UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS UTILIZADOS NA DEGRADAÇÃO DO 17α -ETINILESTRADIOL: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, COMPARAÇÃO ENTRE OS PRINCIPAIS MÉTODOS E ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

Jessica Nayara Rodrigues Bezerra

Campo Grande – MS
2024

JESSICA NAYARA RODRIGUES BEZERRA

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS UTILIZADOS NA DEGRADAÇÃO DO 17A-ETINILESTRADIOL: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, COMPARAÇÃO ENTRE OS PRINCIPAIS MÉTODOS E ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como requisito básico para a conclusão do curso de Bacharelado em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Patrícia Cristina de Araújo Puglia de Carvalho.

Campo Grande, 20 de dezembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br PATRICIA CRISTINA DE ARAUJO PUGLIA DE CAR
Data: 07/01/2025 13:09:07-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Patrícia Cristina de Araújo Puglia de Carvalho - UFMS
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

Documento assinado digitalmente
gov.br ANTONIO KAIQUE CANATTO
Data: 09/01/2025 11:48:21-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Me. Antonio Kaique Canatto

Documento assinado digitalmente
gov.br SERGIO CARVALHO DE ARAUJO
Data: 09/01/2025 11:36:26-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Sérgio Carvalho de Araújo – UFMS
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul

O sucesso é medido não pela posição que se atinge na vida, mas pelos obstáculos que tiveram de ser superados em busca do sucesso.

– Booker T. Washington

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por me iluminar em cada uma das etapas dela, me ordenando para ser forte e corajosa e não me apavorar nem desanimar, pois Ele está comigo por onde eu andar.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Irene Rocha Rodrigues e Reginaldo Caetano Bezerra, e meus avós, Zuza Rocha Rodrigues e Jesus Dias de Queiroz, pelos ensinamentos, por me apoiarem e me incentivarem a ir em busca dos meus sonhos e por cada esforço que fizeram e ainda fazem por mim. As conquistas são não só por mim, mas também por vocês.

Agradeço também ao meu companheiro, Victor Greco, por toda a parceria e auxílio no decorrer desse trabalho, e aos meus amigos, àqueles que acompanharam essa trajetória, alguns ainda que de longe, me incentivando e se alegrando com minhas realizações, dentre eles: Carla Castro, Cynthia Barbosa, Giulianne Bizerra, Jéssica Oliveira, Maria Eduarda Ferreira, e Sandro Henrique.

Agradeço à minha orientadora, Patrícia, pelo conhecimento transmitido, pelos desafios propostos me fazendo ir além do que eu imaginava ser capaz, por nossas leves e divertidas conversas e pela orientação nesse trabalho. Aproveito para agradecer cada um dos professores que já fizeram parte da minha educação, afinal, até aqui foi uma longa e árdua construção, com muitas inspirações que me levaram a escolher ser Engenheira Química.

Agradeço aos técnicos de laboratório do Instituto de Química e aos doutorandos do Laboratório de Pesquisa 6, Kaique e Thalita, por toda ajuda necessária ao longo do trabalho.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente participaram da minha formação.

RESUMO

O presente trabalho estudou o emprego de Processos Oxidativos Avançados (POAs) na degradação do hormônio 17α-etinilestradiol (EE2), presente em efluentes devido ao uso crescente de anticoncepcionais hormonais, através de uma ampla pesquisa na literatura cientifica. O objetivo principal foi comparar a eficiência de diferentes métodos de POAs, identificar suas limitações e realizar uma análise bibliométrica para mapear as tendências científicas na área. Desse modo, foram coletados dados de artigos, dissertações e teses, com ênfase em processos como Foto-Fenton, fotocatálise heterogênea, ozonização catalítica e foto-ozonização. Os resultados indicam que POAs combinados, como o Foto-Fenton solar, são os mais eficientes, atingindo até 99,7% de degradação do EE2, enquanto a fotólise isolada mostrou menor eficiência, com apenas 5% de remoção em alguns casos. A análise bibliométrica revelou que China, Estados Unidos e Alemanha lideram as publicações científicas sobre o tema, e que a produção científica tem crescido exponencialmente desde 2010. O uso de energia solar em POAs foi destacado como uma abordagem sustentável e viável economicamente. O estudo concluiu que os POAs são ferramentas promissoras para o tratamento de efluentes contendo contaminantes emergentes, no entanto a otimização de parâmetros, como pH, concentrações de reagentes e tempo de reação, é fundamental para sua eficiência. Recomenda-se aprofundar estudos sobre a toxicidade dos subprodutos gerados e explorar a aplicação dos POAs em escala industrial. Estes avanços são essenciais para proteger a saúde pública e a qualidade dos ecossistemas aquáticos.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados; Contaminantes Emergentes; Degradação de Hormônios; Engenharia Ambiental; Sustentabilidade.

ABSTRACT

This study investigated the use of Advanced Oxidative Processes (AOPs) for the degradation of the hormone 17α-ethinylestradiol (EE2), present in effluents due to the increasing use of hormonal contraceptives, through an extensive literature review. The main objective was to compare the efficiency of different AOP methods, identify their limitations, and perform a bibliometric analysis to map scientific trends in the field. Data were collected from articles, dissertations, and theses, with a focus on processes such as Solar Photo-Fenton, heterogeneous photocatalysis, catalytic ozonation, and photo-ozonation. The results indicated that combined AOPs, such as Solar Photo-Fenton, are the most efficient, achieving up to 99.7% degradation of EE2, while isolated photolysis showed lower efficiency, with only 5% removal in some cases. The bibliometric analysis revealed that China, the United States, and Germany lead scientific publications on the topic, and that scientific output has been growing exponentially since 2010. The use of solar energy in AOPs was highlighted as a sustainable and economically viable approach. The study concluded that AOPs are promising tools for treating effluents containing emerging contaminants; however, the optimization of parameters such as pH, reagent concentrations, and reaction time is crucial for their efficiency. Further studies on the toxicity of generated by-products and exploration of AOPs' application on an industrial scale are recommended. These advancements are essential for protecting public health and the quality of aquatic ecosystems.

Keywords: Advanced Oxidation Processes; Emerging Contaminants; Hormone Degradation; Environmental Engineering; Sustainability.

NOMENCLATURA

CAG – Carvão Ativado Granular

CEs – Contaminantes Emergentes

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

E1 – Estrona

E2 – 17β-estradiol

E3 – Estriol

eAOPs - Processos Eletroquímicos De Oxidação Avançada

EE2 – 17α-etinilestradiol

ETEs – Estações de Tratamento de Esgoto

POAEs - Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos

POAs – Processos Oxidativos Avançados

US – Ultrassom

UV – Ultravioleta

Vis - Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 12
2. OBJETIVOS 15
2.1. Geral 15
2.2. Específicos 15
3. JUSTIFICATIVA 16
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
4.1. Contaminantes Emergentes 17
4.2. Legislação Ambiental 20
4.3. Processos Oxidativos Avançados 23
4.3.1. Oxidantes e classificação dos POAs 23
4.3.2. POAs Fotoquímicos 25
4.3.3. POAs Eletroquímicos 27
4.3.4. POAs Sonoquímicos 29
4.4. Análises em conjunto com os POAs 31
4.5 Análise bibliométrica 32
5. METODOLOGIA 35
5.1. Etapas da Análise Bibliométrica 36
5.1.1. Código da análise bibliométrica 38
5.1.2. Processamento e Análise 39
5.1.3. Redes de Colaboração 39
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES 41
6.1. Foto-Fenton 41
6.2. Fotólise 44
6.3. Fotocatálise Heterogênea 47
6.4. Fotólise com peróxido de hidrogênio 50
6.5. Ozonização catalítica 53
6.6. Foto-Ozonização 53

6.7. Eletroquímico 54
6.8. Oxidação baseada em persulfato 55
6.9. Comparação dos resultados obtidos na literatura cientifica 55
6.10. Análise bibliométrica 59
6.10.1. Produção Científica Anual 60
6.10.2. Produção Científica por País 61
6.10.3. Produção das fontes 62
6.10.4. Produção dos principais autores 64
6.10.5. Tópicos em tendência 66
8. CONCLUSÕES 68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1 - Fórmula química estrutural do 17α-etinilestradiol. 18
Figura 5.1 - Metodologia simplificada do trabalho. 36
Figura 5.2 - Etapas para conversão e integração dos dados na análise bibliométrica. 37
Figura 5.3 - Fluxograma das etapas de execução do código da análise bibliométrica. 38
Figura 6.1 - Gráficos da remoção dos estrogênios e H_2O_2 consumido durante os ensaios de Foto-Fenton -. (Condições experimentais: $[Fe^{2+}]$ = 5 mg/L; $[H_2O_2]$= 100 mg/L; pH= 3,0). 42
Figura 6.2 - Esquema do fotorreator solar CPC. 43
Figura 6.3 - Esquema do fotorreator solar RPR. 43
Figura 6.4 - Representação da vista frontal do sistema de tratamento. 44
Figura 6.5 - Curva de degradação da fotólise. 45
Figura 6.6 - Gráfico dos espectros UV-Vis durante a fotólise do hormônio etinilestradiol 1,0 x 10-4 mol L-1 em meio de KCl 0,1 mol L-1 utilizando como fonte de irradiação a lâmpada de xenônio. 46
Figura 6.7 - Degradação do EE2 por meio da fotocatálise utilizando 0,2 g/L de TiO_2. 47
Figura 6.8 - Curva de degradação por fotocatálise. 48
Figura 6.9 - Porcentagem de remoção do EE2 para diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio: ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L. 51
Figura 6.10 - Degradação do hormônio estrógeno EE2 pelas reações fotoquímicas UV, UV/H_2O_2, UV/TiO_2, UV/O_3. 52
Figura 6.11 - Degradação do EE2 por meio da ozonização fotocatalítica. 53
Figura 6.12 - Produção científica anual. 60
Figura 6.13 - Dashboard da produção científica em mapa-múndi. 61
Figura 6.14 - Gráfico de publicações por ano. 62
Figura 6.15 - Produção dos autores por ano. 65
Figura 6.16 - Tópicos em tendência. 66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Concentrações médias de 17α-etinilestradiol em efluentes ou água superficial. . 19
Tabela 4.2 – Mudanças dos principais parâmetros mundiais ambientais da água. 22
Tabela 4.3 - Espécies Oxidantes e Seus Potenciais Padrão de Redução. 24
Tabela 4.4 – Classificação de métodos de POAs. 24
Tabela 6.1 – Concentração dos hormônios no efluente tratado pela ETE de Marmeleiro/PR. 52
Tabela 6.2 - Comparação dos resultados da eficiência de gradação do 17α-etinilestradiol via processos de oxidação avançada. 56

1. INTRODUÇÃO

A indústria farmacêutica, que está em constante avanço, busca atender às necessidades dos consumidores e adaptar-se à evolução do estilo de vida moderno. Nesse contexto, a criação e o desenvolvimento dos contraceptivos hormonais representam um marco na história da ciência e da saúde pública, refletindo esforços contínuos para oferecer métodos eficazes e seguros de planejamento familiar. Embora as vendas de contraceptivos hormonais, tenham começado na década de 1960, seu desenvolvimento remonta a estudos realizados desde os anos 1930 (Santana ; Waisse, 2016).

Um dos eventos mais significativos ocorreu em 1956, quando a Searle Company realizou experimentos com o que ficou conhecido como "a pílula". Durante esses testes, um incidente alterou o rumo dos estudos: a contaminação acidental da progesterona pelo estrogênio mestranol (etinilestradiol 3-metil éter). Surpreendentemente, a amostra contaminada apresentou maior eficácia no controle da fertilidade em comparação à progesterona pura. Esse achado, inicialmente inesperado, levou à criação das pílulas anticoncepcionais hormonais combinadas, que se tornaram referência no mercado (Santana ; Waisse, 2016).

Esse episódio ilustra não apenas os avanços científicos, mas também o papel da serendipidade no desenvolvimento de novos medicamentos. A descoberta da eficácia da combinação hormonal desencadeou uma série de estudos que visavam aprimorar as formulações e reduzir efeitos colaterais, culminando em produtos com dosagens mais baixas e segurança aprimorada. Ao longo das décadas, as pílulas anticoncepcionais evoluíram de um recurso inovador para uma ferramenta amplamente utilizada por milhões de mulheres em todo o mundo. Além do impacto na saúde, os contraceptivos hormonais desempenharam um papel crucial na autonomia feminina e nas transformações socioculturais, promovendo maior controle sobre a fertilidade e permitindo o planejamento de carreiras e famílias. No entanto, desafios como acesso desigual e efeitos adversos associados ao uso desses medicamentos ainda demandam atenção, incentivando novos avanços no setor farmacêutico.

Portanto, a trajetória das pílulas anticoncepcionais exemplifica a interação entre ciência, indústria e sociedade, evidenciando como o desenvolvimento de medicamentos pode transcender os laboratórios e impactar significativamente a vida das pessoas. Contudo, os hormônios estrogênicos, inclusive os naturais, têm sido apontados como os responsáveis por grande parte das perturbações endócrinas em organismos aquáticos identificadas nos últimos anos. Essa problemática envolvendo os hormônios estrogênios se deve a vários fatores, dentre eles, à ampla excreção destes hormônios por seres humanos e por outros animais nas fezes e

urina; e ao posterior despejo dos esgotos, tratados ou não, que atingem os corpos hídricos causando perturbações aos organismos aquáticos. Diversos estudos realizados ao redor do mundo demonstraram que os esgotos municipais têm apresentado concentrações dos hormônios estrogênicos na faixa de $ng \cdot L^{-1}$ e detecção dos hormônios pesquisados em quase todas as amostras (Carballa et al. 2017).

Estrogênios sintéticos (por exemplo, 17α-etinilestradiol) e naturais (por exemplo, 17β-estradiol) (Kuster, 2009) e antibióticos (como Sulfametoxazol) (Mompelat; Le Bot; Thomas, 2009) são encontrados com frequência em águas naturais, principalmente em função da baixa eficiência de remoção apresentada, em geral, pelos sistemas convencionais de tratamento de esgoto. Adicionalmente, a sua pobre remoção nos sistemas de potabilização de água faz com que a exposição humana a estes poluentes seja fato bem documentado, (Webb, 2003) com implicações que ainda são motivo de discussão. De modo geral, a degradação destes micropoluentes através de processos convencionais é bastante dificultada, por alguns motivos, tais como, baixa concentrações e a usual resistência que deriva da sua natureza química. (Krause, 2009).

Dessa forma, o estudo de novas estratégias de tratamento torna-se altamente relevante, especialmente diante do impacto ambiental causado por resíduos químicos persistentes. Nesse contexto, uma alternativa promissora que vem sendo amplamente investigada é a degradação de micropoluentes por meio de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Esses métodos destacam-se pela eficiência na remoção de substâncias recalcitrantes, como o 17α-etinilestradiol, um composto estrogênico amplamente utilizado em contraceptivos hormonais.

O aumento no consumo desses contraceptivos tem levado a uma maior presença de resíduos de 17α-etinilestradiol em efluentes domésticos e industriais. Essa substância, mesmo em baixas concentrações, representa uma ameaça significativa aos organismos vivos devido ao seu potencial de interferir nos sistemas endócrinos de diversas espécies. Tal cenário intensifica a preocupação com as consequências do acúmulo residual no meio ambiente, exigindo o desenvolvimento de soluções inovadoras para mitigar esses impactos.

Diante disso, torna-se essencial o papel das engenharias química e ambiental na pesquisa e no desenvolvimento de métodos eficientes para a degradação de compostos estrogênicos. A aplicação de POAs em níveis laboratorial e industrial desponta como uma solução viável para o tratamento de efluentes, permitindo a remoção desses micropoluentes de forma mais eficaz. Esses processos são baseados na geração de espécies altamente reativas, como radicais hidroxila, capazes de oxidar compostos orgânicos complexos, convertendo-os em produtos de menor toxicidade.

Portanto, a adoção de tecnologias baseadas em POAs para o tratamento de efluentes é uma possível solução para a redução dos efeitos negativos associados ao acúmulo de resíduos de estrogênios. Avanços nessa área podem não apenas contribuir para a preservação ambiental, além disso promover a saúde dos ecossistemas, atendendo às demandas de uma sociedade cada vez mais comprometida com o desenvolvimento sustentável. Diante desse cenário, o presente trabalho possui a finalidade de realizar uma revisão bibliográfica acerca dos principais estudos envolvendo o uso dos POAs, na degradação do 17α-etinilestradiol, através uma análise bibliométrica, que é uma abordagem quantitativa de dados bibliográficos como ano de publicação, atuação de países, periódicos, autores, dentre outros (Merigó *et al.*, 2018).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal, comparar o desempenho (eficiência) dos principais métodos de processos oxidativos avançados na degradação do fármaco 17α-etinilestradiol através de revisão bibliográfica e análise bibliométrica.

2.2. Específicos

- Estudar os principais fundamentos e conceitos dos POAs;
- Estudar os principais processos oxidativos avançados existentes aplicados à degradação do hormônio 17α-etinilestradiol;
- Estudar e comparar a eficiência dos diversos POAs encontrados na literatura, que são utilizados para degradação do hormônio 17α-etinilestradiol;
- Realizar uma análise bibliométrica com ano de publicação, atuação de países, periódicos, autores.

3. JUSTIFICATIVA

A presença, o impacto e o tratamento eficaz de contaminantes emergentes (CE's) ainda são pouco compreendidos pela comunidade científica. No Brasil e em outros países, não há legislação que limite as concentrações seguras da maioria desses contaminantes, o que aumenta a preocupação com os possíveis efeitos de seu acúmulo no meio ambiente. Tais substâncias, encontradas principalmente em corpos hídricos, podem afetar organismos aquáticos e aqueles que dependem dessa água para consumo, colocando em risco o equilíbrio dos ecossistemas e a saúde humana. Considerando que a água é essencial para a manutenção da vida no planeta, torna-se fundamental estudar e propor soluções para esse problema (Fontes, 2019).

O aumento do consumo de anticoncepcionais hormonais femininos, utilizados principalmente no controle da fertilidade, é uma das principais fontes de contaminação por hormônios estrógenos. Esses compostos são excretados pela urina e liberados no meio ambiente, onde atuam como interferentes endócrinos. Estudos apontam que essas substâncias podem alterar a atividade hormonal em seres vivos, causando problemas como câncer de mama e de testículo, além de impactos no sistema reprodutor de peixes, como a feminização de machos observada pela primeira vez na década de 1990 (Lima, 2019; BBC NEWS BRASIL, 2014).

Os hormônios sintéticos, como o etinilestradiol, e outras categorias de fármacos são considerados contaminantes emergentes persistentes, já que o tratamento convencional de efluentes não consegue removê-los de forma eficiente. Dessa forma, diversas pesquisas têm buscado desenvolver tecnologias alternativas que sejam viáveis tanto ambiental quanto economicamente (Alves; Gomes, 2016).

Entre essas tecnologias, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que apresentam alta eficiência na remoção de compostos orgânicos complexos, como os hormônios. Ensaios laboratoriais de Foto-Fenton demonstraram remoção de até 90% de estrogênios sintéticos em esgotos domésticos, enquanto o processo UV/O_3 mostrou 100% de eficiência na degradação desses compostos em 60 minutos de reação (Rocha, 2017; Bohrer, 2021).

Diante disso, o estudo e a aplicação dos POAs no tratamento de efluentes contaminados por interferentes endócrinos são altamente relevantes para a engenharia química, contribuindo para a mitigação de impactos ambientais e para o desenvolvimento de práticas sustentáveis no gerenciamento de recursos hídricos.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Contaminantes Emergentes

Contaminantes emergentes (CEs) são micropoluentes detectados em matrizes biológicas na ordem de micro ou nanogramas, e, por não serem legislados por órgãos de monitoramento ambiental, comumente não são tratados de maneira adequada, se tornando tóxico ao meio ambiente (Soldera, 2020).

Os CEs foram conceituados pela Environmental Protection Agency como:

> [...] agente exógeno que interfere com síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos (*Environmental Protection Agency*, 1997).

De acordo com Montagnera, Vidala e Acayaba (2017), no Brasil pesquisas sobre contaminantes emergentes iniciaram-se em 1995 pelo pesquisador Lanchote e outros colaboradores com a quantificação de pesticidas triazinas em um córrego na região de Ribeirão Preto (SP), assim como a pesquisa de Stumpf que detectou 60 pesticidas e sub-produtos do tratamento de água na Lagoa de Juturnaíba, localizada na Região dos Lagos (RJ). Os autores citam também a pesquisa de Stumpf e colaboradores em 1996, que tratava da remoção de fármacos e hormônios em ETEs e a presença desses contaminantes em águas superficiais da bacia do rio Paraíba do Sul no estado do Rio de Janeiro. A partir dessas pesquisas, vários outros pesquisadores estudaram e criaram trabalhos sobre a presença de contaminantes emergentes nas matrizes aquáticas brasileiras.

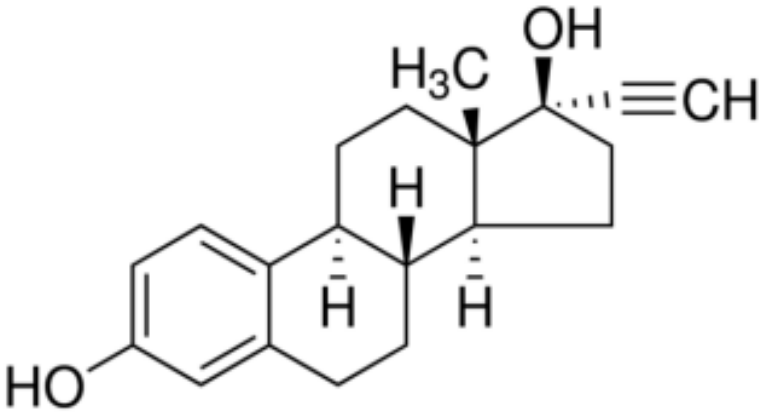
Apesar de detecção relativamente recente no ecossistema, alguns contaminantes emergentes presentes em matrizes aquosas, como é o caso de desreguladores endócrinos tais como o estrogênio sintético, já se mostram prejudiciais aos seres vivos aquáticos ou seres que consomem aquela água (Farto *et al*., 2021).

O estrogênio é um hormônio sexual feminino que pode ser classificado como natural, incluindo a estrona (E1), o 17β-estradiol (E2) e o estriol (E3), ou sintético, como o 17α-etinilestradiol (EE2). Este último, produzido por indústrias farmoquímicas, é amplamente utilizado na reposição hormonal e em métodos contraceptivos, com doses de 30 a 50 µg por drágea. Entre os tipos mencionados, o EE2 destaca-se pelo maior potencial de contaminação

ambiental, devido à sua elevada resistência à biodegradabilidade, característica atribuída à presença do grupo etinileno em sua estrutura química (Figura 4.1).

Esse composto atinge os ecossistemas, principalmente matrizes aquosas como esgotos, águas superficiais, subterrâneas e tratadas, através de resíduos excretados por humanos, descarte inadequado de anticoncepcionais hormonais ou efluentes farmacêuticos gerados durante sua produção (Alves; Gomes, 2016).

Figura 4.1 - Fórmula química estrutural do 17α-etinilestradiol.



Fonte:Lima; Bergamasco (2017).

Neto (2016) apresentou em sua pesquisa, dados relevantes sobre o uso de anticoncepcionais, destacando que, até aquele ano, as pílulas anticoncepcionais constituíam o terceiro método contraceptivo mais utilizado globalmente, com cerca de 104 milhões de usuárias. É fundamental considerar que, tanto os hormônios naturais quanto os sintéticos, presentes nesses medicamentos, podem alcançar os sistemas de esgoto e, posteriormente, os corpos hídricos, em razão da ineficiência no tratamento dos efluentes. Esse cenário sugere que o aumento de resíduos de estrogênio está diretamente relacionado a fatores como sazonalidade, eficiência das estações de tratamento de esgoto (ETE) e o consumo crescente de pílulas anticoncepcionais combinadas contendo estrogênios sintéticos. Entre esses, destaca-se o 17α-etinilestradiol (EE2), amplamente utilizado como componente ativo em contraceptivos orais.

Conforme estudo realizado por Melo *et al*. (2009), o EE2, assim como outros fármacos, foi detectado em concentrações significativas em matrizes aquosas, evidenciando seu potencial de contaminação ambiental. Esses dados refletem a necessidade de tratamentos mais eficazes para a remoção desses compostos, cujas concentrações em diferentes amostras são apresentadas de forma sintetizada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Concentrações médias de 17α-etinilestradiol em efluentes ou água superficial.

Local da amostra	**Concentração média**
	[EE2] (µg/L)
Água superficial/EUA	0,073
Efluente de ETE/Alemanha	0,001
Efluente de ETE/Canadá	0,009
Esgoto bruto/ Brasil	0,005
Esgoto bruto/ Brasil	5,8
Efluente de ETE/Brasil	5,0

Fonte: Adaptado de Melo *et al.* (2009).

MElo *et al.* (2009) ainda relata que, bem como o antibiótico tetraciclina, o estrogênio sintético tende a ser adsorvido ao lodo das ETEs ou nos sedimentos, fato ocasionado pela alta lipofilicidade da substância e pela formação de precipitado com cálcio e/ou cátions similares. Além disso, pode observar-se que no Brasil há maior ocorrência de fármacos em águas residuais devido à escassez de tratamento de esgoto no país, sendo que em 2022 foram apresentados Diagnósticos Temáticos sobre a prestação de serviços de saneamento básico pelo Ministério do Desenvolvimento Regional, indicando que se trata somente 50,3% do esgoto produzido. Um dos problemas gerados pela presença residual de estrogênio, já apresentados em seres vivos é a feminização de peixes machos, a qual leva ao desenvolvimento de óvulos, redução da quantidade de espermatozoides e desregulação hormonal (REMÉDIOS NA NATUREZA..., 2014). Além disso, algumas pesquisas científicas revelaram, que a longo prazo esses resíduos ainda que ingeridos indiretamente, podem causar problemas como câncer de mama e de testículo (Lima, 2009).

Sanchez (2006) constatou o estímulo da produção de vitelogenina, uma glicofosfoproteína produzida pelas fêmeas de ovíparos, por E2 e EE2 em peixes machos da espécie *Rhamdia quelen* nativos do estado do Paraná. Adicionalmente, foi verificado por Bergamasco *et al.* (2011) maior atividade estrogênica em locais com mais índices de poluição, sendo que a atividade máxima observada foi de 8,7 ng equivalente de $E2 \cdot L^{-1}$ ao avaliar os seguintes mananciais paulistas: Represa de Tanque Grande, Rio Cotia, Rio Sorocaba e Rio Atibaia). Além disso, Dias *et al.* (2015) analisaram, com o emprego de bioensaio, a atividade dos rios Guandu e Paraíba do Sul, ressaltando a preocupação com os resíduos estrogênicos encontrados acima de $1\ ng \cdot L^{-1}$ ao longo dos rios no estado do Rio de Janeiro.

4.2. Legislação Ambiental

As legislações ambientais acerca de poluentes emergentes comumente são fundamentadas em acordos e diretrizes internacionais, originadas por convenções e organizações intergovernamentais, como a Organização Mundial da Saúde (OMS), Organização das Nações Unidas (ONU) e Agência de Proteção Ambiental (EPA). Ainda assim, há leis ambientais nacionais, o que faz com que a legislação e limitações de um país seja divergente de outro (Garcia, 2023).

Os contaminantes emergentes (CEs) e os poluentes orgânicos persistentes (POPs) apresentam diferenças significativas em relação à definição, persistência ambiental e regulamentação. Os CEs são substâncias químicas ou microrganismos que não são tradicionalmente monitorados no meio ambiente, mas que possuem potencial de causar impactos adversos à saúde humana e aos ecossistemas. Exemplos incluem fármacos, hormônios sintéticos, produtos de cuidado pessoal, nanopartículas e pesticidas recentes. Sua origem está associada, em grande parte, a atividades humanas contemporâneas, como o descarte inadequado de medicamentos, uso de produtos de higiene e avanço industrial. Embora os CEs possam ser biodegradáveis, sua presença em baixas concentrações ainda pode gerar efeitos ecotoxicológicos, especialmente devido à exposição contínua. A regulamentação desses compostos é recente e ainda está em desenvolvimento em muitos países, devido à descoberta relativamente recente de muitos deles e à necessidade de estudos mais aprofundados sobre seus impactos.

Por outro lado, os POPs são compostos químicos altamente tóxicos, bioacumulativos e resistentes à degradação ambiental, permanecendo no ambiente por longos períodos. Exemplos incluem DDT, bifenilos policlorados (PCBs), dioxinas e furanos, cuja origem está geralmente relacionada à produção industrial, uso de pesticidas antigos e processos de combustão. Diferentemente dos CEs, os POPs apresentam alta estabilidade química, o que facilita sua acumulação em tecidos de organismos vivos e sua disseminação global por correntes atmosféricas e aquáticas. Por serem reconhecidos por seus efeitos tóxicos e de ampla escala global, os POPs são alvos de tratados internacionais, como a Convenção de Estocolmo, que busca eliminar ou restringir sua produção e uso.

A principal diferença entre esses poluentes está na persistência e toxicidade. Os POPs são reconhecidos por sua alta resistência à degradação e por permanecerem no ambiente por décadas, enquanto os CEs podem ser menos persistentes, mas ainda causam impactos ambientais relevantes. Além disso, a regulamentação dos POPs é mais avançada e amplamente

padronizada internacionalmente, enquanto a dos CEs ainda está em fase de consolidação. Assim, os CEs e POPs demandam abordagens distintas para controle e mitigação de seus impactos ambientais.

Alguns parâmetros mundiais mais relevantes sobre os poluentes persistentes são:

I. Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes de 2001: essa convenção foi criada e assinada por 92 países e pela comunidade europeia na Conferência de Plenipotenciários, em maio de 2001, na capital sueca, Estocolmo. Visa a restrição ou eliminação da produção e do uso dos POP's, como PCBs, DDT e dioxinas, os quais têm conhecidos 18 efeitos prejudiciais à saúde humana e ao ecossistema.

II. Diretiva-Quadro da Água (*Water Framework Directive*): diretiva europeia que se baseia em uma gestão da qualidade ecológica para eficaz garantia da disponibilidade necessária da água, e, portanto, visa um bom estado ambiental das águas superficiais e subterrâneas da União Europeia, de modo a controlar a quantidade de micropoluentes a partir da imposição de medidas que reduzam a presença de certas substâncias e seus impactos negativos no ecossistema.

III. Regulamentação da União Europeia – REACH (*Regulation on the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals*): é uma regulamentação que entrou em vigor no ano de 2007 acerca do registro, avaliação, autorização e restrição de substâncias químicas com foco em micropoluentes, objetivando a proteção da saúde humana e do meio ambiente contra possíveis riscos químicos.

IV. Lei da Água Limpa dos Estados Unidos (*Clean Water Act*): legislação federal dos EUA com estabelecimento de padrões para proteção e restauração da qualidade das águas do país, citando limites para micropoluentes e impõe medidas para estações de tratamento de água e indústrias adotarem e, com isso, reduzirem a poluição hídrica no país.

V. Lei de Gerenciamento de Produtos Químicos e Segurança dos Estados Unidos (*Toxic Substances Control Act*): também constituindo a legislação estadunidense, essa lei permite à Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) regular a produção, importação, uso e disposição de substâncias químicas para proteção da saúde pública e do meio ambiente.

De maneira resumida, a Tabela 4.2 abaixo ressalta, em ordem crescente de tempo, as mudanças ocorridas com as leis e convenções citadas anteriormente.

Tabela 4.2 – Mudanças dos principais parâmetros mundiais ambientais da água.

Regulamentação	**Ano**	**Antes**	**Depois**
Lei da Água Limpa dos EUA (*Clean Water Act*)	1972-1977	Altos níveis de poluição nos corpos d'água	Estabelecimento de padrões de qualidade da água, fortalecimento do controle sobre as descargas de poluentes, proteção e restauração da qualidade dos corpos d'água
Diretiva-Quadro da Água (DQA)	2000	Regulamentações nacionais variadas	Estrutura comum para proteção e gestão das águas, estabelecimento de padrões de qualidade e medidas para prevenir a poluição dos corpos d'água
Convenção de Estocolmo sobre POPs	2001	Poluentes orgânicos persistentes amplamente utilizados	Eliminação ou restrição do uso de 12 POPs perigosos, medidas para reduzir a exposição humana e ambiental
Regulamentação da União Europeia REACH	2006	Lacunas na regulamentação de substâncias químicas	Registro e avaliação de substâncias químicas, promoção da substituição por alternativas mais seguras, controle e gestão segura de substâncias perigosas
Lei de Gerenciamento de Produtos Químicos dos EUA	2016	Regulamentação insuficiente de substâncias químicas	Fortalecimento da avaliação de riscos, melhoria da transparência das informações sobre substâncias químicas, autoridade ampliada para regular e controlar substâncias químicas.

Fonte: Autoria própria, 2024.

O Brasil ainda não possui legislação específica para limitação de micropoluentes, sendo esse tema, entretanto, inserido e citado indiretamente em diferentes regulamentações sobre o meio ambiente e a qualidade da água. As principais leis brasileiras a respeito disso são, em ordem de criação:

I. Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9.433/1997): a política PNRH, instituída em 1977, é um instrumento que trata da gestão dos recursos hídricos brasileiros, além da conservação da qualidade das águas.
II. Lei de Crimes Ambientais (Lei nº 9.605/1998): essa lei federal brasileira define as sanções penais e administrativas por condutas criminosas e lesivas ao meio ambiente.
III. Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 2011: Resolução que dispõe sobre as condições e estabelece padrões de lançamento de efluentes em corpos de águas receptores, além de classificar a água de acordo com os usos adequados. Essa resolução instaura quantidades máximas para diversas substâncias encontradas nos efluentes, abrangendo, ainda que indiretamente, alguns micropoluentes.

O Brasil possui também o Decreto nº 5.472/2005 que promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre POP's uma vez que foi um dos países participantes da convenção realizada na capital sueca.

4.3. Processos Oxidativos Avançados

Segundo Granato *et al*. (2016), os processos oxidativos avançados (POAs) são processos de tratamento terciários, que visam a degradação de espécies orgânicas por meio da atividade do radical hidroxila (·OH) transformando, parcial ou totalmente, poluentes complexos em substâncias moleculares ou iônicas de menor toxicidade ou não tóxicas e/ou passivas de degradação por métodos convencionais, caso necessário. Vale destacar, que em alguns casos os produtos resultantes da degradação por POAs podem se tornar subprodutos ainda mais tóxicos ou mais persistentes, logo deve-se avaliar se é a tecnologia de tratamento é eficiente na degradação do composto avaliado.

4.3.1. Oxidantes e classificação dos POAs

A Tabela 4.3 demonstra o alto poder oxidante do radical hidroxila em comparação a outras espécies químicas, evidenciado por seu elevado potencial padrão de redução (+2,80 V). Sendo que nesse último mecanismo citado os radicais orgânicos gerados reagem com oxigênio, ocasionando reações em cadeia, as quais podem resultar em espécies químicas inofensivas,

como H_2O, como representado na Equação 1. A formação desse radical ocorre a partir de oxidantes, tais como H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) ou O_3 (ozônio), podendo a eficiência do POA ser aumentada pela combinação do radical com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e/ou catalisadores, sobretudo íons metálicos ou semicondutores (ZnO, SiO_2, CdS, TiO_2) (Fioreze; Santos; Schmachtenberg, 2014).

Tabela 4.3 - Espécies Oxidantes e Seus Potenciais Padrão de Redução.

Espécie oxidante	**Potencial Padrão de Redução (Eº, V)**
Radical Hidroxila (•OH)	+2,80
Ozônio (O_3)	+2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	+1,78
Íon Permanganato (MnO_4^-)	+1,51
Dióxido de Cloro (ClO_2)	+1,57
Íon Hipoclorito (ClO^-)	+0,90

Fonte: Adaptado de ARAÚJO *et al* (2016).

$$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \quad (1)$$

De acordo com Granato *et al.* (2016), os POAs podem ser classificados conforme descrito na Tabela 4.4, além de serem divididos entre POAs heterogêneos (duas fases), quando há presença de catalisadores sólidos, e POAS homogêneos (uma fase), na ausência de catalisadores sólidos.

Tabela 4.4 – Classificação de métodos de POAs.

Classificação do POA	**Métodos**
Químico	Fenton
Fotoquímico	Foto-Fenton, H_2O_2/UV,
	O_3/UV, O_3/H_2O_2/UV,
	Fotocatálise heterogênea
Sonoquímico	O_3/US, H_2O_2/US,
	Fotocatálise/US, Sono-Fenton
Eletroquímico	Oxidação anódica, Eletro-Fenton,
	Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico,
	Sonoeletro-Fenton

Fonte: Adaptado de Granato *et al*. 2016.

De acordo com Dezotti (2008), os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam diversas vantagens que destacam sua eficiência no tratamento de efluentes. Entre os principais

benefícios, encontram-se a capacidade de promover a mineralização total dos poluentes, a oxidação completa de compostos orgânicos devido ao alto poder oxidante e a decomposição dos reagentes utilizados em produtos de baixo impacto ambiental. Além disso, os POAs operam sob condições de pressão e temperatura ambiente, o que simplifica sua aplicação em diferentes contextos.

Entretanto, o autor também aponta desvantagens relevantes, sendo o alto custo financeiro a principal delas, o que pode inviabilizar a aplicação desses processos em escala industrial ou como etapa quaternária no tratamento de efluentes. Em sistemas eletroquímicos, o consumo energético elevado representa um desafio, já que demanda grande quantidade de energia elétrica e custos significativos de manutenção. Outro fator crítico é o alto custo associado às fontes de radiação UV, muitas vezes necessárias para potencializar a eficiência dos POAs, tornando esses métodos economicamente restritivos em alguns casos.

Uma interessante possibilidade para a redução do custo de energia elétrica é o implemento de energia solar com painéis solares instalados no reator, além da aplicação, nos processos oxidativos em geral, de catalisadores de baixo custo que se encontram em constante desenvolvimento, cabendo avaliação acerca do desempenho do processo objetivando máxima eficiência com menor custo (Nogueira *et al.* 2007). A seguir, será apresentada uma breve revisão de cada um dos principais grupos de POAs.

O Fenton é o processo com menor custo de reagentes dentre os POAs, e possui operação simplificada, já que no decorrer da reação oxidativa não há necessidade do uso de energia elétrica ou de reagentes com alto custo e periculosidade como demandam alguns outros processos. A eficiência do Fenton é diretamente afetada pelo pH do meio reacional, e a depender da espécie e da concentração a ser degradada, pode ser que não ocorra mineralização total, apresentando baixa eficiência de degradação com o emprego somente do POA em questão (Nogueira *et al.*, 2007).

4.3.2. POAs Fotoquímicos

Também fazendo uso de tecnologias simples, porém mais eficientes que POAs químicos, os processos oxidativos avançados fotoquímicos fundamentam-se na associação de radiação com fortes agentes oxidantes, e suas reações podem acontecer de três diferentes modos: oxidação por ação direta de H_2O_2 e O_3, oxidação por fotocatálise com TiO_2 e fotodecomposição (Granato *et al.*, 2016).

O sistema H_2O_2/UV é um dos sistemas de POAs mais utilizados na oxidação de compostos orgânicos, já que a fotólise do peróxido de hidrogênio por radiação UV pode ocorrer natural (em reator solar) ou artificialmente, como representa a Equação 2, em que hν representa a energia liberada pela irradiação em comprimentos de onda entre 200 e 300 nm, fazendo com que sejam liberados radicais hidroxila para agirem na oxidação. Outra vantagem do H_2O_2/UV é que não ocorre formação de lodo durante o POA (Amorim, 2012).

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO\bullet \qquad (2)$$

A combinação de ozônio e radiação gera o processo combinado O_3/UV, no qual os radicais hidroxila são produzidos indireta (3 e 4) e diretamente (5), o que faz com que seja aumentada a degradação da matéria orgânica. Ressalta-se que, em solução aquosa como são os sistemas POAs, o ozônio absorve radiações UV de comprimento de onda entre 200 e 360 nm (Granato *et al*. 2016).

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow O_2 + H_2O_2 \qquad (3)$$

$$O_2 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO\bullet \qquad (4)$$

$$O_3 + H_2O \rightarrow HO_2^- + 2\ HO\bullet \qquad (5)$$

Pesquisas como a de Azbar *et al.* (2004) indicam que a adição de H2O2 ao sistema O_3/UV ocasiona um aumento na taxa de formação de radicais hidroxila, o que, consequentemente, acelera e intensifica a degradação de espécies orgânicas, logo, o process O_3/H_2O_2/UV, quando considerados os processos UV, H_2O_2/UV e O_3/UV, resulta em maior grau de mineralização. Semelhante ao sistema mencionado, tem-se o processo Foto-Fenton, constituído da associação do processo Fenton com radiação UV induzindo a redução de íons Fe^{3+} para Fe^{2+} (Equação 7), além de ocorrer decomposição direta de H_2O_2 em radicais hidroxila. O custo econômico do processo pode ser alto devido ao uso de radiação e dos reagentes químicos, conquanto com o uso de Foto-Fenton solar esse fator desvantajoso pode ser eliminado (Fioreze; dos Santos; Schmachtenberg, 2014).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + \cdot OH \qquad (6)$$

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) fotoquímicos também incluem sistemas heterogêneos, como a Fotocatálise Heterogênea, que se baseia na fotoindução em catalisadores semicondutores sólidos presentes na superfície ou suspensos no meio reacional. Entre esses catalisadores, o dióxido de titânio (TiO_2) é amplamente utilizado devido à sua eficiência, sendo ativado por radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) para formar os sistemas UV/TiO2 e Vis/ TiO_2, respectivamente.

Na fotocatálise heterogênea, o catalisador desempenha um papel fundamental ao interagir com água ou íons hidróxido (OH^-) presentes no sistema reacional. Sob a exposição à radiação, o TiO_2 gera radicais hidroxila altamente reativos em sua superfície, conforme descrito nas Equações 7 e 8 (Salazar, 2009). Esses radicais são responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos e recalcitrantes, tornando esse processo uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes e remediação ambiental.

Fioreze, dos Santos e Schmachtenberg (2014) destacam que a eficiência do processo de oxidação avançada por Fotocatálise Heterogênea está diretamente relacionada à competição entre dois fenômenos principais: a retirada do elétron da superfície do semicondutor pelo oxigênio e a recombinação do par elétron-lacuna. Essa competição é crucial para determinar o desempenho do processo, uma vez que a recombinação reduz a geração de espécies reativas necessárias para a degradação de poluentes.

Apesar de desafios como a perda de atividade fotocatalítica durante a imobilização do semicondutor e a necessidade de separação das partículas finas do catalisador após o tratamento, os autores ressaltam a elevada eficiência desse método no tratamento de efluentes contendo compostos organoclorados. Essa característica torna a Fotocatálise Heterogênea uma alternativa viável e promissora para a remoção de contaminantes persistentes em sistemas aquosos.

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2\ (e^-_{bc} + h^+_{bv)} \quad (7)$$

$$h^+ + H_2O_{(ads)} \rightarrow H^+ + \bullet OH \quad (8)$$

4.3.3. POAs Eletroquímicos

Para Granato *et al.* (2006), os processos oxidativos avançados eletroquímicos, também denominados pela sigla POAEs, são técnicas fundamentadas na transferência de elétrons para degradação de poluentes orgânicos, podendo a eletro-oxidação ser direta, pelo processo de oxidação anódica (OA), ou indireta, pelo processo Eletro-Fenton (EF). No primeiro método, OA, a degradação do composto é ocasionada pela transferência de elétrons na superfície do

eletrodo, sendo que os radicais são formados na superfície do ânodo, através da oxidação de moléculas de água; enquanto que no método EF a degradação ocorre por meio da formação de um agente oxidante in situ que migra da superfície do eletrodo e reage no seio reacional da solução, de modo que a geração de radicais •OH provém da reação Fenton eletroquimicamente assistida, pela mistura do denominado "reagente de Fenton", isto é, a mistura de H_2O_2 e íons ferrosos ou férricos em meio homogêneo. O processo eletroquímico indireto, EF, apresenta maiores eficácias de degradação, em fator de baixa limitação de transferência de massa e menor envenenamento da superfície eletródica utilizada na reação.

Dentro da classe de POAEs, há também o processo Fotoeletro-Fenton, fundamentando-se no processo EF anteriormente explicado com agregação de irradiação UV ou luz visível ao longo ou em seguida da etapa de eletrólise, fazendo com que seja aumentada a taxa de mineralização dos poluentes orgânicos. Além desse, há o Sonoeletro-Fenton, o qual ocorre de maneira semelhante, diferenciando-se na técnica do processo EF receber radiação ultrassônica, que aumenta a taxa de transferência de massa na solução reacional, favorecendo a ocorrência da reação e taxa cinética. O processo Sonoeletroquímico baseia-se no tratamento eletroquímico da solução ocorrendo concomitantemente com irradiação ultrassônica, que, além de também promover aumento de transferência de massa, mostra efeitos positivos no que se trata da limpeza da superfície do eletrodo e promove a interface eletrodo-solução (Fioreze; dos Santos; Schmachtenberg, 2014).

Entretanto, processos oxidativos avançados eletroquímicos podem apresentar desvantagens, tais como: demasiado tempo de retenção, custo elevado devido ao alto consumo energético, e formação de subprodutos de reação. Apesar desses inconvenientes, os POAEs, em geral, são vantajosos por produzir peróxido de hidrogênio in situ, reduzindo assim perigos com transporte, armazenamento e manuseio, por não necessitar adição de reagentes químicos ou de catalisadores suportados e por regenerar continuamente o íon Fe^{2+} no cátodo (Granato *et al*. 2016).

De acordo com Babuponnusami e Muthukumar (2014), os Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POAEs) têm ganhado destaque como métodos eficazes para a degradação de poluentes orgânicos persistentes, combinando eficiência na geração de espécies oxidantes com a versatilidade de aplicação em diferentes matrizes ambientais. Os POAEs, ao serem fundamentados na transferência de elétrons, podem operar através de diferentes mecanismos, como a eletro-oxidação direta e indireta, incluindo o processo Eletro-Fenton (EF), o Fotoeletro-Fenton e o Sonoeletro-Fenton.

A eletro-oxidação direta, como apontado por Granato *et al.* (2006), ocorre na superfície do ânodo, onde a água é oxidada, gerando radicais hidroxila que atacam os compostos orgânicos adsorvidos. Já o método indireto, como no processo Eletro-Fenton, destaca-se pela geração in situ do reagente Fenton (uma mistura de H_2O_2 e íons ferro) assistida eletroquimicamente, produzindo radicais altamente reativos que degradam os poluentes em solução homogênea. Segundo Babuponnusami e Muthukumar (2014), a eficiência do processo Eletro-Fenton pode ser otimizada com a escolha adequada de eletrodos, controlando parâmetros operacionais como pH, densidade de corrente e concentração de ferro.

A variante Fotoeletro-Fenton adiciona irradiação UV ou luz visível ao processo EF, o que acelera a regeneração dos íons Fe^{2+} e aumenta a mineralização de poluentes. Similarmente, o processo Sonoeletro-Fenton utiliza ultrassom para intensificar a transferência de massa e promover a limpeza contínua da superfície do eletrodo, melhorando a eficiência da degradação e evitando o envenenamento do ânodo. Conforme os estudos de Babuponnusami e Muthukumar (2014), a combinação dessas técnicas permite alcançar taxas mais elevadas de remoção de compostos orgânicos e maior eficiência energética.

Apesar das vantagens, como a geração in situ de peróxido de hidrogênio, que elimina riscos associados ao transporte e armazenamento, e a regeneração contínua de íons Fe^{2+} no cátodo, os POAEs apresentam desafios. Entre os principais estão o alto custo energético, devido à densidade de corrente elevada e ao uso de fontes de radiação UV ou ultrassom, além do prolongado tempo de retenção e da possível formação de subprodutos tóxicos durante o processo.

Ainda assim, Babuponnusami e Muthukumar (2014) enfatizam que os POAEs possuem potencial significativo para o tratamento de efluentes devido à sua eficiência em mineralizar compostos orgânicos complexos e ao controle preciso das reações químicas no sistema. A otimização contínua das condições operacionais e a busca por fontes de energia mais acessíveis são estratégias fundamentais para ampliar a aplicabilidade desses métodos em escala industrial, especialmente no contexto de poluentes emergentes e organoclorados de difícil degradação.

4.3.4. POAs Sonoquímicos

Processos oxidativos avançados sonoquímicos, também denominados sonólise, são métodos mais recentemente desenvolvidos de oxidação com irradiação ultrassônica (US) em que ocorre a cavitação acústica, levando à formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido, sendo os radicais hidroxila formados através da presença de gases e/ou em

junção com outros POAs (H_2O_2/US, Fotocatálise/US, O_3/US, Sono-Fenton). Assim, a sonólise se dá pelas moléculas de água gerando ·OH, conforme Equação 10, para reagir com as espécies químicas orgânicas a serem degradadas (Granato *et al.*, 2016).

$$H_2O_2 \xrightarrow{US} HO\cdot + H\cdot \qquad (10)$$

Cervelin (2020), indica que para se ter reações de degradação sonoquímica com bons rendimentos necessita-se que sete parâmetros operacionais sejam considerados: frequência e potência do ultrassom, tempo de reação, concentração inicial de poluente, pH, temperatura e matriz de água. Ademais, autores como Serna-Galvis *et al.* (2019) a partir de suas pesquisas relataram que compostos com maior hidrofobicidade são mais degradados na sonólise, o que constatou-se ser ocasionado pela maior proximidade desses poluentes das bolhas de cavitação e, assim, se tornando mais suscetível de reagir com radicais hidroxila.

As técnicas de sonólise são técnicas baseadas na aplicação de irradiação ultrassônica (US) para promover a degradação de poluentes orgânicos em soluções líquidas. A cavitação acústica, fenômeno central nesse método, ocorre pela formação, crescimento e subsequente colapso implosivo de bolhas em um meio líquido. Esse colapso gera condições extremas de temperatura e pressão localizadas, resultando na formação de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila (•OH), que atuam na degradação dos compostos-alvo.

A sonólise pode ser aplicada isoladamente, quando moléculas de água geram radicais hidroxila (•OH) diretamente pela ação do ultrassom, conforme representado na Equação 10. No entanto, sua eficiência é ampliada ao ser combinada com outros POAs, formando sistemas híbridos como H_2O_2/US, Fotocatálise/US, O_3/US e Sono-Fenton. Esses sistemas potencializam a produção de espécies reativas, acelerando a degradação dos poluentes orgânicos.

Cervelin (2020) ressalta que a eficiência do processo depende de fatores operacionais, como frequência e potência do ultrassom, tempo de reação, concentração inicial do poluente, pH, temperatura e composição da matriz aquosa. Esses parâmetros influenciam diretamente a intensidade da cavitação e, consequentemente, a formação de radicais. Compostos com maior hidrofobicidade, segundo Serna-Galvis *et al*. (2019), são mais facilmente degradados, pois se concentram na interface gás-líquido das bolhas, onde a geração de radicais é mais intensa.

De acordo com Babuponnusami e Muthukumar (2014), a sonólise destaca-se por ser um método versátil e eficiente na degradação de compostos orgânicos complexos e recalcitrantes. Além disso, sua aplicação é ambientalmente amigável, pois não requer reagentes químicos

adicionais, minimizando a geração de subprodutos indesejados. A integração com outros processos oxidativos, como fenton e fotocatálise, permite alcançar maiores taxas de remoção de poluentes, mesmo em condições operacionais desafiadoras.

No entanto, a sonólise apresenta algumas limitações, como o alto consumo de energia devido à necessidade de equipamentos ultrassônicos de alta potência e o controle preciso das condições operacionais para evitar a formação de subprodutos potencialmente tóxicos. Apesar disso, a combinação com outros POAs e o ajuste fino de parâmetros operacionais tornam os processos sonoquímicos uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo poluentes emergentes e compostos organoclorados. Esses avanços, conforme indicam Babuponnusami e Muthukumar (2014), apontam para um potencial crescente na aplicação industrial e na remediação ambiental.

4.4. Análises em conjunto com os POAs

Anterior e posteriormente a um tratamento visando a degradação de um composto químico, é necessário que sejam realizadas análises qualitativas e quantitativas, as quais fornecerão dados úteis, tanto para a escolha do tratamento adequado como para observação de parâmetros cinéticos e da eficiência do processo.

Conforme apontam Lima e Bergamasco (2017), a detecção e determinação quantitativa de EE2 em amostras biológicas e/ou ambientais e em efluentes industriais farmacêuticos são comumente realizadas por técnicas analíticas, como espectrometria líquida, cromatografia em faze gasosa, eletroforese, eletroquímica e imunoensaios. Ademais, também são empregados com a mesma finalidade, técnicas diversificadas de cromatografia, tais como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC/CLAE), cromatografia líquida (LC) e espectrometria de massa-cromatrografia líquida (LC/MS).

Para Lima & Bergamasco (2017) atualmente as técnicas eletroanalíticas são tidas como uma proposta mais recente de detecção do EE2, sendo mais rápidas, eficientes e precisas quando comparadas às técnicas convencionais, isso porque as técnicas eletroanalíticas apresentam alta sensibilidade, facilidade de operação, e permitem tratamento da amostra com pré-concentração e potencial de miniaturização e medição in situ, como necessita-se em certas análises ambientais. Técnicas voltamétricas, como o eletrodo de gota de mercúrio suspensa (HMDE), também são cada vez mais aplicadas, uma vez que, com elas, pode realizar-se a quantificação hormonal sem haver necessidade, na maior parte dos casos, de tratamento prévio da amostra, ou seja, sem necessitar extração ou limpeza.

4.5 Análise bibliométrica

A análise bibliométrica tem se consolidado como uma ferramenta essencial para compreender o estado atual e as tendências de pesquisa em diversas áreas do conhecimento, incluindo o estudo de processos oxidativos avançados para o tratamento de resíduos de estrogênios e outros fármacos nos recursos hídricos. Essa abordagem, amplamente reconhecida por sua base quantitativa, possibilita mapear padrões de publicação, identificar lacunas na literatura e avaliar o impacto da produção científica, oferecendo insights estratégicos para o desenvolvimento de futuras investigações (Maricato, 2010; Guedes e Borschiver, 2012).

Por meio de indicadores estatísticos e métricas bibliométricas, como volume de publicações, padrões de citação, redes de coautoria e palavras-chave mais frequentes, é possível visualizar o panorama da pesquisa sobre o tema em análise. Para realizar esta investigação, foi utilizado o software livre R Studio (que pode ser baixado através do link: https://rstudio-education.github.io/hopr/starting.html), em conjunto com os pacotes bibliometrix e biblioshiny, ferramentas robustas que permitem análise avançada e visualização interativa dos dados. O pacote bibliometrix, por exemplo, oferece recursos para mapear redes de coautoria, co-ocorrência de palavras-chave e redes de citações, enquanto o biblioshiny facilita a criação de dashboards dinâmicos para uma exploração mais intuitiva.

Foram utilizadas as bases de dados Web of Science e Scopus, amplamente reconhecidas como referência em pesquisas científicas e disponíveis no portal de periódicos CAPES. A Web of Science, com publicações desde 1945, e a Scopus, com registros a partir de 1960, permitem uma análise abrangente e histórica da produção científica. Os registros foram coletados utilizando palavras-chave como “advanced oxidation processes”, “17α-ethinylestradiol degradation” e “water contaminants”. A seleção inicial de trabalhos resultou em um conjunto robusto de dados que inclui artigos científicos, revisões e conferências.

A análise bibliométrica possibilitou identificar, por exemplo:

- Principais Revistas: As publicações mais frequentes sobre o tema estão concentradas em revistas como Water Research, Journal of Hazardous Materials e Environmental Science & Technology, que possuem alto fator de impacto e relevância na área.

- Países Líderes: China, Estados Unidos e Alemanha lideram a produção científica, refletindo seus investimentos em pesquisa e tecnologia para remediação ambiental.
- Rede de Coautoria: Autores como Wang *et al*. (2020) e Zhang *et al*. (2018) destacaram-se como líderes na colaboração internacional.
- Palavras-chave Mais Frequentes: Termos como photocatalysis, Fenton process, ethinylestradiol, e advanced oxidation aparecem consistentemente, apontando tendências e áreas de maior enfoque.

Trabalhos recentes na literatura ilustram a aplicação e relevância da bibliometria em análises científicas. Por exemplo:

I. Xie *et al.* (2021) realizaram uma análise bibliométrica sobre o impacto ambiental de micropoluentes farmacêuticos, utilizando as mesmas ferramentas mencionadas. Identificaram as principais tendências em tecnologias emergentes para degradação de resíduos de fármacos.
II. Martins *et al.* (2020) exploraram os avanços na degradação do 17α-etinilestradiol por meio de POAs, destacando redes de colaboração científica e países líderes em inovação.
III. Serna-Galvis *et al.* (2019) aplicaram bibliometria para mapear o impacto das publicações sobre fotocatálise em sistemas híbridos, apontando áreas de maior contribuição científica.

Ao integrar dados quantitativos da bibliometria com revisões qualitativas, este trabalho oferece uma visão abrangente e aprofundada do campo de pesquisa sobre processos oxidativos avançados na degradação de estrogênios. A análise ajuda a identificar lacunas relevantes, como a falta de estudos aplicados em cenários de escala industrial, e aponta direções para futuras investigações, como a integração de técnicas híbridas para otimização energética e eficiência.

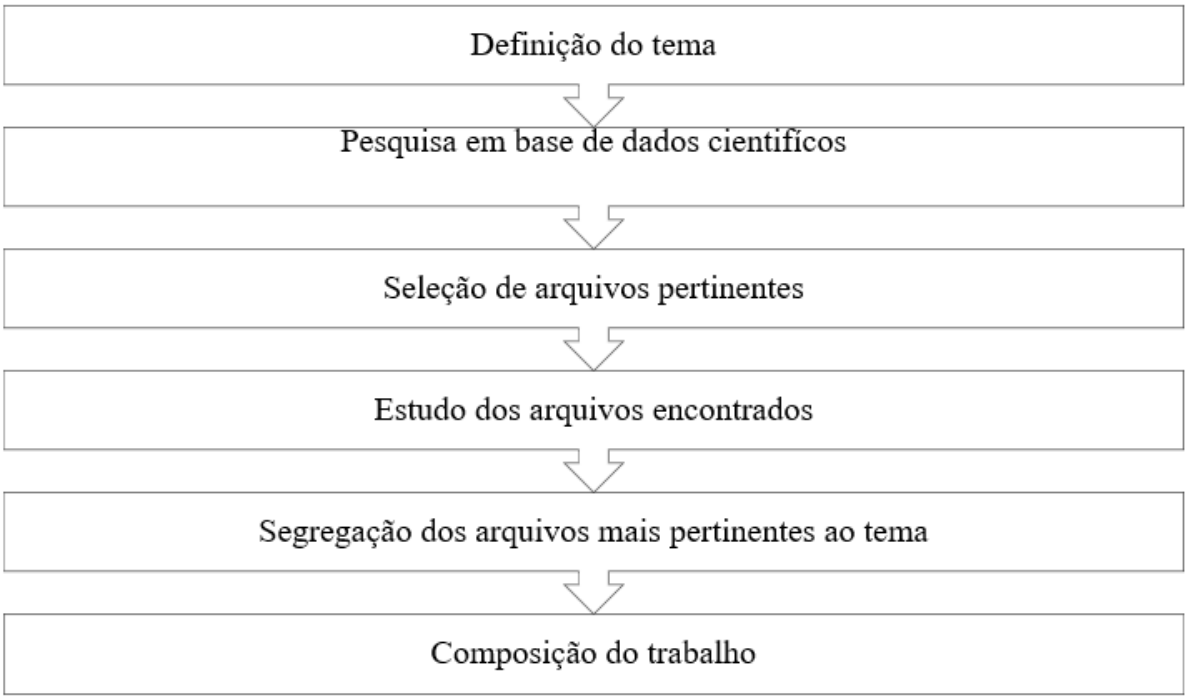
Dessa forma, a aplicação de ferramentas como o R Studio, aliada ao uso de bases robustas como Web of Science e Scopus, oferece suporte metodológico para entender e expandir o conhecimento sobre tecnologias sustentáveis e inovadoras no tratamento de poluentes aquáticos. Essa abordagem não apenas aprimora o mapeamento da literatura, mas também fomenta colaborações e avanços em uma área crítica para a preservação ambiental e a saúde pública.

5. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do presente trabalho duas etapas importantes foram realizadas: a análise bibliométrica e a comparação de estudos relacionados, com o objetivo de explorar a produção científica e mapear as contribuições mais relevantes sobre processos oxidativos avançados (POAs) na degradação do 17α-etinilestradiol. A revisão bibliográfica incluiu a pesquisa de artigos, teses, dissertações e notícias sobre o uso de anticoncepcionais hormonais femininos, as alterações metabólicas causadas por esses fármacos e os processos oxidativos avançados, com foco específico no tratamento de resíduos de estrogênio. O referencial teórico utilizado foi estabelecido a partir de fontes nas bases de dados SciELO e Google Acadêmico, utilizando-se, como palavras-chave, “anticoncepcionais hormonais”, “contaminantes emergentes”, “resíduos de estrogênio” e “POAs para estrogênio”. A análise bibliométrica foi realizada em duas bases de dados científicas amplamente reconhecidas: Web of Science e Scopus. Utilizou-se a rede de acesso CAFe Capes para acessar essas bases.

Com essas pesquisas, foram selecionados diversos documentos, que passaram por uma análise cuidadosa para identificar aqueles que melhor se adequavam ao tema, possibilitando a comparação da eficiência entre diferentes métodos de POAs estudados experimentalmente. Além dos documentos selecionados para fundamentação teórica, foram consultados dados sobre regulamentações de corpos hídricos e lançamento de efluentes, bem como informações de agências como a Embrapa, cadernos de saúde pública e plataformas sobre temas socioambientais. A etapas desenvolvidas para elaboração do trabalho, com destaque na análise bibliométrica, estão simplificadas na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Metodologia simplificada do trabalho.

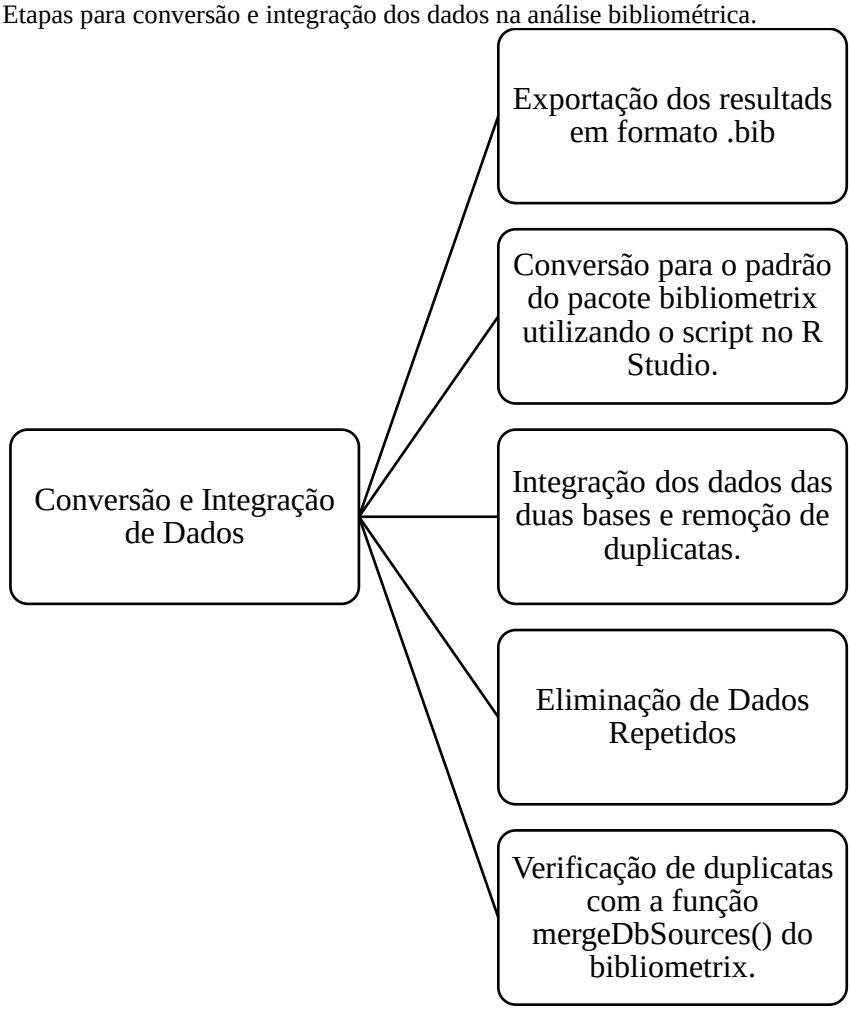


Fonte: Autoria própria (2024).

5.1. Etapas da Análise Bibliométrica

A análise bibliométrica consta de três etapas primordiais: conversão e integração dos dados, geração do código e o processamento e análise. A busca nas bases de dados Web of Science e Scopus foi realizada com palavras-chave como *"advanced oxidation processes"*, *"17α-ethinylestradiol degradation"*, e *"water contaminants"*. Foram encontrados 566 resultados na Web of Science e 470 resultados na Scopus. As etapas para a realização da conversão e integração de dados utilizados é apresentada na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Etapas para conversão e integração dos dados na análise bibliométrica.



Fonte: Autoria própria (2024).

A Figura 5.2 apresenta as etapas realizadas para a conversão e integração dos dados na análise bibliométrica. Inicialmente, os resultados foram exportados em formato .bib, que é amplamente aceito em softwares de gerenciamento de referências. Em seguida, foi feita a conversão dos dados para o padrão do pacote bibliometrix, utilizando um script no software R Studio, permitindo a padronização necessária para análise. Posteriormente, os dados de diferentes bases foram integrados e as duplicatas foram removidas para garantir a consistência das informações. A eliminação de dados repetidos foi complementada com a utilização da função mergeDbSources() do bibliometrix, reforçando a limpeza dos dados. Esse processo garante uma base consolidada e livre de redundâncias, essencial para resultados bibliométricos confiáveis.

5.1.1. Código da análise bibliométrica

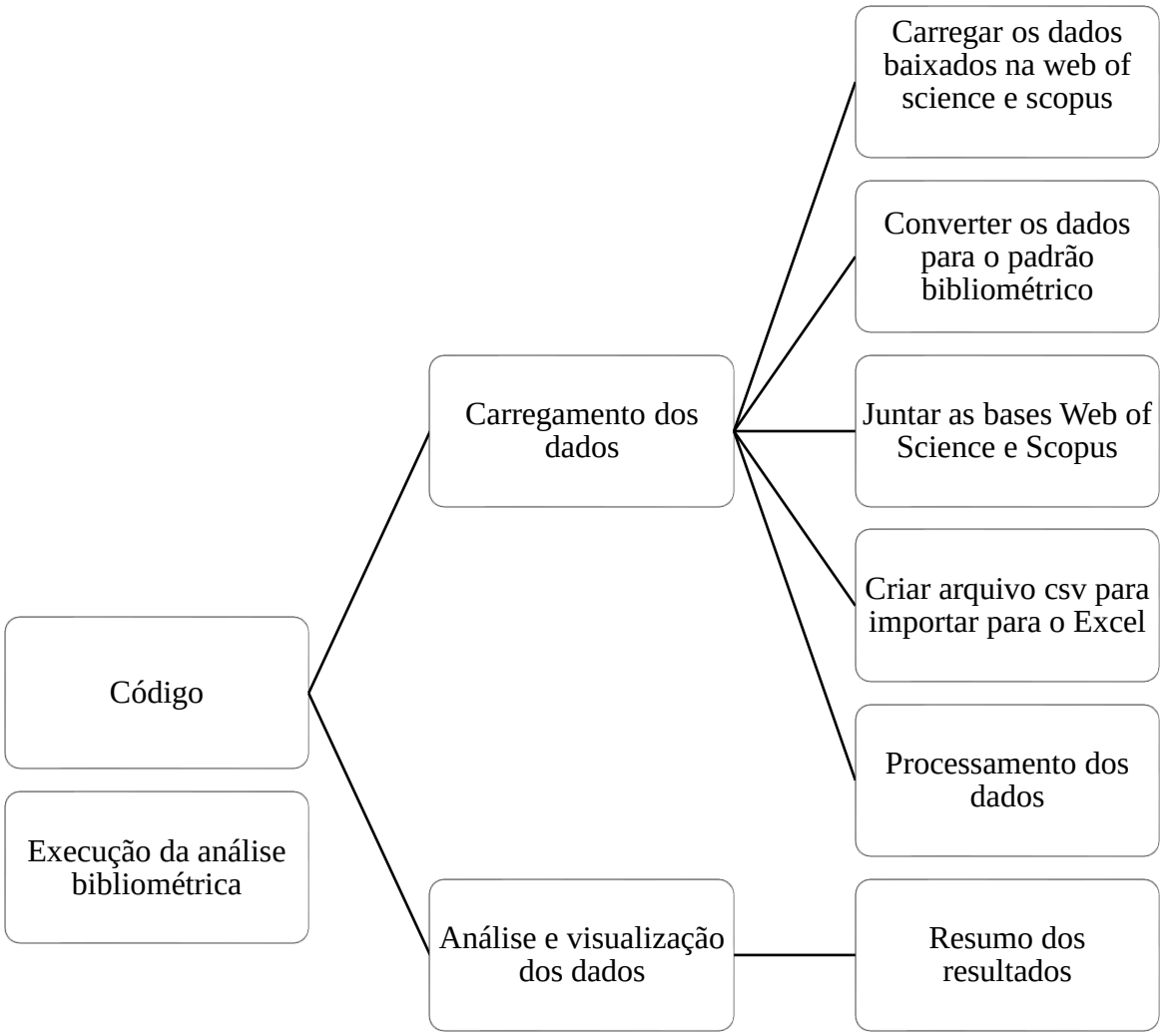
Para a execução da análise bibliométrica é necessário a criação de um código, que é formado por duas etapas:

Etapa 1: Carregamento e conversão dos dados.

Etapa 2: Análise e visualização dos dados.

A Figura 5.3 exibe a sequência simplificada do código utilizado, oferecendo uma visão clara e sequencial das operações envolvidas, o que permite a compreensão do fluxo lógico do trabalho e o encadeamento das etapas necessárias para a execução da análise bibliométrica.

Figura 5.3 - Fluxograma das etapas de execução do código da análise bibliométrica.



Fonte: Autoria própria (2024).

O processo inicia com o carregamento dos dados, onde os arquivos obtidos nas plataformas Web of Science e Scopus são baixados e convertidos para o padrão bibliométrico, assegurando compatibilidade com as ferramentas analíticas. Após essa conversão, as bases são integradas, possibilitando a criação de arquivos no formato .csv para facilitar a importação e o manuseio dos dados no Excel.

Na etapa seguinte, ocorre o processamento dos dados, em que os dados previamente carregados e tratados são analisados utilizando scripts específicos. Por fim, o processo culmina na análise e visualização dos dados, gerando um resumo dos resultados que subsidiam a interpretação e a apresentação gráfica dos principais indicadores bibliométricos.

5.1.2. Processamento e Análise

Os dados foram processados utilizando a função biblioAnalysis() para extrair métricas bibliométricas básicas, como produção científica anual, principais países, autores, e palavras-chave mais frequentes. A geração de gráficos interativos na interface Biblioshiny para análise detalhada de padrões e redes.

Para complementar a análise bibliométrica, foram revisados os principais estudos relacionados ao tema. A partir dos dados coletados: estudos comparativos sobre POAs foram selecionados para destacar avanços tecnológicos, lacunas na literatura e relevância ambiental; a produção científica foi analisada para identificar abordagens emergentes, como a combinação de POAs com outras técnicas, e aplicações industriais e ambientais.

5.1.3. Redes de Colaboração

Outro aspecto importante da análise foi o mapeamento de padrões de citação, principais países, autores e revistas. Essas métricas foram exploradas no Biblioshiny para identificar: os países líderes na produção científica: China, Estados Unidos e Alemanha e os principais autores e redes de coautoria: Identificação de colaborações entre autores mais produtivos.

As palavras-chave mais frequentes: Mapear tendências de pesquisa. Busca nas bases de dados Web of Science e Scopus: (a)exportação dos resultados em formato.bib Integração e remoção de duplicatas no R Studio (b) Processamento dos dados com bibliometrix (c) Visualização de padrões e redes no Biblioshiny.

O R Studio foi a ferramenta central para toda a análise bibliométrica. As funções específicas do pacote bibliometrix, como convert2df(), biblioAnalysis() e plot(), foram

utilizadas para converter, integrar e processar os dados. O pacote Biblioshiny facilitou a criação de dashboards interativos, permitindo uma visualização detalhada dos resultados.

Bases de Dados

I. Web of Science: Produção científica de 1945 até o presente.
II. Scopus (Elsevier): Registros de publicações desde 1960. Ambas foram acessadas pelo portal CAPES, garantindo a qualidade dos dados.

Essa metodologia garante uma análise bibliométrica sistemática e rigorosa, complementada por uma revisão detalhada dos principais estudos da área, oferecendo um panorama abrangente sobre os avanços em processos oxidativos avançados para a degradação de estrogênios.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

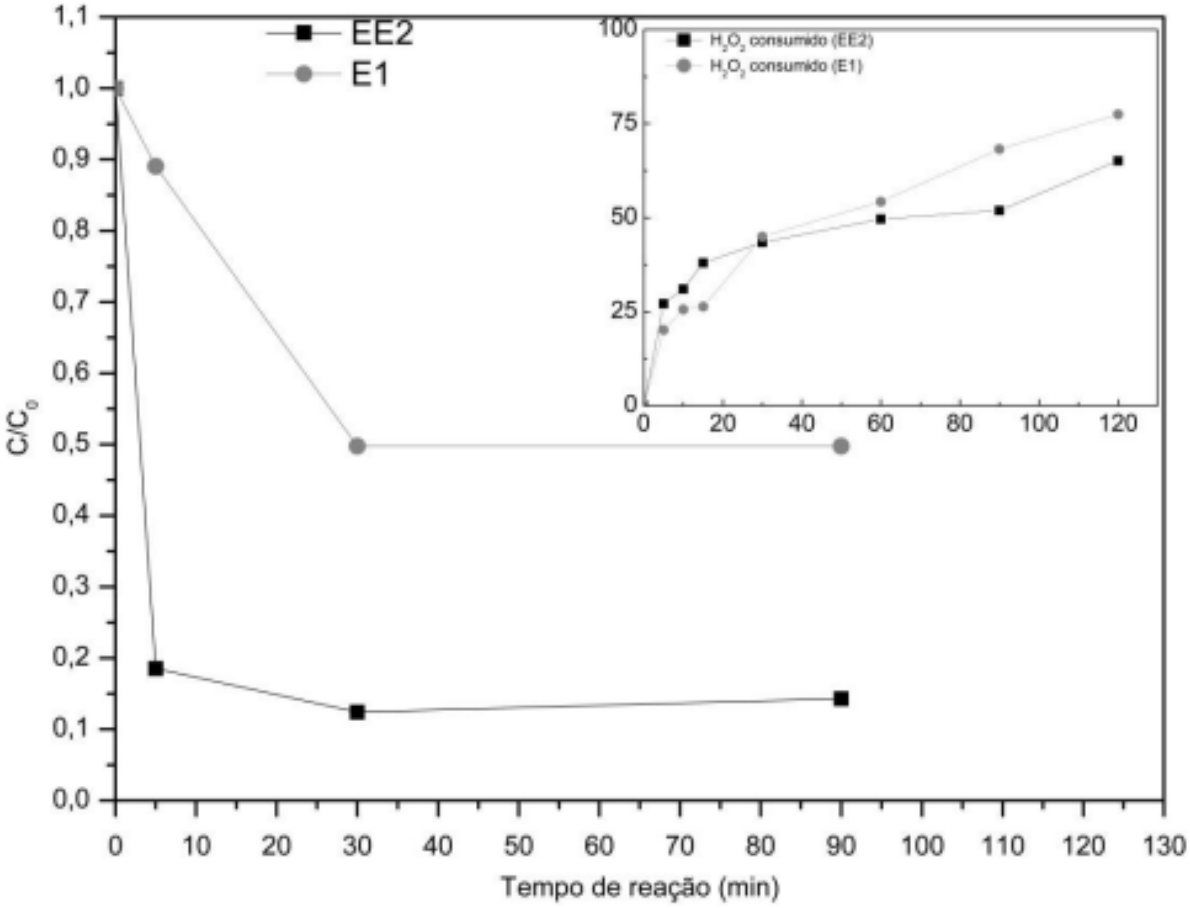
Tendo em vista, que o presente trabalho também tem como propósito, comparar e estudar os principais métodos dos processos oxidativos avançados utilizados na degradação do hormônio 17α-etinilestradiol, a primeira etapa irá abordar essa temática. Desse modo, a seguir serão exibidas, de modo agrupado por classe, as principais técnicas de POAs estudadas e com resultados experimentais divulgados em artigos científicos, dissertações, teses, dentre outros trabalhos de pesquisa científica.

6.1. Foto-Fenton

Nesse tópico serão citados os principais artigos, teses e outros trabalhos científicos encontrados acerca do POA foto-Fenton na remoção do hormônio 17α-etinilestradiol encontrados para compor o presente trabalho.

No trabalho sobre foto-Fenton realizado por Rocha (2017) foram envolvidos primeiramente ensaios exploratórios em fotorreator de bancada e posteriormente ensaios experimentais em fotorreatores solares. A análise de estrogenicidade foi realizada em amostras do esgoto doméstico sintético a ser tratado, da saída do sistema de lodos ativados e de amostras retiradas ao longo dos ensaios com o POA, e empregou-se para isso a técnica in vitro denominada Yeast Estrogen Screen (YES). Enquanto a análise da eficiência de degradação do estrogênio foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS) com amostras que passaram previamente por extração em fase sólida. Rocha (2017), em seus ensaios de bancada, utilizou soluções aquosas de dois compostos estrogênicos: 17α-etinilestradiol ([EE2] = 2,5 mg/L) e estrona ([E1] = 1,2 mg/L). Além disso, empregou peróxido de hidrogênio ([H_2O_2] = 100 mg/L) e íons ferro ([Fe^{2+}] = 5 mg/L, correspondendo a 2,94 e 0,02 mmol/L, respectivamente), mantendo o pH da solução em 3,0. Os principais resultados parciais obtidos nesses ensaios foram demonstrados graficamente, como mostrado na Figura 6.1.

Figura 6.1 - Gráficos da remoção dos estrogênios e H_2O_2 consumido durante os ensaios de Foto-Fenton -. (Condições experimentais: [Fe^{2+}] = 5 mg/L; [H_2O_2]= 100 mg/L; pH= 3,0).

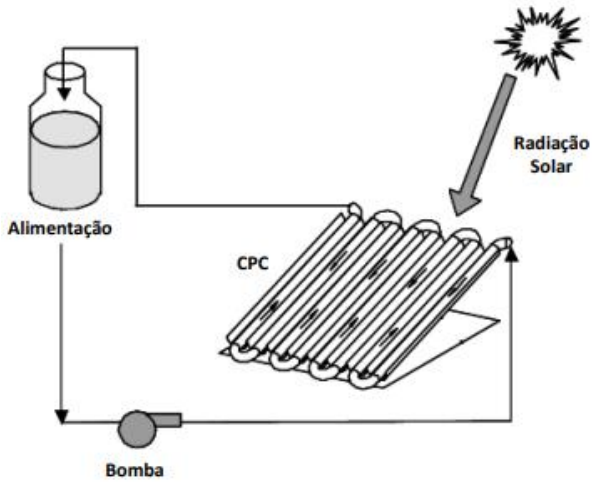


Fonte: Rocha (2017).

Nota-se, na Figura 6.1, que as degradações máximas para o E1 e o EE2 foram de, respectivamente, 50% e 80%, sendo que a degradação do EE2 ocorreu em um tempo de 5 minutos, enquanto que a reação de degradação do E1 ocorreu em 30 minutos, o que pode indicar melhor cinética de degradação do EE2, indicando que as condições experimentais favoreceu a formação dos radicais hidroxila.

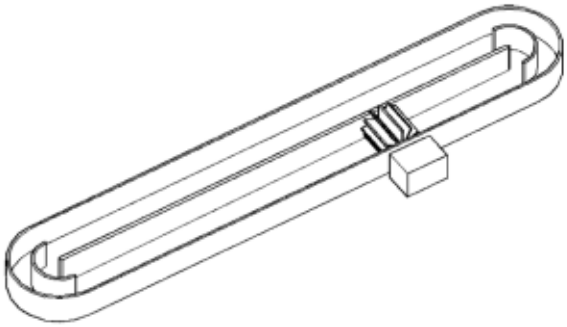
Rocha (2017), em ensaios realizados com fotorreatores solares em escala semi-piloto, utilizou dois tipos de reatores: o Coletor Parabólico Composto (CPC) (Figura 6.2) e o *Raceway Pond Reactor* (RPR) (Figura 6.3). Por meio de um planejamento experimental fatorial, a autora variou as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+}, com o objetivo de determinar as condições ótimas para a maior eficiência na degradação dos compostos estrogênicos E1 e EE2. Este estudo teve como foco identificar as concentrações ideais do oxidante (H_2O_2) e do catalisador (Fe^{2+}) que resultassem na máxima eficiência de degradação desses compostos, contribuindo para a otimização do processo.

Figura 6.2 - Esquema do fotorreator solar CPC.



Fonte: Rodriguez *et al* (2005).

Figura 6.3 - Esquema do fotorreator solar RPR.



Fonte: Rivas *et al.* (2015).

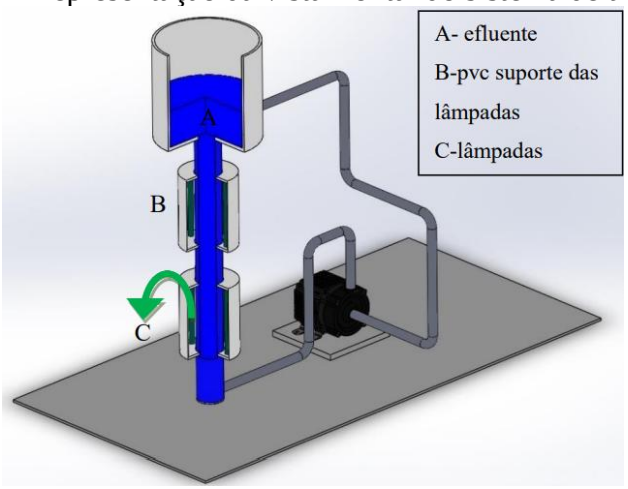
Após a fase experimental, constatou-se que ambos os reatores foram capazes de degradar mais de 98% da atividade estrogênica em até 5 minutos de reação. No reator CPC, obteve-se uma degradação de 99,7% da concentração de EE2, enquanto no reator RPR a degradação foi de 98,9%, utilizando as melhores concentrações de [H_2O_2] = 350 mg/L e [Fe^{2+}] = 60 mg/L (10,3 e 1,79 mmol/L, respectivamente). Observou-se também que os valores de toxicidade ao final da reação foram menores nos ensaios realizados no fotorreator RPR, com uma remoção completa da toxicidade ao se utilizar concentrações de [H_2O_2] = 500 mg/L e [Fe^{2+}] = 100 mg/L. Além disso, a autora destacou que o ensaio com maior remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) ocorreu sob radiação solar incidente significativamente menor que nos demais ensaios, o que reforça a observação de alguns autores, como Monteagudo (2012),

sobre o efeito negativo do excesso de radiação na eficácia da reação Foto-Fenton. Esse achado sugere que uma radiação excessiva pode comprometer a eficiência do processo, indicando a importância de controlar a intensidade de luz nos tratamentos baseados em foto-Fenton para otimizar os resultados.

6.2. Fotólise

Martins (2017) analisou em sua pesquisa a remoção do EE2 por fotólise, fotocatálise e por adsorção em um protótipo de reator de 10 L, com leito de fluxo ascendente, quatro lâmpadas para emissão de radiação ultravioleta, com tempo de batelada de 2 horas para cada processo utilizado. A Figura 6.4 mostra a representação do protótipo usado pela autora da pesquisa em questão.

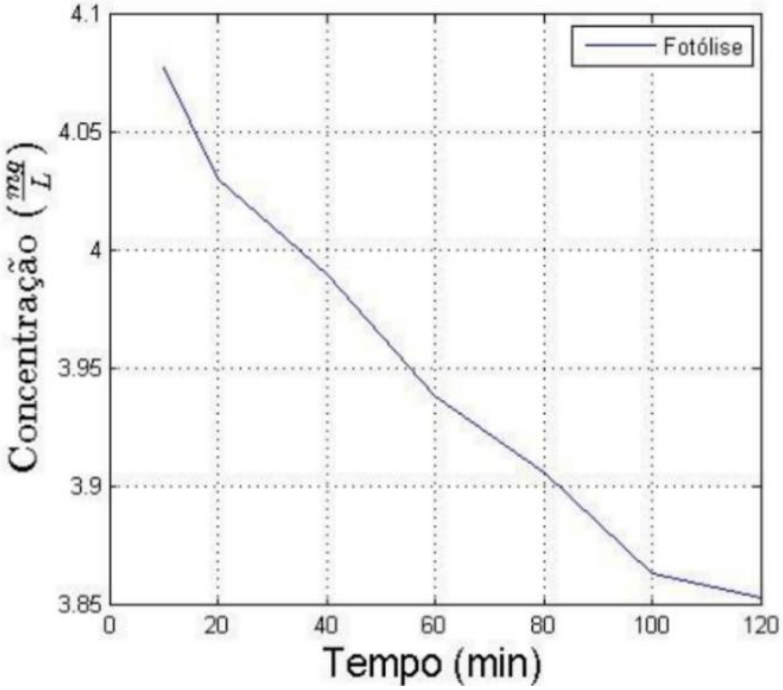
Figura 6.4 - Representação da vista frontal do sistema de tratamento.



Fonte: Martins (2017).

A partir da fotólise aplicada no afluente sintético com [EE2] = 5 mg·L^{-1}, com batelada de 2 horas e as lâmpadas totalizando 70 W, Martins (2017) observou teor de degradação de somente 5% no POA fotólise, com concentração final de 3,85 mg·L^{-1}, como indicado na Figura 6.5.

Figura 6.5 - Curva de degradação da fotólise.

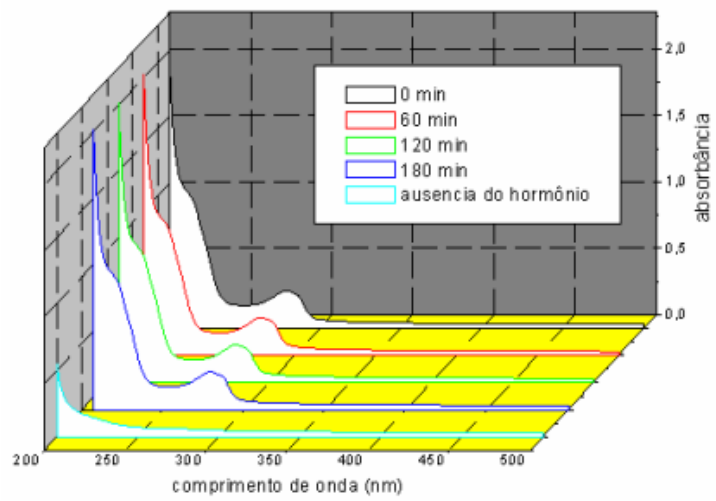


Fonte: Martins (2017).

A pesquisa desenvolvida por Eduardo (2009) empregou lâmpadas de mercúrio de 75 W de potência na fotólise do 17α-etinilestradiol em concentração de 0,1 mmolar em solução de KCl. Com o objetivo de avaliar a eficiência da degradação, o autor utilizou a técnica de espectrometria UV-Visível (UV-Vis). Os resultados indicaram que após 75 minutos houve a diminuição das bandas (220 e 280 nm) características do EE2 apresentadas no espectrograma.

O pesquisador Eduardo (2009) também avaliou a degradação do hormônio com lâmpada de xenônio, a qual emite luz branca a temperatura de 6000 K, abrangendo um espectro contínuo amplo na região espectral entre o ultravioleta (UV) e o infravermelho (IV), isto é, entre 185 nm a 2000 nm, entretanto, os resultados analisados mostraram presença de espectros em 220 nm e 280 nm, indicando concentração constante do etinilestradiol, como consta na Figura 6.6.

Figura 6.6 - Gráfico dos espectros UV-Vis durante a fotólise do hormônio etinilestradiol 1,0·10^{-4} mol/L em meio de KCl 0,1 mol/L utilizando como fonte de irradiação a lâmpada de xenônio.



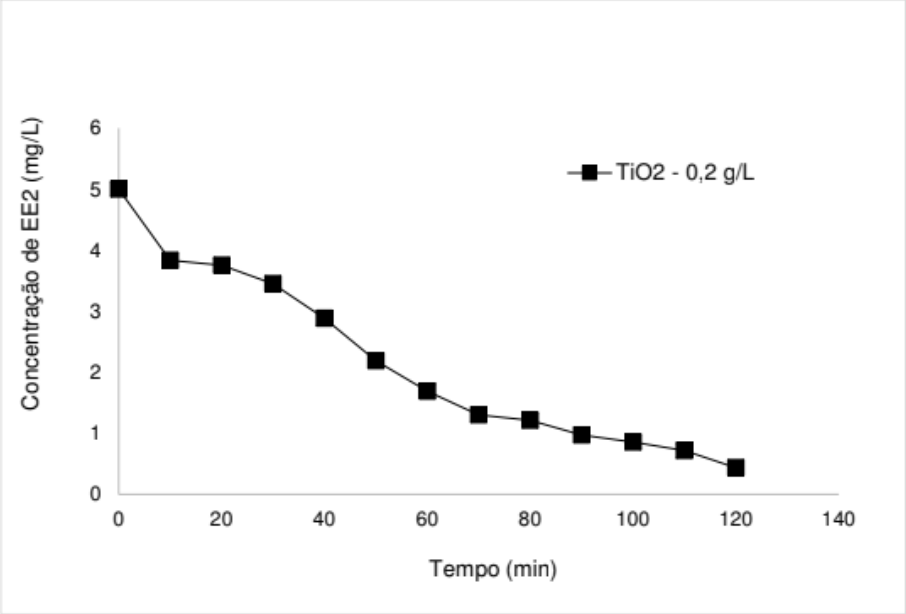
Fonte: Eduardo (2009).

Alves e Gomes (2016) também estudaram o processo de degradação do EE2 por fotólise, utilizando um reator constituído por um tubo de PVC com diâmetro de 100 mm, com capacidade útil de 4 L, com duas lâmpadas Luxor de 15 W para radiação UV. A operação do reator ocorreu em regime de batelada com recirculação do efluente. A solução de etinilestradiol para simular sinteticamente o efluente industrial foi preparada a partir de um padrão secundário desse hormônio, com pureza de 98,90%, tendo no início dos ensaios realizados uma solução com concentração de 5 mg/L. Os autores avaliaram a degradação dos compostos por meio de análises cromatográficas, utilizando um sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Ultra Rápida (HPLC Flexar UHPLC com detector de arranjo de diodos duplo). Após 120 minutos de reação de fotólise, os resultados indicaram uma redução de 88% na concentração inicial, resultando em uma concentração final de 0,59 mg/L. Essa eficiência foi significativamente maior do que o esperado, considerando resultados de estudos anteriores na área. Segundo os autores, essa alta eficiência pode ter sido influenciada pela presença residual de dióxido de titânio (TiO_2) no sistema. Esse resíduo teria permanecido no reator devido a ensaios anteriores que utilizaram TiO_2 como catalisador em processos de fotocatálise. Como o TiO_2 pode atuar como catalisador na degradação de compostos orgânicos sob luz, sua presença residual pode ter acelerado a degradação durante o experimento de fotólise, contribuindo para o aumento inesperado da eficiência do processo.

6.3. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea foi outro método pesquisado e abordado por Alves e Gomes (2016). Para tanto, utilizou-se, em um reator com volume de 4,8 L, catalisadores sólidos de dióxido de titânio, TiO_2, o qual teve sua concentração variada e avaliada pelos efeitos ocasionados em 0,05 g/L, 0,2 g/L e 0,5 g/L. A melhor concentração indicada pela maior degradação foi a de [TiO_2] = 0,2 g/L, alcançando-se 91,27% de eficiência de remoção do EE2, que teve sua concentração reduzida de 5 mg/L para 0,436 mg/L em um período de 120 minutos, como representado graficamente na Figura 6.7. Avaliou-se e foi concluído pelas autoras que a rapidez da degradação de espécies químicas por fotocatálise heterogênea é afetada negativamente quando se tem grandes volumes no sistema de tratamento, uma vez que isso pode causar variações na distribuição da intensidade luminosa no interior do reator, gerando dificuldades na ativação do catalisador, o que, por consequência, resulta em baixa degradação em um curto intervalo de tempo.

Figura 6.7 - Degradação do EE2 por meio da fotocatálise utilizando 0,2 g/L de TiO_2.



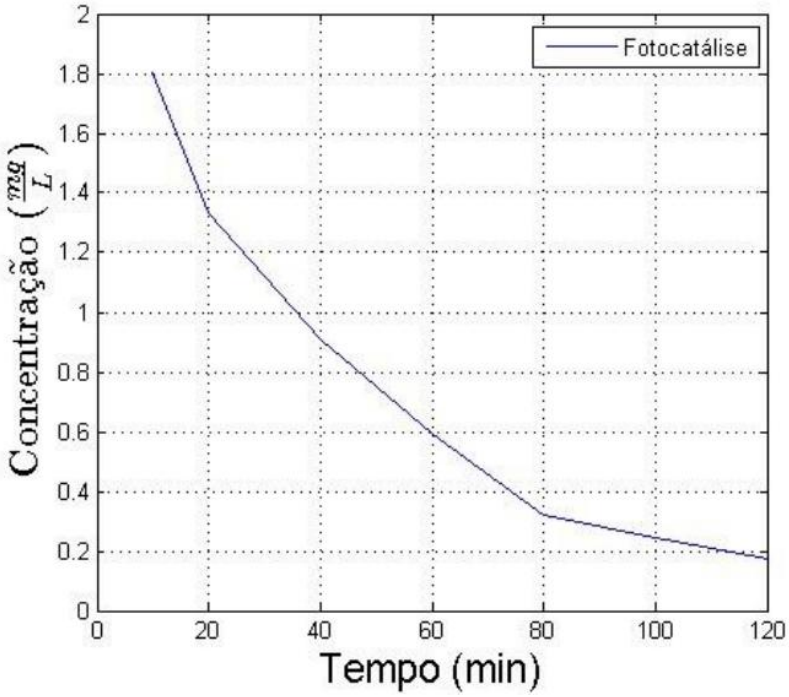
Fonte: Alves e Gomes (2016).

Marinho (2012) é outra autora de estudos da fotocatálise heterogênea aplicada a degradação dos hormônios estrógenos (E1, E2 e EE2), a partir de ensaios de bancada com radiação solar e radiação UV-A em solução aquosa contendo 20 µg/L de cada hormônio citado. Em seu estudo, a autora analisou, em pH 7,0, dois fotocatalisadores, dióxido de titânio e óxido

de zinco, em concentrações de [TiO_2] = 250 mg/L e [ZnO] = 750 mg/L. Em seus resultados, observou-se que no processo em que se empregou radiação UV-A a utilização de TiO2 como catalisador proporcionou rápida degradação de E2 e EE2, com degradação de 80% já nos primeiros 5 minutos de reação, enquanto que no processo oxidativo por radiação solar com TiO_2 a degradação apresentou taxa mais lenta, entretanto, apresentando remoção praticamente total de E2 e EE2 em 15 minutos de reação. Os ensaios com ZnO como catalisador apresentaram eficiência de remoção similar para os dois tipos de radiação: cerca de 50% em 45 minutos decorridos do início do POA.

Martins (2017) utilizou um reator com leito conformado por TiO_2 suportado em carvão ativado granular, como catalisador da reação. Tal reator possuía fluxo contínuo com tempo de retenção hidráulica e altura do leito fluidizado ajustáveis. O processo fotocatalítico resultou em remoção de 87% do EE2 presente em solução, com uma curva de decaimento da concentração (Figura 6.8) que indica possibilidade de maior degradação caso a batelada tivesse duração além dos 120 minutos que a autora usou como tempo padrão em suas análises. Entretanto, em sua dissertação a autora cita que houve aumento de aproximadamente 173 NTU na turbidez da solução devido ao uso de dióxido de titânio.

Figura 6.8 - Curva de degradação por fotocatálise.



Fonte: Martins (2017).

Frentisis *et al*. (2012) estudaram a degradação fotocatalítica (UV-A/TiO_2) do 17α-etinilestradiol em matrizes ambientais. O objetivo era averiguar a eficiência de degradação do EE2 usando fotocatálise heterogênea. Vale ressaltar que, na maioria dos casos, a radiação UV a um fluxo de fótons de $2{,}81 \times 10^{-4}$ Einstein/min foi fornecida por uma lâmpada de 9 W e os experimentos foram conduzidos em várias concentrações de P25 TiO_2 (dióxido de titânio hidrofílico, de alta área superficial e com uma combinação única de estruturas cristalinas de anatase e rutilo), variando-se em 50–1000 mg/L e concentrações de EE2 (50–900 μg/L). Todavia, alguns experimentos foram realizadas em fluxos de fótons entre $6{,}4 \times 10^{-7}$ e $3{,}7 \times 10^{-4}$ Einstein/min para estudar o efeito da intensidade na degradação. A concentração do EE2 foi avaliada por cromatografia líquida de alta eficiência. A degradação de EE2, que segue a cinética de primeira ordem, aumenta com o aumenta da carga do catalisador até um valor limite além do qual ele permanece inalterado; aumento do fluxo de fótons e com diminuição da complexidade da matriz, ou seja, os constituintes orgânicos e inorgânicos das águas residuais retardam a degradação. Os autores sugerem que esses efeitos podem ser superados acoplando fotocatálise com radiação ultrassônica em 80 kHz e densidade de potência de 41 W/L; o processo sonofotocatalítico combinado atua sinergicamente em direção à degradação do EE2. Também é importante mencionar, que vários produtos de transformação foram identificados por meio de UPLC-MS/MS, comprovando a importância de avaliar a toxicidade nas reações onde envolvem POAs.

Luo *et al.* (2019) investigaram a degradação fotocatalítica eficiente do 17α-etinilestradiol (EE2) sob irradiação de luz visível, utilizando um compósito reticulado de nanobastões de CdS e nanocintas de TiO_2 tipo B (denominado CdS-NR/TiO_2(B)-NB). O compósito foi sintetizado com sucesso por meio de um processo hidrotérmico em duas etapas e aplicado na remoção do EE2 em concentrações de 3 mg/L. Os resultados demonstraram que a heterojunção formada entre os nanobastões de CdS e as nanocintas de TiO_2(B) apresentou uma taxa de remoção significativamente superior (92,00%) em comparação ao CdS puro (55,67%) após 120 minutos de irradiação. A proporção de massa ideal entre CdS e TiO_2(B) foi determinada como 1:15. Além disso, a constante de velocidade de degradação do EE2 sobre o compósito CdS-NR/TiO_2(B)-NB (0,001763 min^{-1}) foi aproximadamente três vezes maior do que a observada para o CdS puro (0,00567 min^{-1}). A partir de cálculos teóricos e experimentos de captura de espécies reativas, os autores propuseram o mecanismo fotocatalítico, destacando a eficiente geração, migração de carga e interação com espécies reativas envolvidas no processo de degradação.

Pi *et al.* (2021) avaliaram o fotocatalisador $BiVO_4$ com molhabilidade controlável e sua atividade catalítica de luz visível aprimorada para degradação do EE2. Quando o Ângulo de Contato com a Água (WCA) do $BiVO_4$ modificado foi de 17,7° (0,70 mL de APTES: 3-aminopropiltrietoxissilano), a atividade fotocatalítica foi a melhor, com a taxa de remoção do EE2 atingindo 91,27%, enquanto o $BiVO_4$ não modificado foi de apenas 59,34%. A constante de taxa de reação de $BiVO_4$ para a degradação fotocatalítica de EE2 foi 2,78 vezes maior que a de $BiVO_4$ não modificada. Em comparação com outros métodos, o método de melhorar o desempenho fotocatalítico controlando a molhabilidade da superfície do material foi mais simples e flexível. Portanto, há uma perspectiva de aplicação muito ampla na remoção eficiente de poluentes orgânicos.

6.4. Fotólise com peróxido de hidrogênio

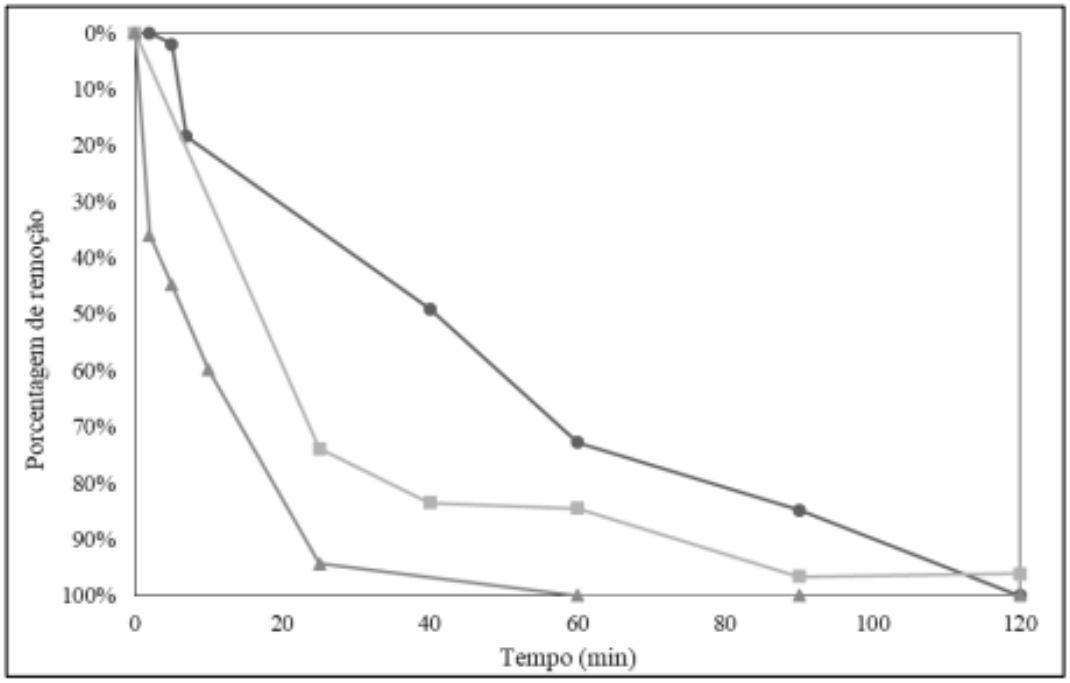
Santos (2019) em sua pesquisa de POAs para degradação do hormônio 17α-etinilestradiol empregou o sistema fotoquímico combinado de fotólise e peroxidação (H_2O_2/UV-C), através do uso de um fotorreator de 1,5 L encamisado de Pyrex acoplado com lâmpada UV-C (λ = 254 nm) de 10 W. Foram utilizadas na pesquisa concentrações de EE2 nos valores de 1 e 10 mg/L, variando também as concentrações de H_2O_2 em 25,9; 51,8 e 77,7 mg/L, a fim de avaliar qual seria a melhor condição reacional para o objetivo.

O autor observou a ocorrência de diminuição no pH da solução envolvida na reação, de 6,90 para 4,10, o que possivelmente foi ocasionada pela formação de subprodutos ácidos, como ácidos carboxílicos resultantes da degradação do composto de interesse. Apesar de não ter sido possível que o autor da pesquisa identificasse os subprodutos formados, ressalta-se a importância de realizar tal identificação, visto que os POAs não podem ser avaliados somente pela eficiência de degradação, mas também pela avaliação dos subprodutos da reação e a toxicidade gerada por eles.

Para a determinação da eficiência do processo de degradação, Santos (2019) empregou as técnicas de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) e de espectrofotometria. Para a maior concentração de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]$ = 77,7 mg/L), obteve-se degradação total do hormônio EE2 em solução aos 60 minutos de reação, utilizando-se 6,67 $kW \cdot h/m^3$ de energia nominal por unidade de volume, enquanto que para a concentração intermediária ($[H_2O_2]$ = 51,8 mg/L) degradou-se 97,21% do hormônio em 120 minutos de irradiação UV-C, e para a condição menos oxidativa ($[H_2O_2]$ = 25,9 mg/L) o EE2 foi degradado

totalmente após 120 minutos, consumindo, nesse tempo, 13,33 kW·h/m^3. Os valores citados de percentual de degradação obtidos pelo autor podem ser observados graficamente na Figura 6.9.

Figura 6.9 - Porcentagem de remoção do EE2 para diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio: ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L.



Fonte: Santos, 2019.

A pesquisa de Bohrer (2021) objetivou avaliar alguns métodos de POAs fotoquímicos, dentre eles, a fotólise com peróxido de hidrogênio (H_2O_2/UV) para a degradação dos hormônios E1, E2, E3 e EE2, com [H_2O_2] = 1,8 g/L em pH 7, simulando condições reais de efluentes domésticos coletados em ETEs. No fotorreator, a fonte de radiação ultravioleta UV-C aplicada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio da marca Osram de 8 W. Para a determinação da concentração dos hormônios durante os experimentos utilizou-se a técnica de extração SPE (extração em fase sólida) onde as amostras extraídas foram eluídas em solvente para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

A autora constatou nas amostras coletadas após tratamentos convencionais na ETE de Marmeleiro/PR, as concentrações iniciais de hormônios estrógenos citadas na Tabela 6.1. Sendo que, para melhor análise da reação do POA, a autora concentrou cada hormônio até se ter 8 mg/L de cada.

Tabela 6.1 – Concentração dos hormônios no efluente tratado pela ETE de Marmeleiro/PR.

Efluente	**E1 (µg/L)**	**E2 (µg/L)**	**E3 (µg/L)**	**EE2 (µg/L)**
Concentração	4,120	Não detectado	2,250	1,215

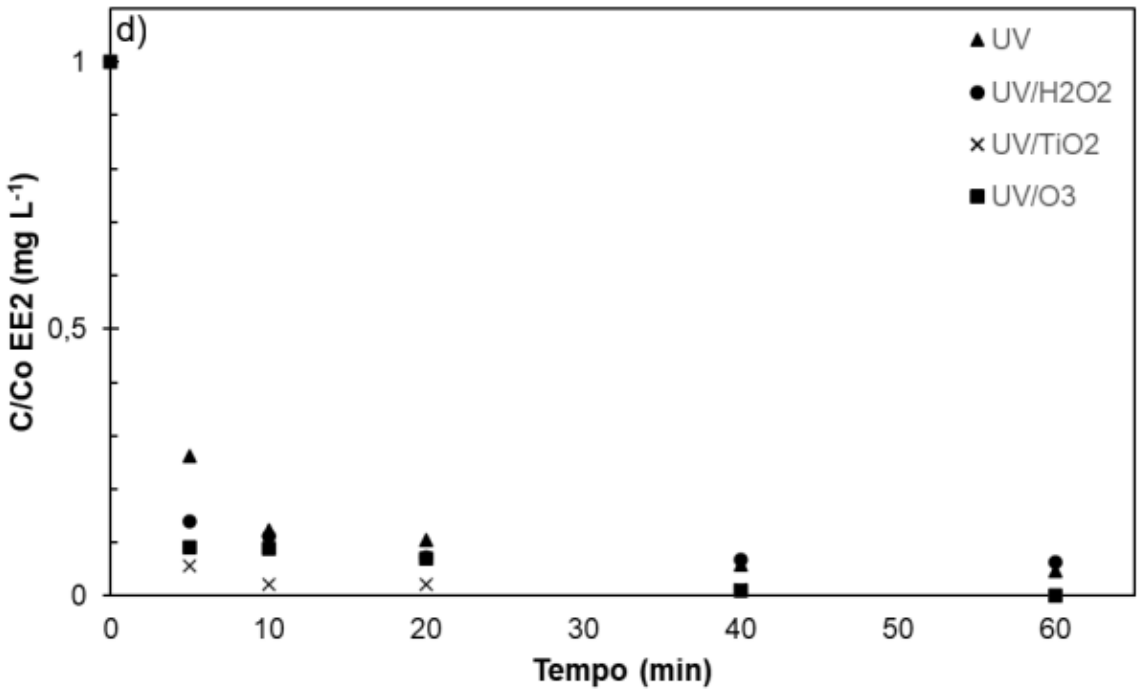
Fonte: Adaptado de Bohrer (2021).

Os resultados da pesquisa de Bohrer (2021), apresentados na Figura 6.10, mostraram que, entre os Processos Oxidativos Avançados (POAs) fotoquímicos estudados, apenas o processo de foto-ozonização (UV/O_3) conseguiu degradar totalmente os hormônios em 60 minutos de reação. A ordem de eficiência dos POAs para a degradação de hormônios foi a seguinte:

$$\mathbf{UV/O_3 > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2 > UV.}$$

Apesar de não atingir a degradação completa, o processo UV/H_2O_2 apresentou um desempenho satisfatório para o hormônio 17α-etinilestradiol, removendo aproximadamente 92% do contaminante inicial. Esse resultado indica que o UV/H_2O_2 pode ser uma alternativa viável, embora a foto-ozonização tenha se mostrado o método mais eficaz entre os analisados.

Figura 6.10 - Degradação do hormônio estrógeno EE2 pelas reações fotoquímicas UV, UV/H_2O_2, UV/TiO_2, UV/O_3.

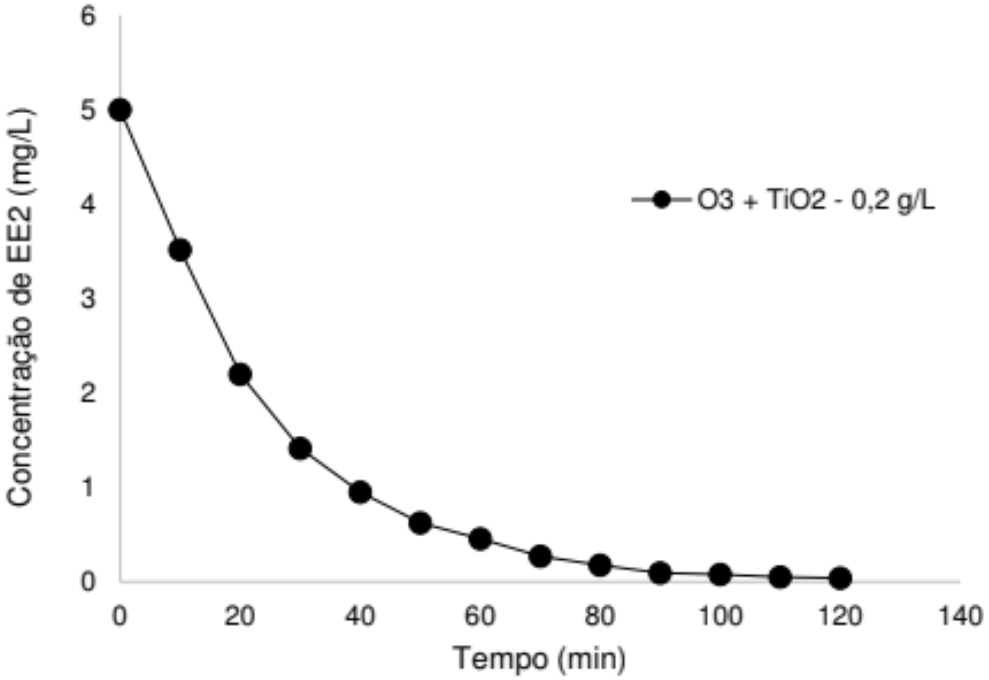


Fonte: Bohrer (2021).

6.5. Ozonização catalítica

Alves e Gomes (2016) utilizaram o mesmo reator do estudo de fotólise e fotocatálise para os ensaios de ozonização catalítica objetivando a degradação do EE2, acoplando ao recipiente de recirculação do fluido uma pedra porosa para ozonização adequada e mais homogênea e inserindo-se ozônio, com concentração de 400 mg/L, no sistema durante os 120 minutos de reação a temperatura ambiente (25 ºC). Através dos experimentos da pesquisa, Alves e Gomes (2016) obtiveram, ao final das 2 horas de ozonização catalítica, uma eficiência de 99,2% na remoção do EE2 de amostras que continham inicialmente 5 mg/L desse hormônio, decaindo a concentração para 0,039 mg/L, conforme representado graficamente na curva de degradação da Figura 6.11.

Figura 6.11 - Degradação do EE2 por meio da ozonização fotocatalítica.



Fonte: Alves & Gomes (2016).

6.6. Foto-Ozonização

Bohrer (2021) realizou ensaios de foto-ozonização (UV/O_3) com POA na degradação de hormônios estrógenos em um fotorreator com capacidade de 2L, isotermicamente a

temperatura de 20±2 ºC, utilizando ozônio gerado a partir do oxigênio atmosférico em ozonizador comercial do modelo Ozonic OP, com fluxo mássico de 800 mg/h. A autora cita que ao ser introduzido ozônio no sistema, formou-se espuma no fluido, fato decorrente da presença de poluentes orgânicos e surfactantes comumente encontrados em matrizes de ETEs, e visando reduzir a interferência gerada pela espuma como obstáculo na passagem de luz, borbulhou-se ar atmosférico continuamente no reator por um difusor de ar, rompendo a tensão superficial da espuma.

Os resultados obtidos por Bohrer (2021) indicam que houve total degradação dos compostos E1, E2, E3 e EE2 em 1 hora de reação de UV/O_3, como consta na Figura 6.10 apresentada anteriormente. Também foi constatada grande diminuição da citotoxicidade, genotoxicidade e inibição da fotossíntese nos organismos analisados, inferindo-se que a foto-ozonização é um método de POA aplicável a efluentes que necessitem de tratamento terciário.

6.7. Eletroquímico

Reis *et al.* (2023), estudaram os processos eletroquímicos de oxidação avançada (eAOPs) que oferecem uma alternativa promissora, pois o método gera espécies altamente reativas com capacidade de oxidação. A pesquisa de Reis *et al.* (2023) investigou a degradação do EE2 via processo eletroquímico utilizando os seguintes eletrólitos suportes: boro, com sulfato de sódio (Na_2SO_4) e cloreto de sódio (NaCl). A espectrometria de massas foi utilizada para a quantificação de EE2 e a identificação dos produtos de transformação. Utilizando uma processo eletroquímico degradado com boro, com sulfato de sódio (Na_2SO_4) e cloreto de sódio (NaCl) eletrólitos de suporte. a espectrometria de massas foi utilizada para a quantificação de EE2 e a identificação dos produtos de transformação. A oxidação eletroquímica do EE2 foi realizada em um copo de vidro de 100 mL. O ânodo foi um eletrodo BDD (Boro/Carbono= 1000 ppm), ativo de um lado, da Adamant Technologies SA (La-Chaux-de-Fond, Suíça). O cátodo era uma placa de aço inoxidável de grau 316L. A área ativa dos eletrodos foi de 16 mA/cm^2. agitada continuamente para facilitar a transferência de massa. A concentração inicial de EE2 foi de 5000 µg/L, dissolvida em água ultrapura. A solução foi agitada por 30 min para atingir o equilíbrio antes do início da oxidação eletroquímica. Na_2SO_4 e NaCl foram avaliados separadamente como eletrólitos para os experimentos de degradação. Os efeitos de diferentes concentrações de eletrólitos (0,025 e 0,05 M) e correntes aplicadas (3,125, 6,25 e 12,5 mA/cm^2) foram avaliados pela primeira vez durante um período total de 2 h. Em condições operacionais ideais, a remoção de EE2 atingiu 100% de eficiência de degradação após 120 min e 2 min,

utilizando Na_2SO_4 e NaCl, respectivamente. A identificação e o monitoramento do tempo dos PTs mostraram que os agentes radicais oxidaram prontamente o anel fenólico de EE2, levando à geração de hidroxilado e/ou produtos de transformação halogenados e produtos de abertura de anel. Logo, o eAOP revelou-se uma técnica promissora para a remoção de EE2.

6.8. Oxidação baseada em persulfato

O trabalho desenvolvido por He *et al.* (2024) é um exemplo atual do uso de persulfato como oxidante na degradação do hormônio 17α-etinilestradiol. O artigo intitulado "Remoção eficiente de 17α-etinilestradiol pelo catalisado de lama vermelha a base de algas catalisado por persulfato: Mecanismo de remoção e defeito de têmpera", aborda o processo de adsorção e POA atuando em conjunto. Neste estudo, resíduos sólidos de lama vermelha descartados foram reaproveitados para sintetizar um catalisador de lama vermelha à base de algas (AR-BC) usando a técnica de redução térmica de carbono e ativar com peroxidissulfato (PDS). A técnica avançada de oxidação baseada em persulfato (PS-AOPs) pode gerar uma abundância de ânions radicais sulfato ($SO^{\bullet -}_4$), atuando como um oxidante robusto de elétron único. O $SO^{\bullet -}_4$ não só pode degradar rapidamente uma variedade de poluentes orgânicos, mas também tem a capacidade de se converter em radicais hidroxila (HO•). O catalisador AR-BC obtido exibiu capacidades eficientes de adsorção e degradação para 17α-etinilestradiol (EE2). Os resultados mostraram que o AR-BC pode adsorver 42,67 % do EE2 em equilíbrio, com capacidade máxima de 8,0 mg/g. Após a ativação da PDS pelo catalisador AR-BC, observou-se que o EE2 foi completamente degradado em 20 min. A capacidade de ativação superior é atribuída principalmente à presença de Fe_3O_4 e grupos funcionais contendo oxigênio no AR-BC. Tanto os radicais livres quanto os radicais não livres coexistiram no sistema AR-BC/PDS pelo catalisador AR-BC, observou-se que o EE2 foi completamente degradado em 20 min. E o radical hidroxila foi identificado como a principal espécie reativa de oxigênio. Além disso, o AR-BC exibiu adaptabilidade e reutilização robustas em água real para adsorção e degradação eficientes de EE2. Este estudo apresenta uma solução viável ao integrar perfeitamente a reciclagem de recursos com a remoção de poluentes, oferecendo uma abordagem inovadora.

6.9. Comparação dos resultados obtidos na literatura cientifica

A Tabela 6.2 apresenta um comparativo detalhado dos percentuais de remoção de contaminantes alcançados pelos diferentes Processos Oxidativos Avançados (POAs) analisados

nas pesquisas que fundamentaram este estudo. Os dados ilustram as eficiências dos métodos em condições experimentais variadas, permitindo identificar os processos mais eficazes na degradação de compostos estrogênicos, como o 17α-etinilestradiol, em contextos laboratoriais e semi-piloto. Essa comparação busca destacar as diferenças de desempenho entre os POAs estudados, considerando variáveis como tempo de reação, concentrações de reagentes e parâmetros operacionais, e oferece uma base sólida para a escolha de técnicas mais adequadas às condições específicas de tratamento.

Tabela 6.2 - Comparação dos resultados da eficiência de gradação do 17α-etinilestradiol via processos de oxidação avançada.

Autor(es)	**Ano**	**POA utilizado**	**Sistema utilizado**	**Percentual de degradação**
Santos	2019	**Fotólise com H_2O_2**	Sistema H_2O_2/UV-C. [H_2O_2] = 77,7 mg/L. 60 min.	100,00%
			Sistema H_2O_2/UV-C. [H_2O_2] = 25,9 mg/L. 120 min.	100,00%
Bohrer	2021	**Foto-ozonização**	Sistema UV/O_3. Vazão de O_3: 800 mg/h. 1h	100,00%
He *et al*	2024	**Oxidação com persulfato**	Catalisador de lama vermelha à base de algas ativado por peroxidissulfato	100,00%
Reis *et al*	2023	**Oxidação eletroquímica**	Sistema degradado tendo como eletrólitos suporte: boro, sulfato de sódio e cloreto de sódio.	99,90%
Rocha	2017	**Foto-Fenton**	Fotorreator solar CPC	99,70%
Alves e Gomes	2016	**Ozonização catalítica**	[O_3] = 400 mg/L. 120 min.	99,20%
Rocha	2017	**Foto-Fenton**	Fotorreator solar RPR	98,90%
Marinho	2012	**Fotocatálise heterogênea**	Catalisador: TiO_2, radiação solar	98,70%
Santos	2019	**Fotólise com H_2O_2**	Sistema H_2O_2/UV-C. [H_2O_2] = 51,8 mg/L. 120 min.	97,20%
Bohrer	2021	**Fotólise com H_2O_2**	Sistema H_2O_2/UV-C. [H_2O_2] = 1,8 g/L	92,00%
Alves e Gomes	2016	**Fotocatálise heterogênea**	Catalisador: TiO_2	91,30%
		Fotólise	2 lâmpadas de luz negra 15W	88%
Martins	2017	**Fotocatálise heterogênea**	Catalisador TiO2 em carvão ativado granular	87,00%
Marinho	2012	**Fotocatálise heterogênea**	Catalisador: TiO_2, radiação UV-A	80,00%
Rocha	2017	**Foto-Fenton**	Fotorreator de bancada	80,00%
Marinho	2012	**Fotocatálise heterogênea**	Catalisador: ZnO, radiação solar	50,00%
			Catalisador: ZnO, radiação UV-A	50,00%
Martins	2017	**Fotólise**	4 lâmpadas de UV 70W	5,00%

Fonte: Autoria própria (2024).

A análise dos resultados apresentados na Tabela 6.2 evidencia que a fotólise foi o POA com menor eficiência na degradação de compostos estrogênicos, reafirmando os achados de Eduardo (2009). Esse autor observou concentrações constantes ao longo do tempo nos gráficos dos espectros UV-Visível, indicando uma taxa de degradação lenta. Alves e Gomes (2016), por sua vez, registraram uma alta taxa de degradação com a fotólise, atribuída possivelmente à contaminação residual de catalisador previamente utilizado em experimentos de fotocatálise. Esse fato ressalta a necessidade de avaliar com cautela os resultados obtidos com essa técnica.

Embora a fotólise, isoladamente, tenha apresentado baixa eficiência, a combinação de processos oxidativos avançados tende a gerar melhores resultados. No caso específico do hormônio EE2, a baixa eficiência da fotólise não significa necessariamente que essa técnica seja inviável, mas pode indicar que é um processo relativamente lento. Por exemplo, na pesquisa de Martins (2009), foi encontrada uma constante de velocidade de reação de $k = -5{,}1725 \cdot 10^{-4}$, sugerindo que a taxa de remoção poderia ser maior se as análises fossem realizadas em períodos mais longos.

Do ponto de vista industrial, no entanto, é desejável que o POA aplicado combine alta eficiência e menor tempo de processamento. Nesse sentido, os resultados desfavoráveis obtidos com a fotólise podem ser atribuídos a fatores específicos dos experimentos, como:

I. **Resistência do hormônio à fotodegradação**: Possível devido às condições experimentais, como o tipo de lâmpada e sua potência.
II. **Condições químicas da solução**: Variáveis como pH, presença de interferentes e concentração do hormônio podem ter influenciado negativamente a reação.
III. **Material do reator**: O tipo de material pode ter limitado a transferência de radiação UV, reduzindo a eficiência do processo.

Portanto, estudos adicionais são necessários para determinar se a fotólise é intrinsecamente ineficaz para a degradação de compostos estrogênicos como o EE2 ou se ajustes experimentais podem melhorar significativamente os resultados. Alternativamente, o uso combinado de fotólise com outros POAs, como H_2O_2 ou ozonização, pode ser uma estratégia promissora para alcançar melhores índices de degradação em menos tempo.

Observa-se pelos resultados encontrados que os processos oxidativos avançados que combinam a fotólise com outro POA apresentaram alta eficiência e rápida degradação do estrogênio, o que se deve aos compostos estrógenos possuírem grupos fenólicos em suas moléculas, grupos esses que, ao sofrer homólise (quebra de ligações), gera radicais livres, comumente a hidroxila (Peyton, 1993).

Ademais, é possível avaliar que nem todos os catalisadores comuns nos POAs são ideais para catalisar reações de degradação do EE2, como é o caso do ZnO, o qual apresentou cerca de somente 50% de remoção do hormônio tanto com o uso de luz artificial quanto com luz solar na fotocatálise heterogênea. Entre o dióxido de titânio e o óxido de zinco, o TiO_2 foi o catalisador com melhores resultados, sendo que Martins (2009) cita em sua dissertação que o resultado poderia ser ainda melhor, visto que ao estar dentro dos poros de CAG a fotoativação do catalisador pode ter sido reduzida já que o TiO_2 pode ter bloqueado parcialmente os poros do carvão ativado. Então, ao se utilizar um catalisador heterogêneo na reação, vale avaliar se a imobilização do agente catalítico, que reduz a complexidade e o custo de remoção do mesmo após tratamento do efluente, se faz mais válida que o uso do catalisador em suspensão, que pode ser melhor nos quesitos de promover maior área superficial e, consequentemente, maior eficiência nas reações geradas pelos fótons emitidos de fontes luminosas (BORGES *et al*. 2016).

O uso de reatores com fonte luminosa solar se mostra promissor quando se deseja redução de custo e emprego de fontes de energias renováveis, o que viabiliza ainda mais a aplicação em larga escala dos POAs no que se trata de contaminantes emergentes, tais como os compostos estrógenos os quais, pôde-se observar na análise bibliométrica realizada no início deste trabalho, são temas de pesquisas em diversos lugares do mundo, visto que cada vez mais são encontrados residualmente em águas e efluentes, pelo fato de os tratamentos convencionais não serem capazes de remover esse tipo de contaminante e não haver, na maioria dos locais, legislação que limite hormônios e outros CEs, que a longo prazo podem gerar malefícios à saúde humana, de outros animais e ao ecossistema.

6.10. Análise bibliométrica

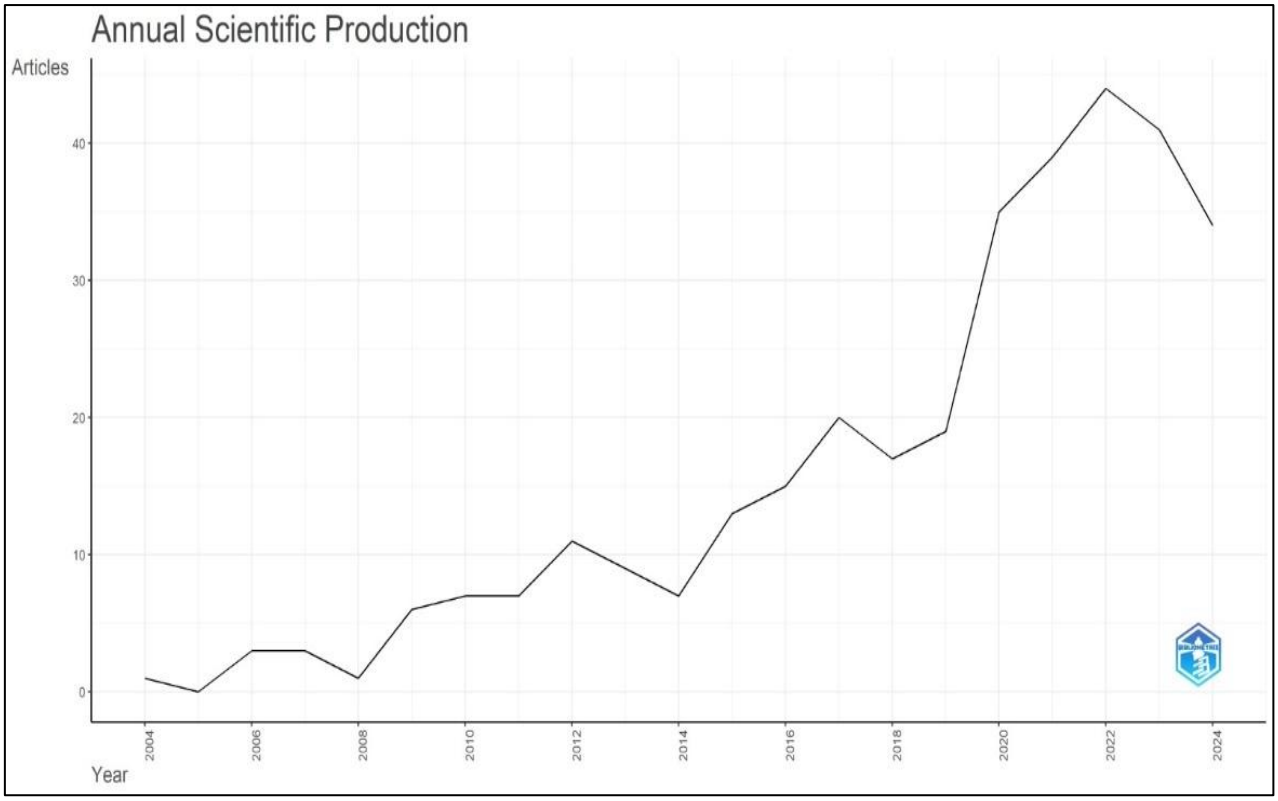
A análise bibliométrica foi composta por quatro estudos são eles: produção científica anual, produção científica por país, produção das fontes, produção dos principais autores e os tópicos em tendência e estão representados respectivamente pelas Figuras 6.12, 6.13, 6.14 e 6.15. A primeira análise apresentada será a produção científica.

6.10.1. Produção Científica Anual

A produção científica anual, um dos principais indicadores bibliométricos, foi obtida por meio da função plot() no R Studio e explorada na interface Biblioshiny. A Figura 6.12 apresenta a evolução do número de publicações relacionadas ao tema.

Analisando o gráfico é possível verificar uma tendência de crescimento acentuado no número de publicações, especialmente a partir de 2014, com um pico de produção em 2022, seguido por uma leve queda em 2023.

Figura 6.12 - Produção científica anual.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Esse aumento significativo no volume de publicações sugere um crescente interesse da comunidade científica pelo tema. Tal interesse pode ser atribuído ao aumento da conscientização sobre os impactos ambientais dos resíduos de estrogênio, que são compostos persistentes e potencialmente disruptores endócrinos, prejudiciais à vida aquática e à saúde humana.

O aumento na produção científica também reflete a pressão regulatória e a demanda por tecnologias mais sustentáveis e eficientes no tratamento de águas residuais, especialmente no

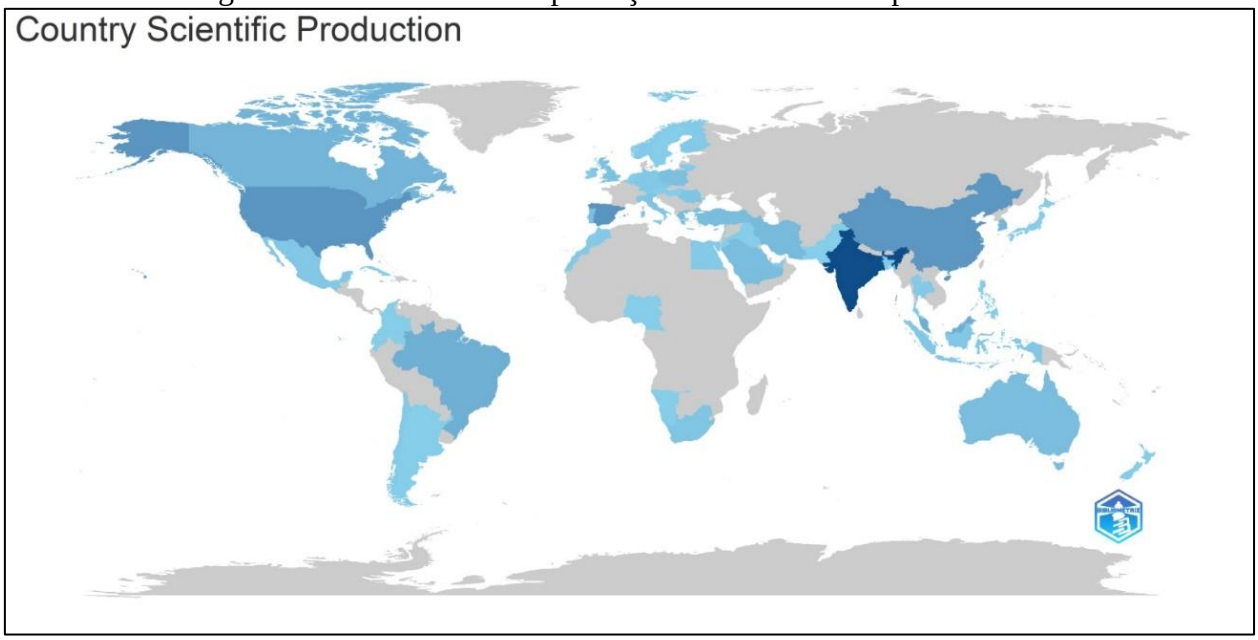
contexto da engenharia química. Pesquisadores têm focado em aprimorar esses processos, explorando novas abordagens e combinando diferentes técnicas para maximizar a eficiência na degradação de contaminantes como o estrogênio, uma vez que esses resíduos têm sido encontrados em concentrações preocupantes em corpos d'água ao redor do mundo, intensificando a necessidade de desenvolver métodos eficazes de remoção, como os POAs.

A partir desses números, a comunidade científica pode concluir que há uma crescente preocupação com a questão ambiental relacionada aos resíduos de estrogênio. Isso não apenas reforça a importância da continuidade das pesquisas na área, mas também destaca o papel essencial da engenharia química no desenvolvimento de soluções inovadoras e sustentáveis para mitigar os impactos desses poluentes.

6.10.2. Produção Científica por País

A Figura 6.13, que é o dashboard "Country Scientific Production" apresenta um mapa-múndi destacando a produção científica por país relacionada ao tema dos processos oxidativos avançados no tratamento de resíduos farmacêuticos. As diferentes tonalidades de azul indicam o volume de publicações científicas originadas de cada país, com os tons mais escuros representando uma maior produção científica.

Figura 6.13 - Dashboard da produção científica em mapa-múndi.



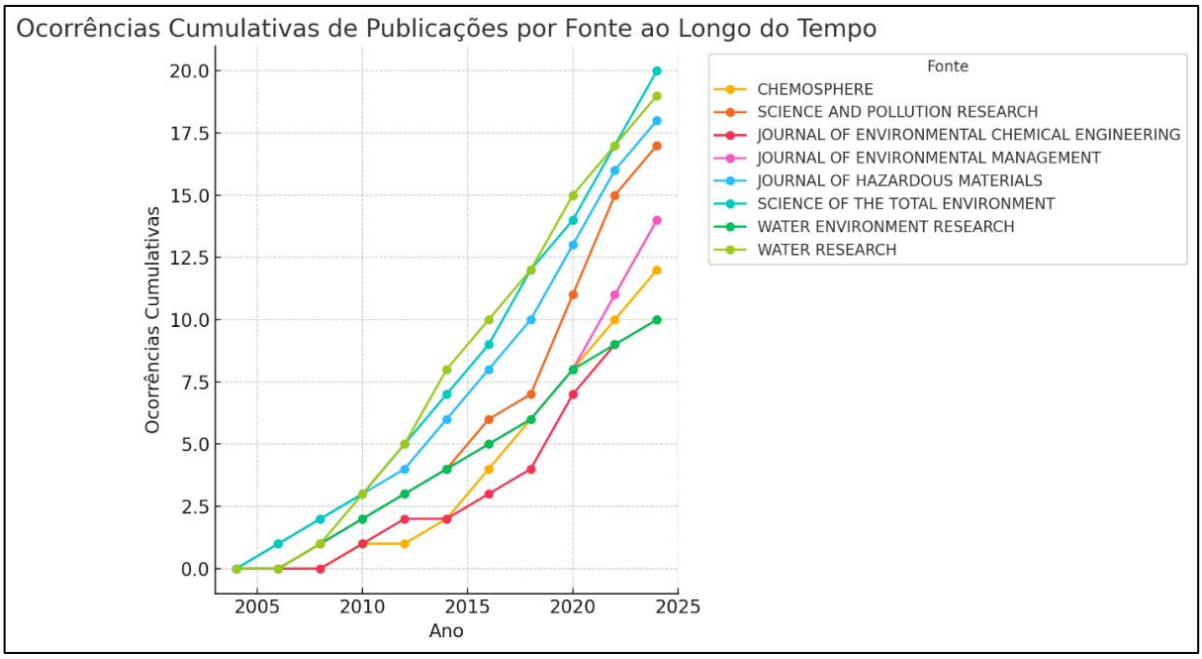
Fonte: Autoria própria, 2024.

Analisando o *dashboard* da produção científica em mapa-múndi observa-se que a Índia se destaca como o principal produtor de publicações nessa área, sendo representada pela coloração mais escura. Outros países com significativa contribuição científica incluem China, Estados Unidos, Brasil e alguns países da Europa, como a Espanha e o Reino Unido, que também apresentam tonalidades de azul mais intensas. A ampla distribuição geográfica da produção científica, abrangendo países da América, Europa e Ásia, evidencia o interesse global na pesquisa sobre o tratamento de resíduos farmacêuticos, especialmente no que tange ao uso de processos oxidativos avançados. No entanto, a concentração maior de pesquisas em países como Índia, China e Estados Unidos sugere que essas nações lideram o desenvolvimento e a inovação nessa área, provavelmente devido a sua maior capacidade de investimento em ciência e tecnologia. É importante ressaltar que, o mapa é uma ferramenta útil para compreender a distribuição global da pesquisa e identificar os países que mais contribuem para o avanço do conhecimento sobre o tratamento de contaminantes emergentes, destacando a relevância de colaborações internacionais para enfrentar os desafios ambientais associados aos resíduos farmacêuticos.

6.10.3. Produção das fontes

O gráfico "Sources Production over Time" (Figura 6.14) mostra a evolução do número cumulativo de publicações em periódicos científicos relevantes, relacionadas ao uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) na degradação de estrogênios em efluentes.

Figura 6.14 - Gráfico de publicações por ano.



Fonte: Autoria própria, 2024.

A partir de uma análise do gráfico apresentado na Figura 6.14 é possível verificar que desde 2010, houve um aumento notável nas publicações, com um crescimento ainda mais acentuado após 2015. Isso sugere uma crescente preocupação e interesse da comunidade científica na eficácia desses métodos para mitigar os impactos ambientais dos estrogênios.

Periódicos de grande relevância, como o *Journal of Hazardous Materials* e o *Chemosphere* destacam-se com números significativos de publicações, evidenciando a importância do tema no cenário científico global. Esses periódicos são reconhecidos por sua alta qualidade e impacto, o que reforça a seriedade e a necessidade das pesquisas nessa área.

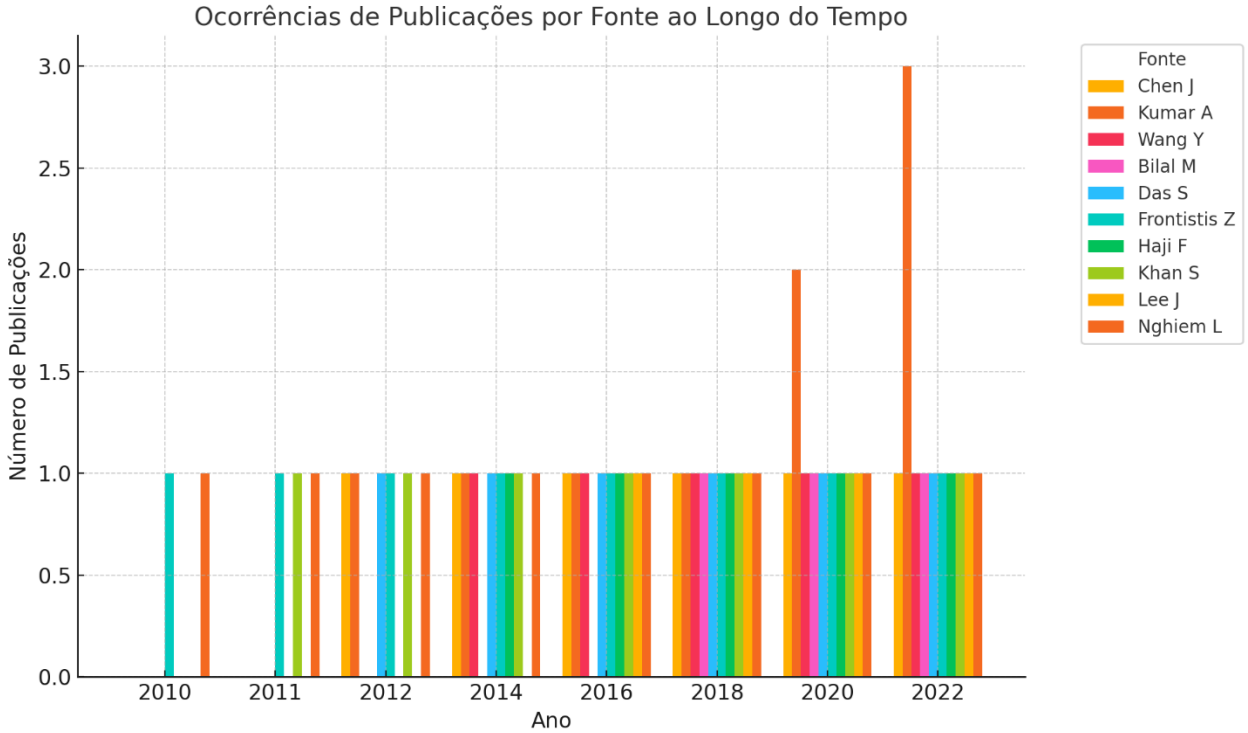
Além disso, o crescimento constante de publicações em outras revistas, como o *Science of the Total Environment* e o *Water Research*, indica que o tema não só é relevante, como também abrange por diferentes áreas do conhecimento, englobando aspectos de engenharia química, química, engenharia ambiental e recursos hídricos e outras mais.

Este aumento no número de artigos publicados demonstra um consenso na comunidade científica sobre a necessidade urgente de desenvolver e aprimorar tecnologias que possam efetivamente tratar contaminantes emergentes em corpos d'água. Dessa forma, o gráfico não apenas reflete o aumento no número de estudos realizados ao longo dos anos, mas também evidencia a crescente conscientização e ação frente a um problema ambiental crítico. A contínua expansão das publicações nesse campo sugere que os POAs são uma área promissora e essencial para a preservação da qualidade da água e, consequentemente, para a saúde pública e ambiental.

6.10.4. Produção dos principais autores

A Figura 6.15 mostra o gráfico "*Authors' Production over Time*", que ilustra a produção científica de diferentes autores durante os anos, focada na temática dos POAs aplicados na degradação de estrogênios nas águas.

Figura 6.15 - Produção dos autores por ano.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Segundo os resultados apresentados graficamente na Figura 6.15, observa-se que autores como Chen J., Kumar A., e Wang Y. possuem uma presença consistente e significativa no campo, com publicações distribuídas de maneira relativamente regular ao longo do tempo. Isso sugere que, esses pesquisadores têm uma atuação contínua e comprometida no desenvolvimento de soluções para a degradação de estrogênios.

Autores como Bilal M. e Frontistis Z. apresentam uma produção científica concentrada em determinados períodos, sugerindo uma possível especialização em temas específicos ou um foco em linhas de pesquisa pontuais dentro do campo dos Processos Oxidativos Avançados (POAs). Esse padrão de publicação pode refletir a dedicação a projetos de pesquisa específicos ou o envolvimento em estudos que ganharam relevância em períodos determinados, contribuindo para o avanço de áreas específicas dentro dos POAs.

A partir de 2015, há um aumento visível na produção científica, o que pode estar associado a uma intensificação da preocupação global com os efeitos dos estrogênios nos ecossistemas aquáticos. Essa elevação no interesse também pode refletir avanços tecnológicos e metodológicos na área da engenharia química, que têm possibilitado novos enfoques e soluções para o problema.

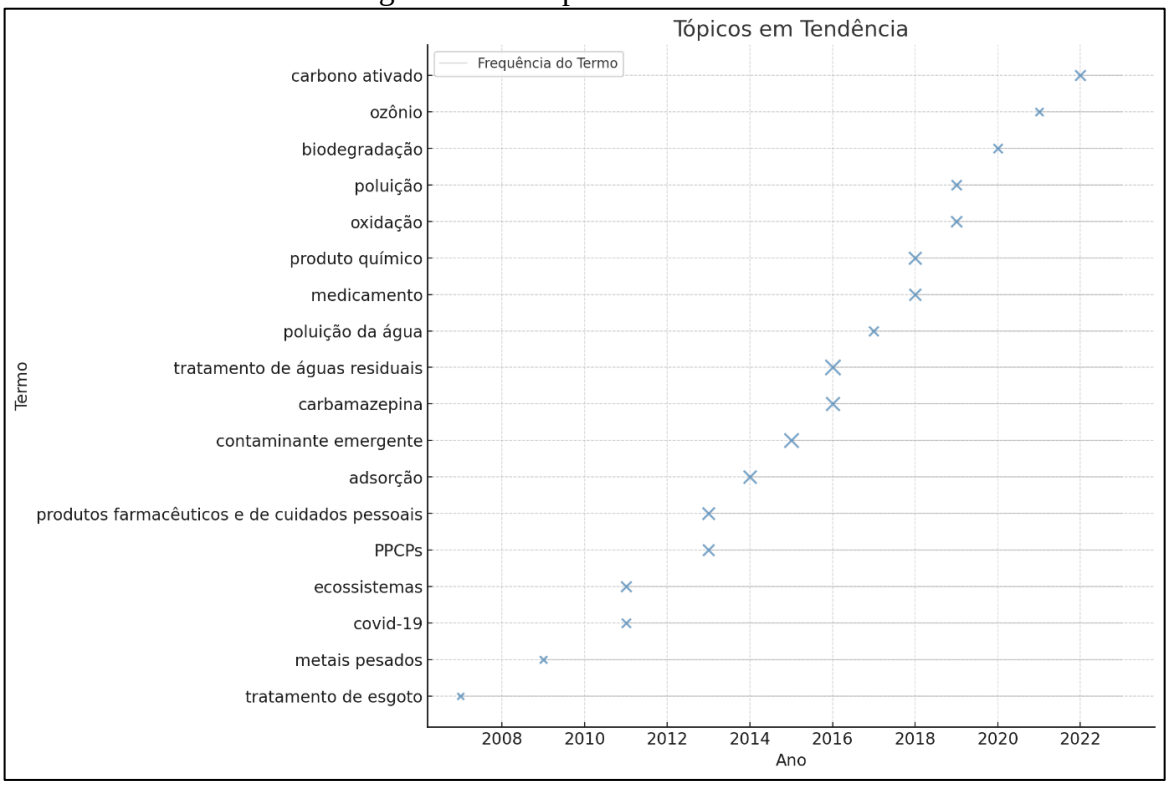
Diferentemente de uma análise que apenas identifica tendências de produção, este gráfico revela que a contribuição dos autores é variada e muitas vezes intermitente, mas com

picos de influência que apontam para momentos de inovação ou descoberta significativa. O padrão de publicações e o impacto medido pelas citações sugerem que, embora alguns autores mantenham uma constância ao longo dos anos, o campo se beneficia de contribuições diversificadas e, por vezes, intensas, resultando em um corpo de conhecimento robusto e dinâmico sobre a mitigação dos resíduos de compostos estrógenos nas águas.

6.10.5. Tópicos em tendência

O gráfico "*Trend Topics*" na Figura 6.16 apresenta a frequência de termos-chave ao longo do tempo em pesquisas científicas relacionadas a tratamentos de águas e poluição.

Figura 6.16 - Tópicos em tendência.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Desde 2007, termos como "*sewage treatment*" (tratamento de esgoto), "*heavy metal*" (metais pesados) e "*ecosystem*" (ecossistema) começam a emergir, indicando uma crescente preocupação com o impacto ambiental desses poluentes.

Com o passar dos anos, a introdução de termos como "*pharmaceutical and personal care products*" (produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal) e "*emerging contaminant*" (contaminantes emergentes) reflete a ampliação do foco das pesquisas, que passaram a incluir substâncias antes pouco estudadas, mas de grande relevância para a saúde pública e ambiental.

O aumento significativo na frequência desses termos, principalmente após 2015, sugere que esses temas ganharam destaque devido a novos estudos que revelaram os impactos negativos dessas substâncias na qualidade das águas.

A frequência crescente de termos como "covid-19" também evidencia a resposta rápida da comunidade científica frente a eventos globais recentes, mostrando a flexibilidade e a relevância das pesquisas em tratar questões emergentes.

A análise desse gráfico permite concluir que a atenção da comunidade científica tem se ampliado e se diversificado, acompanhando as novas demandas e desafios ambientais. A alta frequência de termos relacionados à poluição por produtos farmacêuticos e a gestão de resíduos demonstra uma preocupação crescente com a prevenção e mitigação dos impactos desses contaminantes no meio ambiente.

Para a engenharia química, esse cenário reforça a necessidade de desenvolvimento contínuo de tecnologias de tratamento e descontaminação cada vez mais eficientes, que possam atender às novas demandas impostas pela crescente complexidade dos poluentes presentes nas águas.

8. CONCLUSÕES

A pergunta de pesquisa proposta – *"Quais POAs são mais eficientes na degradação do hormônio 17α-etinilestradiol?"* – foi respondida ao longo do trabalho. Observou-se que, de forma geral, os POAs combinados apresentaram maior eficiência, sendo o Foto-Fenton solar, especialmente em reatores como o CPC, um dos métodos mais promissores, com taxas de remoção de até 99,7%. Além disso, o uso de energia solar foi destacado como uma abordagem sustentável e economicamente viável. A hipótese de que os POAs combinados apresentam maior eficiência na degradação do EE2 foi confirmada.

Entre os pontos fortes deste estudo, destaca-se a integração de análise bibliométrica com uma revisão comparativa detalhada, o que permitiu uma visão abrangente sobre as tendências e lacunas da pesquisa na área. Os resultados mostraram que os POAs, especialmente aqueles que utilizam radicais hidroxila gerados em sistemas fotoquímicos, são altamente eficazes na degradação de compostos estrogênicos. No entanto, a fotólise isolada mostrou-se pouco eficiente, com degradação limitada, reforçando a necessidade de sua associação com outros processos para maior eficácia.

Vale destacar que, além dos métodos baseados em Foto-Fenton e fotocatálise heterogênea, os processos eletroquímicos surgem como uma alternativa promissora na degradação do EE2. Esses métodos têm apresentado altas taxas de remoção devido à geração controlada de oxidantes potentes, como radicais hidroxila e espécies ativas de cloro. Sua aplicabilidade, aliada à versatilidade e eficiência energética, torna os POAs eletroquímicos uma excelente opção para o tratamento de efluentes contaminados com compostos hormonais.

Além da eficiência na remoção do EE2, é fundamental considerar a avaliação da toxicidade dos subprodutos formados durante os processos de degradação. Estudos demonstram que, mesmo com bons resultados na remoção do poluente original, pode ocorrer a formação de subprodutos mais perigosos, com potencial tóxico elevado. Portanto, futuras investigações devem incluir testes de ecotoxicidade e toxicidade humana para garantir que os processos aplicados não gerem riscos ambientais ou de saúde pública.

Os resultados experimentais também indicaram que fatores como tipo de catalisador, fonte de radiação (solar ou artificial), tempo de retenção e condições químicas (pH e concentrações de reagentes) influenciam significativamente a eficiência do processo. Portanto, a otimização dos parâmetros operacionais é essencial para alcançar resultados mais consistentes.

Como recomendação para trabalhos futuros, sugere-se a realização de estudos que explorem o uso de reatores solares em condições reais de operação, com diferentes matrizes de efluentes. Além disso, é essencial aprofundar a avaliação dos subprodutos gerados nos processos de degradação para investigar sua toxicidade. A aplicação dos POAs em larga escala também requer atenção à viabilidade econômica, incluindo a redução do custo de catalisadores e fontes de radiação.

Por fim, o avanço nas tecnologias de POAs, incluindo os processos fotoquímicos e eletroquímicos, pode não apenas mitigar os impactos ambientais de compostos estrogênicos, mas também contribuir para a proteção da saúde pública e o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. A continuidade de pesquisas nesse campo é essencial para desenvolver soluções mais eficazes, seguras e aplicáveis em larga escala.

REFERÊNCIAS

ALVES, Agnes Gabriela; GOMES, Lamara Brenda de Barcelos. Comparação da eficiência dos processos oxidativos avançados na remoção do hormônio 17α-Etinilestradiol. 2016. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Goiânia, 2016.

AMORIM, Maria Teresa Souza Pessoa de. **Processo UV/H_2O_2 como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis**. Química Nova, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012. Disponível em: https://www.scielo.br/j/qn/a/F46kLS7sp8GzYJYmSjw3sFS/?format=pdf&lang=pt. Acesso em 27 de outubro de 2023.

AQUINO, Sergio Francisco de; BRANDT, Emanuel Manfred Freire; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estação de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental,** v.18 n.3, p. 187-204, julho/setembro, 2013. Disponível em: https://www.scielo.br/j/esa/a/DV5v33YwS6jFK4mw99WkTsc/?format=pdf&lang=pt#:~:text=Os%20f%C3%A1rmacos%20e%20DE%20podem,instala%C3%A7%C3%B5es%20sanit%C3%A1rias%2C%20de%20medicamentos%20n%C3%A3o.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004. http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.046

Remédios na natureza faz peixes machos ficarem femininos. BBC News. Disponível em: https://www.bbc.com/portuguese/noticias/2014/10/141017_remedios_natureza_pu. Acesso em 10 de agosto de 2023.

BOHRER, Jaqueline Klem. **Quantificação De Hormônios Estrógenos Em Esgoto Sanitário Por Hplc-Uv E Avaliação Da Degradação Por Processos Oxidativos Avançados**. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, 2021.

BORGES, Shalimar S.; XAVIER, Leandro p.; da SILVA, Adilson C.; de AQUINO, Sérgio F. **Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatálise heterogênea**. Química Nova, v. XY, n. 00, p. 200-208, 2016. Disponível em: https://repositorio.ufop.br/server/api/core/bitstreams/0162bee8-6622-41fb-af3f-f735a145f4c1/content. Acesso em 01 de setembro de 2024.

CERVELIN, Gabriela Bachi. **Avaliação da técnica de ultrassom como processo oxidativo avançado: um estudo bibliográfico**. Orientadora: Liliana Amaral Feris. 2020. 43 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/235755/001136692.pdf?sequence=1. Acesso em 21 de setembro de 2023.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquido**s. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DIAS, A. C. V.; GOMES, F. W.; BILA, D. M.; SANT'ANNA, G. L.; DEZOTTI, M.; Ecotoxicol. **Environ. Saf**. 2015, 120, 41.

EDUARDO, Emerson Jeronymo. **Aplicação de fotólise artificial e solar direta e fotocatálise heterogênea ao tratamento de soluções aquosas de fenóis**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-10032010095240/publico/EmersonJeronymoEduardo.PDF. Acesso em: 8 de setembro de 2023.

FIOREZE, Mariele; dos SANTOS, Eliane Pereira; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital (REGET/UFSM**), v. 18, n. 1, p. 79-91, abril 2014.

FONTES, Henrique. Difíceis de remover, fármacos, cosméticos e outros compostos contaminam recursos hídricos. **Jornal da USP**, julho 2019.

FRONTISTIS, Zacharias; DASKALAKI, Vasileia M.; HAPESHI, Evroula; DROSOU, Catherine; FATTA-KASSINOS, Despo; XEKOUKOULOTAKIS, Nikolaos P.; MANTZAVINOS, Dionissios. Photocatalytic (UV-A/TiO_2) degradation of 17α-ethynylestradiol in environmental matrices: Experimental studies and artificial neural network modeling. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 240, p. 33-41, 15 jul. 2012.

GAMA, Mariana Roberto. **Degradação de hormônios por processo Fenton mediados por ciclodextrina.** 2010. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

GARCIA, Renan Affonso F. S. **Poluentes emergentes no meio ambiente:** Uma revisão da literatura. 2023. 46 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2023. Disponível em: https://repositorio.unifesp.br/bitstream/handle/11600/70092/RenanIgorTCC_vers%c3%a3o_final.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em 21 de março de 2024.

GRANATO, Ana Claudia; de Araújo, Karla Santos; ANTONELLI, Raissa; GAYDECZKA, Beatriz; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 11, n. 2. Taubaté. Abril/junho 2016.

GUO, Yue; WANG, Zhiwei; LIU, Wenqi; ZHAO, Bing; LI, Jianwei; JIANG, Fengzhi. Enhanced visible-light photocatalytic degradation of 17α-ethynylestradiol by Fe-N-codoped TiO_2 nanotubes: Mechanisms and pathways. *Chemical Engineering Journal*, v. 488, Agosto/2024.

HE, Huan; YANG, Shicheng; GUO, Ziwei; LAI, Chaochao; YANG, Gui; LI, Zihui; XI, Yanting; WANG, Bin; HUANG, Bin; PAN, Xuejun. Efficient removal of 17α-ethinylestradiol by algae-based red mud catalyst activated persulfate: Removal mechanism and defect of quenching. *Separation and Purification Technology*, v. 342, 2024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/journal/separation-and-purification-technology.

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBUZEIRO, G. A.; Di Dea BERGAMASCO, A. M.; Eldridge, M. L.; Sodré, F. F.; **Sep. Purif. Technol**. 2012, 84, 3.

LIMA, J. A. V.; STACHIW, R.; MILITÃO, J. S. L. T.. A problemática ambiental dos poluentes emergentes: possíveis impactos por hormônios sexuais. **Nature and Conservation**, v.12, n.1, p.66-74, 2019. DOI: http://doi.org/10.6008/CBPC2318-2881.2019.001.0007

LUO, Lijun; LONG, Junhong; ZHAO, Shimin; DAI, Jianhui; MA, Lici; WANG, Hongbin; XIA, Lihong; SHU, Li; JIANG, Fengzhi. Effective visible-light-driven photocatalytic degradation of 17α-ethynylestradiol by crosslinked CdS nano-rod/TiO_2 (B) nano-belt composite. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 130, p. 77-85, out. 2019.

MARINHO, Belisa Alcântara. **Estudo da potencialidade da fotocatálise heterogênea e dos processos Fenton para degradação de micropoluentes em águas residuárias (esgoto tratado).** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MARTINS, Fernanda Lisboa. **Remoção de 17α-etinilestradiol por meio de fotocatálise em reator de leito fluidizado**. 2017. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

MELO, Karine. No Brasil, 85,7% dos munícipios têm coleta de esgoto. **Agência Brasil.** Disponível em: https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2022-12/no-brasil-857-dos-municipios-tem-coleta-de-esgoto. Acesso em 18 de setembro de 2023.

MELO, Silene Alessandra Santos; TROVÓ, Alam Gustavo; BAUTITZ, Ivonete Rossi; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Química Nova, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/j/qn/a/jPZmdHmdYL9jcxfpZMq6Hcv/?lang=pt&format=pdf.

MERIGÓ, JOSÉ M, et al. "**Fifty years of Information Sciences:** a bibliometric overview." *Information Sciences*, vol. 432, 2018, pp. 245-268, doi.org/10.1016/j.ins.2017.11.054. Acessado 7 set.2024.

MONTAGNERA, Cassiana C.; VIDALA, Cristiane.; ACAYABA, Raphael D. **Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil:** Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. Química Nova, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017. Disponível em: https://www.scielo.br/j/qn/a/NJr4QLWkxCkJXd6gHvdwtNk/?lang=pt&format=pdf.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; CORRAL, J. M.; CARNICER, A.; FRADES, J. M.; ALONSO, M. A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181–182, p. 281-288, 2012.

NAVES, Fabiano Luiz. **Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, provenientes de indústria de tintas e derivados**. 2009. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

PI, Xiaolin; ZHANG, Sifeng; WANG, Lulu; LI, Huiying; HEI, Yunrui; ZHENG, Ziguang; ZHOU, Luting; WU, Shenglan; JIANG, Fengzhi; LUO, Lijun. $BiVO_4$ photo-catalyst with controllable wettability and its improved visible light catalytic activity for degradation of 17α-Ethinylestradiol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 127, p. 140-150, out. 2021.

REIS, Rafael; DHAWLE, Rebecca; DU PASQUIER, David; TINDALL, Andrew J.; FRONTISTIS, Zacharias; MANTZAVINOS, Dionissios; DE WITTE, Peter; CABOOTER, Deirdre. Electrochemical degradation of 17α-ethinylestradiol: Transformation products, degradation pathways and *in vivo* assessment of estrogenic activity. *Environment International*, v. 176, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/journal/environment-international.

SALAZAR, Rodrigo Fernando dos Santos. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. 2009. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

SANTANA, Joelma Ramos; WAISSE, Silvia. Chegada e difusão da pílula anticoncepcional no Brasil, 1962-1972: qual informação foi disponibilizada às usuárias potenciais?. **Revista Brasileira de História da Ciência.** Rio de Janeiro, v. 9, n. 2, p. 203-218, julho/dezembro, 2016.

SANTOS, Jorge Leonardo Fontes. **Estudo da degradação do hormônio 17α-etinilestradiol pelo processo H_2O_2/UV-C.** Orientador: Bruno Souza. 2019. 51 f. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Sergipe – UFS.

SOLDERA, Bruna. O que são os Contaminantes Emergentes (CE**)?. Instituto Água Sustentável.** Agosto de 2020. Disponível em: https://www.aguasustentavel.org.br/conteudo/blog/77-o-que-sao-os-contaminantes-emergentes-ce. Acesso em 26 de outubro de 2023.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Special Report on Environmental Endocrine Disruption:** An Effects Assessment and Analisys. Washington: USEPA, 1997.