletro-Fenton, pois seu excesso pode provocar reações sequestrantes tanto do oxigênio quanto do H₂O₂ (GALLEGOS; GARCÍA; ZAMUDIO, 2005).

O diferencial do sistema foto-eletro-Fenton, em relação aos demais sistemas eletroquímicos e de eletro-oxidação, é a utilização de gás O₂ na solução diretamente no material catódico. Nesse caso, o pH deve ser corrigido para um valor próximo de 3,0 para que a reação de formação de •OH seja garantida. A concentração dos íons ferro, a natureza do eletrólito suporte, a diferença do potencial e a densidade de corrente devem ser considerados e otimizados, já que afetam a produção de radicais •OH (SALVADOR, 2011).

Martínez-Pachón et al. (2021) pesquisaram bactérias e produtos farmacêuticos que transmitem doenças e risco ambiental em efluentes municipais de Bogotá (Colômbia) com a utilização do processo foto-eleto-Fenton para o tratamento. A quantificação dos compostos foi por meio da cromatografia líquida com análise em espectrometria de massas. O sistema foto-eleto-Fenton em escala de bancada equipado com um anodo dimensionalmente estável (Ti/IrO₂-SnO₂), após 6 min, levou à diminuição do conteúdo bacteriano e na remoção de 66,12% para os compostos farmacêuticos. A eliminação de produtos químicos ocorreu, principalmente, por meio de ataques de radicais hidroxila e cloro, mostrando-se bastante promissor para esse tipo de efluente tanto em relação ao nível de bactéria quanto de produtos farmacêuticos.

Garcia-Segura et al. (2017) investigaram a oxidação de o-toluidina por meio do processo foto-eleto-Fenton assistido por irradiação. Após 120 min de tratamento, a o-toluidina foi completamente oxidada e, a partir desses resultados, foi demonstrado uma melhoria da biodegradabilidade do efluente.

Li et al. (2022) estudaram o tratamento de lixiviados de aterros sanitários por meio do processo foto-eleto-Fenton. Os parâmetros operacionais utilizados foram H₂O₂ de 1,5 mg/L, Fe²⁺ 2,5 mg/L e pH 4,0. A remoção média de DQO atingiu cerca de 93% e a razão da quantidade de H₂O₂/Fe²⁺ afetaram significativamente a remoção de DQO. Ao comparar com outros trabalhos relatados, este tratamento obteve alta eficiência de remoção de matéria orgânica, baixo consumo de energia e um baixo custo de tratamento.

Martínez-Pachón et al. (2021) pesquisaram a degradação de dois anti-hipertensivos (losartana e valsartana) em água por processo foto-eleto-Fenton, utilizando um anodo DDB na presença de sulfato. O POA mostrou uma eliminação rápida desses poluentes em 95% no tempo total de 60 min. A principal via de eliminação foi devido aos radicais hidroxila gerados durante a degradação, resultando em uma cinética pseudo-primeira ordem com as constantes de 0,154 min⁻¹ para a losartana e 0,054 min⁻¹ para valsartana.

Feng et al. (2019) estudaram a cinética de degradação de piroxicam em matrizes aquosas por meio do eletro-Fenton. Em relação à constante de velocidade de reação de segunda ordem, verificou-se que o processo foi capaz de eliminar cerca de 92% do COT em 6h de tratamento. A presença do piroxicam na urina simulada e nas águas residuais hospitalares foi completamente degradada após 120 min de tratamento.

Sopaj et al. (2016) investigaram a oxidação eletroquímica e a mineralização do antibiótico sulfamatazina, testadas usando a platina (Pt), diamante dopado com boro (DDB), DSA[®] (Ti/RuO₂-IrO₂) e o feltro de grafite (GF). O processo eletro-Fenton foi realizado em pH

3 e na temperatura ambiente, o monitoramento do desempenho foi por meio do CLAE e do COT para a investigação da degradação do antibiótico. O feltro de grafite foi o anodo mais eficaz para a oxidação do antibiótico em baixa densidade de corrente, e o DDB foi considerado o melhor anodo para mineralização (98,5% de remoção).

Garcia-Segura et al. (2014) pesquisaram a degradação do cloranfenicol presente em águas naturais. A mineralização desse composto foi realizada em uma solução sintética de sulfato, no pH 3,0, por meio do foto-eleto-Fenton solar. O DDB foi o anodo utilizado e a reação de Fenton com a concentração de Fe^{2+} de 0,5 mmol/L e H_2O_2 por meio da luz solar. O decaimento do cloranfenicol seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem e após 180 min de eletrólise a 100 mA/cm², com uma solução de 245 mg/L de cloranfenicol em 0,05 mol/L de Na_2SO_4 com 0,5 mmol/L de Fe^{2+} em pH 3,0 sofreu mineralização de 89%.

El-Ghenymy et al. (2013) estudaram a mineralização de soluções de sulfanilamida em pH 3 em uma planta pré-piloto de 2,5 L. A geração de radicais hidroxilas formadas pela reação de Fenton entre H_2O_2 e pelo Fe^{2+} adicionado por meio da luz solar apresentou uma mineralização de 94%. O decaimento da sulfanilamida seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Pellenz et al. (2020) estudaram o processo foto-eleto-Fenton empregando o eletrodo de DDB para a degradação de lixiviados de aterro. O tratamento mostrou-se eficiente, atingindo a redução de 77,9% de DQO, 71% de COT e 76,3% de absorvância em 254 nm, bem como uma redução significativa na genotoxicidade (*Allium cepa*).

Gilpavas et al. (2018) pesquisaram o tratamento foto-eleto-Fenton solar para a degradação de efluente têxtil industrial. O experimento foi realizado em um reator de batelada usando eletrodos de diamante dopado com boro (anodo) e titânio (catodo) e otimizado nas seguintes condições: pH 4, densidade de corrente de 40 mA/cm² e Fe^{2+} 0,3 mmol/L. O processo alcançou a descoloração total e redução da DQO de 83%, COT 70% após 15 min de eletrólise.

Silva (2022) estudou o processo foto-eleto-Fenton solar para a degradação de efluente industrial de tintas. O experimento foi realizado em um reator fotoquímico de batelada usando os eletrodos de DDB (anodo) e aço inoxidável (catodo). A melhor condição para a degradação do efluente foi obtida em pH 3, densidade de corrente limite de 5 mA/cm² e $[\text{FeSO}_4] = 105$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2$ g/L. O processo resultou em uma remoção de DQO de 100%. Também investigou-se o processo foto-eleto-Fenton solar com a utilização do complexo ferrioxalato de potássio, o que permitiu trabalhar em um pH mais próximo da neutralidade.

1.8 Justificativa

O Brasil é considerado um país que deve assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos e todas até 2030, e a região Centro-Oeste está incluída na tentativa de melhorar a qualidade de saneamento básico, principalmente em pequenos municípios. O 17- β -Estradiol é produzido naturalmente pelos organismos, e são excretados naturalmente pelos humanos e podem ocasionar efeitos ecotoxicológicos principalmente em peixes, devido aos pontos de lançamento de estações de tratamento de esgotos (ETE's). Essas mudanças ocorrem nos peixes machos que produzem a proteína vitelogenina, que é normalmente produzida por fêmeas sob a influência desse hormônio. Podendo resultar em feminilização de peixes machos, e para os humanos o aumento da incidência de câncer de mama, testículos e da infertilidade masculina.

No meio ambiente pode ocorrer a contaminação nos recursos hídricos diretamente pela dispersão do esgoto ou após a passagem do tratamento, no solo também é possível pela deposição de resíduos animais. Diante desses fatores, é importante salientar que a eficiência de um sistema completo de tratamento (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) não é totalmente eficiente para esse tipo de hormônio ou um efluente contaminado.

Dentre as principais características do efluente de esgoto do córrego do município de Ipameri-GO, a proposta das técnicas combinadas pode satisfazer o critério de descarte em corpos hídricos e diminuir a concentração do hormônio. Nesse sentido, no presente trabalho investigou-se o tratamento de efluentes de esgoto com a degradação do 17- β -Estradiol pelo processo de coagulação (coagulante químico, cloreto férrico) seguido dos processos eletroquímicos (eletrodo DDB), foto-Fenton (lâmpada e solar) combinados ou não.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Tratamento de efluente de esgoto com adição do hormônio –E2 pelo uso combinado dos métodos de coagulação (cloreto férrico) e POA (processo eletroquímico, foto-Fenton com irradiação solar e artificial- convencional e o processo conjugado (eletroquímico e foto-Fenton), visando o descarte em corpos hídricos.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as melhores condições para a coagulação química com FeCl_3 (dosagem, pH e concentração);
- Avaliar as melhores condições experimentais do processo eletroquímico;
- Avaliar as melhores condições experimentais do processo foto-Fenton Lâmpada e Solar (convencional);
- Avaliar as melhores condições experimentais do processo conjugado (eletroquímico e foto-Fenton).

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes e os materiais que foram utilizados no desenvolvimento do trabalho encontram-se descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Lista de reagentes utilizados nesse estudo.

Reagentes	Forma Molecular	Marca
Cloreto Férrico	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	PA, Synth
Ácido Sulfúrico 95%	H_2SO_4	Synth
Hidróxido de Sódio	NaOH	PA, Synth
Sulfato Ferroso Heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	PA, Synth
Peróxido de Hidrogênio (35,5%)	H_2O_2	Neon
Sulfato de Sódio	Na_2SO_4	PA, Synth
Sulfito de Sódio	Na_2SO_3	PA, Synth
Tiosulfato de Sódio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	PA, Synth
17- β -Estradiol (E2)	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$	Manipulação
Acetonitrila (Grau CLAE)	CH_3CN	Reagente Sal-R
Fosfato de potássio monobásico	KH_2PO_4	PA, Synth

Fonte: Autoria própria.

O efluente de estudo, coletado na cidade de Ipameri-GO (córrego Lava-Pés), era proveniente de um córrego e continha esgoto doméstico e industrial em sua composição. Para conservar suas características, o efluente coletado foi armazenado à temperatura ambiente. O efluente apresentava característica bastante turva, com uma coloração escura, muito sólidos em suspensão e algumas de suas propriedades foram medidas e encontram-se descritas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Características do efluente de esgoto investigado.

Parâmetros	Valores
Turbidez (NTU)	7285
Cor	Preto
DQO (mg/L)	11419
DBO (mg/L)	574
Odor	Forte
pH	6,54
Toxicidade (%Mortalidade A. salina)	100
Ferro (mg/L)	6,84
Nitrito (mg/L)	8
Nitrato (mg/L)	8,93
Nitrogênio Total (mg/L)	248
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	228,3
Fósforo (mg/L)	12,51
Cloro Total (mg/L)	2,4
Cloro Livre (mg/L)	1,60
Cloreto (mg/L)	4
Mesófilos (UFC/100 mL)	1×10^{12}
Coliformes termotolerantes (UFC/100 mL)	$1,5 \times 10^6$

Fonte: Aatoria própria.

Tabela 5. Análise elementar e semiquantitativa realizada por EDX (EDX-700, Shimadzu) do efluente de esgoto.

Elementos	%
Fe	51,408
Si	23,115
Ca	6,733
Zn	5,008
Cu	4,925
Outros	8,81

Fonte: Aatoria própria.

3.2 Coagulação

Os testes de coagulação foram realizados em um equipamento Jar-Test (Etik[®]), que possui seis cubas com capacidade de 2 L e regulador com hastes misturadoras (Figura 6). Os parâmetros de coagulação adotados foram: velocidade de rotação de 100 rpm com duração de 1 min (velocidade rápida), seguido de uma mistura lenta durante 20 min a 40 rpm. Posteriormente, para a formação dos flocos, a solução foi deixada em repouso por 1 h para assegurar a sedimentação completa.

Figura 6. Jar Test utilizado nos ensaios de coagulação.



Fonte: Autoria própria.

Os ensaios para obtenção da melhor condição de concentração do coagulante químico foram feitos utilizando o cloreto férrico (25 g/L), adicionado em diferentes volumes a 1 L do efluente, resultando em concentrações de coagulante de 2 mL/L (50 mg/L), 4 mL/L (100 mg/L), 6 mL/L (150 mg/L), 8 mL/L (200 mg/L), 10 mL/L (250 mg/L), 12 mL/L (300 mg/L), e variando-se o pH de 5,0 a 7,0. Para avaliar a eficiência das dosagens (concentração do coagulante) em cada pH, foram realizadas análises de turbidez (DLT-WV, marca Del Lab[®]), pH (GEHAKA[®], PG 1800) e DQO. Nas análises de DQO, as amostras foram transferidas para o forno digestor (HACH[®] DR 2000) a 150°C por 2 h, e as leituras foram realizadas em um colorímetro portátil (HACH[®] DR/890), no comprimento de onda de 600 nm.

3.3 Análise do E2

O monitoramento da concentração do hormônio E2 foi feito pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As análises por CLAE foram feitas em um aparelho Agilent Technologies 12200 Infinity LC (modelo G4288B). A coluna cromatográfica utilizada foi uma coluna C18 (4,6 mm x 50 mm, Poroshell[®] 2,7 µm) e volumes de 20 µL do hormônio E2 em várias concentrações foram injetados na coluna. A obtenção das melhores condições cromatográficas foi realizada em diferentes vazões (1,20 mL/min; 1,25 mL/min e

1,26 mL/ min), composições de fase móvel contendo tampão de fosfato 0,01 mol/L e ACN (80:20/78:22) e pH (de 4 a 7) e comprimento de onda 210 nm.

A amostra de esgoto coletada no córrego Lava-Pés, em Ipameri-GO, foi submetida à coagulação química e, após este processo, o efluente foi fortificado com 25 mg/L do E2. Após este processo, os efluentes foram submetidos aos tratamentos por POA.

3.4 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) para o hormônio E2 foi obtido considerando o sinal do pico com o ruído obtido por CLAE, como sendo, no mínimo, três vezes maior do que o sinal do ruído.

O limite de quantificação (LQ) para o hormônio E2 foi obtido considerando-se o menor sinal de pico com o ruído registrado por CLAE e com reprodutibilidade de 75%.

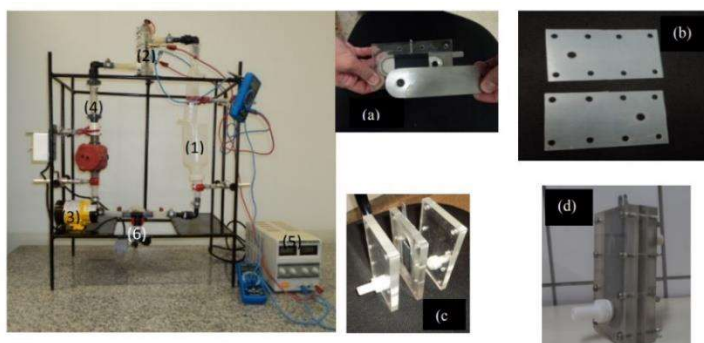
3.5 Curva Analítica

A curva analítica foi construída por injeções do E2 preparado em ACN:H₂O deionizada (Mili-Q[®]) em uma concentração de 1000 mg/L. Foram realizadas diluições nas seguintes concentrações: 0,1 mg/L; 0,5 mg/L; 1 mg/L; 5 mg/L; 10 mg/L; 15 mg/L; 25 mg/L; 35 mg/L; 50 mg/L e 75 mg/L. Todas as medidas foram realizadas em triplicata e cada ponto da curva foi obtido pela média aritmética da área do pico registrado de cada injeção.

3.6 Processo Eletroquímico

Definida a melhor condição de coagulação, prosseguiu-se com o tratamento eletroquímico, sendo utilizado um volume de efluente de 500 mL e a fonte de alimentação Instrutherm FA[®]-3005. O reator eletroquímico é do tipo filtro-prensa, contendo apenas um compartimento, conforme a Figura 7 abaixo.

Figura 7. Imagens do sistema experimental e do reator utilizado no processo eletroquímico (eletrólise).



Fonte: AMORIM & ANDRADE (2012).

De acordo com a Figura 8, o sistema contém o reservatório (1), reator (2, a-d), bomba de arraste magnético (3), rotâmetro (4), fonte de alimentação utilizada para fornecer a corrente para o sistema (5), e válvula para retirar as alíquotas (6). O eletrodo de trabalho utilizado foi o DDB sobre substrato de nióbio (Nb/DDB, $a = 36 \text{ cm}^2$, 2000-4000 ppm em B, Condias GmbH Conductive Diamond Products– Alemanha), o qual encontra-se fixado na peça de acrílico central do reator (c), e dois catodos de aço inoxidável foram utilizados como contra-eletrodo, sendo também fixados na mesma peça do DDB. Duas mantas de silicone (b) foram colocadas entre as placas de acrílico para evitar vazamentos. As três peças de acrílico do reator foram justapostas e prensadas com porcas e parafusos (c e d). A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, medida com um paquímetro, é de 5,3 mm.

O sistema eletroquímico funciona sob um fluxo contínuo com a vazão controlada e o eletrólito suporte utilizado foi o sulfato de sódio, com uma concentração 0,1 mol/L.

A aplicação da densidade da corrente limite (i_{lim}) para este sistema foi determinada a partir da DQO medida após a coagulação do efluente com a fortificação do hormônio E2 no esgoto tratado, conforme a Equação 19 (DE AMORIM et al., 2013; DA SILVA et al., 2016; BARBOSA et al., 2018).

$$i_{lim}(t) = 4Fk_m DQO \quad (19)$$

Onde F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), k_m o coeficiente de transporte de massa ($3,1968 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ para vazão de 5 L/min e $0,813 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ para vazão de 1 L/min).

A corrente limite é muito importante no processo eletroquímico, pois na condição limite a velocidade de oxidação passa a ser limitada pelo transporte de massa das espécies, que podem se oxidar/reduzir na superfície do eletrodo. Para o cálculo da i_{lim} foi utilizado o valor da DQO do efluente após a coagulação e somado ao valor da DQO teórica calculada do E2 adicionado.

Para calcular o consumo total de energia (CTE) a fim de remover a quantidade de 1 kg de DQO (kWh/kg_{DQO}), foi utilizada a Equação 20.

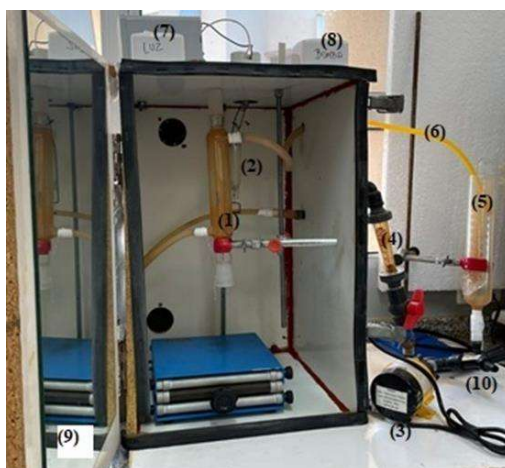
$$CTE = \frac{t \times E \times I}{V \times \Delta DQO} \times 1000 \quad (20)$$

Onde, t é o tempo de eletrólise (em h), E é a média do potencial de célula da eletrólise (em V), I a corrente aplicada (em A), V o volume do efluente (em L), e ΔDQO a variação de DQO (mg L^{-1})

3.7 Foto-Fenton (uso de lâmpada)

Os ensaios empregando o processo foto-Fenton com a utilização da radiação artificial foram realizados em escala laboratorial com um reator fotoquímico de bancada, conforme a Figura 8. O sistema contém o tubo condensador no qual a amostra fica em fluxo (1), com uma lâmpada de mercúrio sem o bulbo protetor (de alta pressão e possui potência de 400 W) como fonte de radiação (2), bomba de arraste magnético (3), rotâmetro (4), reservatório termostaticado com serpentina de vidro (5), mangueira de fluxo de saída do efluente (6), botão para acionamento da lâmpada (7) e da bomba (8), o espelho para reflexão da luz (9) e válvula para retirada das alíquotas (10).

Figura 8. Reator fotoquímico de bancada empregado nos ensaios do processo foto-Fenton com a lâmpada de mercúrio.



Fonte: Autoria própria.

Para estes experimentos, o pH do efluente após a coagulação (450 mL) foi ajustado para 3 e, então, fortificado com o hormônio E2 em uma concentração de 25 mg/L. Os ensaios foram realizados por 2 h a uma vazão de 1 L min^{-1} , avaliando-se: (i) influência da concentração inicial de íon ferroso (de 0,015g/L, 0,025 g/L e 0,050 g/L), fixando-se a concentração inicial de H_2O_2 em 9,97 g/L, levando em consideração a DQO do efluente após a coagulação química e a fortificação, multiplicando pelo fator estequiométrico de 2,125. O fator de 2,125 tem significado respaldado pela razão estequiométrica entre a concentração de H_2O_2 e a de DQO (ou de O_2) considerando uma mineralização completa. Em outras palavras, como a relação estequiométrica entre o peróxido de hidrogênio e o oxigênio na reação de decomposição do peróxido é de 1:1 ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$), seria o mesmo que considerar uma massa estequiométrica de 2,125 g de H_2O_2 para cada 1,0 g de DQO, ou seja, 34 g de H_2O_2 (1 mol) para cada 16 g de O_2 , (1 mol). Os valores das concentrações iniciais de peróxido utilizados variaram entre valores menores e maiores do que o previsto pela estequiometria, sendo investigados 2,5 g/L, 5,0 g/L,

9,97 g/L e 12 g/L. A radiação no processo foto-Fenton (E) com radiação artificial foi calculada conforme a Equação 21.

$$E = P \times t \quad (21)$$

Onde P é a potência da lâmpada de mercúrio (em W), t é o tempo do processo (em h).

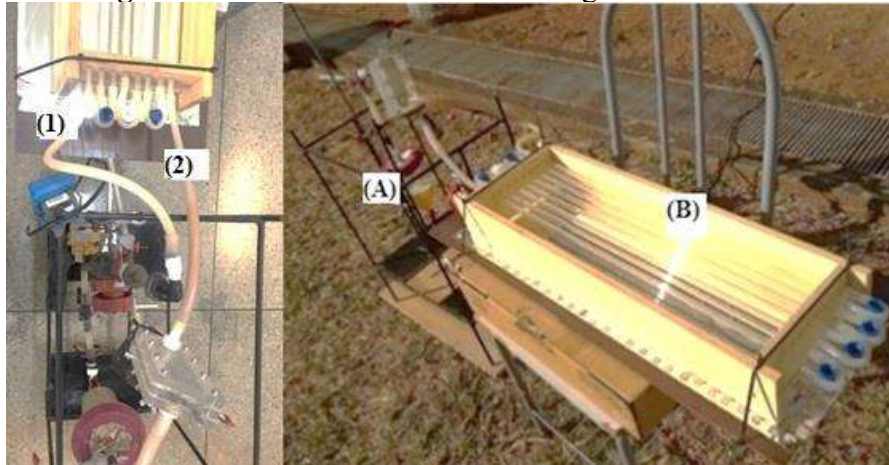
Além disso, foram realizados os experimentos de controle na presença de H_2O_2/UV (ausência de ferro), na presença de Fe^{2+}/UV (ausência de H_2O_2), na presença de Fe^{2+}/H_2O_2 (ausência de UV – Processo Fenton) e fotólise UV (ausência de ferro e H_2O_2), para avaliar a influência de cada parâmetro isoladamente.

As amostragens para análises posteriores foram realizadas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min. Antes de todas as análises por CLAE, foi adicionada solução de sulfito de sódio 1,0 mol/L às alíquotas em quantidade equimolar ao H_2O_2 residual, a fim de assegurar a remoção de H_2O_2 restante, como também interromper a reação de Fenton. As amostras foram colocadas na centrífuga por 5 min e filtradas em um filtro 0,45 μm para realizar a leitura da concentração do E2. Após definidas as concentrações iniciais de Fe^{2+} e H_2O_2 , foram realizados ensaios para avaliação do desempenho das respectivas espécies no decorrer do ensaio fotocatalítico, bem como a realização do foto-Fenton solar.

3.8 Foto-Fenton Solar

Os ensaios do processo foto-Fenton solar foram realizados em um reator de fotocatalise de bancada (Figura 9). O reator contém tubos de vidro com entrada e saída de efluente, espelho para a reflexão da radiação solar e um suporte de madeira. O reator fotoquímico opera em fluxo, e tem-se em (A) o reator eletroquímico e em (B) o reator fotoquímico com tubos de vidro para a passagem da amostra e o espelho no fundo para se ter uma maior reflexão do sol. Os sistemas (1) e (2) são as conexões do acoplamento do reator fotoquímico com o sistema eletroquímico, em que, em (1), encontram-se os tubos onde ocorre a reação de fotocatalise solar, em (2), a reação eletroquímica. A conexão de entrada no sistema fotoquímico (1) ocorre com a saída do sistema eletroquímico, e em (2) tem-se a conexão da saída da fotocatalise solar com entrada no sistema eletroquímico. Para medir o índice de radiação solar utilizou o site do INMET (<https://portal.inmet.gov.br/>) que permite uma radiação aproximada para o dia e o horário durante os experimentos e adotou-se esse parâmetro.

Figura 9. Reator de fotocatalise homogênea de bancada.



Fonte: Autoria própria.

Para cada ensaio, foi feito o ajuste de pH para 3 em um volume de 750 mL do efluente tratado por coagulação (sob a melhor condição). Os ensaios foram realizados em um tempo de 2 h com uma vazão de 1,0 L/min, nos quais foram avaliados a influência da concentração inicial de íon ferro (0,015 g/L, 0,025 g/L e 0,050 g/L), a uma concentração inicial de H₂O₂ dependente do valor de DQO do efluente, medida após a coagulação química multiplicado pelo fator estequiométrico de 2,125.

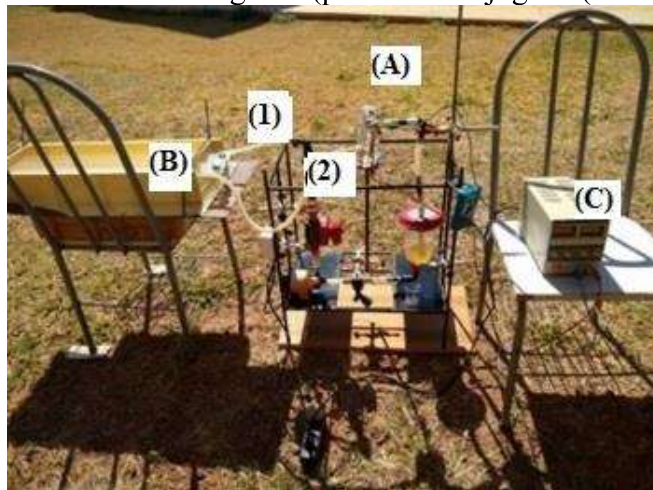
Para a realização dos experimentos de controle, os ensaios foram realizados na presença de H₂O₂/UV (hidrólise, ausência de ferro), na presença de Fe²⁺/UV (ausência de H₂O₂), na presença de Fe²⁺/H₂O₂ (ausência de UV – processo Fenton) e fotólise UV (ausência de ferro e H₂O₂). Esses experimentos de controle foram feitos com a finalidade de avaliar todos os processos individuais (NOGUEIRA et al., 2007).

As análises foram realizadas nas alíquotas retiradas em diferentes tempos durante o POA, sendo adicionada solução de sulfito de sódio em quantidade equimolar ao H₂O₂ residual em cada alíquota, a fim de minimizar qualquer reação com o peróxido de hidrogênio presente (NOGUEIRA et al., 2007). Depois, as amostras foram colocadas na centrífuga por 5 min e filtradas em um filtro 0,45µm para realização da leitura da degradação do E2 por CLAE.

No processo foto-Fenton solar combinado com o eletroquímico, o sistema completo utilizado é mostrado em detalhes na Figura 10. Ambos os reatores (fotoquímico e eletroquímico) operam em fluxo. Em que (A) está mostrado o reator eletroquímico e (B) o reator fotoquímico com tubos de vidro para a passagem da amostra e o espelho no fundo para ter uma maior reflexão do sol, e em (C) a fonte de alimentação. Em (1) encontra-se a entrada da amostra no reator fotoquímico e em (2) a saída da amostra retornando ao reator eletroquímico

e continuando o fluxo. Quando é utilizada a conexão dos dois reatores e a fonte de alimentação, ocorre o processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton).

Figura 10. Reator de fotocatalise homogênea (processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton))



Fonte: Autoria própria.

Neste processo, utilizou-se a corrente limite calculada com a DQO teórica do E2 somada ao valor da DQO do efluente após a coagulação (Equação 9), bem como as melhores condições de concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 para o processo foto-Fenton solar. Para todas as análises, foram avaliados os parâmetros da concentração do hormônio E2 (monitorado por CLAE), turbidez, pH, fósforo, nitrogênio total, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, ferro, DBO, cloreto, cloro total cloro livre e dureza (Ca^{2+} e Mg^{2+}).

3.9 Monitoramento dos parâmetros

O monitoramento dos parâmetros das análises utilizadas nos processos de coagulação química e dos POA foi avaliado a partir das seguintes análises: DQO (Método Hach 10067), turbidez, DBO (Standard Methods 5210B: 5-day test), nitrato e nitrito totais (Método Hach 8039 – Redução de Cádmio), nitrogênio amoniacal (Método EPA 300.1), cloro livre (Método Hach 10069), cloro total (HachMethod 10070), orgânicos voláteis (técnica de headspace), metais e não-metals (técnica XRF – EDX, Shimadzu), toxicidade e microbiológico.

3.10 Ensaio de Toxicidade e Microbiológico

Para avaliação da toxicidade do efluente, foi utilizado o microcrustáceo *A.salina*, em uma solução de 30 g/L (sal marinho), sob a qual adicionou-se os cistos para a eclosão em 48h (LEWAN et al., 1992; DA SILVA et al., 2016; BARBOSA et al., 2018). Posteriormente, os náuplios de *A.salina* foram colocados em amostras de água artificial de água do mar (controle),

e nas amostras de esgoto bruto, após a coagulação e após os POA. Em seguida, as amostras foram deixadas por 48 h sob aeração constante e iluminação a uma temperatura de 28 °C. Após esse período, foi realizada a contagem das larvas vivas e mortas (sem movimento por 15 s), colocando-as em uma placa de Petri e contadas com o auxílio de uma lupa. Assim, os resultados de toxicidade foram expressos pela taxa de mortalidade da *A.salina* (%M_{A.s}), de acordo com a Equação 22.

$$\%M_{A.s} = 100 \times \left(\frac{\%M_{TW} - \%M_C}{100 - \%M_C} \right) \quad (22)$$

Onde M_{TW%} representa a taxa de mortalidade obtida em diferentes tempos após a exposição ao efluente tratado, e M_{C%} a taxa de mortalidade do controle.

Como o efluente investigado apresenta coliformes totais, foi avaliada a condição microbiológica para cada etapa do tratamento, identificando os microrganismos mesófilos (coliformes totais) e coliformes termotolerantes (*Escherichia Coli-EC*). Para a contagem dos números de colônias, utilizou-se a técnica do número mais provável (NMP), conhecido, também, como “método de tubos múltiplos”.

A metodologia utilizada consiste na retirada de 1 mL de cada amostra (esgoto bruto e após os tratamentos), sendo submetido a diluições sucessivas de (10², 10³, 10⁶, 10⁹ e 10¹²).

Cada uma das amostras foi analisada em duplicata e homogeneizada em vórtex por 10 s. Em seguida, alíquotas de 0,1 mL de cada amostra diluída foram transferidas e espalhadas com auxílio de uma alça de Drigalski, em cada meio de cultura (PCA- ágar padrão de contagem e ágar EC). Aguardou-se, então, 15 min de secagem e, então, as placas contendo as amostras foram incubadas para o crescimento dos microrganismos.

As temperaturas para incubação nos meios de cultura foram de 37 °C (PCA) e 44,5°C (EC), com o tempo de 24 h para ambos os meios de cultura. Após as 24 h, a contagem das unidades formadoras de colônias (UFC) foi feita com auxílio de uma lupa e a contagem pelo cálculo do NMP, em unidade de UFC/100 mL, e determinada conforme a Equação 23.

$$NMP = UFC \times \text{fator de diluição} \times 10 \quad (23)$$

3.11 Demanda Química de Oxigênio

Com a determinação das melhores condições da coagulação química foi avaliada a eficiência do tratamento para saber a quantidade de matéria orgânica presente no efluente e justificar a necessidade de utilizar os POA com a presença do E2. O monitoramento de controle

é feito com a redução da concentração da DQO, pelo método colorimétrico. As amostras do efluente bruto, e após a coagulação química, foram transferidas para um forno digestor (Hach DR 2000) e deixadas a 150°C durante 2 h.

Para as análises de DQO, se faz necessário a presença de um oxidante, sendo utilizado o íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), o qual é reduzido a Cr^{3+} após promover oxidação da matéria orgânica presente nas alíquotas. Após o período de digestão, as amostras foram levadas a um colorímetro portátil (Hach DR/850) para realização de medidas de absorvância, no comprimento de onda de 620 nm. Assim, quanto maior a concentração de matéria orgânica, maior será a concentração de Cr^{3+} em relação ao Cr^{6+} .

3.12 Demanda Bioquímica de Oxigênio

A DBO é um dos critérios mais utilizados para a avaliação da qualidade da água em tratamento de efluentes, pois ele fornece informações sobre a fração biodegradável da matéria orgânica presente na água residual. Utilizou-se o método Oxitop[®] (IS 12 WTW), que se baseia na diminuição da pressão parcial de oxigênio no headspace do frasco de análise em relação a resposta do oxigênio consumido pela parte microbiana (AQUINO et al., 2007). A análise é realizada em um período de cinco dias, a 20°C em uma incubadora de controle de temperatura de DBO (ALFAKIT) com uma agitação constante.

As amostras foram preparadas e diluídas, transferidas para os frascos de incubação específico do sistema, onde foram suplementadas com a solução nutriente (solução tampão fosfato, NH_4Cl , MgSO_4 , CaCl_2 e FeCl_3) e adicionadas algumas gotas do inibidor de nitrificação. Para a última absorção do gás CO_2 formado, foram adicionadas algumas pastilhas de NaOH ao reservatório de borracha acoplado à boca do frasco de incubação junto ao transdutor de pressão.

Após todo o preparo dos frascos de DBO, eles foram fechados e incubados durante 5 dias a 20°C sob agitação constante. Após esse período realizou a leitura do valor médio acumulado e o referente a análise da amostra (V_a) no visor do Oxitop[®], o qual subtrai o valor referente ao branco (V_b) e é multiplicado pelos fatores de diluição (FD) e de multiplicação da escala Oxitop[®] (FM), estabelecido pelo fabricante (OLIVEIRA, 2019). A concentração final de DBO da amostra foi obtida conforme a Equação 24.

$$\text{DBO (mg/L)} = (V_A - V_B) \times \text{FD} \times \text{FM} \quad (24)$$

3.13 Turbidez

A turbidez é importante por medir uma propriedade óptica da amostra que mostra pela dispersão e absorção de luz pelas partículas presentes. Dessa forma, a quantidade de turbidez medida depende de variáveis, como: tamanho, forma, cor e propriedades de refração das partículas. Com a utilização do turbidímetro faz a comparação do espalhamento do feixe de luz por meio da amostra analisada com a amostra padrão.

Quanto maior o espalhamento, maior a turbidez. Para a medida de turbidez, foi utilizado o espectrofotômetro DR/850 (Hach). Para isso, alíquotas de 10 mL das amostras a serem analisadas foram retiradas e analisadas diretamente no equipamento citado programado para funcionar na função turbidez.

3.14 Cloreto

Para a determinação dos íons cloreto (Cl^-), foi utilizado o método de Mohr (OHLWEILER, 1981), o qual consiste na titulação dos íons cloreto com uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3 0,0141 mol/L), na presença do indicador cromato de potássio (K_2CrO_4 5% m/v), que na presença de íons Cl^- forma um precipitado insolúvel AgCl (precipitado incolor). O ponto final da titulação é atingido com a formação de um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata. A concentração de íons cloretos podem ser calculada por meio da Equação 25.

$$\text{Cl}^- (\text{mg/L}) = (V_a - V_b) \times M \times 35,450 A \quad (25)$$

Onde: V_a = Volume gasto da solução titulante para a amostra; V_b = Volume gasto da solução titulante para o branco; M = Molaridade da solução titulante (AgNO_3); A = Volume da amostra titulada (50 mL).

3.15 Nitrito e Nitrato total

Para a determinação de nitrato e nitrito total, utilizou-se o reagente NitraVer5 (Hach) que possui o metal cádmio. Para essa medida, o cádmio reduz os nitratos presentes na amostra a nitrito que, por sua vez, reage em meio ácido com ácido sulfanílico para formar o sal de diazônio intermediário que se acopla ao ácido gentísico para formar um produto de cor âmbar. Neste tipo de análise, o nitrito é considerado uma substância interferente em todos os níveis. Assim, para compensar sua interferência, uma solução de água de bromo (30 g/L) é adicionada à amostra até que ela adquira uma coloração amarela, seguida de uma gota de fenol que retira toda a coloração da amostra.

Após a realização deste procedimento, os resultados foram obtidos no espectrofotômetro DR/850 (Hach) e, segundo recomendação do método, relatados como nitrito e nitrato total.

3.16 Cloro Livre e Cloro Total

Para a determinação da composição de cloro livre foi utilizado o método (Hach) 10069, que utiliza um reagente padrão que contém o indicador DPD (N, N-dietil-p-fenilenodiamina) que reage com o cloro livre (ácido hipocloroso e/ou íon hipoclorito) presente na amostra, para formar uma coloração rosa, cuja intensidade é proporcional à sua concentração. O comprimento de onda desta medida foi de 520 nm.

Com o cloro total para a sua determinação, foi utilizado o método (Hach) 10070. A análise do cloro total presente na amostra resultando na somatória do cloro livre e do cloro combinado contendo 32 combinações de compostos, incluindo monocloramina, dicloramina, tricloreto de nitrogênio e outros derivados de cloro. Nesta análise, o iodo reage com DPD (N, N-dietil-fenilenodiamina) juntamente com cloro livre presente na amostra para formar uma coloração rosa que é proporcional à concentração total de cloro. O comprimento de onda desta medida foi de 520 nm.

3.17 Ferro

Para a determinação da composição de ferro foi utilizado o método (Hach) 8147 que utiliza um reagente padrão FerroZine, para formar uma coloração violeta, cuja intensidade é proporcional à sua concentração com a presença de ferro. O comprimento de onda desta medida foi de 510 nm.

3.18 Dureza (Ca²⁺ e Mg²⁺)

Para a determinação da dureza de CaCO₃ e MgCO₃, foi utilizado o método (Hach) 8147, que utiliza um reagente padrão Calmagite, o corante do reagente Calmagite forma uma cor azul-púrpura em uma solução fortemente alcalina e muda para vermelho quando reage com o cálcio ou magnésio livre. O cálcio é quelado com EGTA para destruir qualquer cor vermelha devido a presença de Ca²⁺, e em seguida, a amostra é quelada com EDTA para eliminar a coloração avermelhada devido a presença do Ca²⁺ e Mg²⁺, essa medição da cor vermelha nas diferentes etapas de quelação dá os resultados da dureza de cálcio e de magnésio em suas concentrações. O comprimento de onda desta medida foi de 522 nm.

3.19 Fósforo

Para a determinação do fósforo, foi utilizado o método (Hach) 8114, que, a partir do método fósforo vanadomolibdico, na presença do fósforo com o reagente, torna-se uma coloração amarelada, o resultado é lido em absorvância e calculado a concentração de fósforo presente na amostra. O comprimento de onda desta medida foi de 415nm.

3.20 Nitrogênio Total

Para a determinação de nitrogênio total (Nitrogênio total de Kjeldahl – NTK) resulta na digestão (digestor marca VELP® SCIENTIFICA modelo DK 12) da amostra a 420°C em meio ácido concentrado na presença de um catalisador (sulfato de cobre), com a finalidade de converter o nitrogênio orgânico em sulfeto de amônio. Após a digestão aguarda o resfriamento, onde a mistura é destilada (destilador Kjeldahl marca VELP® SCIENTIFICA modelo UDK 129) em meio básico (solução de NaOH 35%) que converte o sulfato de amônio em amônia gasosa (NH₃), sendo condensada e desprendida em um recipiente contendo ácido bórico (H₃BO₃) e o indicador borato de amônio (NH₄H₂BO₃). No final, o destilado é titulado com uma solução ácida de H₂SO₄ ou HCl 0,02 M até o ponto de viragem. Na tabela 6 são as reações envolvidas na obtenção de NTK (GALVINI & GAERTNER, 2006; SILVA et al., 2016).

Tabela 6. Reações envolvidas na análise de NTK.

Reações Químicas
1ª Etapa: Digestão da amostra
$\text{C, H, N orgânicos} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{con.})} \rightarrow \text{SO}_{4(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{R-NH}_{2(\text{aq})} + \text{RCONH}_{2(\text{aq})}$ $\text{R-NH}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{R-OH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{g})}$ $\text{RCONH}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{R-COOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{g})}$ $2\text{NH}_{3(\text{g})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$
2ª Etapa: Destilação em meio básico (NaOH) na solução de ácido bórico e indicadores
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{aq})} + 2\text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NH}_{3(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{aq})} + \text{NH}_{3(\text{g})} \rightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_{3(\text{aq})}$
3ª Etapa: Titulação do borato de amônio com solução padrão de H₂SO₄ ou HCl.
$2\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{aq})} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_{3(\text{aq})} + \text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_{3(\text{aq})} + \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$
(Con) concentrado; (aq) aquoso (g) gasoso e (l) líquido
Fonte: PEREIRA DE ASSUNÇÃO, G (2020).

3.21 Nitrogênio Amoniacal

O nitrogênio amoniacal tem a finalidade da procura da amônia que está presente naturalmente nos corpos d'água como produto da degradação de compostos orgânicos e inorgânicos do solo e da água, resultado da excreção da biota, redução do nitrogênio gasoso da água por microrganismos ou por trocas gasosas com a atmosfera, a amônia é um constituinte comum presente no esgoto sanitário. Para as análises de nitrogênio amoniacal, é utilizado 10 mL da amostra e colocada no destilador (destilador marca VELP® SCIENTIFICA modelo UDK 129) em meio básico (solução de NaOH 30%), que converte o sulfato de amônio em amônia gasosa (NH₃), sendo condensada e desprendida em um recipiente contendo ácido bórico (H₃BO₃) e o indicador borato de amônio (NH₄H₂BO₃). No final, o destilado é titulado com uma solução ácida de H₂SO₄ ou HCl 0,02 mol/L até o ponto de viragem. Para a determinação do nitrogênio amoniacal (NT), utilizou-se a Equação 26 mostrada abaixo.

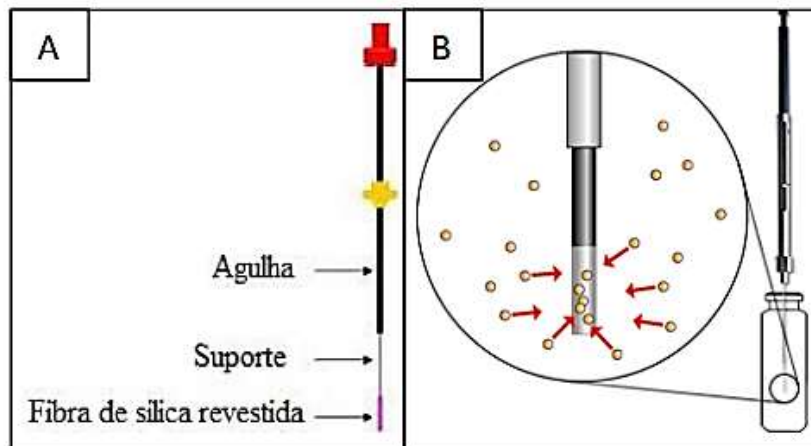
$$NT \text{ (mg/N)} = (mL_{\text{amostra}} - mL_{\text{branco}}) \times 14,007 \text{ g/mol} \times 0,02 \text{ mol/L} \quad (26)$$

Onde: mL_{amostra} é o volume da amostra titulada, mL_{branco} o volume da amostra controle titulada, 14,007 g/mol é a massa molar no nitrogênio e 0,02 mol/L é a concentração do ácido clorídrico.

3.22 Determinação de orgânicos voláteis

Para a remoção do odor presente nas amostras, foi necessário avaliá-la pela identificação dos compostos orgânicos voláteis (COV) pela técnica headspace com a espectroscopia de massa – cromatografia gasosa (CG-MS) (Cromatógrafo Gasoso Agilent 7820A). Dessa forma, os compostos orgânicos voláteis foram adsorvidos em fibra de poliamida SPME de 70 µm (Sigma-Aldrich, EUA) utilizando a técnica de headspace, recentemente desenvolvida pelo nosso grupo de estudo (LAPAM). Essa técnica é baseada na utilização de fibras de sílica fundida, que são recobertas com um material poroso. Assim, os COV ficam adsorvidos na fibra quando estão expostos, conforme representado na Figura 11.

Figura 11. Representação esquemática de: A) da fibra de SPME, e B) de adsorção na fibra.



Fonte: SANTOS, R (2015).

A fibra utilizada (SPME- White, 24 Ga e 3 pK-SigmaAldrich, EUA) para a determinação dos COV foi pré-condicionada a 250°C por 30 min. A inserção da fibra foi feita manualmente nos frascos contendo uma alíquota de 50 mL de amostra. O headspace do frasco (com a fibra) foi mantido na estufa com uma temperatura (~ 60°C) por 30 min para permitir que a fibra adsorvesse as substâncias voláteis. Após o preparo da fibra SPME, foi inserida no sistema de cromatografia gasosa (CG - modelo 7820A, Agilent Technologies) equipado com injetor splitless acoplado a um detector de espectrometria de massas (EM - modelo 5975 Series MSD, Agilent Technologies).

Foi inserida manualmente no injetor do cromatógrafo e os COV foram dessorvidos e separados em uma coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm). A temperatura do forno do CG foi ajustada em 50°C por 2 min, seguido de incrementos de 5°C/min até 150°C, e de 25°C/min até 250°C, onde foi mantido por mais 4 min.

3.23 Análise de metais e não-metals

Para a análise semi-quantitativa dos metais e não metais foram reservadas amostras de efluente bruto e após a coagulação química. Após isso, foi realizada a análise elementar utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (X – 7000, Shimadzu) o qual identifica elementos da tabela periódica do sódio ao urânio. As análises foram feitas utilizando um suporte de polipropileno como película protetora do tubo de raios X, atmosfera de ar e colimador de 5 mm.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Coagulação

Para o estudo da obtenção da melhor condição de concentração do coagulante químico FeCl_3 no tratamento do efluente de esgoto foram avaliados os parâmetros de turbidez e pH. Os resultados estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados de remoção de turbidez (NTU) (turbidez do efluente bruto = 7285 NTU) após a coagulação em diferentes pH e dosagem do coagulante (FeCl_3).

Concentração de coagulante / mg/L	Remoção de Turbidez / %				
	pH				
	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
50	99,8	99,3	99,3	97,5	99,3
100	99,9	99,9	99,4	99,4	99,8
150	100	99,8	99,6	99,5	99,9
200	100	99,8	100	99,7	100
250	99,8	99,8	100	99,9	100
300	99,8	99,9	99,9	100	99,9

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Tabela 7, no intervalo de pH investigado (5,0 a 7,0), observa-se que todas as concentrações empregadas resultaram em excelentes condições para remoção de turbidez. De um modo geral, para todos os pH investigados e em todas as concentrações de coagulante, houve uma redução quase que total nos valores de turbidez em comparação ao valor inicial. Para se ter uma ideia, o pior resultado (pH 6,5 e concentração de 50 mg/L) apresentou remoção percentual de turbidez de quase 98%. Assim, levando-se em consideração os valores de remoção de turbidez, optou-se por realizar análises de DQO nos tratamentos realizados em uma faixa restrita de concentrações (de 100 mg/L a 300 mg/L) para todos os pH investigados. As análises de DQO foram realizadas apenas em algumas condições, as quais foram previamente selecionadas por apresentarem melhores condições de remoção de turbidez a Tabela 8 mostra os resultados dessas medidas.

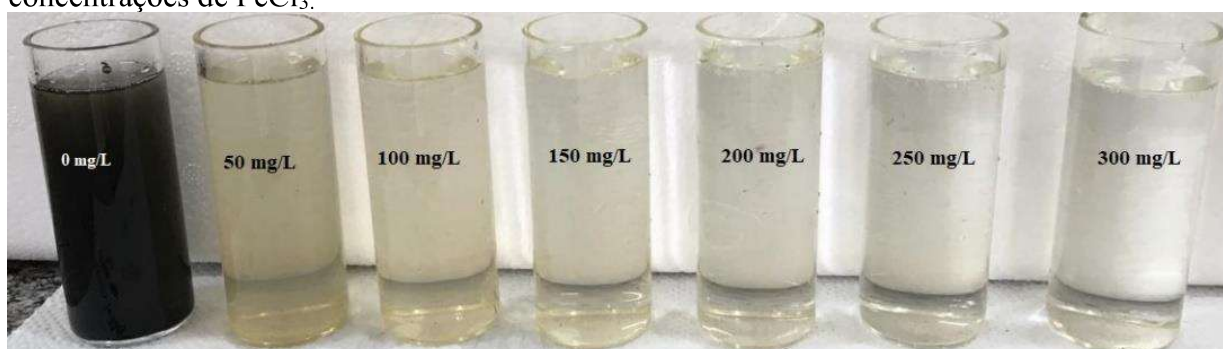
Tabela 8. Resultados de remoção de DQO (DQO do efluente bruto = 11419 mg/L) após a coagulação em diferentes pH e dosagem do coagulante (FeCl₃).

Concentração de coagulante / mg/L	Remoção de DQO / %				
	pH				
	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
100		98,43			
150	98				
200	98,72				99,10
250	98,08		99	97,73	98,13
300				99,01	

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, é possível verificar que os melhores resultados analisados foram obtidos em pH 6,0 a 7,0, nos quais as taxas de remoção de DQO foram de 99% (em 250 mg/L) e 99,10% (em 200 mg/L), respectivamente. De acordo com VAZ et al. (2010), quando é utilizada uma concentração a base de ferro na forma de coagulante em excesso, há uma interferência na coloração da água residuária, causando um aumento da turbidez e deixando um aspecto mais amarelado. Em relação à cor do efluente, os resultados obtidos após o processo de tratamento por coagulação mostraram que concentrações de coagulante maiores ou iguais a 100 mg/L já parecem ser minimamente razoáveis para a diminuição/eliminação da cor aparente, conforme, por exemplo, evidenciado em pH 7 pela Figura 12 mostrada abaixo.

Figura 12. Fotografia das amostras após coagulação química em pH 7 em diferentes concentrações de FeCl₃.



Fonte: Autoria própria.

Após a coagulação, foi possível observar que o pH final, na maioria dos ensaios, diminuiu em relação ao pH inicial, devido à utilização do coagulante FeCl₃ (sal ácido). A Tabela 9 mostra os resultados dessas análises.

Tabela 9. Variação do pH (pH inicial efluente bruto = 6,54) após o procedimento de coagulação utilizando FeCl_3 como coagulante.

pH inicial	Concentração do FeCl_3					
	50 mg/L	100 mg/L	150 mg/L	200 mg/L	250 mg/L	300 mg/L
	pH final					
5,0	5,23	4,42	4,35	4,46	3,28	3,32
5,5	5,66	5,34	5,37	5,32	5,18	5,17
6,0	6,31	6,08	5,77	5,45	5,18	4,42
6,5	6,72	6,56	6,48	6,39	6,21	6,07
7,0	7,14	6,90	6,70	6,51	6,37	6,18

Fonte: Autoria própria.

A diminuição do pH final em relação ao inicial observado na Tabela 9 para as condições destacadas na tabela deve-se à formação de outros mecanismos de coagulação. Por se tratar de um coagulante metálico, a polimerização com grupos reativos pode resultar em ligações interpartículas entre os colóides por meio de ligações de hidrogênio ou interações dipolo-dipolo. Nesse caso, a ponte entre as partículas aumenta de tamanho, causando a desestabilização (TAHREEN et al., 2020).

Portanto, a melhor condição avaliada para o processo de coagulação utilizando o FeCl_3 como coagulante foi considerada na concentração de 200 mg/L e pH 7,0, levando-se em conta os percentuais de remoção de turbidez (Tabela 7) e matéria orgânica (Tabela 8), bem como a baixa variação do pH ao final do processo (Tabela 9), mantendo-se próximo da neutralidade. A Figura 13 mostra a fotografia do resultado obtido nesta condição.

Figura 13. (a) Efluente bruto (esgoto) e (b) efluente após a coagulação com FeCl_3 (200 mg/L) em pH 7,0.

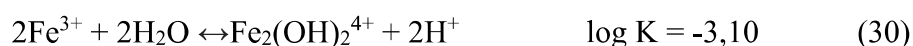


Fonte: Autoria própria.

Dentre os principais mecanismos de coagulação para a remoção de compostos orgânicos, o da adsorção ocorre com bastante frequência. Neste mecanismo, ocorre a desestabilização desses compostos e, depois, a neutralização de carga, com a coordenação de íons Fe^{3+} para formação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$. A desestabilização de compostos orgânicos faz com que esses complexos hidroximetálicos resultem na precipitação dos contaminantes orgânicos e fosforados (fosfatos) (MUTLU et al., 2017).

O FeCl_3 pode gerar íons polivalentes por meio da dissociação do coagulante na solução e, após, há a formação de hidróxidos metálicos. Os hidróxidos metálicos se formam e os íons hidroxila (OH^-) são carregados, formando complexos com os poluentes do efluente (GARCIA-SEGURA et al., 2017). O mecanismo da varredura parece ser o mais provável para esse efluente de esgoto, já que, durante o procedimento, é possível notar a presença de flocos maiores do que aqueles apresentados por outros mecanismos de coagulação, como adsorção e neutralização de cargas.

O coagulante cloreto férrico pode ser encontrado na forma líquida e sólida (neste trabalho, utilizou-se o coagulante na sua forma líquida). Quando o coagulante na forma líquida é adicionado no efluente, ocorre a hidrólise do cloreto férrico com a formação de complexos de ferro formados com cargas positivas, conforme as reações químicas apresentadas nas Equações 27-32. Dessa forma, a agregação das partículas que estão presentes na água tratada resulta na floculação, devido à neutralização das cargas negativas dos sólidos presentes no esgoto pelos complexos de ferro com carga positiva (PAVANELLI, 2001).



Na Tabela 10 são apresentados os valores de todos os parâmetros analisados após a etapa de coagulação nas melhores condições obtidas para o processo de coagulação (pH 7,0; $[\text{FeCl}_3] = 200 \text{ mg/L}$ e dosagem do coagulante 8 mL/L). Alguns parâmetros apresentaram valores altos após o tratamento, como os de nitrito e cloreto. Considerando que o efluente é rico em microrganismos, ainda que o processo biológico não tenha sido realizado nesse estudo, deve-se considerar a ação desses microrganismos no período da coleta e no manuseio do efluente

antes, durante e após a coagulação, os quais promovem a digestão da matéria orgânica presente. Conseqüentemente, o processo de nitrificação pode ocorrer com a oxidação de amônia a nitratos e conversão para nitritos, justificando, assim, o elevado aumento da concentração de nitrito ao final do processo de coagulação mostrado na Tabela 10 (LE et al., 2019). O aumento na concentração de cloreto se deve, muito provavelmente, à porção do coagulante adicionado que não reagiu.

Observa-se também que os parâmetros analisados resultaram na diminuição dos valores obtidos ao comparar com o efluente sem nenhum tratamento. Ao avaliar a toxicidade após a coagulação, o percentual da mortalidade da *Artemia salina* teve redução de apenas 20% em relação à condição inicial do efluente. Além disso, os parâmetros físico-químicos medidos após a coagulação mostraram que tanto a matéria orgânica residual como a turbidez foram praticamente/totalmente eliminadas (98,5% e 100% de remoção, respectivamente), mas o odor ainda permanecia no efluente, o que justifica a continuidade do tratamento por outros métodos.

Ainda na Tabela 10, é possível observar a total remoção de fósforo durante a coagulação química, o que representa um excelente resultado. O fósforo presente no esgoto bruto pode ser encontrado em sua forma particulada e solúvel, sendo que na parte solúvel este pode estar na forma de polifosfatos e ortofosfatos, ou associado a compostos orgânicos solúveis de alto e médio peso molecular, os quais devem ser facilmente removidos pela coagulação química. Segundo Rybicki (1997), a estimativa das concentrações de fósforo em esgoto na forma orgânica não deve ultrapassar 10% da concentração total, ou seja, a maior parte do fósforo presente em esgotos sanitários deve estar na forma de fósforo inorgânico. Além disso, a remoção de fósforo no esgoto contribui para a diminuição da eutrofização antrópica de rios e lagos, sendo que esse fenômeno está relacionado com o aumento da carga de nutrientes, com efeitos prejudiciais para a biodiversidade (CORDELL & WHITE, 2014).

Tabela 10. Características do efluente antes do tratamento e após a coagulação química (FeCl_3 200 mg/L e $\text{pH} = 7,0$).

Parâmetros	Valores Esgoto	Valores após Coagulação
Turbidez (NTU)	7285	0,33
Cor	Preto	Claro
DQO (mg/L)	11419	168
DBO (mg/L)	574	50
Odor	Forte	Forte

pH	6,54	6,51
Toxicidade (%Mortalidade Artemia salina)	100	80
Ferro (mg/L)	6,84	6,52
Nitrito (mg/L)	8	8
Nitrato (mg/L)	8,93	1
Nitrogênio Total (mg/L)	248	213
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	228,3	207
Fósforo (mg/L)	12,51	0
Cloro Total (mg/L)	2,4	0
Cloro Livre (mg/L)	1,60	0,073
Cloreto (mg/L)	4	210
Dureza Ca²⁺ (mg/L)	11,7	10
Dureza Mg²⁺ (mg/L)	4,63	4
Mesófilos (UFC/100 mL)	1×10 ¹²	5,0×10 ⁵
Coliformes termotolerantes (UFC/ 100 mL)	1,5×10 ⁶	6,0×10 ³

Fonte: Autoria própria.

A importância das análises microbiológicas em esgoto é justificada em função das bactérias patogênicas se encontrarem no trato gastrointestinal do hospedeiro de seu habitat, e a maioria delas só é capaz de provocar doenças se estiverem presentes acima de certa quantidade. Essas bactérias não se reproduzem fora do organismo do hospedeiro, mas em condições nas quais haja disponibilidade de nutrientes, temperatura, pH e umidade, o que faz com que sua capacidade de reprodução e sobrevivência no meio ambiente sejam aumentadas (BASTOS, 2000). As doenças entéricas causadas pela *Escherichia coli*, por exemplo, são as responsáveis pela morbidade infantil e por doenças diarréicas. Os resultados microbiológicos apresentados na Tabela 10 mostram que a quantidade de microrganismos totais (mesófilos) e CT (coliformes termotolerantes) foram diminuídos em 7 e 3 ordens de grandeza, respectivamente, após a coagulação química. Os resultados microbiológicos evidenciam, portanto, a necessidade de realização de tratamentos adicionais antes de serem descartados no meio ambiente, pois somente tratamento por coagulação ainda não se mostra, por si só, suficiente.

As análises semiquantitativas por EDX apresentadas na Tabela 11 mostram a presença de ferro após o tratamento por coagulação, o que se justifica pelo fato da adição do cloreto

férrico ao tratamento e que permanece remanescente do processo de coagulação (MAFIOLETI, 2014). Além disso, em altas concentrações, a presença de ferro pode ser atribuída aos sistemas de tubulações metálicas, áreas de mecanização agrícolas e, também, áreas com predominância de óxido de ferro (EMBRAPA, 2019). O ferro, apesar de não se constituir tóxico, traz grandes problemas ambientais para o abastecimento público de água, especialmente devido à cor proporcionada (amarelada) além do sabor. Apesar de presente, ressalta-se que o ferro remanescente não resultou em variações significativas de cor no efluente tratado (Figura 13 e 14).

Tabela 11. Análise semiquantitativa do esgoto após a coagulação.

Elemento	%
Fe	19,997
Cu	80,003

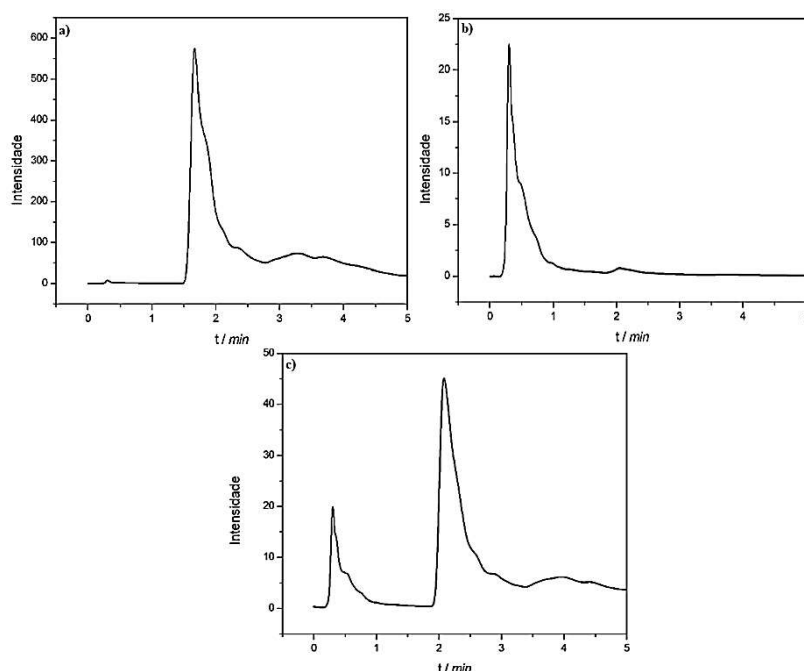
Fonte: Autoria própria.

Diante das características do efluente após o tratamento por coagulação apresentadas e discutidas, os resultados evidenciam que outro tipo de método deve ser incorporado para obtenção de um efluente em condições de ser descartado, de acordo com a legislação vigente (Resolução 430/11 CONAMA, BRASIL, 2011). Nesse sentido, os POA podem satisfazer essa necessidade no sentido de propiciar o descarte em corpos hídricos ou, dependendo da qualidade final do efluente, a sua reutilização ou uso de fontes alternativas não potáveis em edifícios (NBR 16783/2019). Nesse aspecto, o valor ainda está elevado levando-se em consideração que a quantidade de coliformes totais, DBO e o cloro não se encontram-se ainda no limite permitido pela norma supracitada.

4.2 Monitoramento do E2 por CLAE e Processo foto-Fenton

O hormônio E2 foi preparado em uma concentração de 1000 mg/L em solução de ACN e TF (50:50, V:V). A condição utilizada neste procedimento envolveu o uso de fase móvel de TF:ACN na proporção (80:20, V:V), com vazão de 1,25 mL/min e pH da fase móvel igual a 6. Todas as análises foram realizadas no comprimento de onda de 210 nm, e a Figura 14 mostra o resultado dessas medidas.

Figura 14. Cromatograma obtido para: a) hormônio E2 (1000 mg/L), b) esgoto após a coagulação, c) esgoto fortificado com E2 (100 mg/L). Volume de injeção = 20 µL, Vazão = 1,25 mL/min, Fase móvel TF:ACN (80:20, V/V) e pH 6.



Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser observado nos cromatogramas da Figura 14, verifica-se a formação de picos bem definidos do hormônio E2 (Figuras 14a e 14c) e bem separados (Figura 14c) do pico referente às substâncias presentes no esgoto após o processo de coagulação. A Figura 14a mostra que o hormônio possui um tempo de retenção de aproximadamente 2 min. Entretanto, verifica-se que há um pequeno deslocamento no tempo de retenção do pico do hormônio quando a amostra está na presença na amostra de esgoto, mostrando haver um pequeno efeito de matriz na análise. De qualquer forma, os principais compostos presentes no esgoto são eluídos no primeiro minuto de análise e em nada interferem na análise do hormônio na condição cromatográfica empregada.

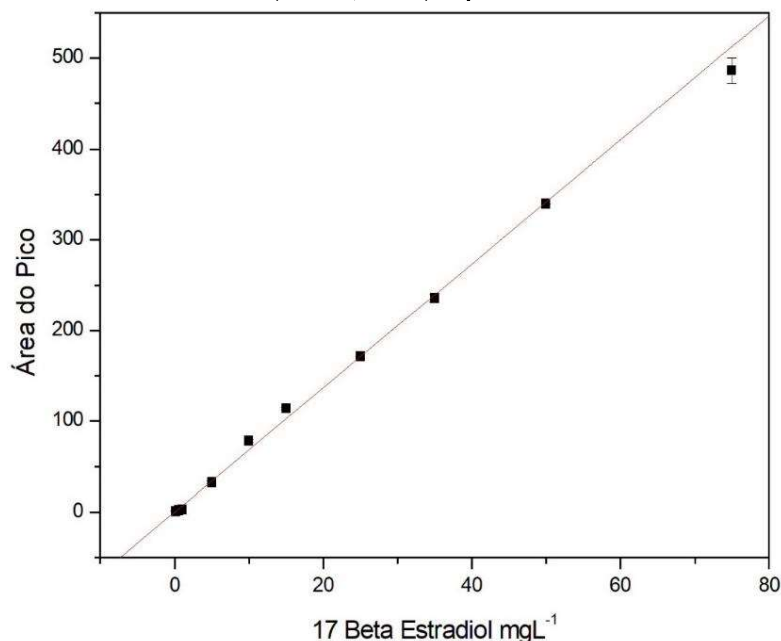
Uma vez determinada a condição adequada para análise por CLAE, a curva analítica para o E2 resultou na determinação dos seguintes parâmetros analíticos: LD, LQ, linearidade, e faixa linear de trabalho. Os resultados dessa medida encontram-se sumarizados na Tabela 12 e a Figura 15 mostra a curva analítica obtida.

Tabela 12. Resultados obtidos da curva analítica obtida para determinação do E2.

Composto	Equação Curva analítica	Faixa linear (mg L ⁻¹)	Linearidade R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
17-β-Estradiol	$y = 6,82935x + 0,24258$	0,1 - 75	0,9999	0,05	0,1

Fonte: Autoria própria.

Figura 15. Curva analítica obtida para o hormônio E2. Volume de injeção = 20 μL , Vazão = 1,25 mL/min, Fase móvel TF:ACN (80:20, V/V) e pH 6.

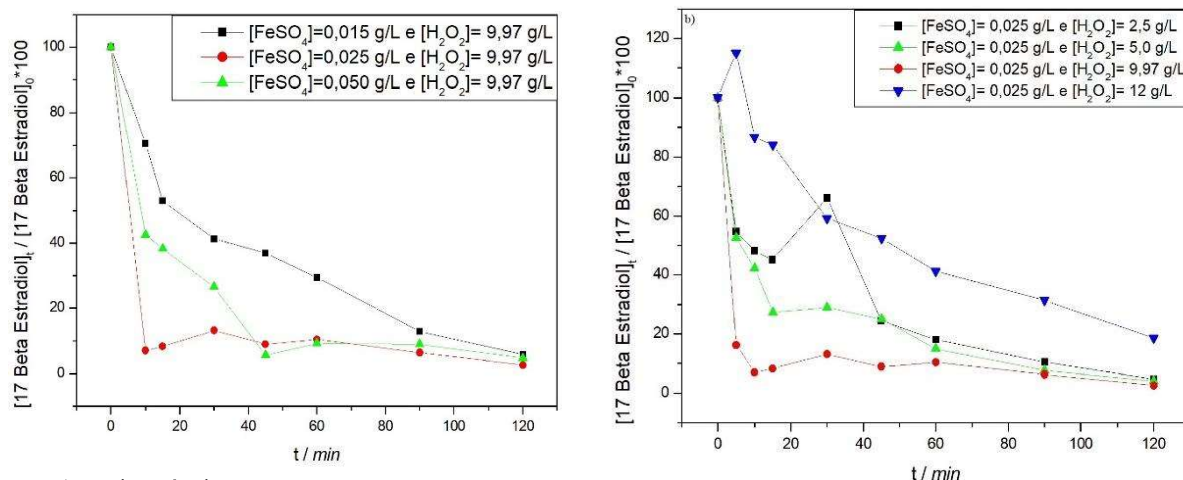


Fonte: Autoria própria.

A partir da curva analítica obtida para a determinação do E2 mostrada na Figura 15, pode-se observar que apresenta excelente linearidade na faixa de concentração estudada, com o coeficiente de correlação praticamente igual a 1. Portanto, o método cromatográfico utilizado mostrou-se adequado para ser aplicado no monitoramento da concentração do hormônio E2 durante os ensaios de degradação por POA.

A realização dos ensaios no processo foto-Fenton (radiação artificial), avaliando-se primeiramente a influência das concentrações iniciais de Fe^{2+} e H_2O_2 , é fundamental para a avaliação dos principais parâmetros inerentes ao processo. Assim, para o processo foto-Fenton, primeiramente variou-se a concentração de Fe^{2+} (0,015 g/L, 0,025 g/L e 0,050 g/L) fixando-se a concentração de H_2O_2 em 9,97 g/L (em pH 3). Uma vez determinada a melhor condição para a concentração de Fe^{2+} , seu valor foi fixado em 0,025 g/L e a concentração de H_2O_2 foi variada em: (2,5 g/L, 5,0 g/L, 9,97 g/L e 12 g/L). A Figura 16 mostra os resultados dessas medidas.

Figura 16. (a) Influência das concentrações de Fe^{2+} e (b) H_2O_2 na degradação do E2 fortificado com 25 mg/L no esgoto após a coagulação química com FeCl_3 medida pelo processo foto-Fenton (radiação artificial, irradiância média de 2878 kJ).



Fonte: Autoria própria.

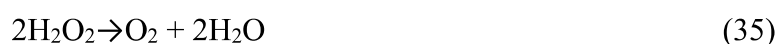
A Figura 16a observa-se que o emprego de menores concentrações, nota-se o decaimento da concentração de E2 em função do tempo de degradação, para a concentração inicial mais baixa de íons ferrosos, a reação de degradação do hormônio apresenta cinética mais lenta em comparação às demais concentrações. A concentração mais baixa de Fe^{2+} investigada, portanto, resulta em menor contribuição para decomposição do H_2O_2 no que diz respeito à formação dos radicais hidroxilas conforme a Equação via reação de Fenton e reação fotoquímica, conforme a Equação 12 citada anteriormente (ALMEIDA et al., 2011).

Por outro lado, na concentração de Fe^{2+} mais alta investigada (0,050 g/L), a qual encontra-se em excesso, a gradual pela perda de radicais $\bullet\text{OH}$ formados pelo ataque de íons Fe^{2+} pela reação parasita/competitiva é mais provável, fazendo com que a velocidade do processo de degradação do hormônio observada fosse menor do que a obtida para a concentração de Fe^{2+} intermediária (0,025 g/L). Esta perda de desempenho observada em maiores concentrações de Fe^{2+} pode ser resultado do aumento da turbidez, o que inibe a penetração da radiação UV na solução. Outro fator que pode ocorrer é a competição com a matéria orgânica por radicais hidroxila, já que o Fe^{2+} faz com que a geração seja mais lentamente de radicais livres (ZAPATA et al., 2009).

Diante dos resultados obtidos, a melhor concentração de íons Fe^{2+} foi considerada ser de 0,025 g/L, apresentando uma remoção de 97,4% do hormônio presente no esgoto. Nas concentrações de sulfato ferroso de 0,015g/L e 0,050 g/L, os percentuais de remoção do E2 foram de 92,3% e 95,3%, respectivamente. A degradação do hormônio E2 também pode ser explicada diante da variação da concentração dos íons ferrosos, pois o consumo de H_2O_2

durante o início da reação foi bastante rápido em todas as concentrações de Fe^{2+} estudadas. Por exemplo, após 40 min, a remoção do E2 nas concentrações de Fe^{2+} de 0,025 g/L e 0,050 g/L praticamente se mantiveram constantes, tornando o processo lento, devido a diminuição da concentração de H_2O_2 . Além disso, também foi observado na Figura 17a que, o uso da concentração de Fe^{2+} em 0,050 g/L levou a uma degradação mais lenta do hormônio (em comparação à de 0,025 g/L em Fe^{2+}), provavelmente devido a reação competitiva entre o Fe^{2+} e o radical $\bullet\text{OH}$.

Para a avaliação do efeito da concentração de H_2O_2 , a Figura 17b mostra que o aumento de sua concentração promoveu um aumento na cinética de degradação do E2 até 9,97 g/L. Quando a concentração foi aumentada para 12 g/L, a cinética do processo de degradação foi diminuída, provavelmente devido ao excesso de H_2O_2 , o qual pode agir como um removedor de radicais hidroxilas ou se auto-decompor, conforme as Equações 33-35 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN et al., 2015).

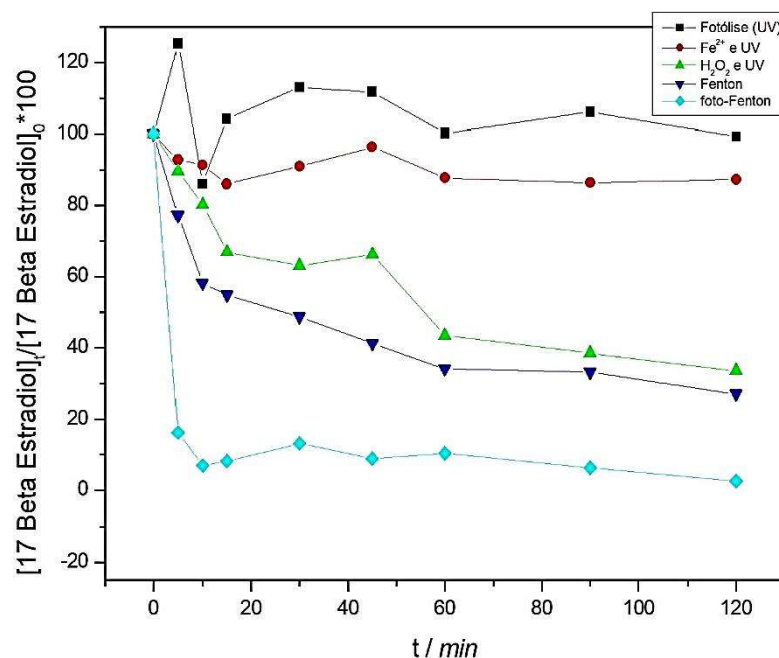


Outra possibilidade é o favorecimento de reações paralelas entre o ferro e o H_2O_2 , bem como aos radicais $\bullet\text{OH}$ adicionalmente produzidos, os quais podem ser consumidos pelas reações secundárias, reações radical-radical e peróxido de hidrogênio – radical com a formação de $\text{HO}_2\bullet$ (DE LAAT; LE 2006). A Figura 17b mostra que, ao final de 120 min de reação, os percentuais de remoção do E2 nas concentrações de H_2O_2 de 2,5 g/L, 5 g/L, 9,97 g/L e 12 g/L foram de 95%, 95,6%, 97,4% e 81%, respectivamente. As concentrações de E2 remanescentes, na mesma sequência anteriormente descrita, foram de 3,03 mg/L, 2,57 mg/L, 1,5 mg/L e 4,64 mg/L.

Assim, baseado nos resultados apresentados e descritos, as melhores condições obtidas para o processo foto-Fenton foram com a adição de Fe^{2+} e H_2O_2 nas concentrações de 0,025 g/L e 9,97 g/L, respectivamente.

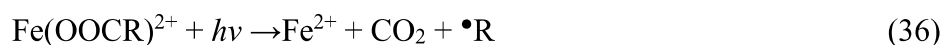
Os experimentos de controle de fotólise/UV (ausência de Fe^{2+} e H_2O_2), Fe^{2+} /UV (ausência de H_2O_2), H_2O_2 /UV (ausência de Fe^{2+}), $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (ausência de UV – Fenton) e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /UV (foto-Fenton), foram realizados com a finalidade de avaliar a contribuição dos parâmetros de processo de forma separada no que diz respeito à degradação do E2. Os resultados dessas medidas estão apresentados na Figura 17.

Figura 17. Resultados obtidos dos ensaios de controle na degradação do hormônio (concentração relativa), após a fortificação do esgoto com 25 mg/L e do processo de tratamento por coagulação. $[Fe^{2+}] = 0,025$ g/L, $[H_2O_2] = 9,97$ g/L (radiação artificial – irradiância média de 2878 kJ).



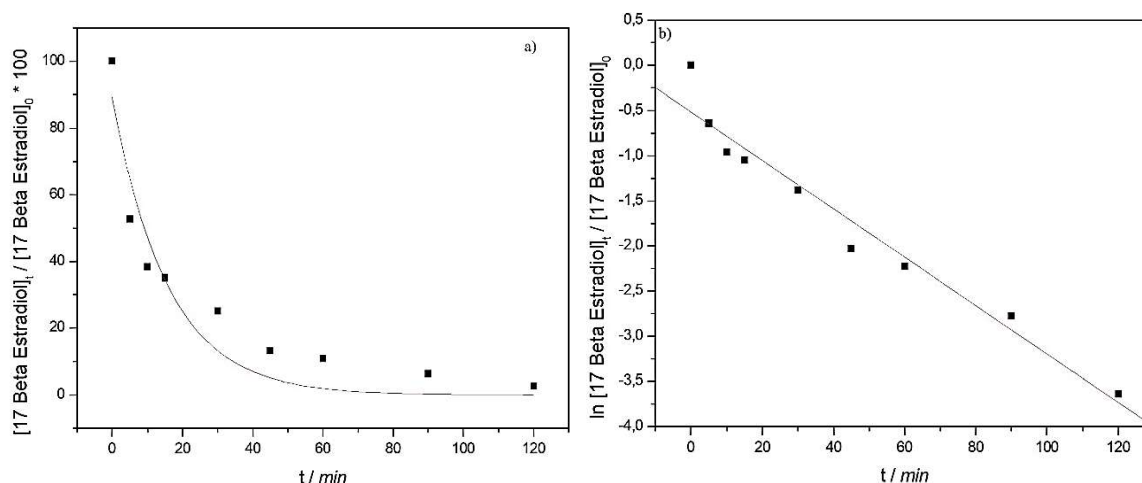
Fonte: Autoria própria.

Conforme é possível verificar nos resultados mostrados na Figura 17, após 2 h de processo, o percentual de degradação do E2 nos experimentos de fotólise e Fe^{2+}/UV foram de apenas 2% e 13%, respectivamente. Por outro lado, é possível verificar uma taxa de 65% de remoção do E2 pela reação de H_2O_2/UV , a qual pode ser justificável pela presença de ferro remanescente (6,52 mg/L, ver Tabela 10) na solução tratada pelo processo de coagulação química com a utilização do cloreto férrico. Já os processos de Fenton e foto-Fenton apresentaram percentuais de remoção de hormônio de 73% e 97,4%, respectivamente, demonstrando a contribuição efetiva do uso da radiação no sistema. A diferença dos processos Fenton e foto-Fenton se deve a contribuição adicional da radiação no processo foto-Fenton na degradação do E2, a qual leva à formação adicional de radicais $\bullet OH$ e regeneração de íons ferrosos (Equação 12). Além disso, também pode ocorrer a reação de fotodescarboxilação de complexos de Fe^{3+} (ALMEIDA et al., 2011) formados com ácidos carboxílicos (produtos finais e recalcitrantes) de acordo com a Equação 36.



Assim, diante dos resultados obtidos, é possível comprovar a importância das concentrações iniciais de íons Fe^{2+} e H_2O_2 na cinética de degradação do E2. A cinética de decaimento da concentração do E2 seguiu um perfil do tipo exponencial de pseudo-primeira ordem (Figura 18a), sugerindo uma produção de radicais $\bullet\text{OH}$ constante (ao menos na primeira hora de degradação), e com constante de velocidade obtida (Figura 18b) de $0,0227 \text{ min}^{-1}$. Ao final de 2 h de processo, a concentração de E2 remanescente em solução era de apenas $0,72 \text{ mg/L}$.

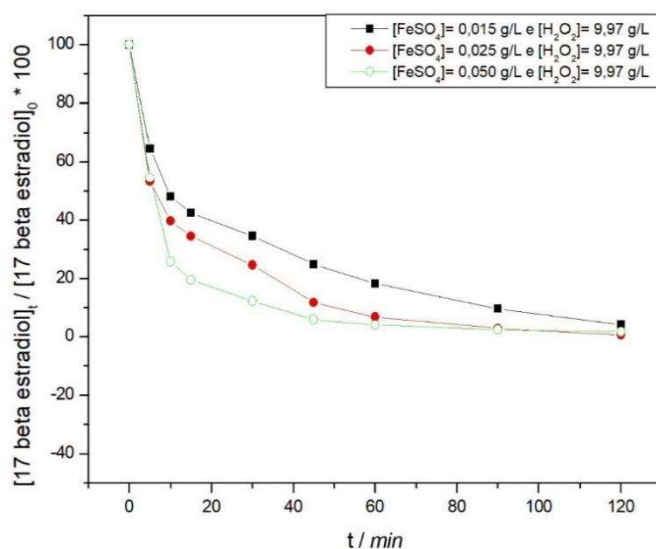
Figura 18. Cinética de degradação do E2 durante tratamento pelo processo foto-Fenton com radiação artificial. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ g/L}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,97 \text{ g/L}$ em a) cinética de decaimento tipo exponencial e b) Gráfico da lei cinética para obtenção da constante de velocidade reação pseudo-primeira ordem $R^2 = 0,99$ (radiação artificial, irradiância média de 2878 kJ).



Fonte: Autoria própria.

Posteriormente, seguiu-se com os ensaios foto-Fenton solar, onde foi avaliada a influência das concentrações iniciais de Fe^{2+} , fixando-se o valor da concentração de H_2O_2 na melhor condição ($9,97 \text{ g/L}$). Os resultados dessas medidas encontram-se mostrados na Figura 19.

Figura 19. Influência das concentrações de Fe^{2+} na degradação do E2 fortificado com 25 mg/L no esgoto após a coagulação química com FeCl_3 medida pelo processo foto-Fenton (radiação solar, irradiância média de 2905 kJ/m^2).



Fonte: Autoria própria.

Assim como observado nos experimentos de foto-Fenton com radiação artificial, é possível observar pelos resultados na Figura 19 a importância da concentração inicial de íons ferrosos durante a cinética de degradação do E2. As constantes de velocidade de reação de degradação do E2 para os ensaios realizados nas concentrações de Fe^{2+} de 0,015 g/L, 0,025 g/L e 0,050 g/L foram de 0,02346 min^{-1} , 0,0318 min^{-1} e 0,0385 min^{-1} , respectivamente. Ao final do processo, verificou-se que a concentração de Fe^{2+} , a qual resultou em 99,4% de remoção do E2, foi em 0,025 g/L, enquanto para as concentrações de 0,015 g/L e 0,050 g/L, os percentuais de remoção de E2 foram de 96% e 98%, respectivamente.

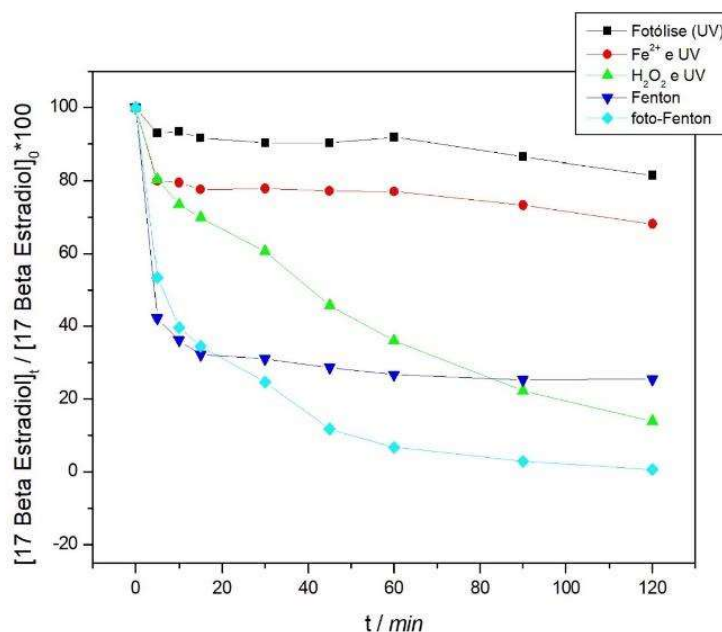
O desempenho ligeiramente inferior obtido pelo uso de concentração de Fe^{2+} de 0,015 g/L provavelmente decorre do fato que a concentração do catalisador ainda não é suficiente para a geração de radicais hidroxila para a degradação do hormônio E2 presente no esgoto. Já na concentração de 0,050 g/L, observa-se uma perda da eficiência deste processo, provavelmente pelo excesso de íons ferrosos, os quais podem afetar a reação por meio da fotoreação para formação de $\bullet\text{OH}$ e fotodescarboxilação de complexos férrico-carboxílico (conforme a Equação 36). Além disso, excesso de íons ferrosos pode favorecer o sequestro dos radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2015; POURAN, et al., 2015).

O processo foto-Fenton segue um mecanismo complexo, podendo haver a produção do radical hidroxila através da reação de iniciação em cadeia, como também o consumo dos $\bullet\text{OH}$ por íons ferrosos, peróxido de hidrogênio, radicais hidroperoxila. Quando o ferro é adicionado em pequena quantidade, ele atua como catalisador da reação e o H_2O_2 é consumido para a

produção de $\bullet\text{OH}$. Além disso, o aumento na quantidade de sais de ferro contribui para o aumento de sólidos em suspensão e por isso é importante estabelecer a melhor condição e obter numa mineralização dos compostos orgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2015; POURAN, et al., 2015). As concentrações de E2 remanescentes obtidos pelos processos realizados em concentrações de Fe^{2+} de 0,015 g/L, 0,025 g/L e 0,050 g/L foram de 1,3 mg/L, 0,17 mg/L e 0,50 mg/L, respectivamente.

Os experimentos controle, realizados na presença de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (hidrólise), na presença de Fe^{2+}/UV (ausência de H_2O_2), na presença de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (ausência de UV-Fenton) e fotólise UV (ausência de ferro e H_2O_2), foram realizados para avaliação do efeito de cada parâmetro de forma individualizada para a remoção do E2 com radiação solar. Os resultados dessas medidas encontram-se mostrados na Figura 20.

Figura 20. Resultados obtidos dos ensaios de controle na degradação do E2 (concentração relativa), após a fortificação do esgoto com 25 mg/L e do processo de tratamento por coagulação [Fe^{2+}]= 0,025 g/L, [H_2O_2]= 9,97 g/L (radiação solar – irradiância média de 2905 kJ/m^2).



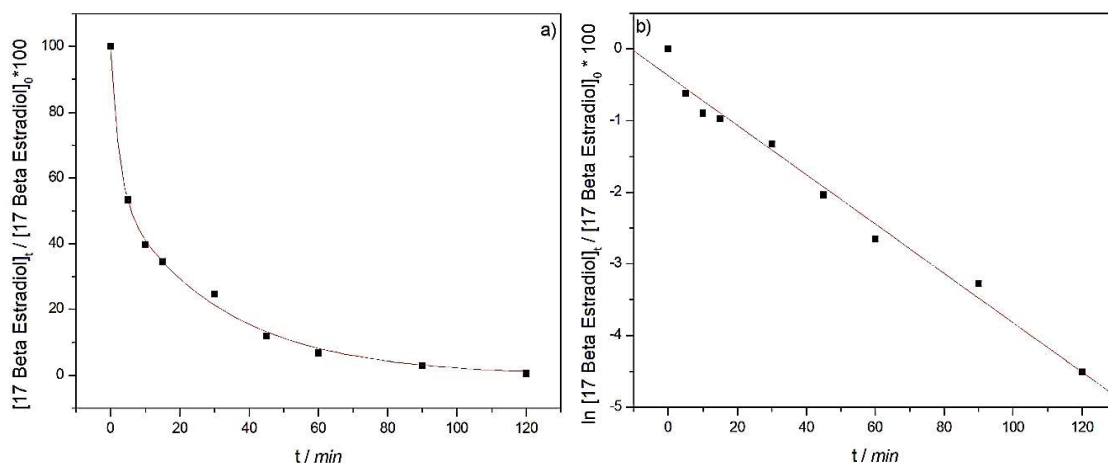
Fonte: Autoria própria.

Conforme é possível verificar nos resultados mostrados na Figura 20, após 2 h de processo, o percentual de degradação do E2 nos experimentos de fotólise e Fe^{2+}/UV foram de apenas 18% e 31%, respectivamente. Por outro lado, é possível verificar uma taxa de 85% de remoção do E2 pela reação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a qual pode ser justificável pela presença de ferro remanescente na solução tratada pelo processo de coagulação química com a utilização do cloreto férrico. Já os processos de Fenton e Foto-Fenton apresentaram percentuais de remoção

de E2 de 65% e 99,4%, respectivamente, demonstrando a contribuição efetiva do uso da radiação solar no sistema. O experimento de H₂O₂/UV apresentou uma taxa de remoção maior do que o atingido pelo processo Fenton, uma vez que o efluente de esgoto conta com a presença de íons ferrosos, os quais podem atuar como o catalisador durante o processo foto-Fenton a partir da produção de radicais hidroxila.

Assim, diante dos resultados obtidos, é possível comprovar a importância das concentrações iniciais de Fe²⁺ e H₂O₂ na cinética de degradação do E2. A cinética de decaimento da concentração do E2 seguiu um perfil do tipo exponencial de pseudo-primeira ordem (Figura 21a), com constante de velocidade obtida (Figura 21b) de 0,0385 min⁻¹. Ao final de 2 h de processo, a concentração de E2 remanescente em solução era de apenas 0,17 mg/L.

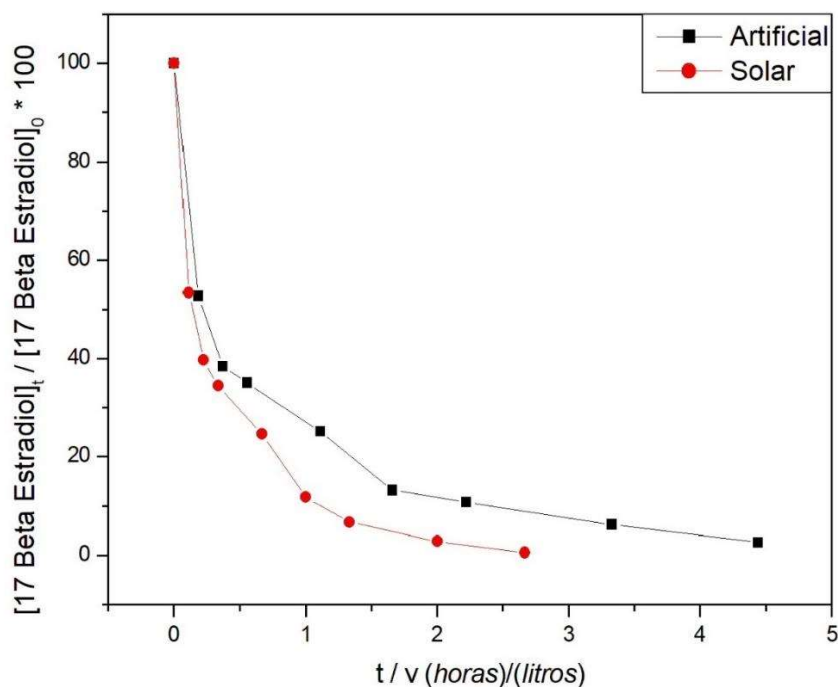
Figura 21. Cinética de degradação do E2 durante tratamento pelo processo foto-Fenton solar. [Fe²⁺]= 0,025 g/L e [H₂O₂] = 9,97 g/L em a) [E2] × t e b) ln[E2] × t (R²= 0,99). Radiação solar, irradiância média de 2905 kJ/m².



Fonte: Autoria própria.

Ao realizar uma comparação entre os resultados obtidos pelos processos foto-Fenton radiação artificial e foto-Fenton solar, expressando o decaimento da concentração do hormônio E2 em normalizado em função ao volume tratado (t/V), observa-se que a radiação solar, mesmo com a diferença de energia, ainda é capaz de apresentar desempenho superior em relação ao uso de radiação artificial, conforme mostra a Figura 22. É importante ressaltar que para cada tipo radiação empregada (artificial e solar) utilizou-se um reator diferente para a execução dos experimentos. No reator com radiação solar, a área de exposição era muito maior do que o reator com radiação artificial, o que poderia justificar a diferença nos resultados da degradação do E2. Esse resultado mostra que o uso da radiação solar pode ser, de fato, bastante promissor para este tipo de aplicação, não apenas em função da redução de custos operacionais, mas principalmente por representar uma tecnologia sustentável.

Figura 22. Comparação da influência da fonte de radiação (■) artificial e (●) solar. $[H_2O_2]=9,97$ g/L e $[Fe^{2+}] = 0,025$ g/L.

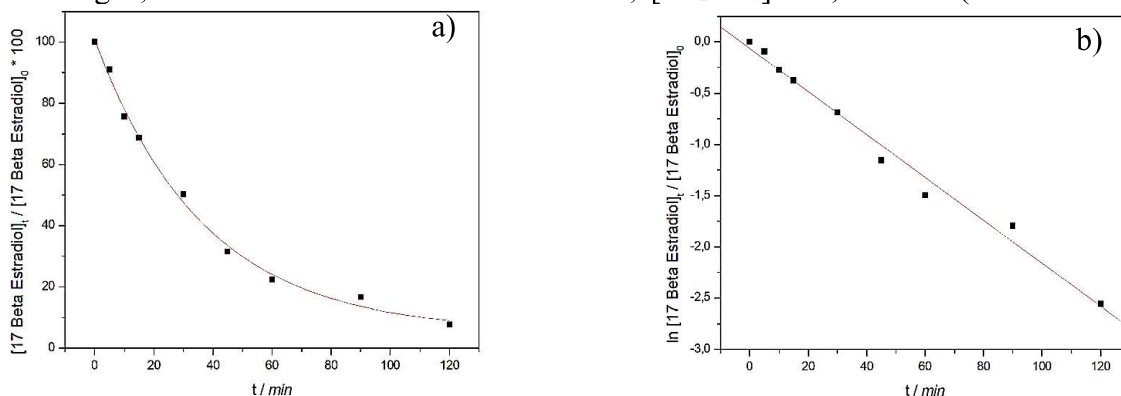


Fonte: Autoria própria.

4.3 Processos Eletroquímico e foto-Fenton conjugados

Após o processo de coagulação química, o cálculo da densidade limite de corrente teórica referente à degradação eletroquímica do E2 a ser aplicada no tratamento eletroquímico foi feito (Equação 19) para o valor correspondente a vazão de 5 L/min e DQO de 300 mg/L, sendo o valor foi de 12 mA/cm². Os resultados da cinética de degradação eletroquímica do E2 nessa condição estão mostrados na Figura 23.

Figura 23. Eletrólise do efluente de esgoto após a coagulação química com a fortificação de E2 a 25 mg/L; $i = 12$ mA/cm² e vazão de 5L/min; $[Na_2SO_4] = 0,1$ mol/L (eletrólito suporte).

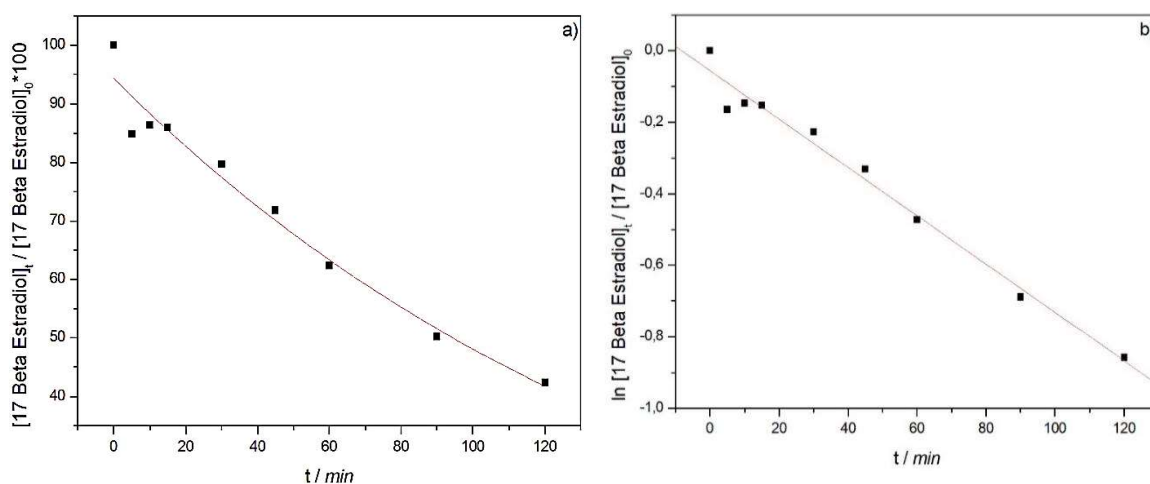


Fonte: Autoria própria.

O resultado do tratamento eletroquímico mostrado na Figura 23 mostrou-se bastante eficiente para a remoção de E2 presente no efluente de esgoto. Foi observado um perfil de decaimento exponencial de primeira ordem típico de processos controlados por difusão, tal como esperado em função da densidade de corrente aplicada no processo (i_{lim}). Ao final de 2h de processo de eletrólise, 99,6% de todo E2 foi degradado e a constante de velocidade obtida a partir da Figura 24b foi de $0,018 \text{ min}^{-1}$.

Esta condição do processo de eletrólise ficou impossibilitada de ter sido utilizada para a conjugação dos processos eletroquímico e foto-Fenton em função das limitações hidrodinâmicas (perdas de carga) presentes no sistema. A potência da bomba presente no sistema eletroquímico era insuficiente para atingir o valor de 5 L/min quando conjugado ao sistema de fotocatalise. Dessa forma, a vazão do sistema precisou ser reduzida para 1 L/min e uma nova avaliação do processo de eletrólise precisou ser realizada nessa condição para avaliação de sua contribuição individual antes de ser acoplado ao sistema de fotocatalise. A densidade de corrente limite calculada para esta condição de vazão foi de 3 mA/cm^2 e os resultados da degradação eletroquímica sob as novas condições estão mostrados na Figura 24.

Figura 24. Eletrólise do efluente de esgoto após a coagulação química com a fortificação de E2 a 25 mg/L . $i = 3 \text{ mA/cm}^2$ e vazão de 1 L/min ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/L}$ (eletrólito suporte).



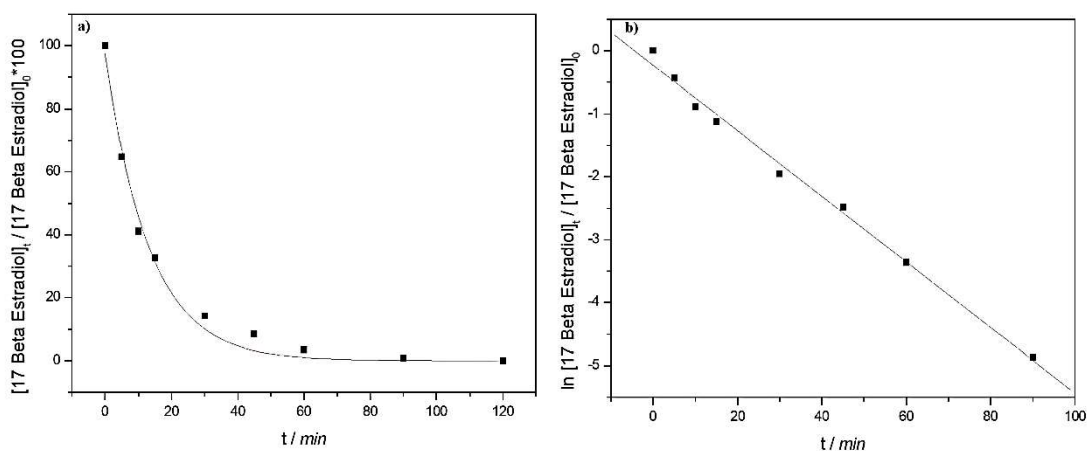
Fonte: Autoria própria.

A exemplo do que ocorreu com a eletrólise mostrada na Figura 23, a Figura 24 também mostra um decaimento exponencial de 1ª ordem, tal como esperado. Entretanto, a velocidade da reação de degradação do E2 ocorreu de forma mais lenta. A constante de velocidade para a eletrólise realizada a 3 mA/cm^2 mostrou um valor de $0,006 \text{ min}^{-1}$, um valor cerca de 3 vezes

menor em comparação a eletrólise realizada a 12 mA/cm^2 e vazão de 5 L/min . Embora ambas as condições remetam a processos controlados por difusão, claramente o processo realizado em condições mais amenas (menor densidade de corrente e vazão) apresenta resultado inferior. Os resultados indicam, portanto, um processo difusional mais eficiente quando realizado em condição de densidade de corrente maior, possivelmente em função de uma maior produção de radicais hidroxila. Ao final de 2h de processo de eletrólise, cerca de 60% de todo E2 foi degradado.

Diante dos resultados obtidos para o processo eletroquímico, seguiu-se com a combinação entre as técnicas foto-Fenton solar e o eletroquímico (processo conjugado), a uma vazão de 1 L/min e aplicação do valor de i_{lim} de 3 mA/cm^2 . O resultado dessa medida está apresentado na Figura 25.

Figura 25. Resultados obtidos referente à degradação do E2 (concentração relativa), após a fortificação em esgoto (25 mg/L) pelo processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton) ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,025 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,97 \text{ g/L}$) combinado com eletrólise (3 mA/cm^2) $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/L}$ (eletrólito suporte), vazão 1 L/min (radiação solar – irradiância média de 2905 kJ/m^2). (a) $[\text{E2}]_t / [\text{E2}]_0 \times 100$ e (b) $\ln[\text{E2}]_t / [\text{E2}]_0$.



Fonte: Autoria própria.

A cinética de degradação do E2 para o método conjugado e mostrado na Figura 25 é notavelmente mais rápida do que aquela onde utiliza-se apenas o processo de eletrólise (Figura 24). A constante de velocidade obtida para o processo combinado foi de $0,053 \text{ min}^{-1}$ (Figura 25b), ou seja, cerca de 9 e 1,4 vezes maior do que quando os processos eletroquímicos e foto-Fenton são executados de forma isolada, respectivamente.

No processo combinado, a geração de $\bullet\text{OH}$ ocorre nos 2 processos de forma simultânea e os resultados obtidos são, de fato, melhores do que quando os processos são aplicados de

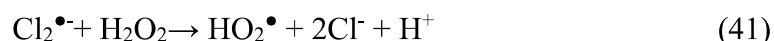
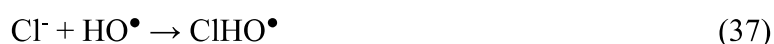
forma individual, tal como esperado. A Tabela 13 sumariza todos os resultados obtidos e discutidos para os processos investigados neste trabalho.

Tabela 13. Resultados dos parâmetros analisados para o efluente bruto (A) e após os processos de: Coagulação (B), foto-Fenton convencional - lâmpada (C), foto-Fenton convencional solar (D), eletroquímico a 3 mA/cm² (E), eletroquímico a 12 mA/cm²(F) e processo conjugado (eletroquímico/ foto-Fenton) a 3 mA/cm²(G).

Parâmetros	A	B	C	D	E	F	G
Turbidez (NTU)	7285	0,33	7,33	4,33	15,66	15,5	3,33
Cor (inspeção visual)	Escuro	Incolor	Incolor	Incolor	Amarelo	Amarelo	Incolor
Odor (inspeção olfativa)	Forte	Forte	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
pH	6,54	6,51	3,25	3,35	8,01	7,95	3,27
Ferro (mg/L)	6,84	6,52	2,78	0,093	1,06	0,77	2,18
Nitrito (mg/L)	8	8	8	8	8	8	8
Nitrato (mg/L)	8,93	1	1	1	1	1	1
Fósforo (mg/L)	12,51	0	0	0	0	0	0
Cloro Total (mg/L)	2,4	0	5,6	13,4,	1,4	0,2	11,4
Cloro Livre (mg/L)	1,60	0,073	0,74	0,65	0,1	0,11	1,89
Cloreto (mg/L)	4	210	0,011	0,013	0,011	0,017	0,012
Dureza Ca²⁺ (mg/L)	11,7	11,9	3,43	6,06	1,7	1,32	1,15
Dureza Mg²⁺ (mg/L)	4,63	4,50	4,79	2,94	2,74	2,42	1,78
Mesófilos (UFC/100 mL)	1x10 ¹²	5,0x10 ⁵	8,33x10 ³	6,86x10 ³	4,6x10 ³	8,5x10 ³	4x10 ³
Coliformes termotolerantes (UFC/ 100 mL)	1,5x10 ⁶	6,0x10 ³	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente

Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 13, especificamente para o parâmetro cloreto, foi observado que esta espécie permaneceu no resíduo após o tratamento por coagulação química e, após os POA, verificou-se sua diminuição no efluente. O cloreto é de fundamental importância, mas para a reação de foto-Fenton, em altas concentrações, pode prejudicar a eficiência na geração de $\bullet\text{OH}$, resultar na formação de complexos com Fe^{2+} e Fe^{3+} , podendo sequestrar os radicais hidroxilas e formar espécies radicalares do tipo $\text{ClHO}\bullet$; $\text{Cl}\bullet$; $\text{Cl}_2\bullet^-$ (Equações 37-43).



Para o método eletroquímico, o cloreto pode favorecer a degradação do E2, podendo formar espécies novas espécies oxidantes. O íon cloreto pode ser oxidado a cloro gasoso e difundir para o seio da solução, gerando o ácido hipocloroso ou íons hipoclorito (POLCARO et al., 2009). O cloro livre presente no final dos POA evidencia a presença do ácido hipocloroso e íons hipoclorito.

Concentrações elevadas de nitrato/nitrito em águas para fins de potabilidade podem acarretar problemas em seres humanos como defeitos em nascimentos, tumores, problemas de tireoide e metahemoglobina (WARD, 2009). A concentração de nitrato permitida pela Agência de Proteção Ambiental do EUA (U.S. EPA, 1977) é de 10 mg/L (NO_3^- -N) ou 45 mg/L (NO_3^-). Em relação ao nitrito esse aumento pode resultar no processo de redução dos nitratos pelos POA na presença do nitrogênio amoniacal presente no efluente (BANDARRA, 2013).

O fósforo é um macronutriente responsável pela eutrofização das águas, e essencial para o desenvolvimento das plantas. É encontrado nas águas residuais sob a forma de fosfatos, e pode-se observar que, após os tratamentos por POA a presença do fósforo ainda era detectada, mas dentro da concentração para a descarga de águas residuais (10 mg/L). As concentrações de fósforo nos esgotos sanitários podem variar de acordo com aspectos nutricionais, urbanização e o grau de desenvolvimento industrial, e esses valores podem ser influenciados pela presença de detergentes encontrados em esgotos domésticos (VON SPERLING, 1996). É possível

observar que, após a coagulação química, não há a presença do fósforo, isso é justificável, uma vez que a presença do coagulante cloreto férrico precipita o ortofosfato e permite a remoção de fósforo no efluente (DAVIS & CORNWELL, 1991).

O ferro é um elemento encontrado na natureza, e a presença dessa substância em águas destinadas ao abastecimento público é muito comum no Brasil, devido a sua forma solúvel ou iônico e de acordo com as características geoquímicas de cada região. A presença do metal acarreta uma má qualidade da água, aumento da turbidez e cor, e pode ocorrer, também, a partir das fendas das conexões ou danificações dos sistemas de tubulações, provocando diversas doenças se ultrapassar os limites superiores estabelecidos pelas legislações, ou seja, de 15 mg/L para o lançamento de efluente (BRASIL, 2021).

Com os valores apresentados após os tratamentos por POA, é possível notar a diminuição da concentração de ferro no efluente. Em relação à dureza e alcalinidade (Ca^{2+} e Mg^{2+}), nota-se que o efluente, após os tratamentos por POA, apresentou uma baixa dureza, referindo a concentração de cálcio e magnésio menor que 60 mg/L. Para o lançamento de efluente, o pH deve ficar entre 5 até 9, o que está em conformidade de acordo com os resultados mostrados na Tabela 12.

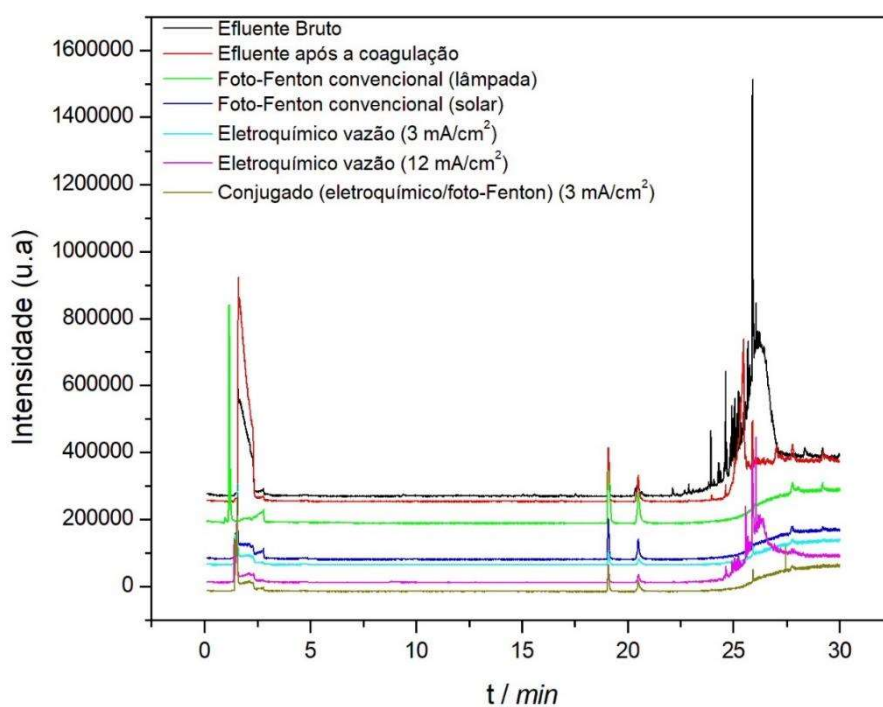
Em relação às análises microbiológicas, ao final dos POA, a quantidade de mesófilos diminui duas ordens de grandeza (5×10^5 de para $8,5 \times 10^3/100$ mL) e nenhuma colônia de coliformes termotolerantes foi formada. Esses microrganismos são comumente encontrados em efluentes de esgoto, e apenas a etapa de coagulação química não satisfaz sua remoção, justificando a utilização dos POA para obtenção da quantidade mínima de microrganismos no tratamento de esgoto com E2.

A presença de coliformes totais é um alerta de que houve contaminação da água, e a presença de coliforme termotolerante indica poluição por fezes ocasionada pelo despejo de esgoto doméstico. Em relação aos microrganismos, a determinação é de extrema importância para o controle bacteriológico, e serve para avaliar as condições higiênicas e de proteção dos poços. Essas bactérias utilizam a matéria orgânica ou os compostos orgânicos como fonte de carbono para o seu crescimento e para a síntese de material celular (TORTORA et al., 2012). A Portaria 29147/2011 do Ministério da Saúde recomenda, como limite máximo, o valor de 500 UFC/mL para mesófilos para água de consumo humano (BRASIL, 2011). Após os tratamentos por POA, pode-se notar que, para o descarte, os resultados estão de acordo com a legislação vigente.

Outro parâmetro importante a ser considerado para a qualidade final do efluente é a eliminação do forte odor presente no efluente bruto. O odor do efluente de esgoto é muito característico pela presença de elevada carga orgânica e a geração de sulfetos, principalmente ao sulfeto de hidrogênio (H₂S), um gás tóxico que possui um odor característico de “ovo podre”. Além do incômodo, os gases odorantes podem ocasionar problemas relacionados à saúde, e dependendo da concentração, podem causar a síndrome do desconforto respiratório e danos neurológicos (GRASEL, 2014).

Um dos compostos sintéticos encontrados em esgoto doméstico é os almíscares nitro e policíclicos (Musk ou Versalide) como fragrâncias em detergentes de roupa, sabão em pó e outras atividades de lavagem e perfumes, esse composto pode afetar organismos aquáticos e são substâncias carcinogênicas e acumulativa no organismo (OSEMWENGIE & STEINBERG, 2001). O Musk e outras substâncias voláteis (dezesseis substâncias) foram identificadas no efluente bruto e após a coagulação química e, após os POA, já foi possível identificar a diminuição dos compostos orgânicos voláteis conforme mostra a Figura 26.

Figura 26. Cromatogramas de GC-EM para identificação de compostos voláteis nas águas residuais do (a) Resíduo bruto e após tratamento por (b) coagulação química, (c) foto-Fenton convencional – lâmpada, (d) foto-Fenton convencional – solar, (e) eletroquímico 3 mA/cm², (f) eletroquímico 12 mA/cm² e (g) processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton - 3 mA/cm²).



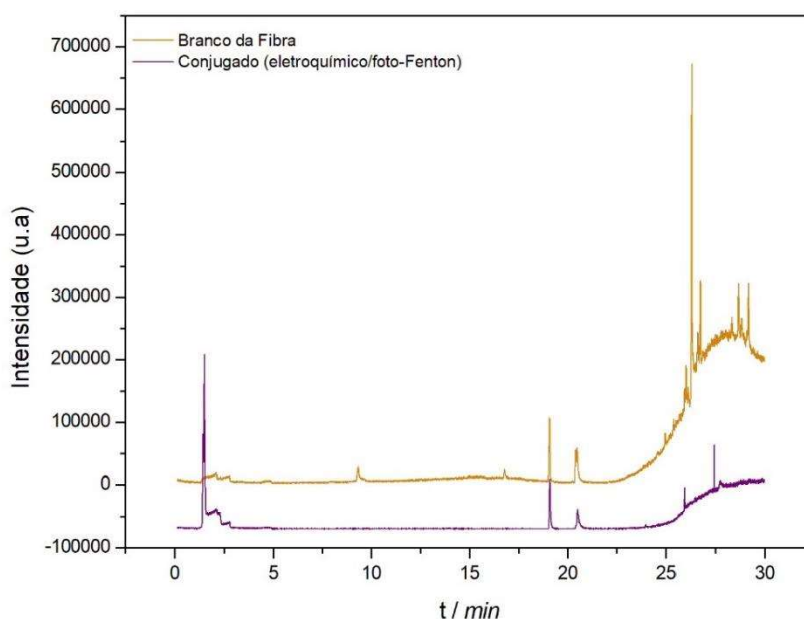
Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser observado na Figura 26, os picos do efluente bruto são numerosos e possuem alta intensidade, o que é consistente com a situação real de odor em que o efluente apresentava. Na medida em que os tratamentos vão sendo aplicados, o odor do efluente é perceptivelmente diminuído. As análises no processo de coagulação química e os POA comprovam a percepção da redução do odor sentido em diferentes níveis, principalmente após os POA onde a intensidades dos picos de cromatograma são significativamente diminuídos e/ou eliminados.

O processo de coagulação química levou a uma diminuição significativa na quantidade e intensidade dos picos identificados (Figura 26b), mas o odor residual ainda permanecia bem como o Musk, justificando outro tipo de tratamento. Por outro lado, o cromatograma dos POA (Figura 26c ao 26g) indicou que a maior parte dos voláteis no efluente foi degradada, deixando apenas alguns poucos traços de substâncias.

No processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton - 3 mA/cm²) foi observado uma boa degradação dos voláteis ao final do processo, restando apenas a presença de pouquíssimos traços desses compostos, e em especial o Musk, que foi eliminado durante todos os POA. Ao final dos tratamentos por POA, nenhum odor do efluente tratado era perceptível (inspeção olfativa). O cromatograma mostrado na Figura 27 reforça as afirmações anteriormente discutidas e a Tabela 14, apresenta as principais substâncias identificadas nessas medidas.

Figura 27. Cromatogramas de GC-EM para identificação de compostos voláteis em, (a) o branco da fibra e em (b) no tratamento processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton - 3 mA/cm²).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 14. Identificação dos principais compostos intermediários voláteis presentes no efluente bruto, após a coagulação química e em todos os POA, sendo efluente bruto (A) e após os processos de: coagulação (B), foto-Fenton convencional - lâmpada (C), foto-Fenton convencional solar (D), eletroquímico a 3 mA/cm² (E), eletroquímico a 12 mA/cm² (F) e processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton) a 3 mA/cm² (G).

Tempo (min)	A	B	C	D	E	F	G
1,5	Acetonitrila	Acetonitrila	Acetonitrila	Acetonitrila	Acetonitrila	Acetonitrila	Acetonitrila
1,509	Isocianeto de metila	Isocianeto de metila	Isocianeto de metila	Isocianeto de metila	Isocianeto de metila	Isocianeto de metila	Isocianeto de metila
2,780	Tetraidrofurano	Tetraidrofurano	Tetraidrofurano	Tetraidrofurano	Tetraidrofurano	Tetraidro furano	Tetraidro furano
19,097	1- metil, Benzeno-2,4-dissocianato.	1- metil, Benzeno-2,4-dissocianato.	1- metil, Benzeno-2,4-dissocianato.	1- metil, Benzeno-2,4-dissocianato.	1- metil, Benzeno-2,4-dissocianato.	1- metil, Benzeno-2,4-dissocianato.	1- metil, Benzeno-2,4-dissocianato
20,361	Éter difenílico	Pequenos Traços	-	-	-	-	-
20,507	5- metil, 1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-one	Pequenos Traços	-	-	-	-	-
20,687	3- trifluoroacetoxy dodecane	Pequenos Traços	-	-	-	-	-

21,572	Piridina	Pequenos Traços	-	-	-	-	Pequenos traços	-
22,145	Álcool cetílico	Pequenos traços	-	-	-	-	-	-
22,366	Benzeno	Benzeno	Pequenos traços	Pequenos traços	Pequenos traços	Pequenos traços	Pequenos traços	Pequenos traços
22,910	hidroxitoluenobutila do	Pequenos Traços	-	-	-	-	-	-
23,240	Ergosta -5,22- dien-3-ol, acetato (3 Beta, 22 E) (derivados de esteróides)	Ergosta -5,22- dien-3-ol, acetato (3 Beta, 22 E) (derivados de esteróides)	-	-	-	-	-	-
24,837	Ácido octanóico	Ácido octanóico	-	-	-	-	-	-
24,885	Ácido fórmico	Ácido fórmico	-	-	-	-	-	-
24,930	Fenol	Fenol	-	-	-	-	Pequenos traços	-
25,924	Versalide (Musk)	Versalide (Musk)	-	-	-	-	-	-

Fonte: Autoria própria.

A presença do solvente acetonitrila mostrada na Tabela 14 deve-se a sua utilização para a dissolução do hormônio E2 e seus derivados. Após aplicação dos POA, verificou-se pequenos traços dos compostos e a eliminação da maioria identificados tanto no efluente bruto como após a coagulação química. Os compostos como o Fenol e o Versalide (Musk), que foram identificados no efluente bruto e após o tratamento por coagulação, foram eliminados em todos os POA.

4.4 Considerações finais

O efluente de esgoto apresenta grande quantidade de carga orgânica e compostos recalcitrantes. Mesmo após os tratamentos realizados em uma ETE, esses poluentes recalcitrantes ainda persistem e podem acarretar diversos problemas de saúde para os seres vivos.

A importância em se desenvolver um trabalho a partir do tratamento de esgoto com o hormônio E2 respalda-se no fato de que esse desregulador endócrino desestabiliza toda a parte da funcionalidade do organismo dos seres humanos, o que é preocupante.

Nesse estudo, desenvolveu-se um processo de coagulação química com a finalidade de retirar os sólidos suspensos do efluente e, assim, prosseguir com a utilização dos POA para degradação do E2, sendo monitorado pelo CLAE com uma concentração de 25 mg/L.

A realização da associação dos POA para o tratamento do efluente de esgoto contendo E2 permitiu determinar como cada POA contribui eficientemente para a diminuição das concentrações de todas os parâmetros avaliados.

Dessa forma, a qualidade final do efluente tratado pela coagulação química com os POA pode ser considerada compatível para fins de descarte com um tratamento, lembrando que esse efluente é descartado sem nenhum tipo de tratamento. Portanto, o método desenvolvido para o tratamento do efluente foi eficiente na proposta de descarte e de tratamento do esgoto contaminado com os poluentes emergentes.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

Considerando-se o tratamento de efluente de esgoto por coagulação, nota-se que, por si só, este método não é eficiente para a remoção de desreguladores endócrinos. Nesse sentido, torna-se necessário a implementação de novas alternativas que permitam a remoção desse e de outros micropoluentes. O emprego da coagulação química como tratamento de efluentes é interessante especialmente para a remoção das partículas coloidais e suspensas e, quando combinando com outras técnicas, torna-se possível resultar em um melhor tratamento para efluentes com grande quantidade de matéria orgânica.

O objetivo de propor um tratamento de efluente de esgoto com adição do hormônio –E2 pelo uso combinado dos métodos de coagulação (cloreto férrico) e POA (processo eletroquímico, foto-Fenton com irradiação solar e artificial- convencional) e processo conjugado (eletroquímico e foto-Fenton), visando o descarte em corpos hídricos, foi bem sucedido, e a melhor condição para o processo de coagulação foi obtida com a adição de FeCl_3 (25 g/L) em uma dosagem de 4,0 mL/L (resultando em uma concentração final de Fe^{2+} de 200 mg/L) e em pH 7,0. Sob esta condição, 100% e 98,5% da turbidez e DQO foram removidos, respectivamente.

Em relação às melhores condições para a coagulação química com FeCl_3 , obtiveram-se os resultados: dosagem = 4,0 mL/L, pH = 7,0, e concentração = 200 mg/L.

Já em relação à avaliação sobre as melhores condições experimentais do processo eletroquímico (3 e 12 mA/cm²), do processo foto-Fenton Lâmpada e Solar (convencional) e do processo conjugado (eletroquímico/Fenton), os resultados obtidos foram: 86,5%, 99,6%, 97,4%, 99,4% e 100%, respectivamente.

Foi possível verificar também, que apenas a coagulação química como forma de tratamento em uma ETE ainda não satisfaz o critério de descarte em corpos hídricos. Dessa forma, é necessário utilizar outra forma de tratamento para a remoção do E2 presente em esgoto doméstico. Em associação ao processo de coagulação, o uso dos POA nas condições experimentais mais adequadas (foto-Fenton convencional – lâmpada, foto-Fenton convencional solar, eletroquímico 3 mA/cm², eletroquímico 5 mA/cm² e o processo conjugado (eletroquímico/foto-Fenton - 3 mA/cm²) permitiu aumentar a eficiência de remoção de micropoluentes presentes no esgoto.

A utilização da radiação solar para o tratamento do efluente deste trabalho mostrou ser uma alternativa viável uma vez que resultou em um desempenho superior em comparação a fonte de radiação artificial, além de proporcionar um menor consumo energético de tratamento.

Os resultados obtidos permitiram agregar conhecimentos científicos sobre a natureza e caracterização deste efluente com a presença de micropoluentes e outros poluentes, além de possibilitar a compreensão dos mecanismos pelos quais o processo ocorre. Essas informações tornam possível a proposição de estratégias tanto para a resolução como para a otimização de procedimentos relacionados à área de tratamento de efluentes.

A utilização dos POA de forma conjugada permitiu obter um efluente em condições de ser descartado de forma segura e apropriada, permitindo a minimização da contaminação nos recursos hídricos por parte deste efluente. Portanto, a utilização dos POA de forma conjugada permitiu obter um efluente em condições de ser descartado de forma segura e apropriada, permitindo a minimização da contaminação nos recursos hídricos por parte deste efluente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDI, J.; YAHYANEZHAD, M.; SAKHAIE, S.; VOSSOUGH, M.; ALEMZADEH, I. Synthesis of porous $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ photocatalyst derived from zirconium metal organic framework for degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 103096, 2019.
- ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*, v. 99, p. 107–119, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>
- ADOU, E.K.; KOUAKOU, R.A.; EHOUMAN, D.A.; TYAGI, D.R.; DROGUI, P.; ABOUBY, K. Coupling anaerobic digestion process and electrocoagulation using iron and aluminium electrodes for slaughterhouse wastewater treatment. *Scientific African*, v. 16, n. 01238, 2022.
- AKTAŞ, Y.; GÖZMEN, B.; OTURAN, A.M. Degradation of phthalic acid by anodic oxidation in acidic aqueous solutions with high chromium content using boron-doped diamond anode. *Separation and Purification Technology*, v. 293, n. 121098, 2022.
- ALEIXO, R.K.J.; DA SILVA, F.L.; BARBOSA, D.A.; DE OLIVEIRA, S.M.; ANDRADE, S.L. Aplicação de métodos combinados de coagulação-eletrólise-fotocatálise solar para o tratamento de lixiviado do aterro sanitário de Catalão-GO. *Revista Processos Químicos*, v. 14, n. 27, p. 29-36, 2020.
- ALMEIDA, C.L.; GARCIA-SEGURA, S.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 103, p. 21-30, 2011.
- AMARAL, D. F.; MONTALVÃO, M. F.; MENDES, B. O.; ARAÚJO, A. P. C.; RODRIGUES, A. S. L.; MALAFAIA, G. *Sub-lethal effects induced by a mixture of different pharmaceutical drugs in predicted environmentally relevant concentrations on *Lithobates catesbeianus* (Shaw, 1802) (Anura, ranidae) Tadpoles*, 2019.
- ANDRADE, L.S.; MORAES, M.C.; ROCHA-FILHO, R.C.; FATIBELLO-FILHO, O.; CASS, Q.B. A multidimensional high performance liquid chromatography method coupled with amperometric detection using a boron-doped diamond electrode for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk. *Anal. Chim. Acta*, v. 654, p. 127-132, 2009.
- ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.
- AQUINO, D. F.S.; BRANDT, F. M. E.; CHERNICHARO, L. D. A. C. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão de literatura. *Eng. Sanit. Ambient*, v. 18, n. 3, 187-204, 2013.

ARIS, Z. A.; SHAMSUDDIN, S. A.; PRAVEENA, M. S. Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. *Environment International*, v. 69, p. 104-119, 2014.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2 (1): 557-572, 2014.

BALAKRISHNA, K.; RATH, A.; PRAVEENKUMARREDDY, Y.; GURUGE, K. S.; SUBEDI, S. A. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 137, p. 113-120, 2017.

BANDARRA, L.D.V. *Efeito da aplicação de Águas Residuais na produtividade e na qualidade de três genótipos de Miscanthus*. 2013. 93 f. Dissertação (Mestrado em Energia e Bioenergia. Faculdade de Ciências e Tecnologia), Universidade Nova de Lisboa, 2013.

BARBOSA, A. D.; DA SILVA, L. F.; DE PAULA, H. M.; ROMUALDO, L. L.; SANDOYAMA, G.; ANDRADE, L. S. Combined use of coagulation (M.oleifera) and electrochemical techniques in the treatment of industrial paint wastewater for reuse and/or disposal. *Water Research*, v.145, p. 153-161, 2018.

BARREIROS, L.; QUEIROZ, F. J.; MAGALHÃES, M. L.; SILVA, T. M. A.; SEGUNDO, A. M. Analysis of 17 β -Estradiol and 17 β -ethynylestradiol in biological and environmental matrices – A review. *Microchemical Journal*, v.126, p. 243-262, 2016.

BASTOS, R.K.X. Coliformes como indicadores da qualidade da água: alcance e limitações. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental L, 27, 2000, Porto Alegre. Anais. Rio de Janeiro: *Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2000.

BRASIL. Agência Nacional de Águas. *Atlas: despoluição de bacias hidrográficas* /Agência Nacional de Águas, Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, Brasília: ANA, 2020.

BELHAJ, D.; BACCAR, R.; JAABIRI, I.; BOUZID, J.; KALLEL, M.; AYADI, H.; ZHOU, L.J. Fate of selected estrogenic hormones in an urban sewage treatment plant in Tunisia (North Africa). *Science of the Total Environment*, v. 504, p. 154-160, 2015.

BIANCULLO, F.; MOREIRA, F.F.N.; RIBEIRO, R.A.; MANAIA, M.C.; FARIA, L.J.; NUNCES, C.O.; CASTRO-SILVA, M. S.; SILVA, T.M.A. Heterogeneous photocatalysis using UVA-LEDs for the removal of antibiotics and antibiotic resistant bacteria from urban wastewater treatment plant effluents. *Chemical Engineering Journal*, v. 367, p. 304-313, 2019.

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

BILAL, M.; BARCELÓ, D.; IQBAL, N. M. H. Occurrence, environmental fate, ecological issues, and redefining endocrine disruptive estrogens in water resources. *Science of the Total Environment*, v. 800, p. 149635, 2021.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 275, p. 121-135, 2014

BORBA, L.R. *Viabilidade do uso da moringa oleífera lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades*. 2001. 76f. Dissertação (Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa. 2001.

BOSCHETTI, M.; VINCENZI, D.; MANGHERINI, G.; BERNARDONI, P.; ANDREOLI, A.; GJESTILA, M.; CAMATTARI, R.; FUGATTINI, S.; CARAMORI, S.; CRISTINO, V.; PASTI, L.; CHENET, T.; BIGNOZZI, A.C. Modular stand-alone photoelectrocatalytic reactor for emergent contaminant degradation via solar radiation. *Solar Energy*, v. 228, p. 120-127, 2021.

BOHRER, K.J. **Quantificação de hormônios estrógenos em esgoto sanitário por HPLC-UV e avaliação de degradação por processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, p.97 , 2021.

BRILLAS, E.; MARTINEZ-HUITLE, C.A. *Synthetic diamond films: preparation electrochemistry, characterization and applications*. Wiley, New Jersey, 2011.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, v.12, p. 6570-6631, 2009.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012

BURKHOLDER, J.; LIBRA, B.; WEVER, P.; HEATHCOTE, S.; KOLPIN, D.; THORNE, P.S.; WICHMAN, M. Impacts of waste from concentrated animal feeding operations on water quality. *Environmental Health Perspectives*, v. 115, n.2, p. 308-312, 2007.

CALIMANN, A.F.; GAVRILESCU, M. *Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment – a review*. *Clean – Soil Air Water*, n. 37, p. 277-303, 2009.

ÇALIK, Ç.; ÇİFÇİ, I.D. Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 304, n. 114234, 2022.

CAVALCANTI, J. E. *Manual de tratamento de efluentes industriais*. São Paulo: Engenho, 2 ed., 2016

CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GOMES, J.; DE MARCOS, I.F.; RODRIGO, M.A. & LOBATO, J. Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique. *Journal of Chemical Education*, v.83, p.1204-1207, 2006.

CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, A.M. Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenols aqueous wastes using boron-doped diamond anodes". *Electrochim. Acta*, v. 49, n. 26, p. 4641-4650, 2004.

CAO, W.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater treatment by combined anaerobic baffled reactor and UV/H₂O₂ processes. *Chemical Engineering Research and Design*. v.89, p.1136-1143, 2011.

CARVALHO, A. R.; CARDOSO, V.; RODRIGUES, A.; BENOLIEL, M. J.; DUARTE, E. Fate and Analysis of Endocrine-Disrupting Compounds in a Wastewater Treatment Plant in Portugal. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.227, n.6, p.202, 2016.

CETESB, Ficha de informação toxicológica – cobre. *Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental*, 2012. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>> Acesso em: 03 fev 2022.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. v. 38, p.11-41, 2004.

CHEN, W. et al. Microstructure of boron doped diamond electrodes and studies on its basic electrochemical characteristics and applicability of dye degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, 2020.

CHERNICHARO, C. A. L. *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: reatores anaeróbios*. Vol 5. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2008.

CHONG, M.N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion or combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11-12, p.1857-1862, 1994.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSON, A. S.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 83, p. 769 – 776, 2008.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n° 001, de 21 de janeiro de 1986. Disponível em: <http://www.lei.adv.br/> . Acesso em 20/1/2022, às 16:22. _____ . Resolução n° 357, de 18 de junho de 2005. Disponível em <https://www.gov.br/mma/pt-br> : . Acesso em: 20/1/2022, às 17:08.

CORDELL, D.; WHITE, S. Life's Bottleneck: Sustaining the World's Phosphorus for a Food Secure Future. *Annual Review of Environment and Resources*, Palo Alto, v. 39, n. 1, p. 161-188, 2014.

CÓRDOVA, R. N. Otimização do processo UV / H₂O₂ aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado biologicamente. *Florianópolis*, 2019.

CUNHA, D.S.G.; SOUZA-CHAVES, D.M.B.; BILA, M.D.; BASSIN, P.J.; VECITIS, D.C.; DEZOTTI, M. Insights into estrogenic activity removal using carbono nanotube electrochemical filter. *Science of the Total Environment*. v. 678, p. 448-456, 2019.

DA SILVA, L.F.; BARBOSA, A.D.; DE PAULA, H.M.; ROMUALDO, L.L. & ANDRADE, L.S. Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water. *Water Research*, v. 101, p. 467-475, 2016.

DA SILVA, LARISSA FERREIRA. Tratamento de efluente de indústria de tinta por processos conjugados de coagulação e oxidativo avançado. 2022. 77 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Catalão, Catalão, Goiás, 2022

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. Introduction to environmental engineering, 2nd Edition, McGraw-Hill, Inc, 1991.

DE AMORIM, K, P.; ANDRADE, L.S. Degradação Eletroquímica de Antibióticos de uso veterinário utilizando eletrodo de diamante dopado com boro. Catalão, PIBIC, 2012.

DE AMORIM, K.P.; ROMUALDO, L.L.; ANDRADE, L.S. Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway. *Separation and Purification Technology Journal*, v.120, p.319-327, 2013.

DE AMORIM, K.P.; ROMUALDO, L.L.; ANDRADE, L.S. Performance and Kinetic-Mechanistic Aspects in the Electrochemical Degradation of Sulfadiazine on Boron-Doped Diamond Electrode. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 25, 1484-1492, 2014.

DE JESUS GAFFNEY, V.; ALMEIDA, C.M.; RODRIGUES, A.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M.J.; CARDOSO, V.V. Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. *Water Research*, v. 72, p. 199-208, 2015.

DE LAAT, J.; GALLARD, H. Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*, n. 42, p. 405, 2006.

DE BARROS, M.D.C.R.; RIBEIRO, C.M.; NA-SUMODJO, T.P.; JULIÃO, D.S.S.M.; SERRANO, P.H.S. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, Produção e Caracterização. *Química Nova*, v. 28, n. 02, p. 317-325, 2005.

DELLA-FLORA, A.; WILDE, L.M.; LIMA, D.; LIMA, C.E.; SIRTORI, C. Combination of tertiary solar photo-Fenton and adsorption processes in the treatment of hospital wastewater: The removal of pharmaceuticals and their transformation products. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 105666, 2021.

DE OLIVEIRA, J.; CHADILI, E.; TURIES, C.; BRION, F. L.; COUSIN, X.; HINFRAY, N. A comparison of behavioral and reproductive parameters between wild-type, transgenic and mutant zebrafish: could they all be considered the same “zebrafish” for regulatory assays on endocrine disruption? *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol*, n. 239, p. 108879, 2021.

DE OLIVEIRA, S.M.; DA SILVA, F.L.; BARBOSA, D.A.; ROMUALDO, L.L.; SANDOYAMA, G.; ANDRADE, S. L. Landfill leachate treatment by combining coagulation and advanced electrochemical oxidation techniques, *ChemElectroChem*, v. 6, p. 1427-1433, 2019.

DIAS, F.F.; SILVA, V.B.P.; SANTOS, S.M.de.F.A.; ANDRADE, P.G.J.; ALBUQUERQUE, T.L.I. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). *Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology*, v. 4, n. 03, p. 4-9, 2018.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, D.A. *Métodos e Técnicas de tratamento de Água*. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005.

DI BERNARDO, L.; PAZ, S. L. P. *Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água*. Volume 1. São Carlos: LDiBe, 2008.

DOS SANTOS, J.A. Tratamento de águas contaminadas com corantes azóicos pela aplicação de processos oxidativos avançados fotoquímicos, eletroquímicos e fotoeletroquímicos utilizando radiação UVA e solar. 2018. 134 f. Tese de doutorado (Pós-graduação em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 100, n. 102, p. 475-502, 2003.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, M.J.; GIL, J.; EXPÓSITO, J.A.; MARTÍN, S.I. Solar-photo-Fenton treatment of wastewater from the beverage industry: Intensification with ferrioxalate. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 612-620, 2015.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; ZAMORA, P. P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

EL-GHENYMY, A.; CABOT, L, P.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, A.J.; RODRÍGUEZ, M.R.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Mineralization of sulfanilamide by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton in a pre-pilot plant with a Pt/air-diffusion cell. *Chemosphere*, v. 91, p. 1324-1331, 2013.

EMBRAPA. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/sistema_plantio_direto/arvore/CONT000fx4zs_nbz02wyiv80u5vcsvlbqqjku.html>. Acesso em: 02 fev 2022.

FABRETI, A.A. *Pós-tratamento de efluente de lagoa de estabilização através de processo físico-químico*. 2006. 179f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FENG, L.; SERNA-GALVIS, A.E.; OTURAN, N.; GIANNAKIS, S.; TORRES-PALMA, A.R.; OTURAN, A. M. Evaluation of process influencing factors, degradation products, toxicity evolution and matrix-related effects during electro-Fenton removal of piroxicam from waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 103400, 2019.

FENTON, H.J.A. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. v. 65, p. 899, 1894.

FERREIRA, P.A. Occurrence and detections of endocrine disrupters in sewage treatment plant: environmental complications. *Ver. Bras. Farm.* n. 93, p. 255-264, 2012.

FLOX, C.; GARRIDO, A.J.; RODRÍGUEZ, M.R.; CENTELLAS, F.; CABOT, L.P.; ARIAS, C.; BRILLA, E. Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped Diamond electrode. *Electrochimica Acta.*, v.50, n. 18, p.3685-3692, 2005.

FOLLMANN, M.D.V.H.; SOUZA, E.; BATTISTELLI, A.A.; LAPOLLI, R.F.; LOBO-RECIO, A. M. Determination of the optimal electrocoagulation operational conditions for pollutant removal and filterability improvement during the treatment of municipal wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, v. 36, n. 101295, 2020.

FRANÇA, J.F.; PICKLER, T.B.; JOZALA, A.F.; DOS SANTOS, C.A.; BATISTA, B.L.; PEDRON, T.; VIEIRA, R.A.L.; GROTTTO, D. Determination of 17 alfa ethinylestradiol and toxic metals in surface Waters and estimation of daily intake. *Environmental. Monit. Assess.* n. 192, p. 21, 2020.

GALLEGOS, A. A.; GARCÍA, Y. V.; ZAMUDIO, A. Solar hydrogen peroxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, [s. l.], v. 88, n. 2, p. 157– 167, 2005.

GAMA, M.R. Processos Fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. *Revista de Virtual Química*, v.4, n. 6, p. 777-787, 2012.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, G. MELO, S. M. M.; MARTÍNEZ-HUITLE, A. C. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes a general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other Technologies. *J. Electroanal. Chem.*, v. 801, p. 267299, 2017.

GARCIA-SEGURA, S.; ANOTAI, J.; SINGHADECH, S.; LU, C.M. Enhancement of biodegradability of o-toluidine effluents by electro-assisted photo-Fenton treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 106, p. 60-67, 2017.

GARCIA-SEGURA, S.; CAVALCANTI, B.E.; BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 588-598, 2014.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, Á. M. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, v. 191, p. 189-197, 2017.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, Á. M. Optimization of solar-driven photo-electro-Fenton process for the treatment of textile industrial wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, v. 24, p. 49-55, 2018.

GRASEL, M. A. Determinação de sulfeto de hidrogênio nas proximidades de estações de tratamento de esgoto em Curitiba-PR, Brasil. 2014. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

GREGORY, J.; DUAN, J. Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure and Applied Chemistry*. v. 73, n. 12, p. 2017–2026, 2001.

GUZMÁN, J.; MOSTEO, R.; SARASA, J.; ALBA, A.J.; OVELLEIRO, L.J. Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. *Separation and Purification Technology*, v. 164, p. 155-162, 2016.

HALLIWELL, S. C. et al. *Investigations of the co-doping of boron and lithium into CVD diamond thin films*. *Diamond and Related Materials*, v. 76, p. 115–122, 2017.

HAMILTON, A.L.; SHIRAIISHI, F.; NAKAJIMA, D.; BOAKE, M.; LIM, P. R.; CHAMPEAU, O.; TREMBLAY, A.L. Assessment of the efficacy of an advanced tertiary sewage treatment plant to remove biologically active chemicals using endocrine and genotoxicity bioassays. *Emerging Contaminant*, n. 7, p. 124-131, 2021.

HERTEL, S.; NAVARRO, P.; DEEGENER, S.; KÖRNER, I. Biogas and nutrients from blackwater, lawn cuttings and grease trap residues-experiments for Hamburg's Jenfelder au district. *Energy Sustainability & Society*, v. 5, p. 1-17, 2015.

HOGA, C.A.; ALMEIDA, F.L.; REYES, F.G. A review on the use of hormones in fish farming: analytical methods to determine their residues. *CYTA. J. Food*. n. 16, p. 679-691, 2018.

JELIC, A.; GROS, M.; PETROVIC, M.; GINEBREDA, A.; BARCELÓ, D. Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment. *The Handbook of Environmental Chemistry. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer Heidelberg Dordrecht London New York*, 2012.

JIA, C.; WANG, Y.; ZHANG, C.; QUIN, Q. UV-TiO₂ Photocatalytic Degradation of Landfill Leachate. *Water Air Soil Pollut*, v. 217, p. 375-385, 2011.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 7^a ed. Rio de Janeiro: ABES, 2014.

KAHN, L.G.; PHILLIPAT, C.; NAKAYAMA, S.F.; SLAMA, R.; TRASANDE, I. Endocrine-disrupting chemicals: implications for human health. *The Lancet Diabetes & Endocrinology*, n. 8, p. 719-730, 2020.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 38, p. 7-16, 2008.

KAUR, P.; PARK, Y.; SILLANPÄÄ, M.; IMTEAZ, A.M. Synthesis of a novel SnO₂/graphene-like carbon/TiO₂ electrodes for the degradation of recalcitrant emergent pharmaceutical pollutants in a photo-electrocatalytic system. *Journal of Cleaner Production*, v. 313, n. 127915, 2021.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Research*, n. 47, p. 833-840, 2013.

KOOIJMAN, G.; DE KREUK, M.K.; HOUTMAN, C.; VAN LIER, B.J. Perspectives of coagulation / flocculation for the removal of pharmaceuticals from domestic wastewater: A critical view at experimental procedures. *Journal of Water Process Engineering*, v. 34, n. 101161, 2020.

KULKARNI, P.; OLSON, D.N.; RASPANTI, A.G.; GOLDSTEIN, R.E.R.; GIBBS, G.G.; SAPKOTA, A.; SAPKOTA, R. A. *Antibiotic Concentrations Decrease during Wastewater Treatment but Persist at Low Levels in Reclaimed Water*. *Environmental Research and Public Health*, v. 14, p. 668, 2017.

LANGE, L. C.; ALVES; AMARAL, J. F.; M. C. S, MARAL.; MELO JÚNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Eng. sanit. ambient.* v.11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LEE, C.; YONN, J. Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $h\nu/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. *Chemosphere*, v. 54, n. 10, p. 923-934, 2004.

LEME, E. J. A. *Manual prático de tratamento de águas residuárias*. São Paulo: EdUFSCar, 2010.

LEWAN, L.; ANDERSSON, M. & MORALES GOMEZ, P. The use of *Artemia salina* in toxicity testing. *Atla: Altern. Lab. Anim.*, v.20, p. 297-301, 1992.

LIBÂNIO, M. *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*. 3.ed. Campinas: Editora Átomo, 2010.

LI-JIE, D.; WEI, L. Countermeasures on Feces Pollution in Joining Area of Town and Country. *China Environmental Management*, 2003.

LI, M.; ZHOU, M.; QIN, X. A feasible electro-Fenton treatment of landfill leachate diluted by electro-Fenton effluente: Evaluation of operational parameters, effect of dilution ratio and assessment of treatment cost. *Journal of Water Process Engineering*, v. 47, n. 102754, 2022.

LIU, X. et al. Morphology and structure of Ti-doped diamond films prepared by microwave plasma chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, v. 442, p. 529– 536, jun. 2018.

LOFRANO, G.; LIBRALATO, G.; CASABURI, A.; SICILIANO, A.; IANNECE, P.; GUIDA, M.; PUCCI, L.; DENTICE, F.E.; CAROTENUTO, M. Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis. *Science of the Total Environment*, v. 624, p. 461-469, 2018.

LOUROS, L.V.; LIMA, D.L.D.; LEITÃO, H.J.; ESTEVES, I.V.; NADAIS, A.G.H. Impacto of UASB reactors operation mode on the removal of estrone and 17 – ethinylestradiol from wastewaters. *Science of the Total Environment*, n. 764, p. 144291, 2021.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R. *Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados*. Revista DAE, p.49-63, 2015.

LUO, Y.; GUO, W.; HAO, H.; DUC, L.; IBNEY, F. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. n.473–474, p. 619–641, 2014.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473–474, p. 619–641, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>

MACHADO, A.E.H.; XAVIER, T.P.; SOUZA, D.R.; MIRANDA, J.A.; MENDONÇA DUARTE, E.T.F.; RUGGIERO, R.; OLIVEIRA, L.; SATTLER, C. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. *Solar Energy*, v.77, p.583-589, 2004.

MACHADO, G.R. **Estudo da remoção de contaminantes emergentes em estação de tratamento de esgoto equipada com biorreator acoplado a filtração por membrana: Uma alternativa para a produção de água de reuso**. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos – SP, p. 116, 2022.

MAFIOLETI, J.P. *Avaliação da degradação da cafeína em amostras de água usando espectrofotometria após tratamento com processos oxidativos avançados*. 2014. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Química) - Centro Universitário UNIVATES, 2014.

MAHER, K.E.; O'MALLEY, N.K.; HEFFRON, J.; HUO, J.; MAYER, K.B.; WANG, Y.; MCNAMARA, J.P. Analysis of operational parameters, reactor kinetics, and floc characterization for the removal of estrogens via electrocoagulation. *Chemosphere*, n. 220, p. 1141-1149, 2019.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MANIAKOVA, G.; SALMERÓN, I.; ALISTE, M.; POLO-LÓPEZ, I. M.; OLLER, I.; MALATO, S.; RIZZO, L. Solar photo-Fenton at circumneutral pH using Fe(III)-EDDS compared to ozonation for tertiary treatment of urban wastewater: Contaminants of emerging concern removal and toxicity assessment. *Chemical Engineering Journal*, v. 431, n. 133474, 2022.

MARTINEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166-167, p. 604-643, 2015.

MARTÍN, M. M. B.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.L.; GARCIA SÁNCHEZ, J.L.; CASAS LOPEZ J.L.; MALATO RODRÍGUEZ, S. Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, v. 43, n. 15, p. 3838-3848, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Current Opinion In Electrochemistry*, [s.1.], v. 11, p. 62-71, 2018.

MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; ECHEVERRY-GALLEGO, A.R.; SERNA-GALVIS, A.E.; VILLARREAL, M.J.; BOTERO-COY, M.A.; HERNÁNDEZ, F.; TORRES-PALMA, A.R.; MONCAYO-LASSO, A. Treatment of wastewater effluents from Bototá – Colombia by the photo-electro-Fenton process: Elimination of bacteria and pharmaceutical. *Science of the Total Environment*, v. 772, n.144890, 2021.

MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; SERNA-GALVIS, A.E.; IBÁÑEZ, M.; HERNÁNDEZ, F.; ÁVILA-TORRES, Y.; TORRES-PALMA, A.R.; MONCAYO-LASSO, A. Treatment of two sartanantypertensives in water by photo-electroFenton using BDD anodes: Degradation kinetics, theoretical analyses, primary transformations and matrix effects. *Chemosphere*, v. 270, n. 129491, 2021.

MAWIOO, P. M.; RWEYEMAMU, A.; GARCIA, H. A.; HOOIJMANS, C. M.; BRDJANOVIC, D. Evaluation of a microwave based reactor for the treatment of blackwater sludge. *Scientes Total Environmental*, v. 548-549, p. 72-81, 2016.

MELIN, V.; SALGADO, P.; THIAM, A.; HENRÍQUEZ, A.; MANSILLA, D. H.; YÁÑEZ, J.; SALAZAR, C. Study of degradation of amitriptyline antidepressant by different electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v. 274, n. 129683, 2021.

MENG, X.; BANG, S.; KORFIATIS, P.G. Effects of silicate sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research*, v. 34, n.4, p.1255-1261, 2000.

MIGLIORINI, F. L. et al. *Doped diamond electrodes on titanium substrates with controlled sp²/sp³ hybridization at different boron levels*. *Thin Solid Films*, v. 564, p. 97–103, ago. 2014.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

MORAES, C.F.; GORUP, F.L.; ROCHA, S.R.; LANZA, V.R.M.; PEREIRA, C.E. Photoelectrochemical removal of 17-β-estradiol using a RuO₂-graphene electrode. *Chemosphere*, n. 162, p. 99-104, 2016.

MORATÓ-CRUZ, C.; LUCAS, D.; LLORCA, M.; MOZAZ-RODRIGUES, S.; GORGA, M.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; VICENT, T.; SARRÁ, M.; MARCO-URRE, E. Hospital wastewater treatment by fungal bioreactor: removal efficiency for pharmaceuticals and endocrine disruptor compounds. *Sci. Total Environ.* n.493, p. 365-376, 2014.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation process: A review on their application to synthetic and real wastewater. *Applied Catalysis B:Environmental*, v. 202, p. 217-261, 2017.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.

- MUTLU, O.; DEMIRKOL, G.T.; CETIN, E. Removal of natural organic matter from drinking water by hybrid coagulation/adsorption-membrance filtration-fresenius. *Environ. Bull*, v. 26, p. 499-509, 2017.
- NAIMI, I.; BELLAKHAL, N. Removal of 17 - β -Estradiol by Electro-Fenton Process. *Science Research*, v. 3, p. 880-886, 2012.
- NAS, B.; DOLU, T.; ARGUN, E.M.; YEL, E.; ATES, H.; KOYUNCU, S. Comparison of advanced biological treatment and nature-based solutions for the treatment of pharmaceutically active compounds (PhACs): A comprehensive study for wastewater and sewage sludge. *Science of the Total Environment*, n. 779, p. 146344, 2021.
- NEYES, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v.98, n1-3, p. 33-50, 2003.
- NOGUEIRA, P.F.R.; GUIMARÃES, R.J. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Water Research*, v.34, n.3, p.895-901, 2000.
- NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; OLIVERIA, M.C.; VILLA, R.D. Fundaments and environmental applications of fenton and photo-fenton processes. *Química Nova*, v.30, n.2, p. 400-408, 2007.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.
- OSEMWENGIE, I.L. & STEINBERG, S. On-site solid-phase extraction and laboratory analysis of ultra-trace synthetic musks in municipal sewage effluent using gas chromatography-mass spectrometry in the full-scan mode. *Journal of Chromatography A*, v. 932, p. 107-117, 2001.
- OTURAN, N.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Application. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, [s.l.], p.193-221, 2018.
- PADMAJA, K.; CHERUKURI, J.; REDDY, A.M. A comparative study of the efficiency of Chemical coagulation and electrocoagulation methods in the treatment of pharmaceutical effluente. *Journal of Water Process Engineering*. n. 34, p. 101153, 2020.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 2191-2199, 2005.
- PANIZZA, M.; CERISOLLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemistry Revision*, v. 109, p. 6541-6569, 2009.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical degradation of gallic acid on a BDD anode. *Chemosphere*, v. 77, p. 1060-1064, 2009.
- PAULO, P.L.; AZEVEDO, C.; BEGOSSO, L.; GALBIATI, A. F.; BONCZ, M. A. Natural Systems treating greywater and blackwater on-site: integrating treatment, reuse and landscaping. *Ecol. Eng.* v. 50, p. 95-100, 2013.

PAVANELLI, G. *Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada*. 233 p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos – São Paulo, 2001.

PAVLOV, S. G. et al. Dynamics of infrared excitations in boron doped diamond. *Diamond and Related Materials*, v. 92, p. 259–265, fev. 2019.

PELLENZ, L.; BORBA, H.F.; DAROIT, J.D.; LASSEN, M.F.M.; BARONI, S.; ZORZO, F.C.; GUIMARÃES, E.R.; ESPINOZA-QUIÑONES, R.F.; SEIBERT, D. Landfill leachate treatment by a boron-doped Diamond-based photo-electro-Fenton system integrated with biological oxidation: A toxicity, genotoxicity and by products assessment. *Journal of Environmental Management*, v. 264, n. 110473, 2020.

PEREIRA, G.F.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R. Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boro doped diamond anode. *Chemistry Engineering Journal*, v. 198-199, p. 282-288, 2012.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA, H. J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, n.1, p. 63-74, 2002.

PEREIRA DE ASSUNÇÃO, G. *Avaliação da produção de metano no biogás frente a diferentes diluições do dejetos bovino e a influência nutricional*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão – GO, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão-GO, p. 95, 2020.

PERINI, L.A.J.; TONETTI, L.A.; VIDAL, C.; MONTAGNER, C.C.; NOGUEIRA, P.F.R. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicilina, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluents after biological treatment via photo-Fenton process under ultravioleta germicidal irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 224, p. 761-771, 2018.

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

PIGNATELLO, J.J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. Iron compounds and the mechanism of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates. *Crit. Rev. Environ. Sei. Tech.*, v. 36, pp. 1-84, 2006.

PLESKOV, Y. V. Synthetic diamond, a new electrode material for electroanalysis. *J. Anal. Chem.* v.55, 1045-1050, 2000.

POURAN, S.R.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W. “Review on the main advances in photoFenton oxidation system for recalcitrante wastewaters” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 53-69, 2015.

POWLEY, H.R.; DÜRR, H.H.; LIMA, A.T.; KROM, M.D.; VAN CAPPELEN, P. Direct discharges of domestic wastewater are a major source for phosphorus and nitrogen to the Mediterranean Sea. *Environmental Science Technology*, v. 50, p. 8722-8730, 2016.

PUCKOWSKI, A.; MIODUSZEWSKA, K.; LUKASZEWICZ, P.; BORECKA, M.; CABAN, MASZKOWSKA, J.; STEPNOWSKI, P. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Bioaccumulation and analytics of pharmaceutical residues in the environment. A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. v. 127, p. 232-255, 2016.

RAUF, M.A; ASHRAF, S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 151, p. 10-18, 2009.

REN, G.; ZHOU, M.; ZHANG, Q.; XU, X.; LI, Y.; SU, P. A novel stacked flow-through electro-Fenton reactor as decentralized system for the simultaneous removal of pollutants (COD, NH₃-N and TP) and disinfection from domestic sewage containing chloride ions. *Chemical Engineering Journal*, v. 387, p. 124037, 2020.

REUNGOAT, J.; ESCHER, B.I.; MACOVA, M.; ARGAUD, F.X.; GERNJAK, W.; KELLER, J. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, v. 46, n. 3, p. 863-872, 2012.

RIBEIRO, P. J.; SARINHO, L.; NEVES, C.M.; NUNES, I.M. Valorisation of residual iron dust as Fenton catalyst for Pulp and paper wastewater treatment. *Environmental Pollution*, v. 310, n. 119850, 2022.

RICARDO, A.I.; PAIVA, B.A.V.; PANIAGUA, S.E.C.; TROVÓ, G.A. Chloramphenicol photo-Fenton degradation and toxicity changes in both surface water and a tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant at near-neutral conditions. *Chemical Engineering Journal*, v. 347, p. 763-770, 2018.

RODRIGUES-MOZAZ, S. et al. Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. *Environment International*, v. 140, n.105733, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105733>.

SALAMANCA, M.; LÓPEZ-SERNA, R.; PALACIO, L.; HERNÁNDEZ, A.; PRÁDAMOS, P.; PEÑA, M. Study of the rejection of contaminants of emerging concern by a biomimetic aquaporin hollow fiber forward osmosis membrane. *J. Water Process. Eng.*, n. 40, p. 101914, 2021.

SALVADOR, T. *Degradação de corantes têxteis por processos oxidativos avançados do tipo Fenton*. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SANTOS, M. P.J.; NETO, P.C.L.; FREITAS, S. M.; MALPASS, P. R. G.; FERREIRA, C. D.; DE CASTRO, M. C. *Tratamento eletroquímico de chorume empregando diferentes eletrodos*. Research Society and Development, v. 10, n.15, 2021.

SANTOS, H.R. *Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbico de leito expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por*

sedimentação ou flotação. 2006. 331 f. Tese (Programa de Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SAYIN, E.F.; KARATAS, O.; ÖZBAY, I.; GENGEÇ, E.; KHATAEE, A. Treatment of real printing and packaging wastewater by combination of coagulation with Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, v. 306, n. 135539, 2022.

SCHLEICHER, A. T. *Remoção de estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano*. 2013. 126f. Dissertação (Programa de Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia, Brasília, 2013.

SCHRANK, S.G. *Tratamento de efluentes da indústria de couros através de Processos Avançados de Oxidação*. Florianópolis, 206 f, 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SILLANPAA, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, v. 208, p. 56-76, 2018.

SILVA, L. A. *Síntese e Caracterização de nanopartículas de hematita e de ferro zerovalente sintetizadas a partir de cloreto férrico*. Florianópolis, 128 f., 2015. Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

SILVA, L.J.; DE PINTO, F. R.; AMARAL, L. A.; GARCIA-CRUZ, C. H. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) from aqueous solution using exopolysaccharide and biomass produced by *Colletotrichum* sp. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, n. 40- 42, p. 7878 - 7886. 2014.

SILVA, C.P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Process for the elimination of estrogenic steroid hormones from water; a review. *Environmental Pollution*, v.165, p. 38-28, 2012.

SILVA, C. DEM.; PORTO, C. DE A.; RODRIGUES, E. M. R.; SILVA, E. L.; JÚNIOR, R. H. DOS A. Pré-tratamento de efluente de laticínio visando à remoção da turbidez. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL*, 7., 2016, Campina Grande. Anais... Campina Grande-PB:IBEAS,2016

SIRES, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation Technologies. A review. *Environmental International*, v. 40, p. 212-229, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.envint.2011.07.012>.

SOUZA, C.R.; DA SILVA, L.T.; DOS SANTOS, Z.A.; TAVARES, G.R.C. Tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar por processo oxidativo avançado: UV/H₂O₂. *Engenharia Sanit. Ambient.*, v. 24, n.3, p. 601-611, 2019.

SOPAJ, F.; OTURAN, N.; PINSON, J.; PODVORICA, F.; OTURAN, A.M. Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 199, p. 331- 341, 2016.

SKORONSKI, E.; FERRARI, A.; FERANDES, M.; ELY, C.; JOÃO, J.J. Performance of a Fenton reactor on an industrial scale applied to the removal of phenols in a waste recovery plant from the pulp and paper industry. *Revista ambiente & Água*, v. 10, n. 4, 2015.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence control and fate of contaminants of emergin concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 372, p. 17-36, 2019.

SU, C.; CUI, Y.; LIU, D.; ZHANG, H.; BANINLA, Y. Endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment of China: Which chemicals are the prioritized ones? *Sci. Total Environ*, n. 720, p. 137652, 2020.

SUEYOSHI, K.H. Propriedades coloidais e reológicas de suspensões de bentonita aditivadas com poliacrilamida e cloreto de sódio. 1994. Dissertação de Mestrado (Faculdade de Engenharia Mecânica), UNICAMP, 1994.

TAHREEN, A.; JAMI, S. M.; ALI, F. Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. *Journal of Water Process Engineering*, n. 37, p. 101440, 2020.

TANG, Y. et al. Electrochemical oxidative degradation of X-6G dye by boron-doped diamond anodes: Effect of operating parameters. *Chemosphere*, v. 258, p. 127368, 2020.

TEIXEIRA, C. B. A. P.; JARDIM, W. F. *Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos*. Caderno temático. v.3, 2004.

TORRES, N. H.; AGUIAR, M. M.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.; MACHADO, Â. M.; CAVALCANTI, E. B.; TORNISIELE, V. L. Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. *Environ. Monit. Assess*, n. 187, p. 379, 2015.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. *Microbiologia*. 10^o ed. Porto Alegre, Artmed, 934 p, 2012.

TRIGUEROS, G.E.D.; BRAUN, L.; HINTERHOLZ, L.C. Environmental and economic feasibility of the treatment of dairy industry wastewater by photo-Fenton and electrocoagulation process: Multicriteria optimization by desirability function. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, v. 427, n. 113820, 2022.

VILLEGAS-GUZMAN, P.; GIANNAKIS, S.; RTIMI, S.; GRANDJEAN, D.; BENSIMON, M.; DE ALENCASTRO, F.L.; TORRES-PALMA, R.; PULGARIN, C. A green solar photo-Fenton process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 219, p. 538-549, 2017.

VOGELPOHL, A.; KIM S-M. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Journal Ind. Chemistry*, v.10, p.33-40, 2004.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 762-787, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>

WANG, Y.; WANG, N.; LI, M.; BAI, M.; WANG, H. Potassium ferrate enhances ozone treatment of pharmaceutical wastewaters: Oxidation and catalysis. *Journal of Water Process Engineering*, v. 49, n. 103055, 2022.

WELSHONS, V.W.; THAYER, A.K.; JUDY, M.B.; TAYLOR, A.J.; CURRAN, M.E. SAALVOM, S.F. Large effects from small exposures I. Mechanisms for endocrine-disrupting chemicals with estrogenic activity. *Environmental Health Perspect*, n.111, p. 994-1006, 2003.

WHARTON, W.; GLEASON, E.C.; OLSON, R.S.; CARLSSON, M.C.; ASTHANA, S. Neurobiological underpinnings of the estrogen – mood relationship. *Curr. Psychiatr. Ver.* n.8, p. 247-256, 2012.

WISE, A.; O'BRIEN, K.; WOODRUFF, T. Are Oral Contraceptives a Significant Contributor to the Estrogenicity of Drinking Water? *Environmental Science & Technology*, v. 45, n. 1, p. 51–60, 2011.

XU, J.; SUN, M.; ZHANG, C.; WU, M.; FU, D. Electrochemical mineralization of direct blue 71 with boron-doped diamond anodes: Factor analysis and mechanisms study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 107031, 2022.

YONGMEI, L.; ZHANG, AI. Removal of steroid estrogens from waste activated sludge using Fenton oxidation: Influencing factors and degradation intermediates. *Chemosphere*. v. 105, p. 24-30, 2014.

YOO, D.K.; WOO, H.C.; JHUNG, S.H. Removal of particulate matter with metal-organic framework-incorporated materials. *Coord. Chem. Rev.* n. 422, 213477, 2020.

ZHANG, S.; LEI, Z.; DZAKPASU, M.; LI, Q.; LI, Y-Y, LI.; CHEN, R. Removal of trace organic contaminants in municipal wastewater by anaerobic membrane bioreactor efficiencies, fates and impact factors. *J. Water Process. Eng.* n.40, p. 101953, 2021.

ZHANG, Y.; JOHNSON, A.C.; SU, C.; ZHANG, M.; JÜRGENS, M.D.; SHI, Y.; LU, Y. Which persistent organic pollutants in the rivers of the Bohai region of China represent the greatest risk to the local ecosystem? *Chemosphere*, n. 178, p. 11-18, 2017.