



FILTRAÇÃO ELETROQUÍMICA COM NANOTUBOS DE CARBONO COMO  
TECNOLOGIA ALTERNATIVA À DEGRADAÇÃO DE ESTROGÊNIOS E  
REMOÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA

Gustavo dos Santos Cunha

Tese de doutorado apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Márcia Dezotti

João Paulo Bassin

Bianca Miguel de Souza Chaves

Rio de Janeiro  
Setembro de 2019

FILTRAÇÃO ELETROQUÍMICA COM NANOTUBOS DE CARBONO COMO  
TECNOLOGIA ALTERNATIVA À DEGRADAÇÃO DE ESTROGÊNIO E  
REMOÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA

Gustavo dos Santos Cunha

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof<sup>a</sup>. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

---

Prof. João Paulo Bassin, D.Sc.

---

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Daniele Maia Bila, D.Sc.

---

Dr. Enrico Mendes Saggioro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2019

Cunha, Gustavo dos Santos

Filtração eletroquímica com nanotubos de carbono como tecnologia alternativa à degradação de estrogênios e remoção da atividade estrogênica/ Gustavo dos Santos Cunha – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XIII, 101 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Bianca Miguel de Souza Chaves

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 94-101.

1. Estrogênios 2. Eletroquímica. 3. Atividade estrogênica. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

Na conclusão deste último nível da hierarquia acadêmica, gostaria de fazer um agradecimento especial a todos que contribuíram com minha formação científica desde o início da graduação até o doutorado.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por todas as oportunidades que me foram concedidas e aos meus pais e irmão, pelo apoio e dedicação integral durante todo esse tempo e por sempre acreditarem na educação. Obrigado por terem entendido minhas ausências e preocupações durante e por perseverarem junto comigo.

Agradeço à UNIVERSIDADE PÚBLICA, GRATUITA E DE QUALIDADE, por ter me oferecido tantas oportunidades ao longo destes mais de 12 anos de formação, por ter me desafiado e ter me oferecido o senso crítico e analítico tão importantes para a vida na sociedade atual. Foi na universidade pública que fui colocado em posição de igualdade com pessoas de diferentes níveis sociais e que tive acesso à cultura e à informação das mais variadas formas.

Agradeço à UFRRJ, minha universidade de graduação, na qual sinto imenso carinho. Foi lá que pude sonhar e que dei os primeiros passos dessa jornada, onde fui monitor, aluno de iniciação científica, participei de conferências e escrevi meus primeiros textos acadêmicos.

Agradeço ao Prof. Maurício Mancini, meu primeiro orientador, e à Júlia Danielsson, minha primeira co-orientadora, por todo apoio, orientação, crítica e por sempre terem acreditado nos meus desafios. Agradeço também a todos os meus professores de graduação que foram de extrema importância para o meu desenvolvimento.

Agradeço à UFRJ, minha universidade de pós-graduação. Obrigado por ter me ensinado o rigor científico e acadêmico, por ter me direcionado a uma carreira internacional e por ter me dado oportunidades que eu jamais imaginaria ter.

Agradeço ao Prof. Achilles Dutra, meu orientador de mestrado, e à Dra. Iranildes Santos, minha co-orientadora de mestrado, por terem me auxiliado no início dessa etapa tão desafiadora, que é a pós graduação *strictus sensus*.

Agradeço, em especial, à Prof<sup>ª</sup>. Márcia Dezotti, minha orientadora de doutorado. Obrigado por ser uma orientadora tão presente na vida dos alunos, pelas críticas, pela construção do conhecimento, pelas dicas de desenvolvimento na carreira acadêmica e

pelas oportunidades ímpares. Agradeço pelo suporte, pela dedicação e por nunca ter desistido de mim, mesmo nos momentos mais complicados.

Agradeço ao Prof. João Paulo Bassin, meu co-orientador de doutorado, um pesquisador jovem, muito competente e de elevada humildade, no qual tenho grande admiração. Obrigado por ter me oferecido participação em projetos e por ter contribuído com o meu trabalho e formação. Espero que possamos trabalhar com muitas colaborações futuramente!

Agradeço à Dra Bianca Sousa, minha co-orientadora de doutorado, que esteve perto de mim nos momentos mais difíceis. Obrigado pelo suporte quando tudo parecia que não daria certo, por me dar a mão quando eu já não enxergava um caminho e por ter me ajudado a tornar essa conclusão real. Nunca irei esquecer!

Agradeço à Prof<sup>a</sup> Daniele Bila, à Uerj e aos alunos do LES por todo suporte fornecido durante os testes de avaliação da atividade estrogênica.

Agradeço à Harvard University e à Universidade do Porto, que me permitiram desenvolver meus estudos no exterior. Obrigado pelas oportunidades, pela visão empreendedora, pela formação, pelo suporte, estrutura, autorizações e contribuições.

Agradeço ao Prof. Chad Vecitis e ao Dr. Vítor Vilar, meus orientadores no exterior, que foram de extrema importância para a minha formação como cientista global.

Agradeço aos meus colegas de LabPol e de disciplinas – Natália, Ana, Sandra, Diego, Francine, Paula, Maurício, Reynel, Fernanda, Enrico, Doralice, Leandro, Camila, Albert, Vinícius, Jaqueline, Renata e Cyntia - pela convivência, compartilhamento de conhecimento, risadas e confraternizações, sempre com muito otimismo.

Agradeço aos meus colegas da Harvard University – Jenny, Greg, Mariel, Andrea, Carlo, Qioing e So Young – pelo suporte, seriedade, colaboração, confraternização, compartilhamento de informações e recepção.

Agradeço aos meus colegas da Universidade do Porto – Luciana, Belisa, Batuíra, Eliamin, Inalmar, Carol, Catalina, Jhonatan, Gabi, Marlon, Sofia e Aris – por terem feito eu me sentir em casa, pelas festas e confraternizações, pelos cafés após o almoço e pelos momentos de descontração no laboratório.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

FILTRAÇÃO ELETROQUÍMICA COM NANOTUBOS DE CARBONO COMO  
TECNOLOGIA ALTERNATIVA À DEGRADAÇÃO DE ESTROGÊNIOS E  
REMOÇÃO DA ATIVIDADE ESTROGÊNICA

Gustavo dos Santos Cunha

Setembro/2019

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Bianca Miguel de Souza Chaves

Programa: Engenharia Química

Estrogênios são micropoluentes biologicamente ativos, de difícil degradação e podem interferir no funcionamento do sistema endócrino e reprodutor dos seres vivos. A filtração eletroquímica com nanotubos de carbono apresenta-se como uma tecnologia inovadora que combina eletro-oxidação e eletroadsorção para a remoção de contaminantes em águas. O objetivo desse trabalho foi analisar o desempenho de um filtro eletroquímico usando nanotubos de carbono (NC) como anodo para a degradação de 37  $\mu\text{M}$  dos estrogênios 17 $\beta$ -estradiol (E2) e 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e remoção da atividade estrogênica. Foram aplicadas diferentes tensões totais (0 – 2,5 V) em duas matrizes aquosas (água ultrapura e efluente doméstico), sob vazão volumétrica de 1,5 mL.min<sup>-1</sup> e adição de 10 mM de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como eletrólito suporte. Os resultados apontaram uma remoção de estrogênios de até 99,1 % em água ultrapura e 96,3 % em efluente doméstico sob tensão total de 2,5 V. No entanto, a atividade estrogênica não foi completamente removida, o que foi confirmado pela concentração remanescente dos estrogênios.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Sciences (D.Sc.)

CARBON NANOTUBE ELECTROCHEMICAL FILTRATION AS A NOVEL  
TECHNOLOGY FOR ESTROGENS DEGRADATION AND ESTROGENIC  
ACTIVITY REMOVAL

Gustavo dos Santos Cunha

September/2019

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

João Paulo Bassin

Bianca Miguel de Souza Chaves

Department: Chemical Engineering

Estrogens are biologically active micro-pollutants, difficult to degrade and can interfere with the functioning of the endocrine and reproductive system of animals and humans. Carbon nanotube electrochemical filtration is a novel technology that combines electro-oxidation and electrosorption to remove contaminants in water. The aim of this work is to analyze the performance of an electrochemical filter using carbon nanotubes (NC) as anode for the degradation of 37  $\mu\text{M}$  of 17 $\beta$ -estradiol (E2) and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) and removal of the estrogenic activity. Different total voltages (0 - 2.5 V) were applied in two aqueous matrices (ultrapure water and domestic effluent), under volumetric flow rate of 1.5 mL.min<sup>-1</sup> and with 10 mM sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) as electrolyte support. Results showed an estrogen removal up to 99.1% in ultrapure water and 96.3% in domestic effluent under 2.5 V. However, estrogen activity was not completely removed, which is confirmed by the remaining concentration of the estrogens.

# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1. Poluentes emergentes.....	6
3.2. Desreguladores endócrinos (DE).....	9
3.2.1. Desreguladores endócrinos: fontes de contaminação.....	12
3.3. Estrogênios.....	13
3.4. Efeitos do descarte de estrogênios na água.....	16
3.5. Tecnologias de remoção de desreguladores endócrinos (DE).....	17
3.6. Aspectos regulatórios.....	22
3.7. Nanotubos de Carbono (NC).....	24
3.7.1. Aplicações do NC.....	27
3.8. Filtração eletroquímica com NC.....	28
3.8.1. Fenômenos físico-químicos envolvidos na filtração eletroquímica.....	35
3.9. Atividade Estrogênica.....	39
3.9.1. Determinação da atividade estrogênica.....	41
3.9.2. Ensaio para avaliação da atividade estrogênica.....	43
3.9.3. Ensaio YES.....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1. Produtos Químicos e Materiais.....	47
4.2. Preparo das soluções de estrogênios.....	47
4.3. Pré-tratamento dos NC.....	47
4.4. Análise da área superficial BET dos NC.....	48
4.5. Caracterização dos NC.....	48
4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	48
4.5.2. Análise Termogravimétrica.....	49
4.5.3. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X.....	49
4.5.4. Voltametria Cíclica.....	49
4.6. Filtração eletroquímica.....	50
4.7. Determinações analíticas.....	51
4.8. Ensaio YES.....	53
4.8.1. Cepa de levedura ( <i>Saccharomyces cerevisiae</i> ) recombinante.....	53



4.8.2. Meio de cultura.....	53
4.8.3. Cultivo da cepa de levedura de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	54
4.8.4. Meio de análise.....	54
4.8.5. Procedimento de análise.....	55
4.9. Consumo energético .....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
5.1. Caracterização do efluente real .....	57
5.2. Adsorção de E2 e EE2 na membrana de nanotubo de carbono .....	57
5.3. Correlação entre tensão total e tensão anódica .....	60
5.4. Caracterização eletroquímica das membranas de nanotubo de carbono.....	61
5.5. Efeito do pH na tensão de pico .....	69
5.6. Caracterização superficial da rede de NC .....	70
5.7. Degradação de estrogênios por filtração eletroquímica com NC .....	80
5.8. Análise da atividade estrogênica por ensaio YES .....	83
5.9. Consumo energético .....	90
6. CONCLUSÃO.....	92
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
8. REFERÊNCIAS .....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> – Estruturas químicas dos estrogênios com maior potencial desregulador: (a) 17 $\beta$ -estradiol, (b) estrona, (c) 17 $\alpha$ -etinilestradiol, (d) estriol .....	14
<b>Figura 3.2</b> – Representação esquemática dos sítios eletro-ativos dos NC (adaptado de Liu et al., 2014).....	25
<b>Figura 3.3</b> – Mecanismo de transporte em um sistema de filtração eletroquímica com nanotubo de carbono (adaptado de Liu & Vecitis, 2012).....	30
<b>Figura 3.4</b> – Adsorção, dessorção e oxidação do composto azul de metileno a partir de filtração com NC eletroquimicamente ativo (adaptado de Vecitis et al., 2011).....	31
<b>Figura 3.5</b> - Mecanismo de passivação de anodos de NC não revestido com tensão de célula $\geq 4$ V (adaptado de LIU et al., 2013) .....	34
<b>Figura 3.6</b> – Diagrama esquemático da dupla camada elétrica (adaptado de FOO & HAMEED, 2009).....	37
<b>Figura 3.7</b> – Mecanismos de elero-oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso (MARTÍNEZ-HUITLE & PANIZZA, 2018 - adaptado) .....	39
<b>Figura 3.8</b> – Mecanismo de ação de desreguladores endócrinos em organismos vivos (adaptado de www.plastipure.com).....	41
<b>Figura 3.9</b> – Indução da expressão do estrogênio na levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (Bila, 2005 – adaptado). .....	45
<b>Figura 4.1</b> - Filtro eletroquímico com NC. Esquema do filtro de policarbonato comercial modificado consistindo de: 1) Catodo de Ti perfurado, 2) Borracha de silicone isolante, 3) Anel de Ti anódico aderido ao NC e 4) Membrana de NC suportado por PTFE.....	51
<b>Figura 5.1</b> – Concentração de estradiol e etinilestradiol no filtrado durante a filtração eletroquímica em membrana de nanotubo de carbono a 0 V ( $[E2]_0 = [EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ , $J = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mM}$ ).....	58
<b>Figura 5.2</b> – Voltametria cíclica no filtro eletroquímico com nanotubo de carbono em (a) água ultrapura e (b) efluente doméstico numa velocidade de varredura de $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Branco (—), estradiol (- - -), e etinilestradiol (····). ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ e $J = 1,5 \text{ mL.min}^{-1}$ .....	62
<b>Figura 5.3</b> – Voltametria cíclica sucessiva de E2 (a) e EE2 (b) em amostras contendo água ultrapura e acetonitrila na filtração eletroquímica com NC em velocidade de varredura de $100 \text{ mV.s}^{-1}$ .....	63

- Figura 5.4** – Voltametria cíclica de E2 (a) e EE2 (b) em diferentes velocidades de varredura: (.....) 25 mV.s<sup>-1</sup>, (- - - - -) 50 mV s<sup>-1</sup>, (.....) 100 mV.s<sup>-1</sup>, (- - - - -) 150 mV.s<sup>-1</sup> e (—) 200 mV.s<sup>-1</sup>. ([E2]<sub>0</sub> = [EE2]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL.min<sup>-1</sup>). 64
- Figura 5.5** – Correlação entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura..... 65
- Figura 5.6** - Etapa limitante da taxa de reação do processo de eletro-oxidação de E2 e EE2 (um próton/um elétron). Reações químicas subsequentes podem ocorrer após a etapa limitante envolvendo mais de um próton/um elétron. .... 67
- Figura 5.7**– Efeito do pH no potencial de pico de oxidação de uma solução aquosa contendo E2 e EE2 (37 μM) em filtração eletroquímica com NC. .... 70
- Figura 5.8** – Imagens de MEV das membranas de NC. (a) Antes da filtração eletroquímica (membrana nova). Após 5h de filtração eletroquímica da solução contendo E2 e EE2 em água ultrapura com tensão de (b) 0 V, (c) 1,0 V e (d) 2,5 V, e em efluente doméstico com tensão de (e) 1,0 V e (f) 2,5 V. ([E<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=[EE<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL min<sup>-1</sup>)...... 73
- Figura 5.9** - Espectro XPS para NC antes do processo de filtração eletroquímica ..... 74
- Figura 5.10** - Espectro XPS para NC após 5 h de filtração eletroquímica a potencial de 0 V em solução contendo água e acetonitrila ([E<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=[EE<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL min<sup>-1</sup>) ..... 75
- Figura 5.11** - Espectro XPS para NC após 5 h de filtração eletroquímica a potencial de 2,5 V em solução contendo água e acetonitrila ([E<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=[EE<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL min<sup>-1</sup>)..... 75
- Figura 5.12** - Espectro XPS para NC após 5 h de filtração eletroquímica a um potencial de 0 V em efluente real ([E<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=[EE<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL min<sup>-1</sup>). ..... 76
- Figura 5.13** - Espectro XPS para NC após 5h de filtração eletroquímica a um potencial de 2,5 V em efluente real ([E<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=[EE<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL min<sup>-1</sup>)...... 76
- Figura 5.14** – Varreduras XPS do NC (a) antes do processo, e após filtração eletroquímica com (b) água ultrapura e (c) efluente real a 2,5 V ([E<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=[EE<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL.min<sup>-1</sup>). ..... 79
- Figura 5.15** – Eficiência na remoção de E2 e EE2 em água ultrapura (barra preta) e efluente real (barra hachurada) após 5 h de filtração eletroquímica com NC em diferentes tensões ([E<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=[EE<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL.min<sup>-1</sup>) ..... 80
- Figura 5.16** - Curvas dose resposta do ensaio YES em solução aquosa (água+acetonitrila) contendo apenas estradiol (controle positivo) (a) e para as soluções contendo E2 + EE2 após 5h de filtração eletroquímica com NC: (b) 0 V, (c) 1,0 V, (d) 1,5 V, (e) 2,0 V e (f) 2,5 V. ([E<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=[EE<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL.min<sup>-1</sup>). ..... 86

- Figura 5.17** – Remoção da atividade estrogênica em termos de EQ-E2 após 5 h de filtração eletroquímica com NC em água ultrapura sob diferentes tensões aplicadas. ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )..... 88
- Figura 5.18** – Consumo energético requerido para remoção de E2 e EE2 em água ultrapura após 5 h de filtração eletroquímica com NC em diferentes tensões ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )..... 90
- Figura 5.19** – Consumo energético requerido para remoção de E2 e EE2 em efluente real após 5 h de filtração eletroquímica com NC em diferentes tensões ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ..... 91

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Concentração os poluentes emergentes mais relevantes em águas residuais (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019) .....	8
<b>Tabela 3.2:</b> Agentes com potencial de ação de desregulador endócrino .....	11
<b>Tabela 3.3:</b> Concenrações mínimas e máximas de estrogênios na saída de estações de tratamento de efluentes da América Latina (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019) .....	16
<b>Tabela 4.1:</b> Método de análise para detecção de E2 e EE2 em HPLC – UV/VIS .....	52
<b>Tabela 5.1:</b> Caracterização do efluente real . .....	57
<b>Tabela 5.2:</b> Propriedades físico-químicas dos compostos E2 e EE2 (Al-Khateeb et al., 2014; Shafer et al., 2011; Sun et al., 2015). .....	59
<b>Tabela 5.3:</b> Correspondência entre tensão total na célula e tensão anódica no sistema de filtração eletroquímica com nanotubo de carbono. ....	61
<b>Tabela 5.4:</b> Caracterização superficial das membranas de NC. ....	71
<b>Tabela 5.5:</b> Razão O/C obtida dos espectros de XPS nas condições estudadas ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ , $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). .....	77
<b>Tabela 5.6:</b> Parâmetros obtidos do ensaio YES para o controle positivo e para as mostras tratadas pelo processo eletroquímico. ....	87

# 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o mundo enfrenta um problema generalizado de qualidade da água. Os problemas associados à poluição hídrica vêm se agravando cada vez mais e continuam despertando a atenção do mundo. O rápido crescimento populacional combinado com a gestão ineficiente da água e a falta de investimentos na infraestrutura de estações de tratamento de águas residuais resultam em problemas de água ainda mais complicados (JENSEN & WU, 2018). Apesar das iniciativas globais em se evitar desastres ambientais devido às várias formas de contaminação dos corpos d'água, esses eventos continuam ocorrendo, ou pela falta de expectativas na redução do consumo e, conseqüentemente, da produção industrial, cujos processos são muito poluentes, ou pela baixa eficiência das estações de tratamento de esgoto e efluentes industriais. Além disso, por falta de informação, muitas substâncias nocivas a curto e longo prazo são lançadas pelo homem ao meio ambiente de forma descontrolada ou pouco controlada (JENSEN & WU, 2018).

Nesse contexto, projetos de pesquisa e desenvolvimento (P&D) têm buscado respostas aos desafios tecnológicos e investido no desenvolvimento de processos que reduzam a geração de resíduos líquidos ou que diminuam a sua toxicidade, visando o descarte de forma segura ou seu reúso.

Os poluentes emergentes, uma categoria de substâncias químicas que geralmente não são reguladas, mas que têm o potencial de impactar o meio ambiente e a saúde humana, podem atingir o sistema de água e causar efeitos adversos (GEISSEN *et al.*, 2015). Esses poluentes representam um dos principais desafios em termos de tratamento de água para abastecimento e efluentes domésticos, pois essas substâncias são parcialmente degradadas pelos processos convencionais. Elas compreendem um vasto conjunto de substâncias naturais e sintéticas presentes em baixas concentrações (PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019).

Os desreguladores endócrinos (DEs) – uma classificação dada para aqueles poluentes emergentes que comprometem o sistema endócrino de organismos vivos – podem entrar nos corpos d'água através da excreção dos compostos e metabólitos originais e sua disposição incompleta para as estações de tratamento de efluentes (ETE). Os DEs limitam ou bloqueiam a ação dos hormônios naturais, causando anormalidades na reprodução, crescimento e desenvolvimento. Por exemplo, baixas concentrações de

DEs ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  a  $\text{ng.L}^{-1}$ ) podem inibir o desenvolvimento de características sexuais secundárias e estimular a feminização de peixes machos (JIANG *et al.*, 2013). Quanto maior a exposição crônica a esses compostos, maior o risco para a saúde (RHIND *et al.*, 2011). Os estrogênios naturais, como o  $17\beta$ -estradiol (E2), e os sintéticos, como o  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), chegam ao meio ambiente principalmente pelo descarte de efluentes nas estações de tratamento de efluentes domésticos (KABIR *et al.*, 2015).

O E2 é o principal estrogênio natural encontrado em mamíferos durante os anos reprodutivos. O estrogênio sintético  $17\alpha$ -etinilestradiol EE2, o principal componente dos contraceptivos orais, foi identificado como um dos principais DEs responsáveis por efeitos adversos no sistema endócrino em vários organismos. Dentre as classes de estrógenos, E2 e EE2 apresentam a maior atividade biológica e, portanto, foram escolhidos como compostos modelo neste trabalho. Esses hormônios são comumente encontrados em esgoto sanitário, uma vez que as estações convencionais de tratamento de água e esgoto não foram projetadas para remover esse tipo de contaminante (KABIR *et al.*, 2015).

Levando em conta os problemas que esses desreguladores endócrinos podem causar ao meio aquático e à saúde humana, o estudo de novas tecnologias ou alternativas para impedir o descarte ao ambiente torna-se indispensável. Diversas técnicas têm sido aplicadas para remoção e/ou degradação de DE da água, tais como processos biológicos (PESSOA *et al.*, 2014), processos de separação por membrana (BODZEK; DUDZIAK, 2006), processos oxidativos avançados (POAs) (GERRITY *et al.*, 2011), processos eletroquímicos (CONG; IWAYA; SAKAKIBARA, 2014) e adsorção em materiais de carbono (JOSEPH *et al.*, 2011; SNYDER *et al.*, 2007). No entanto, para garantir a eficiência do tratamento, é importante não apenas degradar os DEs, mas também reduzir sua atividade estrogênica para evitar a contaminação sistemática no meio ambiente. Uma série de bioensaios para avaliar a atividade estrogênica é descrita na literatura. Por exemplo, o *Yarst Estrogen Screen* (YES) é um teste *in vitro* que pode detectar substâncias agonistas e antagonistas com potencial estrogênico e é amplamente utilizado em análises ambientais (MBOULA *et al.*, 2015). O uso do ensaio YES como ferramenta de triagem da atividade estrogênica de amostras ambientais é de grande relevância para o monitoramento do potencial estrogênico de efluentes lançados em corpos d'água.

O uso de nanotubos de carbono como adsorvente tem sido relatado como uma boa alternativa à remoção de estrogênios naturais e sintéticos (KIRAN KUMAR *et al.*, 2012). Os nanotubos de carbono se destacam por suas combinadas propriedades de estabilidade,

flexibilidade, resistividade química e elevada área superficial efetiva e tem chamado atenção na aplicação como material de eletrodo. Os nanotubos de carbono podem formar estruturas porosas para efetiva, eficiente e rápida adsorção (LIU, YANBIAO *et al.*, 2014).

Os nanotubos de carbono podem ser usados na remoção de hidrocarbonetos, bactérias, vírus e compostos orgânicos recalcitrantes em processos convencionais de filtração. Todavia, os processos envolvidos, como a adsorção e a filtração, podem ser muito demorados. Além disso, as espécies adsorvidas nos nanotubos podem inativá-los. Espécies adsorvidas e remanescentes em membranas de nanotubos de carbono podem continuar ativas e tóxicas, o que representa um novo problema, pois soluções deverão ser encontradas para a correta disposição desses resíduos no meio ambiente (LIU, HAN *et al.*, 2014; VECITIS; GAO; LIU, 2011).

Os processos eletroquímicos para tratamento de água e efluentes têm recebido atenção nos últimos anos devido a algumas vantagens, como o fácil controle de operação, a não necessidade de adição de reagentes químicos e sua operação em baixas temperaturas e pressões. Porém, essas tecnologias ainda são pouco aplicadas devido à baixa transferência de massa dos poluentes da solução para a superfície eletródica (MARTÍNEZ-HUITLE & PANIZZA, 2018).

Diante desse contexto, há necessidade de desenvolvimento de técnicas eletroquímicas mais eficazes para a degradação de poluentes em águas residuárias. A solução pode estar na junção de métodos eletroquímicos e adsorptivos. Os nanotubos de carbono, além de elevada área superficial específica, o que facilita a adsorção, apresenta elevada condutividade elétrica. Os nanotubos de carbono estão sendo utilizados em muitas aplicações eletroquímicas, como em baterias, super-capacitores e células a combustível. Podem, portanto, funcionar como eletrodos em sistemas eletroquímicos para a oxidação de contaminantes (VECITIS *et al.*, 2011).

A filtração eletroquímica com nanotubos de carbono tem emergido como uma tecnologia inovadora e eficaz para a oxidação de contaminantes aquosos. Os materiais de NC são promissores devido às suas propriedades versáteis de estabilidade, flexibilidade, resistência química, alta área de superfície específica e capacidade de formar redes de alta porosidade. No sistema de filtração eletroquímica com NC, o fluido flui através dos eletrodos, resultando em maiores taxas cinéticas eletroquímicas quando comparado à configuração do reator eletroquímico em batelada convencional. Há um aumento na



transferência de massa convectiva das moléculas alvo para a superfície do eletrodo. A aplicação do filtro eletroquímico com NC para remoção e degradação de desreguladores endócrinos é inovadora e pode fornecer novas descobertas e funcionalidades sobre o uso desse sistema para a degradação de poluentes emergentes e sua eficiência na remoção de atividade estrogênica (GAO & VECITIS, 2013; LIU *et al.*, 2012; VECITIS *et al.*, 2011).

Este trabalho visou comparar o desempenho de anodos baseados em nanotubo de carbono, na remoção e degradação oxidativa dos hormônios  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol em um sistema de filtração eletro-oxidativo. Para tanto, foi construído um microfiltro com nanotubos de carbono multicamadas eletroquimicamente ativos e o dispositivo foi avaliado para adsorção, dessorção e oxidação dos estrogênios. Ao final do processo, a atividade estrogênica foi determinada por ensaio YES para aferir a eficiência da aplicação dessa inovadora tecnologia na remoção de estrogênios.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar a remoção de estrogênios utilizando filtração eletroquímica com nanotubos de carbono e investigar a redução da atividade estrogênica.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Realizar a caracterização estrutural e eletroquímica das membranas de NC;
- Determinar a capacidade de adsorção dos NCs através de experimentos preliminares de sorção;
- Analisar a voltametria cíclica de ambos os compostos para elucidar mecanismos de transferência de elétrons;
- Investigar o desempenho do processo de filtração eletroquímica utilizando NC na degradação de uma mistura de E2 e EE2 utilizando diferentes tensões aplicadas (0-2,5V) e matrizes aquosas (água ultrapura e efluente secundário de ETE);
- Avaliar a superfície da membrana de NC por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons de Raio-X (XPS);
- Aplicar o ensaio YES para avaliar a atividade estrogênica após a filtração eletroquímica;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Poluentes emergentes

O crescimento da população mundial tem gerado impactos ambientais. A expectativa é que a população urbana do mundo dobre até o ano de 2050 e que a água seja um dos recursos naturais mais afetados em termos de perda de disponibilidade e de qualidade (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018). Todos os dias, a indústria, a agricultura e a população usam água e descartam muitos compostos nos corpos hídricos. Essas práticas tem lançado vários poluentes emergentes no meio ambiente, alterando o ciclo natural da água e causando uma preocupação mundial no que se refere às eventuais consequências na vida humana e dos animais (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; JENSEN & WU, 2018).

Organizações internacionais e pesquisadores tem se esforçado em definir e caracterizar poluentes emergentes. SAUVÉ & DESROSIERS (2014), por exemplo, definem poluentes emergentes como substâncias químicas ou materiais naturais produzidos pelo homem, presentes em diferentes matrizes, cuja toxicidade e/ou persistência é capaz de alterar o metabolismo dos seres vivos. The Norman Network – uma rede de laboratórios, institutos de pesquisa e organizações criadas para monitorar substâncias sintéticas ou naturais no meio ambiente – define poluentes emergentes como substâncias detectadas no ambiente, mas não incluídas nos programas de monitoramento ambiental tradicionais e que, devido à persistência e efeitos adversos, podem ser incluídas em legislações no futuro (GEISSEN *et al.*, 2015; PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019).

Enquanto a presença de metais, bactérias, hidrocarbonetos, nitratos e amônia em água tem seus impactos no meio ambiente e sob a saúde humana conhecidos e, por isso, estão sujeitos à regulação e controle, os poluentes emergentes não são regulados e seus impactos à médio e longo prazo são pouco conhecidos (DEBLONDE *et al.*, 2011).

HOUTMAN (2010) agrupa os poluentes emergentes em 3 categorias: I) Novos compostos desenvolvidos pela indústria e lançados no meio ambiente. II) Compostos que foram lançados no meio ambiente no passado e que tem sido detectados atualmente. III) Compostos reconhecidos como potenciais causadores de efeitos adversos à seres vivos e

aos ecossistemas. Para o The Norman Network, em 2016 mais de 1000 poluentes emergentes foram identificados, agrupados como fármacos, drogas legais e ilícitas, produtos de cuidado pessoal, desreguladores endócrinos, retardantes de chama e etc (PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019).

Os poluentes emergentes estão presentes no meio aquático em baixas concentrações e chegam a ser detectados na ordem de ng.L-1. De acordo com JARDIM *et al.*, (2012), os processos tradicionais de tratamento de água e efluentes não foram projetados para eliminar poluentes emergentes, causando o contato direto de humanos e animais com essas substâncias.

Os poluentes emergentes podem sofrer biotransformação, volatilização, fotólise, dispersão ou combinação com outros compostos, desde a fonte do efluente doméstico ou industrial, até o ponto receptor. Desta forma, a concentração dessas substâncias pode ser atenuada em relação à concentração inicial. Embora em concentrações baixas, os poluentes emergentes podem se bioacumular e causar impactos ambientais por meio da biomagnificação, persistência, toxicidade, efeitos carcinogênicos e mutagênicos. A exposição humana a essas substâncias ocorre por ingestão, inalação e contato dérmico com a água e alimentos contaminados. Embora o risco de muitos poluentes emergentes à saúde humana ainda seja pouco conhecidos, sabe-se que pode causar problemas nos sistemas endócrino, reprodutivo e digestivo, mal formação fetal e danos no DNA (GUILLÉN *et al.*, 2012; TEODOSIU *et al.*, 2018).

Para que as águas contaminadas com poluentes emergentes possam ter a qualidade exigida para o consumo humano, é necessário que sejam conduzidas à tecnologias avançadas de tratamento de efluentes. Contudo, a transformação dessas moléculas durante um processo pode gerar compostos mais tóxicos, mais persistentes e menos biodegradáveis que os contaminantes antecessores (TEODOSIU *et al.*, 2018).

A **Tabela 3.1** mostra as principais classes de poluentes emergentes e suas concentrações em águas superficiais.

**Tabela 3.1: Concentração os poluentes emergentes mais relevantes em águas residuais (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019)**

Classe	Poluente emergente	Concentração (ng.L <sup>-1</sup> )	
Fármacos	Cafeína	8 – 106.000	
	Acetaminofeno	3 – 25.200	
	Ibuprofeno	2 – 37.000	
	Ác. Acetilsalicílico	476-20.960	
	Carbamazepina	0,5 – 36.920	
	Diclofenaco	20-9600	
	Amoxicilina	0,46 - 1284	
Produtos de cuidado pessoal	Dibutilftalato	50 – 30.100	
	Bisfenol-A	2,76 – 64.200	
	4-nonilfenol	1,24 – 8000	
	Bis(etilhexil)ftalato	75 – 6600	
	Benzil Butil Ftalato	5 - 2000	
Filtros UV	Benzofenona-1	6	
	Benzofenona-3	2 – 225	
	Benzofenona-4	200	
	Octil	50	
Desreguladores endócrinos	Colesterol	8800 – 301.000	
	Stigmasterol	4500 – 85.500	
	Colestanol	2200 – 40.200	
	Coprostanol	5200 – 40.900	
	Estradiol	0,31-13.450	
	Levonorgestrel	19 – 2600	
	Etinilestradiol	0,16 – 5900	
	Estrona	0,1 – 3300	
	Progesterona	0,51 - 4200	
Hidrocarbonetos/ drogas ilícitas/ aditivos alimentares/ metabólitos	Benzopireno	440 – 3400	
	Cocaína	6 – 537	
	Butilhidroxitolueno	6 – 537	
	Benzoilecgonina	4 – 3440	
	THC-COOH	4 – 128	
	OH-TCH	18 – 458	
	Paraxantina	592	
	Ácido clofíbrico	20 - 30	
	Pesticidas	Tiabendazol	17.000
		Imazalil	8.700
Pentaclorofenol		6.400 – 8.300	
Bentazona		88	
Clomazona		46,5 – 47,2	
Atrazina		8 - 55	

### 3.2. Desreguladores endócrinos (DE)

Os desreguladores endócrinos são substâncias cada vez mais presentes nas águas residuárias e representam atualmente um dos principais desafios da humanidade em termos de tratamento de água. São encontrados em concentrações baixas, na ordem de  $\text{ng.L}^{-1}$  ou  $\text{mg.L}^{-1}$ , de modo que seus efeitos somente são observados a longo prazo (JIANG *et al.*, 2013).

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) define os desreguladores endócrinos como agentes que interferem na síntese, secreção, transporte ou eliminação de hormônios naturais responsáveis pela manutenção da homeostase, desenvolvimento e comportamento dos seres vivos (KABIR *et al.*, 2015).

Estudos sobre os desreguladores tem sido conduzidos por mais de 20 anos. Porém, indícios sobre a ação dessas substâncias em fazendas dos Estados Unidos foram relatados em 1920, onde criadores de porcos notaram diminuição da fertilidade dos animais após terem sido alimentados com grãos mofados, contaminados com estrogênios de fungos. Posteriormente, em 1940, fazendeiros da Austrália relataram diminuição da fertilidade de suas ovelhas após pastagem de trevo, na qual foi constatada a presença de fitoestrogênio (DARBRE, 2019).

A partir de 1940, com o uso de esteroides para atender a indústria agropecuária no aumento da reprodução e crescimento de animais, somados com o uso de hormônios, como etinilestradiol, mestranol e acetato de magesrol, como contraceptivos e para tratar doenças dos seres humanos, investigações sobre efeitos danosos dos desreguladores endócrinos passaram a ser realizadas. Em 1962, a publicação do livro “Silent Spring” de Rachel Carlson, foi um marco no que se refere à preocupação mundial aos efeitos da dispersão dos desregulados endócrinos em pesticidas na agricultura. Nos anos seguintes, as propriedades dos desreguladores endócrinos foram reportadas em seres aquáticos, no ar e na terra, devido à exposição à pesticidas, seus metabólitos e à compostos organoclorados (DARBRE, 2019).

Outras evidências sobre a interferência dos desreguladores endócrinos foram observadas ao longo do tempo. Nos anos de 1970, o biocida tributilestanho (TBT) foi adicionado à tintas anticorrosivas usadas em navios. Como consequência, seu lançamento nas águas ocasionou a masculinização de moluscos bivalves e de gastrópodes, além do

declínio dessas populações. Em 1980, o derramamento acidental do pesticida dicofol no lago Apopka, na Flórida, Estados Unidos, resultou na diminuição da população de crocodilos. Foram observados anomalias em crocodilos masculinos e femininos, como alterações na morfologia ovariana, aumento do número de folículos poliovulares e aumento do nível de estradiol no plasma dos animais. Porém, somente no ano de 1991, durante o Wingspread Conference Center, em Wisconsin, organizado por Theo Colborn e colaboradores, o estudo formal sobre desreguladores endócrinos foi iniciado, representando interesses aos efeitos desses compostos sob a saúde pública à longo prazo. Nesta conferência, os colaboradores agruparam informações de diferentes campos de estudo e iniciaram um novo paradigma sobre a ação toxicológica dos desreguladores endócrinos (DARBRE, 2019; KABIR *et al.*, 2015).

Os desreguladores endócrinos comprometem o funcionamento do sistema endócrino dos seres vivos. Eles mimetizam ou bloqueiam a ação dos hormônios naturais e as funções biológicas, causando anomalias na reprodução, crescimento e desenvolvimento. Estão presentes em diversos produtos utilizados no dia a dia, como por exemplo em cosméticos, medicamentos, detergentes, solventes, plásticos, pesticidas, herbicidas, fungicidas e outros produtos industriais (AZZOUZ & BALLESTEROS, 2014).

Na **Tabela 3.2** podem ser observadas as principais substâncias com potencial de ação de desregulador endócrino.

Embora não seja fácil determinar se um composto é um desregulador endócrino baseado apenas na sua estrutura, existem algumas características que indicam essa condição. Os estrogênios seguem uma estrutura básica: 18 carbonos contendo um anel fenólico, componente responsável pela afinidade com os receptores estrogênicos. O anel fenólico sem substituição de halogênio, grupos sulfônicos, cloreto e brometo próximo ao grupo OH do anel é um requisito para a condição de desregulador endócrino (KABIR *et al.*, 2015).

**Tabela 3.2: Agentes com potencial de ação de desregulador endócrino**  
(KABIR et al., 2015)

<b>Categoria</b>	<b>Substâncias</b>
<b>Compostos policlorados</b>	dioxinas policloradas, difenil policlorado
<b>Pesticidas</b>	DDT, atrazina, tributilestanho (TBT), trifuralina, lindano, triclosan
<b>Surfactantes</b>	nonilfenol
<b>Ftalatos</b>	dibutilftalato, butil benzil ftalato
<b>Hormônios naturais e sintéticos</b>	estradiol, estrona, etinilestradiol, testosterona
<b>Fitoestrogênios</b>	isoflavonas, lignanos, coumestan
<b>Cosméticos/produtos de limpeza</b>	éter glicol, fragrâncias, parabenos

Os desreguladores endócrinos possuem elevado tempo de meia vida e podem ser encontrados na água, no ar, no solo e em sedimentos. Podem persistir no meio ambiente por anos e mesmo em concentrações baixas podem ser perigosos aos seres humanos. RHIND e colaboradores (2011) afirmam que quanto maior for o tempo de exposição a esses compostos, maior será o risco à saúde. Porém, alguns desses compostos podem ser degradados mais rapidamente no ambiente pela luz solar, pela ação de bactérias ou por outros processos químicos, enquanto outros podem persistir no meio ambiente por um tempo maior (TEODOSIU *et al.*, 2018).

Os desreguladores endócrinos podem ser naturais, quando encontrados nos seres humanos, animais e vegetais, ou sintéticos. Os de origem natural, como os fitoestrogênicos, apresentam poucos riscos, uma vez que apenas mimetizam esteróides sexuais de invertebrados sem alterar ou desregular o sistema endócrino. Essas substâncias são encontradas em vegetais, principalmente na soja e na linhaça. Seus efeitos somente afetam os seres humanos se forem consumidos em grande quantidade. (KABIR *et al.*, 2015).

O mecanismo de ação dos desreguladores endócrinos sobre um organismo vivo pode ocorrer de três maneiras (KABIR *et al.*, 2015):

- i) Podem mimetizar ou imitar os hormônios naturais, como androgênios, estrogênios ou hormônios da tireóide.



- ii) Podem agir como antagonistas dentro das células, ligando-se ao receptor de hormônio, o que causa uma falha no sinal no hormônio receptor, o que gera danos ao organismo.
- iii) Podem interferir nos hormônios naturais, alcançando seus receptores e provocando alterações no metabolismo natural.

Os mais diversos compostos químicos podem chegar aos corpos d'água por diversos caminhos, como por exemplo: descarte direto, uso de medicamentos e produtos industriais, derramamento acidental e excreção humana. As estações de tratamento de efluentes domésticos (ETEs) e de despejos industriais (ETDIs) não são capazes de remover completamente esses compostos e, conseqüentemente, eles são descartados continuamente ao meio ambiente (MBOULA *et al.*, 2015).

Há duas classes de desreguladores endócrinos bastante preocupantes, que se destacam por estar em maior quantidade nos ecossistemas aquáticos e apresentar grande atividade biológica. Uma delas é a dos compostos fenólicos, como o 4-nonifenol e o bisfenol A. O 4-nonifenol é o principal produto de degradação dos alquifenóis polietoxilados que são usados como surfactantes na indústria têxtil, de papel e celulose, na agricultura, em produtos de limpeza doméstica, e na produção de materiais poliméricos. O bisfenol A é usado na produção de plásticos, borracha, adesivos e cabos industriais. Essas substâncias são hidrofóbicas e podem ser adsorvidas no lodo biológico durante o processo biológico de tratamento de um efluente doméstico e mesmo industrial. O despejo de efluentes industriais é uma importante forma de contaminação. A outra classe compreende os estrogênios, tanto naturais quanto sintéticos (AZZOUZ & BALLESTEROS, 2014; BILA *et al.*, 2007; ESTEBAN *et al.*, 2014).

### 3.2.1. Desreguladores endócrinos: fontes de contaminação

A exposição aos desreguladores endócrinos ocorre principalmente pelo consumo de água contaminada, ingestão de alimentos e contato com solo exposto a uma variedade de pesticidas, compostos fenólicos, hormônios, plásticos e retardantes de chama naturalmente produzidos ou usados pela agricultura e pela indústria (DEBLONDE *et al.*, 2011).

A água é a principal fonte de contaminação por desreguladores endócrinos. Esses poluentes podem já estar presentes nas águas superficiais, podem ter se originado durante

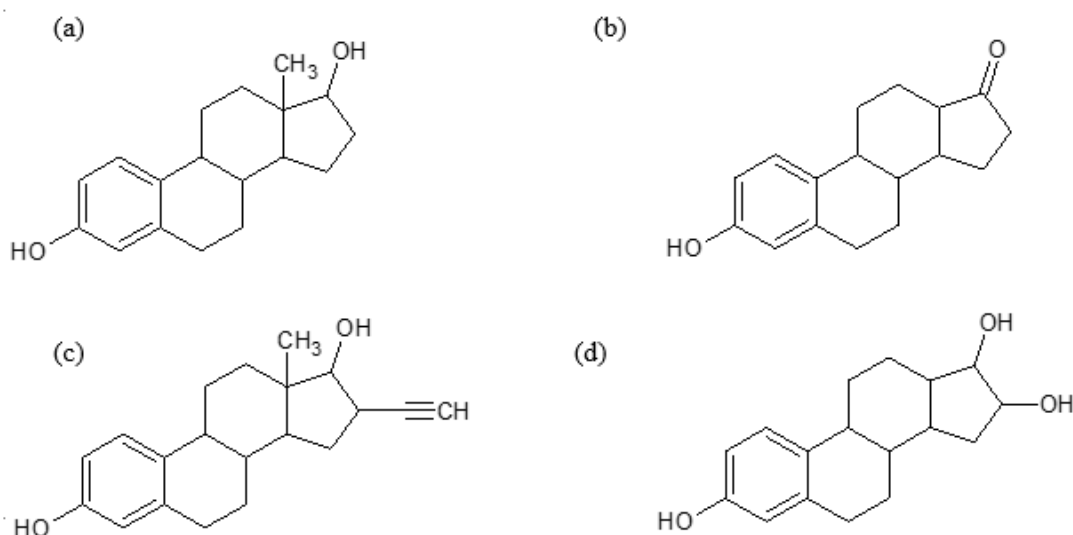
o tratamento de água, na etapa de oxidação, com a formação de subprodutos com potencial endócrino ou com a contaminação direta da água tratada com um material contaminado. Os desreguladores endócrinos também alcançam os corpos hídricos a partir do descarte indiscriminado de efluentes e resíduos domésticos, industriais e hospitalares sem tratamento ou por meio de efluentes oriundos de estações de tratamento de baixa eficiência. Hormônios estrogênicos e androgênicos são excretados continuamente e em concentrações traço são lançados nas águas pela falta de um sistema sanitário eficiente ou mesmo após tratamento nas estações de tratamento de esgoto doméstico municipais. Essas águas contaminadas retornam ao consumo da população (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; TEODOSIU *et al.*, 2018).

As indústrias são outra fonte de contaminação da água por desreguladores endócrinos. Diariamente são produzidos DDT, bisfenol A, ftalatos e outros compostos, que são continuamente lançados no meio ambiente e atingem a água e o solo, sendo absorvidos por animais, microrganismos e vegetais, constituindo o alimento que será consumido por seres humanos. Outra fonte importante para a contaminação das águas por desreguladores endócrinos é a agricultura. Esteroides tem sido usados em animais para aumento de massa e de reprodução. A lixiviação de aterros e drenagem agrícola permitem com que os desreguladores endócrinos atinjam as águas (DEBLONDE *et al.*, 2011; KABIR *et al.*, 2015).

### 3.3. Estrogênios

Os estrogênios são um conjunto de compostos biologicamente ativos, sintetizados a partir do colesterol e que têm em comum um anel ciclopentano-peridrofenantreno. Eles se incluem no grupo dos desreguladores endócrinos e podem interferir no funcionamento normal do sistema endócrino dos seres humanos e animais, causando efeitos negativos à saúde. Também são de difícil degradação e se encontram no meio aquático em

concentrações mínimas (SILVA *et al.*, 2012; YING *et al.*, 2002). A estrona, o 17 $\beta$ -estradiol (E2), o estriol e o 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) são os estrogênios mais encontrados no meio ambiente. Na **Figura 3.1** podem ser vistas as estruturas químicas desses compostos.



**Figura 3.1 – Estruturas químicas dos estrogênios com maior potencial desregulador: (a) 17 $\beta$ -estradiol, (b) estrona, (c) 17 $\alpha$ -etinilestradiol, (d) estriol**

O 17  $\beta$ -estradiol (E2) é o mais potente estrogênio natural humano. É um hormônio predominantemente feminino responsável pelo crescimento dos seios e epitélio, pela manutenção de tecidos, maturação de ossos longos e desenvolvimento de características sexuais secundárias. Seu esteróide sintético – 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) – é usado como contraceptivo. Esses hormônios são também aplicados em terapias de reposição hormonal, uma vez que a diminuição de estradiol durante a menopausa pode trazer como consequências instabilidade vascular, osteoporose e aumento de incidência de doenças do coração. Todos os humanos e animais excretam esses hormônios esteróides em diferentes quantidades, dependendo da idade, estado de saúde, dieta e gravidez. Eles são descartados no esgoto doméstico ou diretamente no solo e na água por meio dos resíduos naturais dos animais (SILVA *et al.*, 2012).

O estradiol e seu equivalente sintético etinilestradiol são estruturalmente semelhantes. O que difere os dois compostos é a presença do grupo etil e de uma hidroxila ligada a este anel, no etinilestradiol, enquanto o estradiol possui apenas a hidroxila ligada

ao anel. A presença do grupo etil torna o etinilestradiol mais resistente à biodegradação no sistema de tratamento de água. Além disso, estrogênios sintéticos são geralmente mais estáveis e possuem maior potencial estrogênico (LIU & LIU, 2004; SERVOS *et al.*, 2005).

Estradiol e etinilestradiol são continuamente excretados por humanos e animais nas fezes e urina, na sua forma livre ativa ou inativa, ou na forma de conjugado de sulfato. Um total de 4,4 Kg por ano por milhão de habitantes de estrogênios é lançada no meio ambiente (COMBALBERT & HERNANDEZ-RAQUET, 2010). Em um estudo realizado no Ceará, Brasil, PESSOA *et al.*, (2014) detectaram as concentrações máximas de estradiol e etinilestradiol em esgoto bruto. Os valores alcançados foram de 0,776 e 3,180  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente.

O estradiol é um hormônio natural produzido em grande quantidade. O etinilestradiol está presente nas pílulas anticoncepcionais e a dosagem típica diária é de 20 a 50  $\mu\text{g}$  a cada 21 dias. Após o consumo, cerca de 25 % do hormônio é excretado (SUIDAN *et al.*, 2005).

A taxa de excreção dos estrogênios varia de acordo com o gênero, desenvolvimento e estado fisiológico. Durante o período menstrual, mulheres excretam cerca de 4,66  $\mu\text{g}$  por dia de estradiol na urina e 0,2  $\mu\text{g}$  por dia nas fezes. As grávidas excretam 308  $\mu\text{g}$  por dia na urina e 202  $\mu\text{g}$  nas fezes. Em condições fisiológicas normais, homens e mulheres excretam entre 1,5 e 7  $\mu\text{g}$  de estradiol por dia. Em relação ao etinilestradiol, é estimado uma taxa de 4,5 e 6  $\mu\text{g}$  do hormônio na urina e nas fezes, respectivamente (BARREIROS *et al.*, 2016; JOHNSON & WILLIAMS, 2004).

Os estrogênios não são completamente removidos nas estações de tratamento de efluentes. LEE & LIE (2012) afirmam que a degradação de estrogênios por sistemas aeróbios é de 88% após 1 dia de tratamento e de 50% para sistemas anaeróbios após 5 dias de tratamento. Embora apresentem um tempo de meia vida de aproximadamente 10 dias, são diariamente lançados ao meio ambiente e por apresentarem persistência e estabilidade, representam um risco à saúde humana (SUIDAN *et al.*, 2005).

**Tabela 3.3** apresenta as faixas de concentração de estrogênios encontradas em efluentes de estação de tratamento de água da América Latina:

**Tabela 3.3: Concentrações mínimas e máximas de estrogênios na saída de estações de tratamento de efluentes da América Latina (PEÑA-GUZMÁN et al., 2019)**

Estrogênio	Concentração Mín/Máx (ng.L <sup>-1</sup> )
Estradiol	0,78 – 25,8
Estrona	0,03 – 11,6
Estriol	0,3 – 6,1
Etinilestradiol	275 - 798

Estradiol e etinilestradiol também são detectados em sedimentos e resíduos sólidos. Um percentual desses compostos fica retido no lodo biológico devido às suas características hidrofóbicas. Tanto o estradiol quanto o etinilestradiol apresentam baixa solubilidade em água – 13 e 4,8 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, possuem valores K<sub>ow</sub> maiores que 104, o que reforça sua natureza bioacumulativa (BARREIROS *et al.*, 2016).

Diante da problemática causada pelos hormônios estrogênios no meio aquático, faz-se necessário utilizar tecnologias a fim de removê-los dos efluentes domésticos tratados antes de seu lançamento no meio ambiente, bem como garantir que a água de abastecimento não contenha essas substâncias.

### 3.4. Efeitos do descarte de estrogênios na água

Uma das formas de identificação de distúrbios reprodutivos em peixes pela exposição a estrogênios é através da identificação da vitelogenina no plasma sanguíneo como bioindicador. O contato com estrogênios, mesmo em pequenas concentrações, como 10 ppb, causam aumento da concentração de vitelogenina mRNA no plasma sanguíneo de peixos, que pode ser quantificado (GUNNARSSON *et al.*, 2009).

Os estrogênios alteram a expressão de alguns genes, como o CYP19a e o CYP19b, o que causa anomalias no desenvolvimento e na reprodução de peixes. Também interferem em receptores bioquímicos relacionados à codificação de enzimas, homeostase, proliferação celular, diferenciação e sobrevivência (GUNNARSSON *et al.*, 2009).

Ainda em relação aos seres aquáticos, pequenas concentrações de desreguladores endócrinos inibem o desenvolvimento de características sexuais secundárias e estimulam a feminização de peixes machos, causando esterilização e até mesmo a diminuição e futura extinção de população de peixes (GUNNARSSON *et al.*, 2009).

Nos seres humanos, baixos teores de estrogênios podem causar problemas endócrinos, reprodutivos e neurológicos. As principais consequências são (FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007):

- Diminuição da fertilidade e geração de doenças no sistema reprodutivo;
- Alteração no desenvolvimento sexual, diminuindo a produção de esperma;
- Interação com receptores de hormônios e alteram seu metabolismo;
- Interferem no funcionamento da tireoide, que libera hormônios necessários ao desenvolvimento do cérebro;
- Desregula a lactação.

Como os organismos vivos interagem com seu meio, os desreguladores endócrinos (DE) podem afetar os ecossistemas. Esses efeitos serão dependentes de alguns fatores, como a lipofilicidade, persistência, bioacumulação, tempo de exposição, mecanismos de biotransformação e de excreção e concentrações são os principais deles. Os DE podem ser transformados em metabólitos tão ou mais danosos que as substâncias de origem. Mesmo em níveis baixos, os desreguladores endócrinos podem bioacumular ao longo do tempo e aumentar seus níveis nos corpos de humanos e animais (BILA *et al.*, 2007; FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007).

### 3.5. Tecnologias de remoção de desreguladores endócrinos (DE)

A literatura científica apresenta um amplo conjunto de estudos sobre a remoção de desreguladores endócrinos em águas. Todavia, processos convencionais de tratamento de efluentes, como a coagulação-floculação, filtração, sedimentação, lodo ativado e adsorção com carvão ativado são pouco eficazes para remover esse tipo de poluente. Como forma de contornar o problema, o desenvolvimento de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes contendo desreguladores endócrinos faz-se necessário (TEODOSIU *et al.*, 2018).

A remoção de estrogênios, assim como da maioria dos micropoluentes, por processos de coagulação é baixa. A maioria desses poluentes permanecem particionados na fase aquosa. Além disso, orgânicos de baixo peso molecular são preferencialmente removidos durante o processo e inibem a remoção de estrogênios (BENNER *et al.*, 2013). A seguir, são apresentados alguns estudos que mostram que a remoção de estradiol e de etinilestradiol por coagulação/floculação alcança percentuais menores que 50 %.

WESTERHOFF *et al.*, (2005) estudaram a remoção de estradiol e de etinilestradiol em um sistema de coagulação-floculação em amostras de águas superficiais. Às amostras de água foram adicionados os estrogênios de modo a terem concentrações próximas de 100 ng.L<sup>-1</sup> e pH ambiente (6,8). Sulfato de alumínio e cloreto férrico foram utilizados como agentes coagulantes. Para uma dosagem de 6,3 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de alumínio, os autores alcançaram uma remoção de apenas 2 % de estradiol e de 0 % de etinilestradiol. Numa dosagem de 13,1 mg.L<sup>-1</sup> de cloreto de ferro, as remoções de estradiol e de etinilestradiol foram de 0 % e de 6 %, respectivamente.

YANG *et al.*, (2015) estudaram a eficiência de remoção do estradiol em processo de coagulação com jar test. Para água de torneira, a remoção de estradiol 100 µg.L<sup>-1</sup> atingiu apenas 36,1 % utilizando 100 mg.L<sup>-1</sup> do coagulante sulfato de alumínio. Os autores também estudaram a influência da adição de matéria orgânica natural e de kaolin no processo. Para águas contendo 100 mg.L<sup>-1</sup> de Kaolin, a remoção do hormônio subiu de 15 % para 36 %, enquanto que com a adição de 100 mg.L<sup>-1</sup> de matéria orgânica natural, o percentual de remoção do estrogênio caiu de 24 % a 14,9 %.

LIMA *et al.*, (2014) estudaram a eficiência do tratamento de clarificação (coagulação/floculação/sedimentação) para a remoção de estradiol e de etinilestradiol 10 µg.L<sup>-1</sup>, utilizando sulfato de alumínio e cloreto de polialumínio como agentes coagulantes. A remoção máxima dos hormônios não atingiu 40 % em pH neutro e dose de coagulantes entre 35 e 40 mg.L<sup>-1</sup> e tempo máximo de processo de 20 minutos.

Uma das soluções para aumentar a eficiência do processo de coagulação-floculação na remoção de desreguladores endócrinos pode ser a sua combinação com outros tratamentos, como a adsorção. JOSEPH *et al.*, (2013) investigaram a remoção de etinilestradiol 1µmol.L<sup>-1</sup> por um processo de coagulação combinado com adsorção com carvão ativado em águas superficiais. Para águas com baixa carga orgânica, foram utilizadas 50 mg.L<sup>-1</sup> de coagulante (FeCl<sub>3</sub> ou Al) ou 50 mg.L<sup>-1</sup> de coagulante mais 40

mg.L<sup>-1</sup> de adsorvente. A remoção máxima de estradiol nessas águas utilizando apenas o coagulante FeCl<sub>3</sub> foi de 38,8 %. Ao se utilizar o processo associado com adsorção com carvão ativado, o percentual de remoção de etinilestradiol foi maior que 90 %.

A remoção de desreguladores endócrinos em águas pode ser realizada por adsorção com carvão ativado. Contudo, é necessário um longo tempo de contato entre o poluente e o carvão. GROVER *et al.*, (2011), por exemplo, analisaram a eficiência de remoção de estradiol e etinilestradiol em um sistema de carvão ativado granular operado em larga escala numa estação de tratamento de esgoto em South-West, Inglaterra. Os autores observaram uma moderada remoção dos estrogênios, de aproximadamente 43 %, com concentração inicial de estrogênios menor que 20 ng.L<sup>-1</sup> e concentração de carvão ativado granular de 0,006 g.L<sup>-1</sup>.

Novos materiais orgânicos e inorgânicos com melhores propriedades tem sido desenvolvidos para remover com maior eficiência estrogênios e outros poluentes emergentes por adsorção, independentemente da hidrofobicidade e do tamanho molecular dos poluentes. BORTHAKUR *et al.*, (2018) estudaram a adsorção dos hormônios estradiol e etinilestradiol em folhas de óxido de grafeno. Após 50 min de processo e sob pH 3, a eficiência máxima de adsorção foi de 98,46 % para etinilestradiol e de 97,19 % para estradiol. Um novo material compósito, carbono poroso dopado com nitrogênio, foi estudado por DUAN *et al.*, (2019) como uma alternativa à adsorção de estradiol em soluções aquosas. Sob uma concentração de estrogênio de 2 mg.L<sup>-1</sup>, 25°C, foi alcançada a remoção máxima do hormônio de aproximadamente 91 % em pH 2. Em pH 6, a remoção foi de 88 %.

Processos biológicos tem sido empregados para investigar a remoção de estrogênios em água. Todavia, para a degradação faz-se necessário um elevado tempo de retenção hidráulica (TRH) para que os microrganismos possam se adaptar ao fluxo dos micropoluentes. Outra forma de melhoria, seria o acoplamento do sistema biológico com outras formas de tratamento. Nos trabalhos a seguir, os autores adaptaram sistemas biológicos e alcançaram remoções de estrogênios eficientes.

PESSOA *et al.*, (2014) observaram a ocorrência e a remoção do estradiol e do etinilestradiol em cinco estações de tratamento de esgoto do estado do Ceará, Brasil. As concentrações máximas dos hormônios na corrente afluente foram de 3.050 ng.L<sup>-1</sup> para estradiol e de 3.180 ng.L<sup>-1</sup> para etinilestradiol. Os autores constataram que o sistema de



lagoa de estabilização apresentou as menores taxas de remoção dos estrogênios, entre 54 e 79,9 %. Por outro lado, outros processos biológicos, como lodo ativado e o reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) quando associados ao processo de cloração, levaram a eficiências de remoção de aproximadamente 95 % para todos os estrogênios.

LUO *et al.*, (2014) investigaram a remoção de estradiol e de etinilestradiol usando um sistema Reator de Biofilme de Leito Móvel (MBBR) preenchido com 20 % de esponjas de poliuretano cúbicas como material de mídia para crescimento de biofilme. Com uma concentração inicial de cada hormônio de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ , um elevado tempo de retenção hidráulica (TRH) de 24h, vazão de  $27,8 \text{ mL.min}^{-1}$  e carga orgânica de  $0,35\text{-}0,40 \text{ Kg}/(\text{m}^3\text{d})$  e 100 dias de investigação, foram obtidas remoções de aproximadamente 82 % e 91 % de estradiol e etinilestradiol, respectivamente. Em processos biológicos, um TRH elevado é requerido para maiores eficiências de remoção de micropoluentes.

JIANG *et al.*, (2018) avaliaram a remoção de estradiol e de etinilestradiol em um sistema híbrido MBBR e MBR (Bioreator com Membrana). Sob um TRH de 24h, fluxo de  $8,33 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}$ , as remoções alcançadas foram de 97 % de estradiol e de 72 % de etinilestradiol.

Processos com membranas e processos oxidativos avançados apresentam-se como tecnologias promissoras para a degradação de estrogênios. Muitas vezes, esses podem apresentar limitações, como a dificuldade de implantação em escala industrial, custo elevado e consumo energético. Em relação à separação por membranas, a ultrafiltração tem mostrado ser pouco eficiente para a remoção de estrogênios, sendo preferível utilizar membranas de nanofiltração ou processos combinados. Processos oxidativos avançados tem gerado percentuais de remoção elevadas para estrogênios, porém poucos estudos são encontrados para escala piloto (TEODOSIU *et al.*, 2018).

SI *et al.*, (2019) avaliaram a remoção de estrogênios de um efluente secundário sintético, utilizando membranas de ultrafiltração de aço inoxidável. Os autores filtraram 300 mL do efluente sintético contendo estradiol e etinilestradiol na concentração de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , sob pressão constante de 50 Kpa e alcançaram uma retenção de apenas 7,5 % de estradiol e de 23 % de etinilestradiol. Com a adição de ácido húmico, o percentual de remoção subiu para 30 % e 55 %, respectivamente.

SEMIÃO & SHAFER (2013) alcançaram mais de 90 % de remoção de estradiol em sistema de nanofiltração em fluxo cruzado, com concentração do hormônio de  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ , à  $24^\circ\text{C}$ , 11 bar e pH acima de 7. O diâmetro de poro da membrana foi de aproximadamente 0,31 nm.

WOLTERS *et al.*, (2019) conseguiram remoções superiores a 70 % de estradiol  $100 \text{ ng.L}^{-1}$  em um sistema híbrido de ultrafiltração e nanofiltração permeado com carvão ativado, sob uma vazão de  $130 \text{ L.m}^{-2}\text{h}^{-1}$  e 9 L de permeado e 2,2 mm de camada de carvão ativado. O aumento da espessura dessa camada para 11 mm possibilitou um aumento de remoção de estradiol superior a 90 %.

WANG *et al.*, (2019) aplicaram o processo Fenton para oxidar estrogênios e antibióticos provenientes de estrume bovino. Sob agitação de 100 rpm, razão  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$  de 0,067 mol/mol, pH 3 e tempo de reação de 100 min, foram alcançadas eficiências de remoção de 73,3 % de estradiol e de 99,7 % de etinilestradiol.

HANSEN & ANDERSEN (2012) avaliaram a oxidação de estrogênios em efluentes de estação de tratamento de esgoto por radiação UV e por UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . As remoções foram superiores a 95 % para estradiol e para etinilestradiol numa concentração inicial de  $400 \text{ ng.L}^{-1}$ , dose de UV de  $1,8 \text{ kWh.m}^{-3}$  e  $60 \text{ mg H}_2\text{O}_2/\text{L}$ .

OROZCO-HERNÁNDEZ *et al.*, (2019) avaliaram a oxidação de fotocatalítica de estradiol pelo sistema  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  em escala piloto. Os autores obtiveram 85 % de remoção do hormônio após 60 min de tratamento, lâmpada UV de 400 W de potência e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ .

Processos de eletro-oxidação podem ser uma alternativa para a degradação de estrogênios, porém há poucos estudos sobre a eletro-oxidação de estrogênios. Para estradiol e etinilestradiol, apenas um artigo foi encontrado.

CONG *et al.*, (2014) analisaram a degradação de estradiol e de etinilestradiol em um reator eletrolítico acoplado com anodo de carbono vítreo granular e catodo de Platina/Titânio. Sob tensão entre 0,45 – 0,85 V, e concentração inicial de hormônios de  $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , cerca de 98 % de estradiol e de etinilestradiol foi alcançada.

Outros processos eletroquímicos, como a eletrocoagulação, podem ser encontrados com o objetivo de remover estrogênios da água. MAHER *et al.*, (2019), por exemplo,

investigaram a remoção de estrogênios por eletrocoagulação com ferro. Com uma condutividade de  $1000\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , densidade de corrente de  $16,7\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pH 7 e 120 min de operação, a degradação de estradiol foi de 85 % e a de etinilestradiol foi de 99 %.

Processos bioeletroquímicos também foram investigados para avaliar a remoção de estrogênios. HE *et al.*, (2019) conduziram experimentos na presença de matéria orgânica natural em um processo eletroquímico acoplado com sistema microbiológico. Neste tipo de processo, a corrente elétrica aumenta a eficiência dos microrganismos em promover a biodegradação sob condições anaeróbicas. Os experimentos foram realizados em pH 5,5, densidade de corrente de  $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e a aeração foi de  $0,2\text{ atm}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ . Após 90 min, com o microrganismo *S. oneidensis* e  $0,5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido fúlvico, a degradação de etinilestradiol foi próxima a 92 %.

Faz-se necessário mais estudos envolvendo a degradação de estrogênios por eletro-oxidação e por outros processos eletroquímicos, já que esse tipo de processo oferece diversas vantagens, como a mineralização completa de moléculas orgânicas, ausência do consumo de reagentes químicos e elevados percentuais de degradação de moléculas orgânicas. O desenvolvimento de novas tecnologias eletroquímicas, como a filtração eletroquímica com nanotubos de carbono, surgem como uma tentativa de garantir remoções de estrogênios superiores a 90 %, em fluxo contínuo e em baixo período de tempo, algo que nesse momento, ainda não foi encontrado na literatura.

### 3.6. Aspectos regulatórios

Em 1999, a comissão européia destacou a desregulação endócrina como tema de interesse global, o que levou à criação de um grupo de trabalho sobre os desreguladores com o comitê científico da toxicidade, ecotoxicidade e do ambiente (CSTEE). Neste relatório, foi feita uma revisão da literatura científica sobre a evidência da desregulação endócrina quimicamente induzida e seus efeitos à fauna e ao meio ambiente. Em 2002, a OCDE (Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento) reuniu um conjunto de métodos para avaliar a periculosidade de produtos químicos e seus efeitos na saúde humana e de animais, bem como a acumulação e degradação no meio ambiente.

No grupo dos poluentes emergentes, existe uma classificação de compostos conhecida como Poluentes Prioritários (Priority Pollutants/PPs). Devido ao status de

prioridade e por oferecerem risco à saúde humana e ao meio ambiente, para esses compostos são estabelecidas ações que visam a redução progressiva de descarga e emissão em menos de 20 anos, de modo a alcançar melhorias na qualidade da água. A Water Framework Directive (WFD) 2000/60/EC identificou 33 PPs, incluindo metais, pesticidas, ftalatos, hidrocarbonetos aromáticos e outros desreguladores endócrinos, baseados em avaliação de seus possíveis riscos aos ambientes aquáticos. Durante a WFD do ano de 2008, com o avanço das técnicas analíticas e de monitoramento, outras 13 substâncias foram incluídas no grupo das PPs. Autoridades devem estar monitorar o despejo de efluentes industriais com as substâncias listadas nas águas e garantir a segurança da população (DEBLONDE *et al.*, 2011; TEODOSIU *et al.*, 2018). Ações possibilitaram com que, em 2012, o estradiol e etinilestradiol, além de outros desreguladores endócrinos aprovados pela diretiva 2013/39/UE, entrassem na lista de substâncias prioritárias, que serão alvo de monitoramento entre 2015 e 2021. Levando-se em consideração os efeitos de ecotoxicológicos dessas substâncias, foi estabelecido um limite inicial de  $0,035 \text{ ng.L}^{-1}$  de estradiol e de  $0,4 \text{ ng.L}^{-1}$  etinilestradiol em corpos hídricos (CUNHA *et al.*, 2016).

A União Européia (UE) também estabeleceu o regulamento REACH (Restriction, Evaluation, Authorization, Restriction of Chemicals), cujo objetivo é identificar substâncias químicas perigosas e remover 3 tipos de ftalatos (DEHP, DBP, BBP), que são considerados cancerígenos, tóxicos e persistentes no ambiente (TEODOSIU *et al.*, 2018).

Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são uma outra subclassificação dos poluentes emergentes e incluem as substâncias químicas que são bioacumulativas e que persistem no meio ambiente, aderindo-se à cadeia alimentar, causando riscos à saúde humana. A Convenção de Estocolmo definiu em 2010 uma lista com 12 desses compostos, estabelecidos por estudos e análises. Na Convenção de Estocolmo de 2017, a lista foi ampliada e 28 POPs foram listados, agrupados em categorias como pesticidas, produtos químicos industriais e subprodutos químicos (TEODOSIU *et al.*, 2018).

Nos Estados Unidos, em 1997, um comitê da EPA formado por 48 membros, juntou-se para desenvolver testes e sistemas de seleção para processos relacionados com hormônios estrogênicos, anti-estrogênicos e tireoidais. Dessa forma, a partir de 1998 a EPA começou a emitir listas de poluentes que ainda não são alvo de regulação, mas que oferecem riscos de danos à saúde humana. Na terceira lista, publicada em 2009, passaram

a ser incluídos o estradiol, o etinilestradiol e outros desreguladores endócrinos. Porém, a EPA não estabelece atualmente padrões para a emissão de estradiol e etinilestradiol nas águas (CUNHA *et al.*, 2016). Hoje, o processo de regulamentação de um contaminante inicia-se com a inclusão da substância na Drinking Water Contaminant Candidate List (CCL). Para entrar nessa lista, o contaminante não deve ser qualificado a um pedido de regulamentação ao National Drinking Water Regulation (NDWR). Após ter sido identificado, o poluente é avaliado pelo NDWR antes de ser incluído como parâmetro para qualidade da água. Hoje, a Agência de Proteção Ambiental americana (EPA) considera 104 compostos químicos e 12 contaminantes microbiológicos na CCL (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018).

No Brasil, as resoluções CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) são responsáveis por indicar os padrões de qualidade da água. Essas resoluções estabelecem limites para uma variedade de contaminantes, incluindo muitos desreguladores endócrinos, como organoclorados, DDT, aldrin, porém o estradiol e o etinilestradiol não estão incluídos. Além disso, esses estrogênios também não foram incluídos na lista principal de substâncias prioritárias presentes na água.

### 3.7. Nanotubos de Carbono (NC)

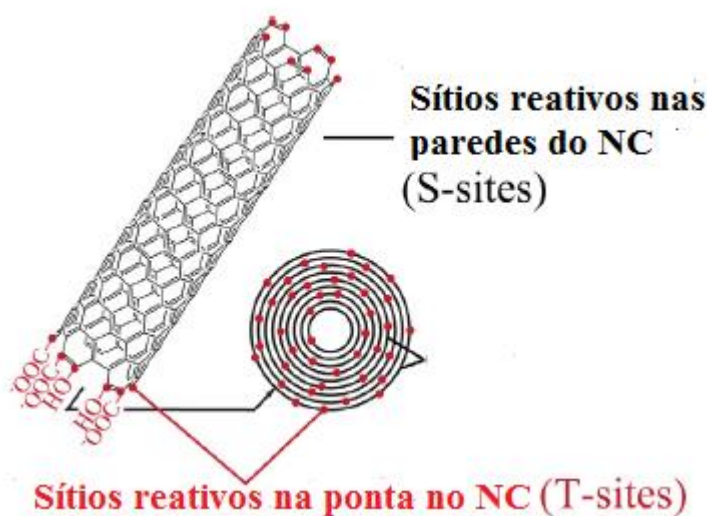
Nos últimos anos, com o desenvolvimento da nanotecnologia, muitos materiais com propriedades físicas e químicas superiores têm surgido, o que possibilita suas aplicações em diferentes campos. O nanotubo de carbono é um desses materiais e por sua estrutura única, apresenta propriedades vantajosas de estabilidade, flexibilidade, resistência química e elevada área superficial específica (LIU *et al.*, 2013; LIU, 2014).

Nanotubos de carbono (NC) são formados pelo enrolamento de uma ou várias folhas de grafeno de forma concêntrica e cilíndrica e com cavidade interna oca. É uma forma alotrópica do carbono e são classificados de acordo com o número de camadas, podendo ser de camada única – os chamados *single walled carbon nanotubes* (SWCN) ou de camada múltipla, formados pela sobreposição de várias camadas de grafeno – *multi walled carbon nanotubes* (MWCN) (WU *et al.*, 2011).

Logo após formado, os NC são inertes e precisam passar por um processo chamado de funcionalização para que melhore seu desempenho eletroquímico. Neste processo, a

superfície dos NC sofre uma modificação, o que pode ser feito através de tratamento ácido, calcinação, revestimento polimérico ou adição de um grupo funcional.

A presença natural de impurezas e defeitos estruturais dão aos NC certa capacidade de transferência eletrônica. Os sítios ativos dos NC, que controlam a cinética eletroquímica, estão localizados nas regiões de defeitos superficiais de configuração  $sp^2$ , que podem estar localizados nas paredes do tubo ou nas extremidades, conforme mostrado na **Figura 3.2** (LIU *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2013).



**Figura 3.2 – Representação esquemática dos sítios eletro-ativos dos NC (adaptado de Liu et al., 2014).**

Os NC podem ser utilizados no controle da poluição ambiental, sobretudo na remediação das águas. Essa aplicação tem sido focada em processos de adsorção, na fotocatalise e no preparo de materiais de eletrodo de trabalho (anodo) para tratamento eletroquímico (WU *et al.*, 2011).

Devido à natureza hidrofóbica de sua superfície externa, o nanotubo de carbono tem elevada afinidade com compostos orgânicos, especialmente os apolares. Sua estrutura é propensa à agregação de espécies devido às fortes forças de Van der Waals ao longo de seu comprimento (GAO & VECITIS, 2012).

Os NC têm proporções de tela dupla elevadas, alta área superficial específica ( $50-1.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e excelente resistência mecânica e podem ser condutores ou semicondutores (PEIGNEY *et al.*, 2001). Os NC podem ser formados em finos filmes porosos condutores

de eletricidade e mecanicamente fortes ou em redes tridimensionais que tem potencial para muitas aplicações. Podem ser utilizados como adsorventes tanto para contaminantes aquosos orgânicos quanto para inorgânicos (PAN & XING, 2008). A elevada proporção de tela e estabilidade mecânica dos NC permitem a produção de redes porosas alinhadas e orientadas aleatoriamente que podem ser eficientes para a purificação de água por adsorção. Ressalta-se que esses materiais podem atuar como adsorventes de substâncias químicas quando estas estão presentes em matrizes aquosas em concentrações muito baixas, como os poluentes emergentes.

A condutividade elétrica e estabilidade corrosiva dos nanotubos de carbono têm levado à sua utilização como substratos condutores tridimensionais para uma gama de aplicações ambientais e dispositivos eletrônicos. O NC monocamada tem potencial como substituto de grafite em baterias de lítio e os nanotubos de carbono têm sido utilizados como substratos de catalisadores tanto para o catodo quanto para o anodo de células de combustível e em células fotoeletroquímicas para a conversão da energia solar. Os NC também têm encontrado utilidade na eletroanalítica. Da mesma forma, devido à hibridação da adsorção de NC, a filtração e as propriedades condutoras podem produzir filtros eletroquimicamente ativos para o tratamento de água (GOODING *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2006).

Uma aplicação promissora é a utilização de eletrodos baseados em NC em sistemas eletrolíticos. Quando comparados aos eletrodos de carbono convencionais, tem-se observado que os NC apresentam melhores propriedades eletrocatalíticas para muitas reações eletroquímicas. Estas propriedades eletrocatalíticas superiores podem ser atribuídas as menores dimensões e canais nos tubos de NC, à estrutura eletrônica única e aos defeitos topológicos presentes na superfície do nanotubo de carbono. A utilização de NC como eletrodo ou para modificar um eletrodo de trabalho pode aumentar as taxas de transferência eletrônica.

Os NC possuem uma elevada área superficial efetiva e por essa razão podem ser utilizados como material adsorvente de uma grande variedade de compostos aromáticos e matéria orgânica natural, pela combinação de fortes interações hidrofóbicas e do tipo  $\pi$ - $\pi$ .

### 3.7.1. Aplicações do NC

ZHANG *et al.*, (2014) estudaram um novo tipo de eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub> – Sb modificado com nanotubo de carbono por eletrodeposição, visando a degradação do corante *acid red 73*. Os autores compararam o desempenho do processo com eletrodos modificados e não modificados com NC. Eles concluíram que os eletrodos modificados com NC possuem mais sítios ativos para a oxidação eletroquímica dos compostos orgânicos. Após 3 horas de tratamento, o corante foi quase totalmente removido e as remoções de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) atingiram níveis de 80,12% e 46,01%, respectivamente, para o eletrodo modificado, enquanto o eletrodo não modificado alcançou níveis de remoção em torno de 63 e 37%.

XUE *et al.*, (2015) desenvolveram eletrodos esponjosos constituídos por NC, visando aumentar a eficiência de degradação do ácido perfluorooctanoico, um poluente orgânico persistente encontrado em matrizes aquosas, por eletro-oxidação. Eles encontraram percentuais de remoção do ácido superiores a 90% aplicando 3,5 V, após tratamento do eletrodo com ácido para modificar as características morfológicas e superficiais e a hidrofiliabilidade do eletrodo. Os autores também perceberam que os contaminantes são adsorvidos rapidamente na superfície dos NC, o que aumenta a concentração do poluente orgânico na área superficial anódica.

CZECH & BUDA, (2015) prepararam nanocompósitos do tipo NC-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> para avaliar o processo de fotocatalise para a remoção de bisfenol A e carbamazepina. Foram adicionados cerca de 0,15-17,8% de NC de camada múltipla nos compósitos. Após 30 min de irradiação de luz UV, foram obtidas remoções superiores a 50% de cada micropoluentes.

TIAN *et al.*, (2012) adicionaram cerca de 0,006 % de NC de paredes múltiplas em areia de quartzo para preenchimento de um sistema de filtração em areia em coluna de leito fixo, para a remoção dos metais pesados Pb<sup>+2</sup> e Cu<sup>+2</sup>. Foi observada uma melhoria na remoção dos íons, e foram alcançadas remoções máximas de 75% e 57% para chumbo e cobre, respectivamente.

NCIBI & SILLANPÄÄ, (2015) investigaram o uso de aglomerados de NC de camada única e de camada dupla para remover os antibióticos oxitetraciclina e ciprofloxacina de uma matriz aquosa por adsorção. Os maiores percentuais de remoção



foram encontrados em pH entre 3 e 7. Atingiu-se cerca de 50% de remoção após 1 hora de tratamento com NC de camada múltipla.

SIMATE *et al.*, (2012) investigaram se os NC podem ser utilizados como coagulante/floculante no tratamento preliminar de efluentes da indústria de cervejaria. Embora o uso dos NC tenha garantido bons níveis de remoção de DQO e Turbidez, cerca de 60% para ambos os parâmetros, o tradicional cloreto férrico continua sendo mais eficiente.

HU & CHANG, (2015), estudaram a remoção de diclofenaco utilizando NC de paredes múltiplas modificado com ácido nítrico. Sob pH 7, 60 min de processo, 25°C e concentração inicial do poluente de 50 mg.L<sup>-1</sup>, foi alcançada uma remoção de 94,6% de diclofenaco.

GUAN & YAO, (2010), estudaram a remoção de *Bacillus subtilis* e *Pseudomonas fluorescens* de aerossóis biológicos a partir da deposição de NC em filtros de membrana de polipropileno e poliamida. Os resultados mostraram um aumento na eficiência de remoção da filtração por membranas. Para *Bacillus subtilis*, houve um aumento de 10 para 95% de remoção após o uso das membranas modificadas com NC. Para a *Pseudomonas fluorescens*, a eficiência foi aumentada de 5% para 60%.

### 3.8. Filtração eletroquímica com NC

A aplicação de processos eletroquímicos no tratamento de água e efluentes tem recebido muita atenção nos últimos anos, devido à facilidade de controlá-los por meio da corrente e do potencial elétrico. Contudo, os sistemas tradicionais de eletro-oxidação em batelada são limitados e a corrente aplicada é pouco aproveitada.

Nos filtros eletroquímicos de NC porosos, a solução passa através dos eletrodos. O fluxo através das configurações dos filtros resultam em cinéticas eletroquímicas até 10 vezes maiores quando comparadas com às configurações dos reatores eletroquímicos convencionais em batelada, devido ao aumento da transferência de massa convectiva das moléculas alvo para a superfície do eletrodo (GAO & VECITIS, 2012; VECITIS *et al.*, 2011).

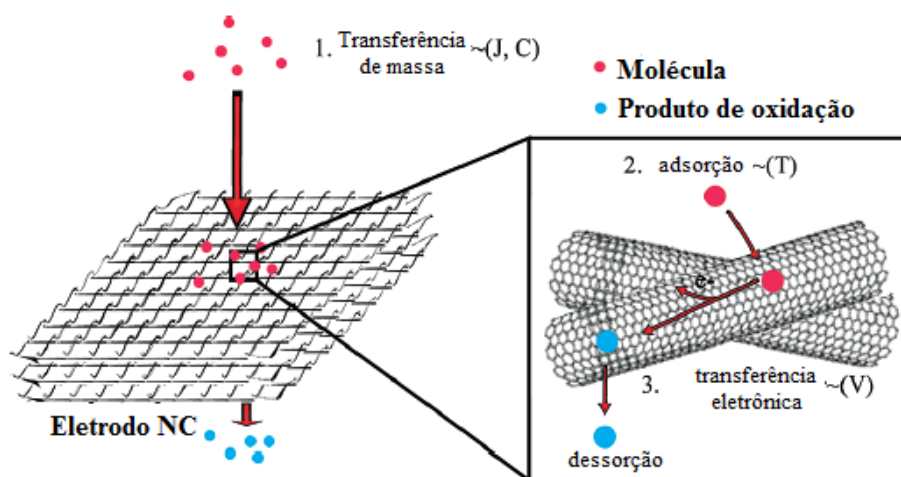
A filtração eletroquímica tem grande potencial para uma variedade de aplicações, especialmente aquelas relacionadas às separações microbianas e de substâncias em fase aquosa e gasosa. Os NC têm sido utilizados em filtros eletroquímicos devido às suas propriedades únicas de condutividade, estabilidade química e porosidade. Estudos tem mostrado que filtros eletroquímicos de NC podem remover efetivamente corantes orgânicos, fenóis e íons por adsorção e eletro-oxidação (LIU *et al.*, 2014).

O aparato de filtração eletroquímica é composto pelas seguintes estruturas (LIU *et al.*, 2014):

- 1) Uma câmara com uma entrada para a passagem do afluente e uma saída para a liberação do efluente;
- 2) Um material de filtro poroso de NC posicionado entre a entrada e a saída. Os NC são utilizados como anodo e ficam em contato com um material condutor, como o titânio.
- 3) Um segundo material condutor, como o aço inoxidável, posicionado entre a entrada e a saída, funciona como catodo. O segundo material condutor e o primeiro podem ser separados ou mantidos numa configuração espaçada por um material dielétrico ou de isolamento.

Quando está em operação, os materiais condutores são conectados a uma fonte de tensão, que estabelece uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo.

O mecanismo de transporte de um sistema de filtração eletroquímica dos NC tem quatro etapas principais: (i) transferência de massa da molécula alvo da água para a superfície do eletrodo, (ii) adsorção, (iii) transferência eletrônica e (iv) dessorção de produtos, conforme a **Figura 3.3** (LIU & VECITIS, 2012; VECITIS *et al.*, 2011):



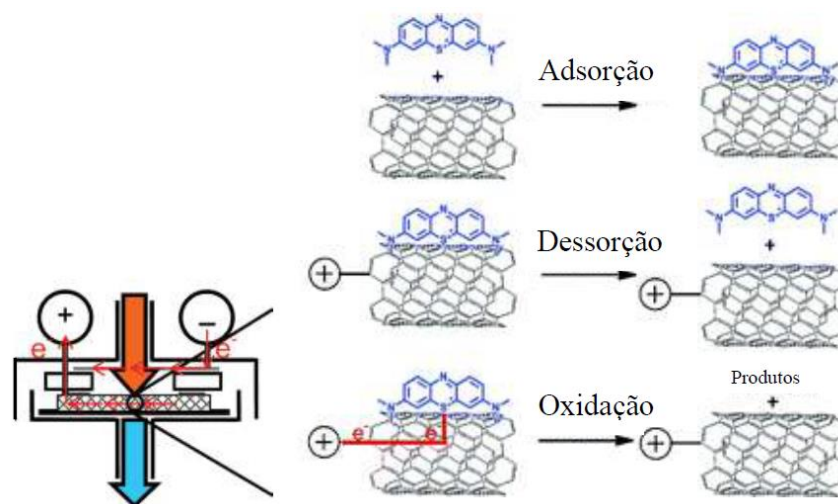
**Figura 3.3 – Mecanismo de transporte em um sistema de filtração eletroquímica com nanotubo de carbono (adaptado de Liu & Vecitis, 2012).**

Na Figura 3.3, observa-se que:

- (1) As moléculas são transportadas para a superfície eletródica por transferência de massa convectiva e difusiva em função do escoamento e da concentração.
- (2) As moléculas são adsorvidas na superfície do NC em função da temperatura.
- (3) Difusão das moléculas da superfície do NC para sítios eletroquimicamente ativos e transferência eletrônica em função do potencial anódico.

Durante o processo de filtração eletroquímica, surgem limitações na transferência de massa, uma vez que a convecção se torna negligenciável próximo à interface eletrodo/solução. Além disso, a difusão molecular para a superfície do eletrodo é relativamente lenta e não pode completar cineticamente a transferência eletrônica. Com isso, o desenvolvimento de novos métodos e materiais para aumentar a transferência de massa para a superfície do eletrodo possibilitará a conclusão da transformação eletroquímica, além de aumentar a eficiência de corrente e reduzir o consumo energético (LIU *et al.*, 2012).

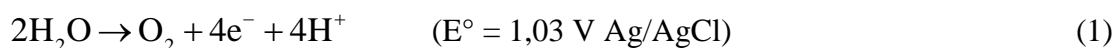
VECITIS *et al.*, (2011), esquematizaram um modelo de filtração eletroquímica, no qual foi avaliada a adsorção, desorção e oxidação do corante azul de metileno, com consequente formação de sub-produtos a partir da aplicação de um potencial eletroquímico. Este modelo pode ser observado na **Figura 3.4**.



**Figura 3.4 – Adsorção, dessorção e oxidação do composto azul de metileno a partir de filtração com NC eletroquimicamente ativo (adaptado de Vecitis *et al.*, 2011).**

Aplicando um potencial de 2,0 V, a filtração eletroquímica resultou em mais de 98% de oxidação do composto, durante a passagem do fluido afluente por NC multicamada poroso e fino com 41  $\mu\text{m}$ , num tempo de residência inferior a 1,2 segundos. O filtro eletroquímico também foi capaz de oxidar cloreto e iodeto com potenciais mínimos. Contudo, a oxidação desses íons foi limitada pelo número de sítios na superfície dos NC eletroquimicamente ativos.

Os filtros eletroquímicos baseados em NC enfrentam um problema de baixa eficiência de corrente em altos potenciais anódicos, devido à competição entre a corrosão anódica e a oxidação da água. A reação de formação de oxigênio irá reduzir a eficiência de corrente porque a água estará sempre em excesso em relação ao poluente, limitando a oxidação eletroquímica em potenciais anódicos por um sobrepotencial de formação de oxigênio baixo, como apresentado na Equação 1 LIU *et al.*, (2013).



O desenvolvimento de novos materiais anódicos com elevado sobrepotencial de formação de oxigênio é de extrema importância, principalmente em processos de oxidação de compostos orgânicos, que requerem altos potenciais anódicos. Os NC podem ser um excelente catalisador de área superficial elevada. Desse modo, uma forma para aumentar a eficiência de corrente de NC em alto potencial anódico seria a partir do

revestimento de uma fina camada de nanopartículas de um óxido de elevado sobrepotencial de oxigênio (LIU *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014).

Os eletrodos revestidos com óxidos metálicos possuem características específicas e dependentes da composição química, da estrutura eletrônica e da cristalinidade da camada de óxido. A atividade eletro-catalítica e as estabilidades mecânicas e químicas desses eletrodos podem aumentar e podem gerar radicais ativos que destroem com facilidade substâncias orgânicas refratárias (LIU *et al.*, 2013).

Três requisitos são exigidos na preparação de anodos do tipo NC-óxido metálico: 1) Utilização de NC livre de fatores ligantes; 2) Estrutura porosa tridimensional mecanicamente estável; 3) Material compósito formado com elevado potencial de evolução de oxigênio e mínima toxicidade (LIU *et al.*, 2013).

Uma fina camada de NC deve ser primeiro depositada sobre um substrato metálico, tal que o revestimento de nanopartículas possa ser formado por deposição química. O produto final não pode ser utilizado como eletrodo de escoamento. O uso de aditivos como revestimento pode resultar numa oxidação competitiva e bloquear os sítios de reação.

Em aplicações eletroquímicas, SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>–“dopado” são os materiais de revestimento anódico inorgânicos mais utilizados, pois o SnO<sub>2</sub> apresenta um dos maiores potenciais de evolução de oxigênio (1,7 V) por Ag/AgCl (LIU *et al.*, 2013).

Uma outra forma de melhorar o desempenho dos NC em sistemas eletroquímicos é revestindo-os com fios de poliéster. Este procedimento aumenta a área superficial específica e a atividade eletroquímica do nanomaterial. HE *et al.*, (2013), estudaram a remoção de bisfenol-A a partir da eletro-oxidação com anodos de NC revestido com fios de poliéster e obtiveram uma remoção superior a 90%.

Os NC apresentam muitos problemas macroestruturais e, por isso, são de difícil aplicação em larga escala. Como uma alternativa a esse problema, alguns pesquisadores têm optado pelo uso de grafeno em substituição ao NC. O grafeno é um outro nanomaterial carbônico que pode ser utilizado no tratamento de água. É derivado do grafite e também possui boa resistência mecânica, estabilidade química e elevada condutividade elétrica e térmica e área superficial específica. Além disso, sua toxicidade

é menor que a do NC, já que o grafeno é sintetizado pela esfoliação de grafite ultra puro, o que evita o depósito de metais e outros materiais residuais (LIU, HAN *et al.*, 2014).

LIU, YANBIAO *et al.*, (2014) estudaram um sistema de filtração eletroquímica com anodo bidimensional composto por NC e grafeno. Os autores relatam que foi alcançada uma remoção máxima de 93% de ferrocianato quando utilizado o grafeno.

LIU *et al.*, (2013) estudaram o desempenho de anodos de NC sem e com revestimento, visando a remoção de carbono orgânico total (COT) e oxalatos em diferentes matrizes. Eles prepararam uma rede de NC porosa e condutora revestida uniformemente com partículas de bismuto e dopada com SnO. A estabilidade anódica, caracterizada pela corrosão oxidativa dos NC, indicou que no revestido houve corrosão insignificante até  $V_{\text{anodo}} = 2,2$  V. O NC não revestido sofreu degradação a partir de  $V_{\text{anodo}} = 1,4$  V. Os autores constataram que o eletrodo tridimensional teve melhor desempenho, com redução de COT de 2 a 8 vezes maior, eficiência de corrente de 1,5 a 3,5 maior e consumo energético de 4 a 5 vezes menor. A melhoria da reatividade, a alta eficiência e o consumo de energia são atribuídos ao aumento da condutividade, potencial de evolução de oxigênio e à estabilidade do anodo revestido.

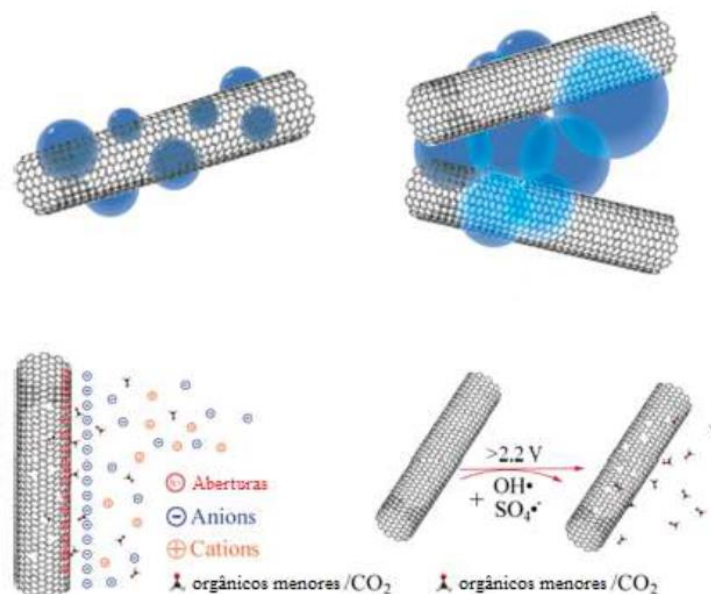
LIU *et al.*, (2015), desenvolveram um filtro eletroquímico para a degradação de 0,2 mM do antibiótico tetraciclina em água. Sob o potencial de 2,5 V aplicados na célula e uma vazão de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>, eles perceberam que a substituição do catodo de titânio perfurado por um catodo de NC foi capaz de aumentar o fluxo de oxidação de tetraciclina em 2,3 vezes. Os autores também concluíram que a adição de matéria orgânica natural pode afetar a eletro-oxidação de tetraciclina, já que esta compete por sítios de sorção e de oxidação na superfície do eletrodo. O consumo energético foi de 0,084 KWh.m<sup>-3</sup>, considerado um valor relativamente baixo.

RAHAMAN *et al.* (2012) avaliaram a performance da filtração eletroquímica com eletrodos de NC na remoção e inativação de partículas virais do tipo MS2. A aplicação de 2 ou 3 V resultou na completa remoção e significativa inativação das partículas virais na presença de 5 mg.L<sup>-1</sup> de matéria orgânica natural. O filtro se manteve em alta eficiência em uma ampla gama de soluções em diferentes pH. Os autores atribuíram a alta eficiência pelo aumento do transporte das partículas virais devido ao campo elétrico aplicado e às interações eletrostáticas com o anodo de NC. As partículas adsorvidas na superfície dos eletrodos foram inativadas por eletro-oxidação.

Estudos recentes tem mostrado que a eficiência da filtração eletroquímica pode ser reduzida durante extensas eletrólises. Isso ocorre devido a passivação da superfície eletródica. Substâncias poliméricas e aromáticas podem revestir a superfície do eletrodo, resultando em sítios de passivação. Com isso, a aplicação da filtração eletroquímica requer investigações aprofundadas sobre o mecanismo de passivação do eletrodo, técnicas de regeneração do eletrodo e métodos de prevenção da passivação. Para a regeneração e eliminação da passivação, podem ser utilizadas técnicas de limpeza química, eletroquímicas e calcinação.

GAO & VECITIS (2013) avaliaram a remoção de matéria orgânica por filtração eletro-oxidativa em soluções aquosas contendo fenóis. Eles utilizaram como anodo o NC puro, NC dopado com boro e NC dopado com nitrogênio. Para os três tipos de anodo a remoção de COT alcançou cerca de 87% num tempo de residência de 1 segundo sob 3 V. No potencial anódico de 1,6 V, nas concentrações iniciais de fenol de 0,2 e 1 mM, os autores observaram uma diminuição do valor de corrente com o tempo, entre 2 e 3 h de processo. Foi constatado que essa diminuição se trata de passivação do eletrodo, em virtude do acúmulo rápido de fenol na superfície eletródica. O eletrodo de NC dopado com boro foi o mais resistente e apresentou menores decréscimos de corrente.

(LIU *et al.*, 2013) também discutem mecanismo de passivação do anodo no trabalho, conforme mostrado na **Figura 3.5**.



**Figura 3.5 - Mecanismo de passivação de anodos de NC não revestido com tensão de célula  $\geq 4$  V (adaptado de LIU et al., 2013)**

O mecanismo de passivação do anodo de NC não revestido é atribuído a dois tipos de processo: 1) produção eletroquímica de oxigênio e consequente formação de bolhas que podem bloquear sítios ativos e 2) oxidação eletroquímica de espécies orgânicas, que pode ser tanto de forma direta, quanto de forma indireta.

Na Figura 5, as bolhas de oxigênio produzidas bloqueiam os sítios de transferência de elétrons na superfície de reação e quebram a rede de contato NC-NC. Ocorre oxidação direta dos NC, a partir de aberturas na superfície, liberando pequenas moléculas orgânicas e CO<sub>2</sub>. Há também oxidação indireta, resultante da produção de radicais hidroxila e radical sulfato em  $E^0 = 2,2$  V, liberando moléculas orgânicas menores e CO<sub>2</sub>.

### 3.8.1. Fenômenos físico-químicos envolvidos na filtração eletroquímica

O sistema de filtração eletroquímica é capaz de remover efetivamente uma grande variedade de compostos químicos recalcitrantes via adsorção e eletro-oxidação. A seguir, esses dois fenômenos físico-químicos são descritos.

#### 3.8.1.1. Eletroadsorção

A eletroadsorção é o processo de acúmulo de uma espécie, inicialmente presente na solução, na superfície do eletrodo, em virtude de forças eletrostáticas e intermoleculares que se encontram na superfície eletródica. Por isso, enquanto o processo tradicional de adsorção pode ser induzido pelas mudanças de pressão, concentração e temperatura, a eletroadsorção pode ser controlada por alterações do potencial elétrico aplicado nos eletrodos, além dos parâmetros anteriormente mencionados (FOO & HAMEED, 2009; ZHANG *et al.*, 2014).

De modo geral, na eletroadsorção não há alterações químicas nas espécies eletroadsorvidas. As espécies dissolvidas são convertidas em espécies não solúveis e se depositam na superfície do eletrodo.

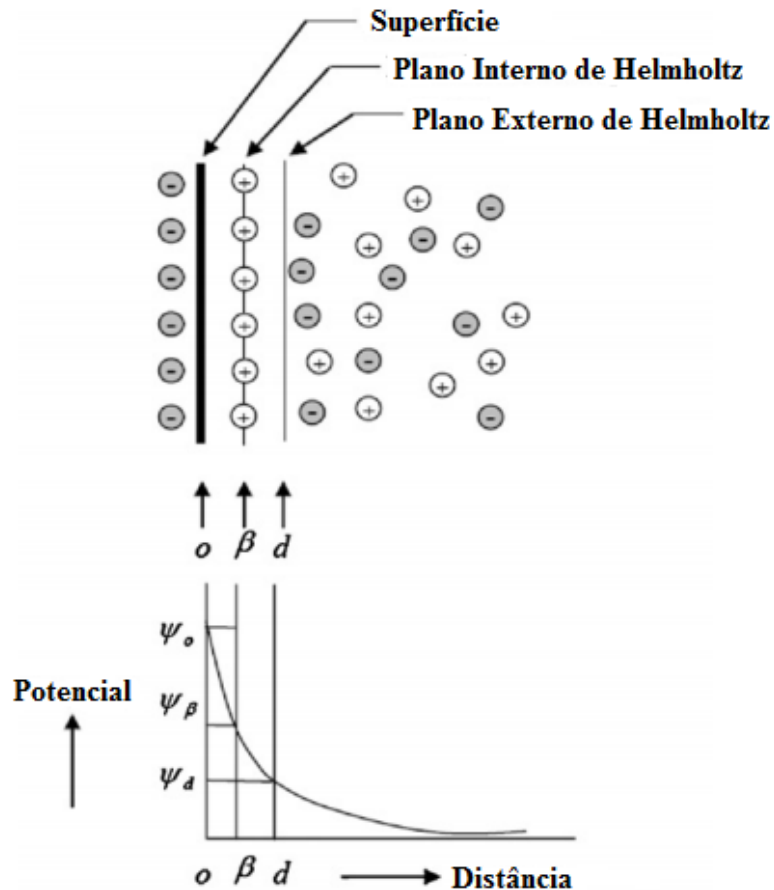
A eletroadsorção é definida como uma adsorção induzida por polarização. Quando um campo eletrostático externo é imposto à superfície dos eletrodos imersos numa solução eletrolítica, íons carregados são forçados a se movimentarem na direção do



eletrodo de carga oposta, o que permite a ocorrência de separação de carga através da interface eletrodo/solução (GOLUB *et al.*, 1987).

O processo de eletroadsorção se distingue de outros processos eletroquímicos por ser não-faradaico. Os processos faradaicos são aqueles nos quais ocorre transferência de elétrons através da interface eletrodo/solução por meio de reações de óxido-redução. Por outro lado, os processos não-faradaicos ocorrem num determinado potencial onde não há transferência de carga entre a interface. Porém, alguns processos como adsorção e dessorção podem alterar a estrutura da interface, através do acúmulo de cargas no eletrodo ou em regiões próximas a ele, e permitir com que correntes externas se originem e formem a chamada dupla camada de Helmholtz (FOO & HAMEED, 2009).

A dupla camada de Helmholtz dos processos não-faradaicos funciona como um capacitor de placas planas e paralelas. Essa camada é formada pelo acúmulo de íons próximo à superfície onde ocorrem as reações. Os íons propriamente adsorvidos, os mais próximos à superfície do eletrodo, formam o plano interno da dupla camada, também conhecido como Plano Interno de Helmholtz (IHP). Os íons solvatados, atraídos pelos íons adsorvidos, formam o plano mais externo da dupla camada, também conhecido como Plano Externo de Helmholtz (OHP). Os íons adsorvidos reagem quimicamente com a superfície, enquanto os íons solvatados e mais externos são influenciados por forças externas de longo alcance. A representação esquemática da dupla camada de Helmholtz pode ser vista na **Figura 3.6**:



**Figura 3.6 – Diagrama esquemático da dupla camada elétrica (adaptado de FOO & HAMEED, 2009)**

Para que o sistema de eletroadsorção opere apropriadamente, algumas propriedades são necessárias, como (GOLUB *et al.*, 1987; HUANG & SU, 2010; ZHANG *et al.*, 2014):

- 1) Elevada capacidade de adsorção;
- 2) Rápida taxa de adsorção;
- 3) Estabilidade química a variadas temperaturas;
- 4) Boa condutividade elétrica e;
- 5) Solução de elevada permeabilidade.

Como a eletroadsorção é um processo superficial, quanto maior for a área superficial do eletrodo, maior será a capacidade eletrofiltrante. Uma maior e mais rápida capacidade adsortiva reduz o comprimento de coluna necessário para a eficiência do

processo. Contudo, como o tamanho de partículas não-porosas é reduzido para a obtenção de uma elevada área superficial, a permeabilidade do eletrodo diminui e maiores pressões devem ser aplicadas para que a solução escoe pelo sistema. Em razão desse problema, são utilizadas partículas porosas e maiores áreas superficiais específicas são obtidas pela redução do tamanho dos poros nesses sistemas (HUANG & SU, 2010).

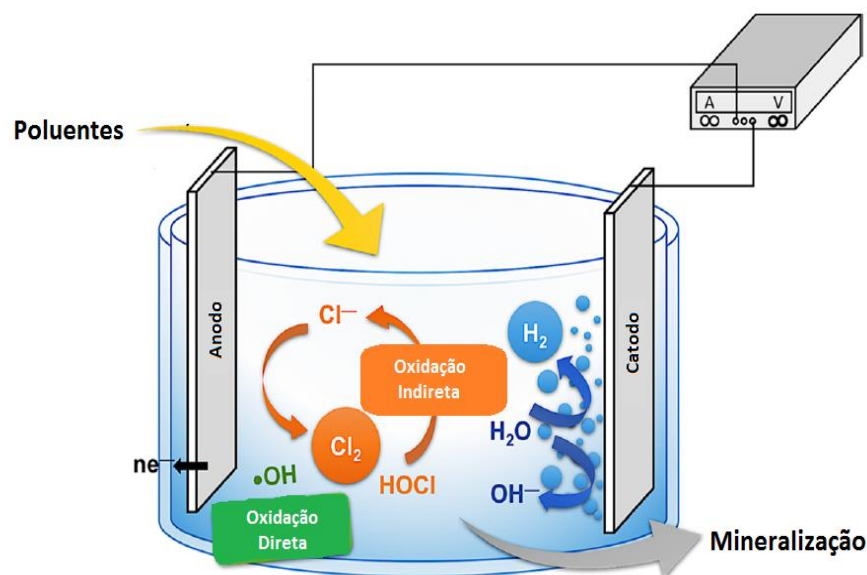
Para o alcance de máxima capacidade adsortiva, os pesquisadores têm utilizado eletrodos de NC, grafeno ou recobrimento de eletrodos metálicos com fibras de carbono modificadas.

### *3.8.1.2. Eletro-oxidação*

O processo de eletro-oxidação pode ser considerado um dos mais promissores para o tratamento de efluentes, pois dentre as suas principais vantagens, destacam-se a elevada eficiência energética, fácil operação, rápida velocidade de reação, alta seletividade e compatibilidade ambiental (CHEN, 2004; MARTÍNEZ-HUITLE & PANIZZA, 2018).

Um composto orgânico, poluente e de baixa biodegradabilidade ao ser submetido a um processo de eletro-oxidação resulta em mineralização completa, gerando CO<sub>2</sub> e água e não são necessários outros processos de purificação. A aplicabilidade desse processo depende de três fatores, como 1) geração de radicais hidroxila quimicamente ou fisicamente adsorvido, 2) natureza do material anódico, 3) competição do processo com a reação de evolução de oxigênio.

A eletro-oxidação pode ocorrer por dois mecanismos: Eletro-oxidação direta ou eletro-oxidação indireta. Na eletro-oxidação direta, os poluentes são diretamente oxidados no anodo ou por transferência direta de elétrons para o anodo. Espécies reativas de oxigênio (ERO) podem ser formadas no anodo. Na eletro-oxidação indireta, ocorre a geração de radicais de oxidantes, como o radical hidroxila e íon hipoclorito. A oxidação indireta apresenta maiores eficiências de oxidação (MARTÍNEZ-HUITLE & PANIZZA, 2018). A Figura 3.7 mostra um esquema dos mecanismos direto e indireto de eletro-oxidação em meio aquoso.



**Figura 3.7 – Mecanismos de eletro-oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso (MARTÍNEZ-HUITLE & PANIZZA, 2018 - adaptado)**

A seleção do material de eletrodo é fundamental para a obtenção de maiores conversões no processo de eletro-oxidação. Dentre os mais estudados para a oxidação de poluentes, destacam-se o grafite, carbono vítreo, platina e vários óxidos metálicos, como  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{PbO}_4$  e  $\text{SbO}_2$ . DAS (Anodos Dimensionalmente Estáveis) e BDD (Diamante dopado com boro) apresentam elevada estabilidade eletroquímica e alto potencial de evolução de oxigênio, porém, o custo elevado limita a aplicação desses materiais (LIU *et al.*, 2019; MARTÍNEZ-HUITLE & PANIZZA, 2018).

Outra inovação no que se refere ao desenvolvimento de novos materiais de eletrodo tem sido a adição de nanotubos de carbono. Devido às suas propriedades estruturais, mecânicas e elétricas, esse material tem sido aplicado na superfície de anódica para melhorar a estabilidade, condutividade e propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos (MARTÍNEZ-HUITLE & PANIZZA, 2018).

### 3.9. Atividade Estrogênica

Em estações de tratamento de água e efluentes domésticos convencionais, os desreguladores endócrinos são geralmente degradados em maior quantidade após a etapa

de desinfecção, onde subprodutos dessas moléculas podem ser gerados e alguns deles podem ainda ter atividade estrogênica (BILA *et al.*, 2007).

Embora hoje em dia muitos estudos tenham sido realizados com a finalidade de oxidar poluentes emergentes, deve-se atentar ao fato de que a tecnologia empregada precisa não apenas ser eficiente na remoção desses poluentes, mas também evitar a produção de intermediários biologicamente ativos ou substâncias de potencial estrogênico superior à molécula original.

Atividade estrogênica é a obtenção de respostas biológicas similares às produzidas por hormônios endógenos (GUEDESMANIERO *et al.*, 2008). A estrutura fenólica dos estrogênios é a principal responsável pela atividade estrogênica e efeito potencial desses compostos. A quebra do anel fenólico mostra-se como um processo efetivo na remoção da atividade estrogênica. Além disso, quanto maior o potencial estrogênico, maior será seu efeito em provocar danos aos seres vivos.

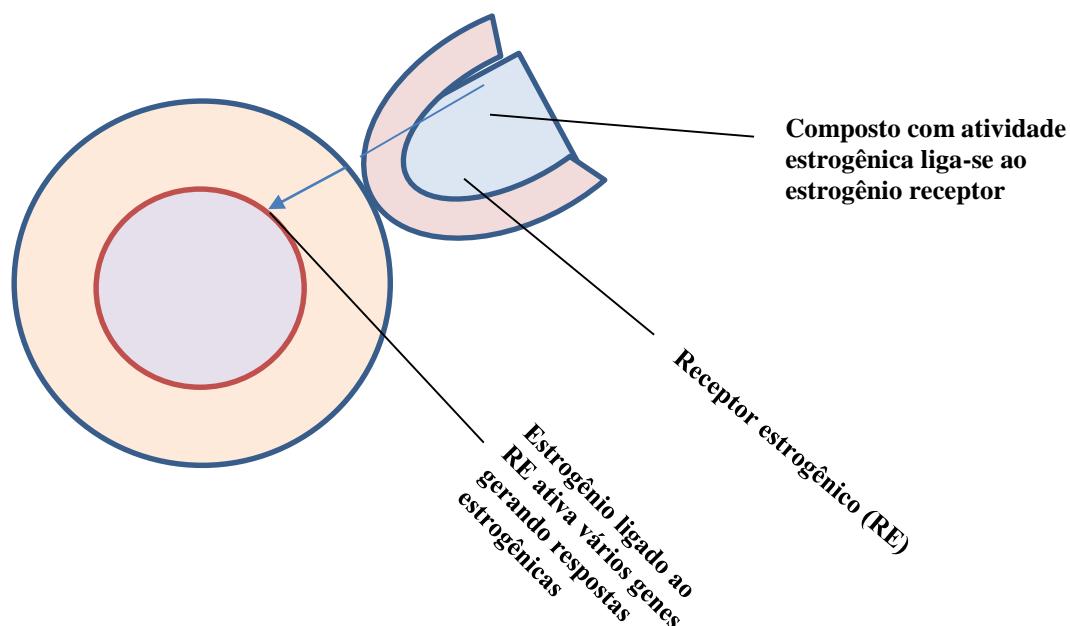
De acordo com a ação biológica estabelecida com os receptores hormonais, os desreguladores endócrinos podem ser classificados como agonistas, se mimetizam um determinado hormônio estrogênico, ou antagonista, quando bloqueiam um hormônio, ao se ligarem a um receptor anti-estrogênico (ESTEBAN *et al.*, 2014).

A estrutura das moléculas dos desreguladores endócrinos pode ser muito similar a de um hormônio. Todos os estrogênios ingeridos por um organismo tem a capacidade de se ligar a receptores estrogênicos em células alvo e, assim, podem limitar ou inibir ações e efeitos estrogênicos. Dessa forma, os estrogênios exógenos tem o potencial de alterar o metabolismo corporal (BILA *et al.*, 2007; ESTEBAN *et al.*, 2014).

Substâncias xenobióticas geralmente interagem com mais de um receptor de estrogênio e oferecem efeitos adversos à saúde.

A atividade estrogênica pode ser diferente para cada estrogênio. A depender do ensaio biológico, os desreguladores endócrinos sintéticos possuem atividade estrogênica mais elevada que os de origem natural, como é o caso do etinilestradiol. Assim, estudar diferentes formas de não apenas degradar estrogênios, sintéticos ou naturais, mas também reduzir a estrogenicidade desses compostos é muito importante.

O efeito resultante da combinação de compostos estrogênicos também é importante, já que esses compostos não são encontrados na natureza separadamente e podem interagir entre si e aumentar o potencial estrogênico. Das combinações podem surgir três tipos de efeito: o aditivo, o sinérgico ou o antagônico. Quando o efeito da combinação é o esperado, pode-se afirmar que houve efeito aditivo. Se o resultado é superior ao esperado, houve efeito sinérgico. Se o resultado for menor que o esperado, houve efeito antagônico.



**Figura 3.8 – Mecanismo de ação de desreguladores endócrinos em organismos vivos (adaptado de [www.plastipure.com](http://www.plastipure.com)).**

### 3.9.1. Determinação da atividade estrogênica

Existem diversos métodos para a determinação da atividade estrogênica em matrizes aquosas. Eles podem ser divididos em ensaios *in vivo* e *in vitro*. Os ensaios *in vitro* são geralmente usados para triagem, enquanto os ensaios *in vivo* são adequados para a análise dos efeitos da atividade estrogênica como um todo.

### 3.9.1.1. Ensaios *in vivo*

Os testes *in vivo* avaliam a reprodução e desenvolvimento em animais. São avaliados parâmetros como crescimento, reprodução, mudanças morfológicas, alterações histológicas, quantidade de ovos e aspectos bioquímicos. O teste *in vivo* mais comum é a avaliação do aumento da concentração da vitelogenina (VTG) em organismos aquáticos. A síntese do VTG é regulada por hormônios estrogênicos. Assim, o aumento de VTG no sangue de peixes machos durante o período de maturação sexual, indica um aumento da concentração de estrogênicos (SEGNER *et al.*, 2013).

Outros testes *in vivo* padronizados são o *Fish Screening Assay* (FSA), *Fish Egg Assay* (ELST)), *Amphibian Methamorphosis Assay*, *Fish Life Cycle Test*, *Mollusk Reproduction test with* (LCT) e *Potamopyrgus antipodarum* (Pa-Repro) (FENT, 2007).

Embora o teste *in vivo* seja importante por fornecer informações sobre toxicidade crônica das espécies presentes na amostra e indicações do comportamento a longo prazo, a utilização deste tipo de teste sofre resistência devido ao seu custo e tempo elevado de obtenção de resultados.

### 3.9.1.2. Ensaios *in vitro*

Os ensaios *in vitro* são indicados para a análise de amostras ambientais, já que se constituem de metodologia mais simples, mais rápida e são capazes de avaliar maior número de amostras (FENT, 2007).

Testes *in vitro* são baseados em moléculas específicas e no mecanismo celular para detectar e medir efeitos de desreguladores endócrinos nas células. Esse teste usa culturas celulares e microrganismos transgênicos modificados para detectar mudanças na ativação receptora, na função enzimática ou inibição de sinal de transdução.

No ensaio *in vitro*, são selecionados compostos que tenham afinidade com o receptor estrogênico da célula. A resposta do teste é comparada com a resposta estrogênica de um composto de referência, geralmente o estradiol, que é um ligante natural do receptor estrogênico. A atividade estrogênica da amostra pode, então, ser quantificada e expressa como equivalente estradiol (EQ-E2). O EQ-E2 indica a

concentração de estradiol que traria o mesmo efeito que a atividade combinada de todos os compostos com propriedades estrogênicas agonistas e antagonistas presentes na amostra (ROUTLEDGE; SUMPTER, 1996).

As principais vantagens do ensaio *in vitro* são o baixo custo quando comparado ao ensaio *in vivo*, alta reprodutibilidade, padronização da metodologia, tolerante à toxicidade, varredura de alto rendimento e não causa danos aos animais. As desvantagens são a não consideração do metabolismo do ser vivo como um todo, não detecção de bioacumulação e difícil análise dos efeitos crônicos (BIRKETT; LESTER, 2002).

Dentre os ensaios *in vitro* mais utilizados para a detecção de atividade estrogênica, destacam-se aqueles que avaliam a proliferação celular, a interação com receptores hormonais em células de mamíferos ou leveduras. Abaixo são apresentados os principais ensaios *in vitro* (WILSON *et al.*, 2004).

- ER-CALUX – Ensaio de ativação química da expressão gênica da luciferase por meio de um receptor estrogênico;
- MCF-7 – Proliferação de células induzidas por compostos estrogênicos de células mamárias humanas cancerígenas, baseado na contagem do número de células. Os compostos adicionados ao meio de cultura inibem a proliferação das células, enquanto os compostos estrogênicos induzem sua proliferação pela anulação desse efeito;
- Ensaio Lesk – A atividade estrogênica é medida mediante a emissão de luz, quando há ligação de compostos estrogênicos com o receptor de estrogênio. Luciferina é adicionada no meio de cultura para que a reação de produção de luz ocorra fora da célula;
- Ensaio YES – Utiliza células recombinantes de levedura. Detecção da atividade da enzima  $\beta$ -galactosidase é realizada para medir a indução de um estrogênio.

### 3.9.2. Ensaios para avaliação da atividade estrogênica

Estudos que avaliam a atividade estrogênica de substâncias químicas diversas podem ser encontrados na literatura.



ESTEBAN *et al.*, (2014) quantificaram um grande número de poluentes emergentes com atividade estrogênica em rios na Espanha. Os resultados mostraram a presença desses compostos numa faixa de 2 a 5928 ng.L<sup>-1</sup>. Contudo, o potencial estrogênico não excedeu a 1 ng.L<sup>-1</sup>. Os autores concluíram que o potencial estrogênico nos rios estudados é baixo, embora a tenha sido detectada a presença de elevada concentração de compostos organofosforados.

MBOULA *et al.*, (2015) estudaram a degradação de estradiol por fotocatalise com luz solar simulada. Embora tenham obtido significativa degradação de estradiol com catalisadores ECT-1023t e Evonik P25, alguns intermediários formados durante o tratamento foram identificados e os autores perceberam que o grupo fenólico não foi destruído e que o efeito estrogênico permaneceu na amostra.

RAO *et al.* (2013) estudaram a determinação de estrogênios e de atividade estrogênica em três rios na região de Tiajin, China. O bioensaio utilizado foi o ER-Calux. Os resultados apontaram uma concentração de equivalente de estradiol (EQ-E2) entre 5,72 e 59,06 ng.L<sup>-1</sup>. A comparação dos valores de EQ-E2 no bioensaio permitiu concluir que o estradiol e o etinilestradiol foram os maiores contribuidores pelo potencial estrogênico nas amostras desses rios.

### 3.9.3. Ensaio YES

O ensaio YES foi desenvolvido por ROUTLEDGE & SUMPTER (1996) e baseia-se nas interações antígeno-anticorpo. O teste avalia a capacidade de um composto em mimetizar o estrogênio natural pela interação com o REh (receptor de estrogênio). Esse teste utiliza a levedura *Saccharomyces cerevisiae* geneticamente modificada. A sequência de DNA do receptor do estrogênio humano foi inserida no genoma dessa levedura para responder a compostos com atividade estrogênica.

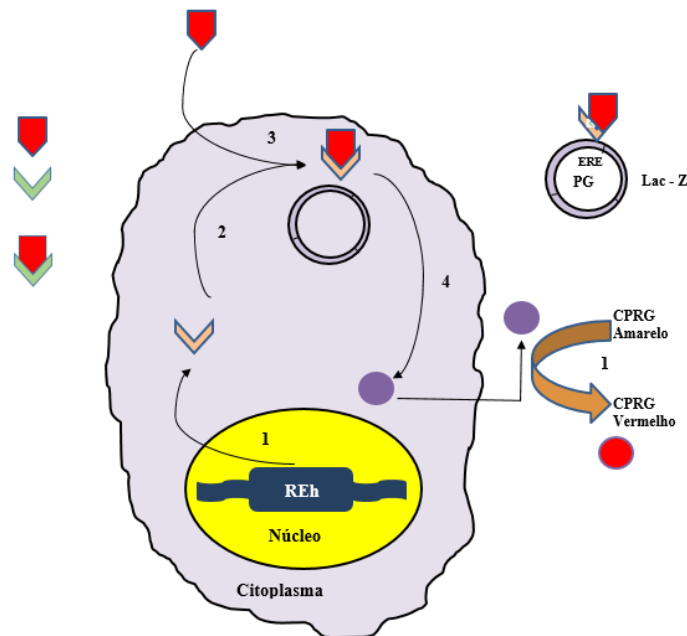
O ensaio é realizado em microplacas de 96 poços e múltiplas amostras podem ser analisadas em uma larga faixa de concentração. O resultado é obtido após três dias. Nota-se uma mudança de coloração do meio de amarelo à rosa ao final do teste.

O teste YES é muito sensível e pode chegar a limites de detecção de 2 ng.L<sup>-1</sup>. A análise dos resultados do teste é baseada na comparação entre as amostras e a curva

padrão previamente construída com estradiol. A expressão da levedura varia com as diluições realizadas e pode-se comparar as respostas obtidas nos ensaios de diluição com o padrão de referência, o estradiol. Essa comparação permite com que seja obtida a potência relativa das amostras, que são expressas em equivalente estradiol (EQ-E2) (BILA *et al.*, 2007; ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996).

A potência relativa é calculada com base no EC<sub>50</sub>, que é o valor que indica 50% da resposta da curva padrão de estradiol.

A **Figura 3.9** mostra o esquema do sistema de expressão do estrogênio no teste YES.



**Figura 3.9 – Indução da expressão do estrogênio na levedura *Saccharomyces cerevisiae* (Bila, 2005 – adaptado).**

- (1) O gene receptor de estrogênio humano é integrado no genoma principal e é expresso.
- (2) O gene receptor de estrogênio humano é capaz de acoplar-se aos elementos de resposta de estrogênio (ERE) dentro de um promotor híbrido na expressão do plasmídeo.
- (3) Ativação do receptor pela ligação do ligante causa expressão do gene receptor da lac-Z
- (4) Produção da β-galactosidase
- (5) β-galactosidase é excretada no meio
- (6) β-galactosidase metaboliza o substrato cromogênico CPRG (amarelo) a um produto vermelho que pode ser medido pela absorbância a 540 nm.

BISTAN *et al.* (2011), utilizaram o teste YES para avaliar a atividade estrogênica em corrente afluenta e efluente de estações de tratamento de água municipais na Eslovênia. Os autores concluíram que o ensaio de atividade estrogênica respondeu bem à presença dos compostos estrogênicos e não-estrogênicos nas amostras. Até 90% de atividade estrogênica relativa foi detectada nas amostras, devido a presença de hormônios naturais e sintéticos e xenoestrogênios.

A presença de substâncias tóxicas nas amostras pode induzir a um erro na leitura do resultado da atividade estrogênica no ensaio YES. Essas substâncias podem interferir na leitura da cor ou no crescimento da levedura. Além disso, após a degradação do CPRG podem ser formados subprodutos que adicionam efeito estrogênico na amostra. FISHER *et al.* (2009) afirmaram que o ensaio YES deve ser utilizado com atenção, já que misturas complexas de compostos com elevado potencial estrogênico podem causar interferências e alterar o resultado real do teste.

Para que o teste YES seja utilizado, deve-se haver uma condição de paralelismo entre as curvas das amostras e do padrão, ou seja, as curvas devem ter a mesma declividade para que os resultados possam ser comparados e a potência relativa calculada.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Produtos Químicos e Materiais

17 $\beta$ -estradiol (C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>,  $\geq 98\%$ ), 17 $\alpha$ -etinilestradiol (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>,  $\geq 98\%$ ), sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\geq 98\%$ ), acetonitrila anidro (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, 99,8%), hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 95%), metanol (CH<sub>3</sub>OH, 99,8%), acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, 99,5%), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85%) e etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 95%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO). O clorofenol red- $\beta$ -D-galactospiramido (CPRG) foi fornecido pela Roche Diagnostics GmbH. Todos os produtos químicos foram adquiridos em grau analítico. O efluente de saída do tratamento biológico foi fornecido pela ETE de Deer Island (Boston, MA) e armazenado no escuro a 4 °C até à sua utilização. Os nanotubos de carbono multicamadas (NC) foram adquiridas da NanoTech Labs, Inc. (Buckeye Composites, Yadkinville, NC) em folhas pré-formadas de 30,5x30,5 cm e cortadas em círculos de 47 mm de diâmetro (denominados de “NC antes do tratamento”).

### 4.2. Preparo das soluções de estrogênios

Soluções estoque de E2 e EE2 (370  $\mu$ M ou  $\sim 100$  mg.L<sup>-1</sup>) foram preparadas dissolvendo os estrogênios em acetonitrila e armazenados a 4°C. As soluções estoque foram adicionadas à água ultrapura ou efluente de ETE, a fim de obter uma concentração final de 37  $\mu$ M (ou 10 mg.L<sup>-1</sup>) de cada hormônio. Soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura de um sistema de purificação Barnstead Nanopure Infinity (resistividade  $\geq 18$  M $\Omega$ .cm<sup>-1</sup>). Para o estudo do efeito do pH no potencial de pico, foram adicionadas gotas de NaOH e de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M para a obtenção de soluções de pH 2, 4, 6, 8 e 10. O pH das soluções foi medido pelo medidor de pH e condutividade Hanna, modelo HI9811-5.

### 4.3. Pré-tratamento dos NC

O pré-tratamento das membranas de NC consistiu em umedecer a membrana com 10 mL de etanol e depois lavá-la com 600 mL de água deionizada por filtração a vácuo

para remover as impurezas e aumentar a molhabilidade. Todas as membranas foram pré-tratadas com água ultrapura com uma resistividade mínima de  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.4. Análise da área superficial BET dos NC

A área superficial específica e a distribuição do tamanho de poros dos nanotubos de carbono multicamadas foram medidas no Laboratório de Engenharia de Polimerização (ENGEPOL) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) usando um Micromeritics modelo de Área de Porosidade Acelerada e Porosidade (ASAP) 2020. Cerca de 0,1 g de amostra do filtro foi colocada num tubo de vidro de análise. A amostra foi seca a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h antes da análise. Para eliminar os gases adsorvidos a água, dois discos (47 mm) de NC foram aquecidos a vácuo (0,005 torr) a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h. As isotermas de adsorção e dessorção  $\text{N}_2$  foram obtidas a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , valores de pressão relativa entre 0,001 e 0,993. Os volumes de mesoporos e microporos foram obtidos pelos métodos BJH e  $t$ , respectivamente.

#### 4.5. Caracterização dos NC

Os NC foram caracterizados em detalhes antes e depois do tratamento em filtro eletroquímico por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS) e voltametria de varredura linear. Os detalhes de cada análise são descritos a seguir.

##### 4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV foram feitas no Centro para Sistemas em Nanoescala (*Center for Nanoscale Systems (CNS)*), da Universidade de Harvard, em Massachusetts, USA, num equipamento Zeiss FESEM Ultraplus. As micrografias foram analisadas através do software ImageJ (NIH) para determinar o diâmetro e a distância entre os nanotubos.

#### 4.5.2. Análise Termogravimétrica

Análises termogravimétricas (TGA) foram feitas no Centro de Pesquisa em Ciência e Engenharia de Materiais de Harvard num analisador termogravimétrico Q5000-IRTA Instruments. Amostras foram colocadas em formato de cubos de 0.5x0.5 cm foram colocados em cadinho. As massas iniciais dos materiais foram medidas. O cadinho foi aquecido a 150°C por 30 min para a remoção de qualquer resíduo de água e, depois, a 800°C por mais 30 min até retornar a temperatura ambiente. O percentual de material residual foi determinado usando a massa inicial e a massa remanescente após o término do ciclo térmico.

#### 4.5.3. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X

A espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS) foi realizada no Centro para Sistemas em Nanoescala (*Center for Nanoscale Systems, CNS*) da Universidade de Harvard usando o equipamento Thermo Scientific K-Alpha XPS. Os espectros de pesquisa foram escaneados para todas as amostras de 0 a 1.400 eV para determinar a composição elementar na superfície do material de eletrodo. Varreduras de elemento individuais também foram coletadas. O software Advantage foi utilizado para determinar as razões molares de oxigênio/carbono (O/C) e áreas de pico de cada elemento.

#### 4.5.4. Voltametria Cíclica

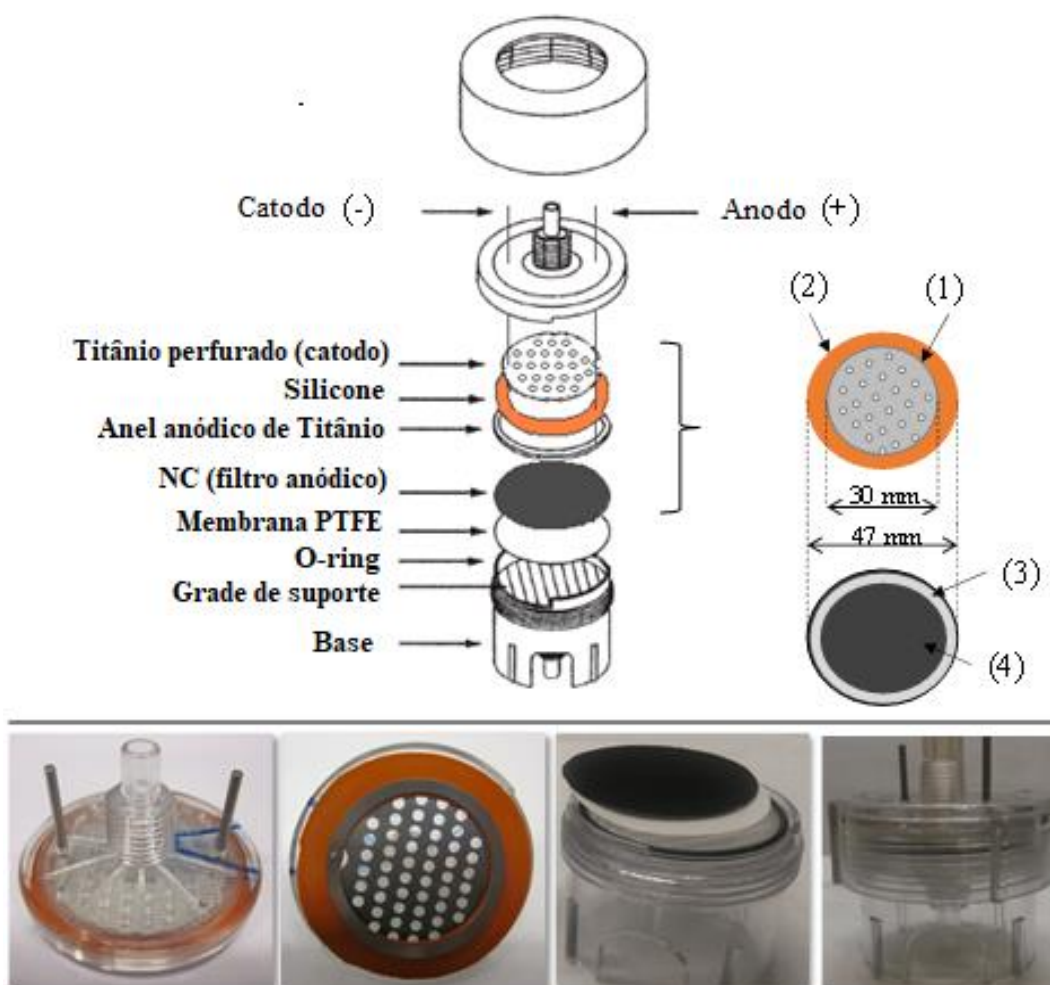
Os ensaios voltamétricos foram realizados no equipamento eletroquímico CHI604D da CH Instruments, utilizando Ag/AgCl como eletrodo de referência e titânio como contra-eletrodo. Foram feitos testes com nanotubo de carbono comercial em escoamento na filtração eletroquímica com NC. A velocidade de varredura utilizada foi mantida à 0,1 V.s<sup>-1</sup>, exceto nos experimentos de avaliação do efeito da velocidade de varredura, na qual esse parâmetro variou entre 0,025 e 0,2 V.s<sup>-1</sup>.

#### 4.6. Filtração eletroquímica

Os experimentos de filtração eletroquímica foram conduzidos num filtro comercial de policarbonato (Whatman), que foi modificado e adaptado para a inserção dos eletrodos, conforme mostrado na **Figura 4.1**.

A membrana de NC foi suportada por uma membrana de PTFE e colocada no dispositivo de filtragem. Após o pré-tratamento, a membrana de NC foi colocada na base do dispositivo de filtração eletroquímica e lavada com água deionizada bombeada através do filtro eletroquímico para lavagem e calibração da taxa de fluxo.

A rede de NC anódica foi conectada a uma fonte de alimentação de corrente direta (Agilent E3646A) por meio de contato mecânico com um anel de titânio, e uma placa de titânio perfurada foi usada como contra-eletródo. Titânio foi usado como catodo e a rede de NC como anodo. Um anel de silicone isolante foi usado para separar os dois eletrodos e selar o dispositivo, que foi conectado a uma fonte de tensão a partir do contato mecânico com o titânio. A tensão aplicada foi fornecida por um equipamento eletroquímico CHI604D (CH Instruments). Após a selagem do dispositivo, a solução foi bombeada peristalticamente (Masterflex) através do filtro eletroquímico a uma vazão de  $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Sulfato de sódio 10 mM foi usado como eletrólito para todas as experiências, a fim de normalizar a força iônica e a condutividade. Diferentes tensões aplicadas foram estudadas (0 - 2,5 V) e as amostras foram coletadas em horários pré-determinados durante 300 min de tratamento. Para a curva de controle (adsorção, sem potencial aplicado), alíquotas de E2 e EE2 foram coletadas a cada 2 min até que a concentração de efluente fosse equivalente à concentração do afluente. Para a avaliação do efeito do pH no potencial de pico de oxidação, soluções contendo  $37 \mu\text{M}$  de E2 e  $37 \mu\text{M}$  de EE2 em diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 e 10) foram submetidas ao processo de eletrofiltração com membrana de nanotubo de carbono, sob tensão total fixada em 2,5 V.



**Figura 4.1 - Filtro eletroquímico com NC. Esquema do filtro de policarbonato comercial modificado consistindo de: 1) Catodo de Ti perfurado, 2) Borracha de silicone isolante, 3) Anel de Ti anódico aderido ao NC e 4) Membrana de NC suportado por PTFE.**

#### 4.7. Determinações analíticas

A metodologia empregada para avaliar a remoção dos estrogênios estradiol e etinilestradiol consistiu em extração em fase sólida (EFS) e análise de hormônios por HPLC com detector UV (Agilent 1200 Infinity Series Fluorescence Detector), equipado com um módulo de bomba quaternária modelo G1311A, módulo de auto-alimentação modelo G1329A, detector de diodo G1315D e um detector de fluorescência G1321. A coluna de fase reversa (Agilent Zorbax Eclipse XRD, C18, 3,0x100 mm, 3,5 $\mu$ m) foi



operada à 25 °C. Os limites de quantificação e de detecção foram de 2,3 µM e 0,7 µM, respectivamente, para E2 e de 0,9 µM e 0,3 µM para EE2.

A EFS é uma metodologia utilizada não só para extrair, mas também para concentrar substâncias químicas quando essas se encontram em concentrações muito pequenas. Para os estrogênios desse estudo, foram utilizados cartuchos C<sub>18</sub> de 500 mg e 3 mL da Waters. Os cartuchos foram condicionados antes da passagem da amostra. Nesse condicionamento foram adicionados 6 mL de hexano, 2 mL de acetona, 6 mL de metanol e 10 mL de água acidificada (pH = 3). Em sequência, foi passada pelo cartucho a amostra a uma vazão de 3 mL.min<sup>-1</sup>. O ideal é a passagem de 1 L de solução para que se garanta a identificação dos compostos, considerando-se as perdas do processo. Os analitos foram então eluídos com 4 mL de acetona. Após a eluição, as amostras foram conduzidas à secagem com nitrogênio gasoso para a evaporação de toda a acetona. O resíduo foi ressuspensão com 0,5 mL de acetonitrila e injetado no HPLC para análise.

As análises dos hormônios em HPLC com detector UV foram realizadas nas condições mostradas na **Tabela 4.1**.

**Tabela 4.1: Método de análise para detecção de E2 e EE2 em HPLC – UV/VIS**

<b>Modelo</b>	Agilent série 1200
<b>Coluna</b>	C18
<b>Temperatura</b>	40 °C
<b>Fase móvel</b>	50 % Acetonitrila: 45% Água
<b>Método</b>	Isocrático
<b>Tempo</b>	10 min
<b>Vazão da fase líquida</b>	1,0 mL.min <sup>-1</sup>
<b>Pressão</b>	56 Kgf
<b>Volume de injeção</b>	20 µL
<b>Comprimento de onda</b>	280 nm

O analisador Shimadzu TOC – VCSN foi utilizado para a obtenção da concentração de Carbono Orgânico Total (TOC) do efluente real de ETE. Foi utilizado um método de detecção por infravermelho. A temperatura de combustão foi de 680 °C e ar sintético foi o gás de arraste utilizado.

A concentração de cloreto para a caracterização do efluente real foi obtida por titulação. Inicialmente, dissolveu-se 8,5 g de AgNO<sub>3</sub> em 250 mL de água para o preparo de uma solução padrão 0,2 M. Em seguida, misturou-se 40 mL do efluente filtrado a 1 mL de KCRO<sub>4</sub> (indicador) para ser titulado com a solução padrão de AgCl até a mudança de cor de branco para marron avermelhado.

A condutividade e o pH foram obtidos pelo medidor Hanna, modelo HI9811-5.

#### 4.8. Ensaio YES

O desenvolvimento da análise de atividade estrogênica pelo ensaio YES seguiu de acordo com a metodologia descrita por ROUTLEDGE & SUMPTER, 1996.

##### 4.8.1. Cepa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) recombinante

Uma cepa de levedura *Saccharomyces cerevisiae* modificada geneticamente foi utilizada no teste para identificar as substâncias que podem interagir com o REh. A cepa foi acondicionada e mantida em temperatura ambiente.

##### 4.8.2. Meio de cultura

O meio mínimo foi preparado pela adição de 13,61 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1,98 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4,2 g de KOH, 0,2 g de MgSO<sub>4</sub>, 1 mL de solução de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (40 mg/50 mL H<sub>2</sub>O), 50 mL de L-leucina, 50 mg de L-histidina, 50 mg de adenina, 20 mg de L-arginina-HCl, 20 mg de L-metionina, 30 mg de L-tirosina, 30 mg de L-isoleucina, 30 mg de L-lisina-HCl, 25 mg de L-fenilalanina, 100 mg de L-ácido glutâmico, 150 mg de L-valina e 375 mg de L-serina para 1 L de água. A solução foi armazenada em frasco de vidro, esterilizada a 121°C por 10 min e estocada em temperatura ambiente.

A solução de vitamina foi preparada pela adição de 8 mg de tiamina, 8 mg de piridoxina, 8 mg de pantetonato de cálcio, 40 mg de inositol e 20 mL de solução de biotina (2 mg/100 mmLH<sub>2</sub>O) em 180 mL de água. Essa solução foi filtrada e esterilizada em membrana de 0,2 µm estéril e estocada em alíquotas de 10 mL a 4°C.

Uma solução de 20 % m/v de glucose foi esterilizada em alíquotas de 20 mL a 121 °C por 10 min e estocada em temperatura ambiente. Uma solução estoque de 4 mg.mL<sup>-1</sup> de ácido aspártico foi esterilizada em alíquotas de 20 mL a 121 °C por 10 min e estocada a temperatura ambiente. Uma solução estoque de 24 mg.mL<sup>-1</sup> de L-treonina foi esterilizada em alíquotas de 5 mL a 121 °C por 10 min e estocada a 4 °C. Uma solução de 20 mM de sulfato de cobre (II) foi preparada, filtrada e esterilizada. A solução foi estocada a temperatura ambiente em frascos de vidro esterilizados.

A solução estoque de 10 mg.mL<sup>-1</sup> de CPRG foi preparada em água ultrapura e estocada a 4 °C em frascos de vidro esterilizado.

#### 4.8.3. Cultivo da cepa de levedura de *Saccharomyces cerevisiae*

O meio de cultivo foi preparado pela adição de 5 mL de solução de glucose, 1,25 mL de solução de ácido L-aspártico, 0,5 mL de solução de vitamina, 0,4 mL de solução de L-treonina e 125 µL de solução de sulfato de cobre (II) em 45 mL de meio mínimo. O cultivo foi realizado inoculando 100 µL de levedura, 10 mL de meio de cultivo e incubado a 28 °C por 24 h a 100 rpm.

#### 4.8.4. Meio de análise

O meio de análise foi preparado pela adição de 250 µL do substrato cromogênico CPRG a 25 mL de meio de cultivo. O meio de análise foi inoculado com as células de levedura.

#### 4.8.5. Procedimento de análise

As análises foram realizadas em microplacas de 96 poços e preparadas em capela de fluxo laminar. As amostras foram avaliadas em duplicata após a filtração eletroquímica com nanotubos de carbono.

Uma alíquota de 10 µL do analito foi transferida para os poços da microplaca de 96 poços. Um volume de 190 µL de meio de análise, composto de meio de crescimento fresco, levedura e CPRG, foi adicionado em cada poço. As microplacas, então, foram seladas com fita crepe e agitadas por 5 min em um agitador e incubadas por 3 dias a 30 °C em estufa. Após a agitação, as microplacas permaneceram em repouso por 1 h e depois a absorbância foi lida a 540 nm para a cor e 620 nm para turbidez, utilizando uma leitora de microplacas de 96 poços.

As microplacas para cada ensaio continham fileiras em duplicata, fileira com mistura de água mais acetonitrila (controle negativo) e fileiras em duplicata com uma diluição serial de 17β-estradiol em água (controle positivo).

O crescimento da levedura foi acompanhado pela turbidez aparente, medida a 620 nm. A mudança de cor amarela (atividade zero) para rosa (atividade máxima), medida no comprimento de onda de 540 nm, indica a atividade estrogênica da amostra. Para corrigir a resposta estrogênica de cada amostra devido à turbidez, a correlação apresentada na Equação 21 foi empregada para os dados de absorbância de cada poço da microplaca.

$$A_{corrAmostra} = A_{540Amostra} - (A_{620Amostra} - A_{620Branco}) \quad (2)$$

Onde  $A_{corrAmostra}$  se refere à absorbância corrigida da amostra, e  $A_{540Amostra}$  e  $A_{620Amostra}$  correspondem aos valores de absorbância em 540 nm e 620 nm, respectivamente. Para cada amostra foi construída uma curva dose-resposta com valores das absorbâncias corrigidas.

A concentração de equivalente estradiol (EQ-E2) foi calculada a partir da curva dose-resposta do estradiol, com os valores corrigidos de cada amostra em duplicata. Os valores de EC50 foram determinados a partir da curva dose-resposta obtida pelo ajuste dos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados, conforme a Equação 3.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} + A_2 \quad (3)$$

Onde  $y$  é a absorbância corrigida da amostra,  $x$  é a concentração da substância estrogênica,  $A_1$  é a máxima indução da atividade estrogênica,  $A_2$  é o limite de detecção,  $x_0$  é o valor de  $EC_{50}$ ,  $p$  é a inclinação da região mediana da curva estimado de uma regressão linear da parte linear da curva dose-resposta.

#### 4.9. Consumo energético

O consumo energético (CE, kWh m<sup>-3</sup>) necessário para degradar os estrogênios no sistema de filtração eletroquímica foi calculado com a seguinte Equação 4 (LANZARINI-LOPES *et al.*, 2017):

$$CE = \frac{U \times I \times t}{V \times \log\left(\frac{C_0}{C_f}\right)} \quad (4)$$

onde  $U$  é a tensão aplicada (V),  $I$  é a corrente de estado estacionário (A),  $t$  é o tempo de reação (h),  $V$  é o volume de reação (L), e  $C_0$  e  $C_f$  correspondem à concentração inicial e final de estrogênio, respectivamente (mg.L<sup>-1</sup>).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização do efluente real

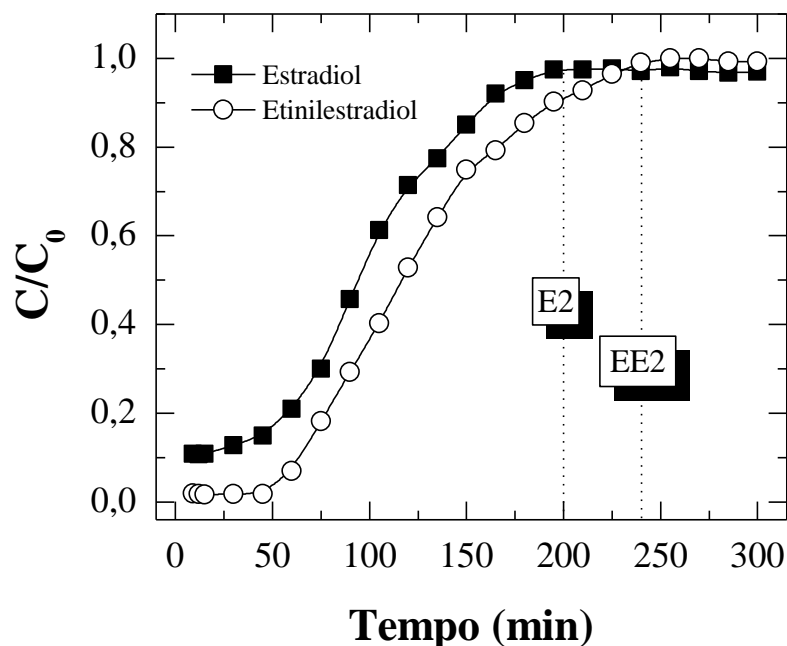
O efluente secundário utilizado nos experimentos foi coletado na estação de tratamento de efluentes de Deer Island, localizada em Boston, no estado de Massachusetts, Estados Unidos da América. Após a coleta, o efluente foi estocado no escuro e mantido na temperatura de 4 °C até o uso. A caracterização do efluente pode ser encontrada na **Tabela 5.1**.

**Tabela 5.1: Caracterização do efluente real .**

Parâmetro	Unidade	Valor
Carbono Orgânico Total (COT)	mg/L	12,2 ± 1,5
Cloreto (Cl <sup>-</sup> )	mg/L	13,0 ± 1,0
Condutividade	µS/cm	4.000 ± 243
pH	-	5,5 ± 0,2

### 5.2. Adsorção de E2 e EE2 na membrana de nanotubo de carbono

A **Figura 5.1** mostra as curvas de adsorção para estradiol e etinilestradiol na concentração inicial de 37 µM durante filtração em membrana de nanotubo de carbono na ausência de aplicação de uma diferença de potencial.



**Figura 5.1 – Concentração de estradiol e etinilestradiol no filtrado durante a filtração eletroquímica em membrana de nanotubo de carbono a 0 V ( $[E2]_0 = [EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mM}$ ).**

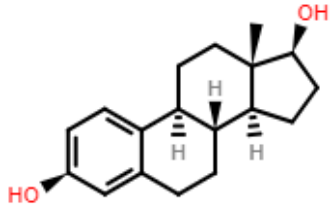
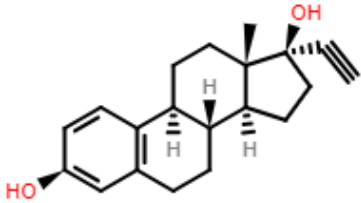
É possível observar que nos primeiros 50 min de operação a adsorção de ambos os compostos é alta (>90%), provavelmente devido às fortes interações entre os estrogênios e a superfície do NC (AL-KHATEEB *et al.*, 2014) e, por isso, a concentração dos hormônios na saída do filtro é muito baixa. Os NC tem elevada área superficial, morfologia imperfeita e impurezas, que contribuem para a remoção de estrogênios. Após os 50 min iniciais, sítios adsorptivos começaram a ser ocupados até que a membrana de NC alcançasse o estado estacionário, que ocorreu em 200 e 240 min para E2 e EE2, respectivamente. Neste estado, a membrana de NC alcança a máxima saturação e perde a capacidade de adsorver os compostos (AL-KHATEEB *et al.*, 2014).

A alta capacidade adsorptiva das moléculas de estradiol e etinilestradiol é resultado tanto da estrutura química das moléculas, quando da característica superficial da membrana de nanotubo de carbono. Parâmetros como  $pK_a$ , massa molecular, coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) e capacidade de ligação com hidrogênio indicam se um determinado composto tem ou não capacidade de adsorção à uma superfície (AL-KHATEEB *et al.*, 2014; KIRAN KUMAR; VENKATA MOHAN, 2012). (SUN *et al.*, 2015) afirmam que os mecanismos predominantes de adsorção de estradiol e

etinilestradiol em membranas de nanotubos de carbono são as interações hidrofóbicas não específicas e interações por ligação  $\pi$ - $\pi$ .

No que se refere ao estradiol e etinilestradiol, de acordo com a **Tabela 5.2** ambos apresentam  $\log K_{ow}$  maiores que 2,5 ( $\log K_{ow}$  estradiol = 3,94;  $\log K_{ow}$  etinilestradiol = 4,15), o que indica que os estrogênios tem uma tendência em se acumularem em fase sólida por interações hidrofóbicas ao invés de permanecerem em fase aquosa (SUN *et al.*, 2015). Os nanotubos de carbono tem sido descritos como possuidores de sítios hidrofóbicos igualmente distribuídos que propiciam a adsorção de compostos orgânicos, o que reforça este tipo de interação (LIU, YANBIAO *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2015; VECITIS; GAO; LIU, 2011). Quanto menor o valor de  $K_{ow}$ , mais solúvel em água é o composto.

**Tabela 5.2: Propriedades físico-químicas dos compostos E2 e EE2 (Al-Khateeb et al., 2014; Shafer et al., 2011; Sun et al., 2015).**

Composto	Estrutura	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> )	Log $K_{ow}$	pKa
17 $\beta$ -estradiol (E2)		272,39	3,6 (27 °C)	3,94-4,01	10,23-10,4
17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2)		296,41	11,3 (27 °C)	3,67-4,15	10,25-10,4

Em relação às pontes de hidrogênio e às interações  $\pi$ - $\pi$ , as moléculas de estradiol e de etinilestradiol apresentam muitos grupos funcionais que as permitem unir-se à superfície do NC. A ressonância do anel benzeno presente nas estruturas dos hormônios torna-os eletronicamente ricos. O conseqüente deslocamento de elétrons no anel benzeno é responsável pela ligação  $\pi$ - $\pi$  com um anel benzeno pobre em elétrons presente na membrana de NC. Além disso, as hidroxilas presentes em ambos os estrogênios podem



doar elétrons ou formar ligações hidrogênio. O pKa do estradiol e do etinilestradiol são próximos e indicam que a dissociação das moléculas em íons negativamente carregados ocorre em pH alcalino, acima de 10. Sabe-se que as formas iônicas tem maior facilidade de adsorção (JOSEPH *et al.*, 2013; SCHÄFER *et al.*, 2011).

AL-KHATEEB *et al.*, (2014) observaram que um aumento na remoção de E2 e EE2 (nas concentrações iniciais de 18,4 e 16,9  $\mu\text{M}$ , respectivamente) foi obtido com o aumento da massa de NC devido à disponibilidade de mais sítios ativos na superfície da membrana. Os autores alcançaram remoções de E2 e EE2 maiores que 94% após 180 min de operação com 100 mg de NC de múltiplas camadas em pH 7,0 ( $84,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  de área superficial específica). No mesmo pH, KIRAN KUMAR & VENKATA MOHAN (2012) alcançaram 98% de remoção de EE2 após 30 min com 0,5% m/m de NC e  $0,169 \mu\text{M}$  de EE2. Neste trabalho, com uma área superficial específica similar ( $90,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e maior concentração de estrogênios (37  $\mu\text{M}$ ), a intensa adsorção nos primeiros 50 min de processo pode ser atribuída a uma maior transferência de massa do sistema de filtração se comparada a um sistema em batelada. Experimentos adicionais foram conduzidos na tentativa de degradar eletroquimicamente os estrogênios e regenerar os sítios de adsorção do NC.

### 5.3. Correlação entre tensão total e tensão anódica

Para os ensaios de filtração eletroquímica, procurou-se selecionar valores de tensão total cujas tensões anódicas fossem inferiores ao potencial de evolução de oxigênio (1,03 V Ag/AgCl). Para isso, durante o processo, os valores de tensão anódica foram aferidos, utilizando um voltímetro e eletrodo de referência de Ag/AgCl. A **Tabela 5.3** mostra a correspondência entre tensão total gerada pela fonte e a tensão anódica no eletrodo de nanotubo de carbono.

**Tabela 5.3: Correspondência entre tensão total na célula e tensão anódica no sistema de filtração eletroquímica com nanotubo de carbono.**

Tensão total na célula (V)	Tensão anódica (V vs Ag/AgCl)
1,0 V	0,40 V
1,5 V	0,71 V
2,0 V	0,89 V
2,5 V	0,95 V
3,0 V	1,10 V

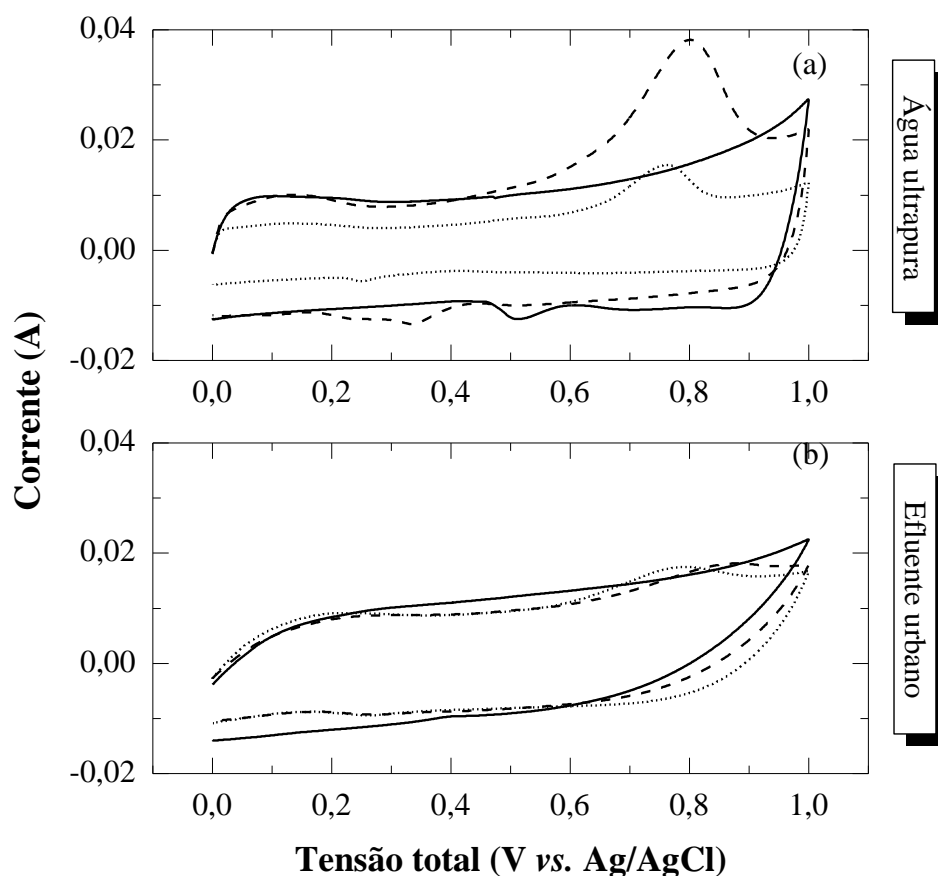
Os dados apresentados na tabela indicam que quando são aplicadas tensões totais de 1,0 a 2,5 V, os correspondentes valores de potencial anódico são inferiores ao potencial de evolução de oxigênio para o sistema em estudo. Portanto, essas tensões são adequadas para a aplicação em processos de degradação de moléculas orgânicas. Por outro lado, uma tensão total de 3,0 V aplicada na célula de filtração leva a um potencial anódico de 1,10 V, maior que o potencial de evolução de oxigênio. Sob 3,0 V, o processo de degradação dos estrogênios seria prejudicado pela competição com a oxidação do oxigênio.

#### 5.4. Caracterização eletroquímica das membranas de nanotubo de carbono

A **Figura 5.2** mostra os ensaios de voltametria cíclica realizados para estradiol e etinilestradiol em água ultrapura e efluente doméstico em uma velocidade de varredura de 100 mV.s<sup>-1</sup>, utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mM como eletrólito suporte.

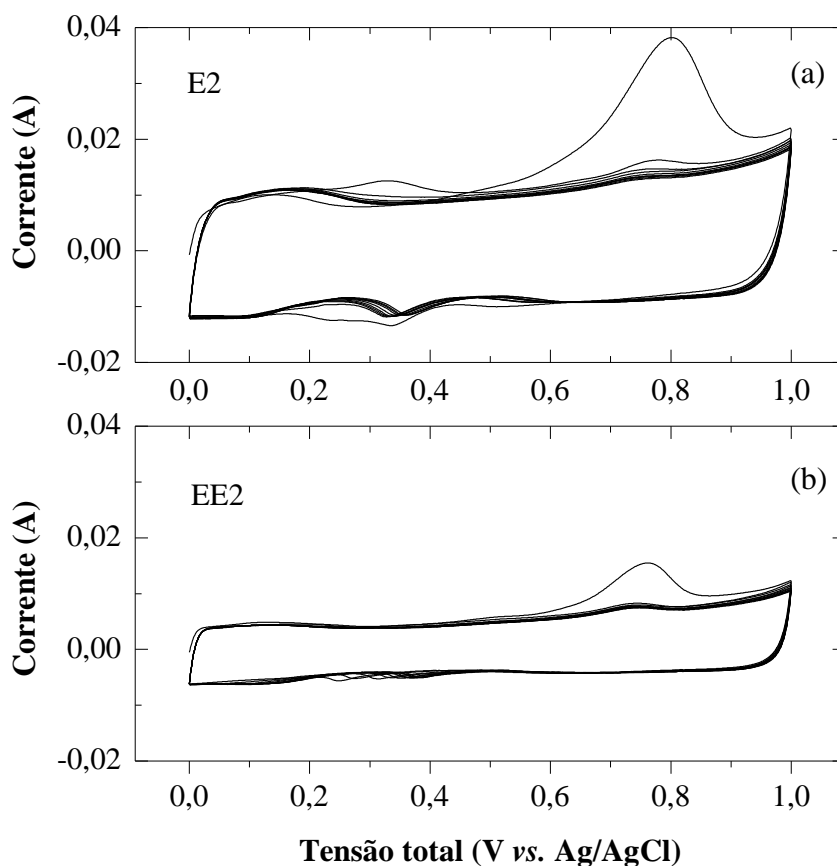
De acordo com a **Figura 5.2**, picos de oxidação anódica em água ultrapura e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram observados para E2 e EE2 em potenciais similares (+0,80 e + 0,76 V, respectivamente), provavelmente devido às suas estruturas esteroidais semelhantes (GAN; COMPTON; FOORD, 2013). Na primeira etapa de eletro-oxidação, o anel fenólico é oxidado e radicais fenóxi são gerados a partir do íon fenóxido. Picos de redução além daqueles relativos ao solvente foram observados em 0,33 V e 0,25 V para água ultrapura, sugerindo que a reação de oxidação no filtro eletroquímico utilizando o anodo

de NC pode ser um processo irreversível. Para o efluente real, devido à sua composição complexa, os picos de oxidação de E2 e EE2 foram indistinguíveis e a corrente foi similar para ambas as espécies. Há uma mistura complexa de oxidantes no efluente real. Essas espécies estão em pequenas concentrações e, por esse motivo, se aglutinam e são de difícil separação. Os picos de E2 e EE2 são nítidos e apresentam maior corrente devido a sua alta natureza reativa sob a tensão.



**Figura 5.2 – Voltametria cíclica no filtro eletroquímico com nanotubo de carbono em (a) água ultrapura e (b) efluente doméstico numa velocidade de varredura de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Branco (—), estradiol (- - -), e etinilestradiol (····). ( $[\text{E2}]_0=[\text{EE2}]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$  e  $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .**

A **Figura 5.3** mostra sucessivos ensaios de ciclo voltametria realizados para a solução de água ultrapura contendo estradiol e etinilestradiol em condições fixas ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

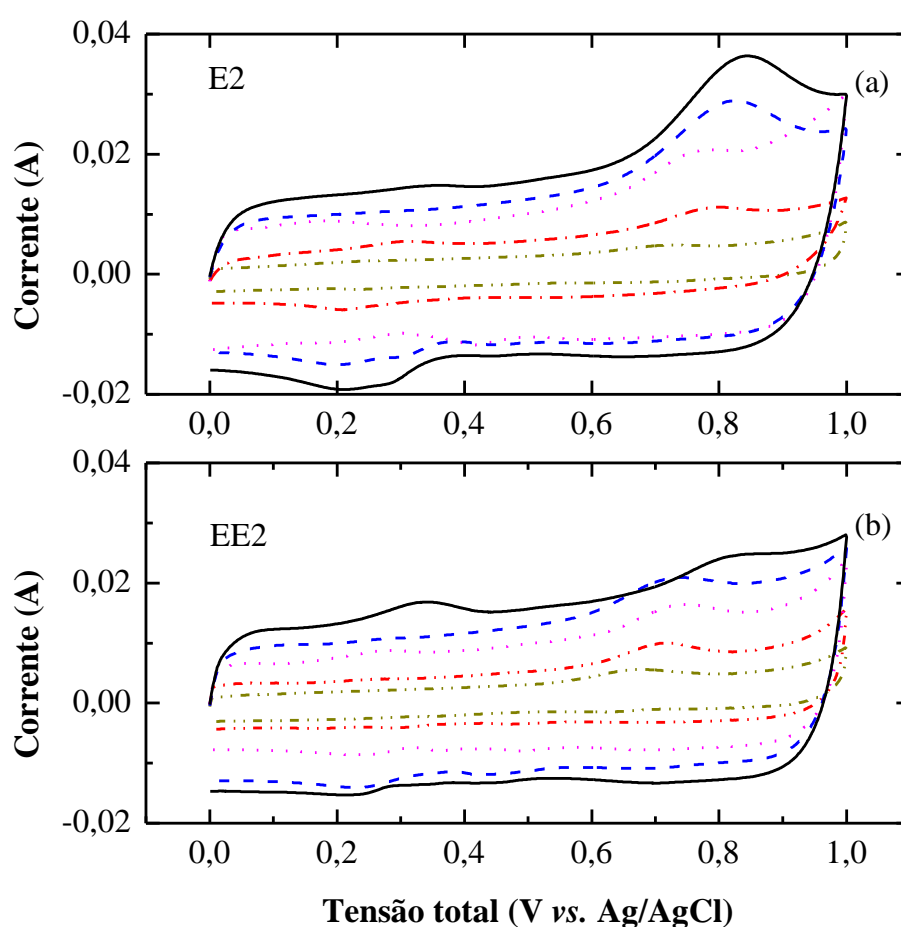


**Figura 5.3 – Voltametria cíclica sucessiva de E2 (a) e EE2 (b) em amostras contendo água ultrapura e acetonitrila na filtração eletroquímica com NC em velocidade de varredura de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$**

Os resultados indicam uma diminuição da corrente de pico à medida que se aumenta o número de ciclos realizados. Considerando que o processo global de eletro-oxidação no filtro eletroquímico envolve quatro etapas: (i) transferência de massa dos estrogênios, (ii) adsorção, (iii) eletro-oxidação e (iv) dessorção do produto (LIU, HAN *et al.*, 2014), essa redução nos picos de oxidação pode ser atribuída a uma redução na transferência de massa dos estrogênios para o eletrodo, à inibição da transferência de elétrons na superfície do eletrodo, e à lenta dessorção de subprodutos gerados, o que limita a continuidade da eletro-oxidação de estrogênios. Isso ocorre porque o anodo de NC é susceptível à adsorção e pode ser passivado devido ao depósito de substâncias químicas adsorvidas e não-eletroativas. Esse depósito é formado pelas substâncias químicas geradas pela eletro-oxidação dos grupos fenólicos presentes nas moléculas alvo. A diminuição da corrente de pico também pode estar relacionada com a formação de ligações intra e inter-hidrogênio entre as moléculas de estrogênios. No mesmo ensaio

também observa-se que à medida com que se aumenta o número de voltametrias cíclicas aplicadas à solução contendo os estrogênios, o potencial de pico se torna mais positivo. A barreira polimérica, fruto da eletro-oxidação dos grupos fenólicos, formada na superfície do eletrodo torna mais difícil a oxidação dos compostos orgânicos em solução, o que eleva o potencial de oxidação (GAN; COMPTON; FOORD, 2013).

A **Figura 5.4** mostra o efeito da velocidade de varredura sobre a resposta voltamétrica no filtro eletroquímico com anodo de NC em solução contendo estradiol e etinilestradiol ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) no intervalo de 25 a  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figura 5.4 – Voltametria cíclica de E2 (a) e EE2 (b) em diferentes velocidades de varredura: (.....)  $25 \text{ mV.s}^{-1}$ , (-.-.-)  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ , (-.-.-)  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ , (-.-.-)  $150 \text{ mV.s}^{-1}$  e (—)  $200 \text{ mV.s}^{-1}$ . ( $[\text{E2}]_0 = [\text{EE2}]_0 = 37 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL.min}^{-1}$ ).**

Conforme pode ser observado na Figura 5.4, o aumento da velocidade de varredura de  $25 \text{ mVs}^{-1}$  para  $200 \text{ mVs}^{-1}$  ocasionou um aumento na corrente de pico de até

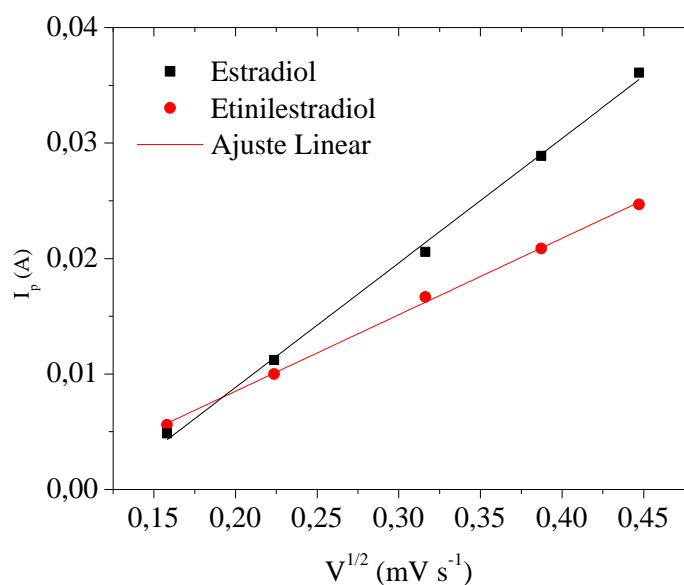
7,3 vezes para E2 e 4,9 vezes para EE2. Além disso, observa-se que os potenciais de pico deslocam-se levemente para valores mais positivos à medida que se aumenta a velocidade de varredura.

A partir do estudo da velocidade de varredura no processo eletroquímico é possível obter mais informações mecanísticas do processo. Os ciclos voltamétricos em todas as condições estudadas indicam que produtos de eletro-oxidação irreversíveis podem ter sido formados e que não há um pico de redução correspondente para a reação de eletro-oxidação de E2 e EE2. Assim, para um processo totalmente irreversível, a corrente de pico pode ser descrita pela Equação 5 (HE, QIONG *et al.*, 2003).

$$i_p = \pm 2.99 \cdot 10^{-5} n(\alpha n_\alpha)^{1/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (5)$$

Onde  $i_p$  é a corrente de pico,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação global de oxidação-redução,  $A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $C$  é a concentração do composto alvo ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $n_\alpha$  é o número de elétrons envolvidos na etapa determinante da velocidade (etapa limitante),  $\alpha$  é o coeficiente eletroquímico de transferência de carga e  $\nu$  é a velocidade de varredura.

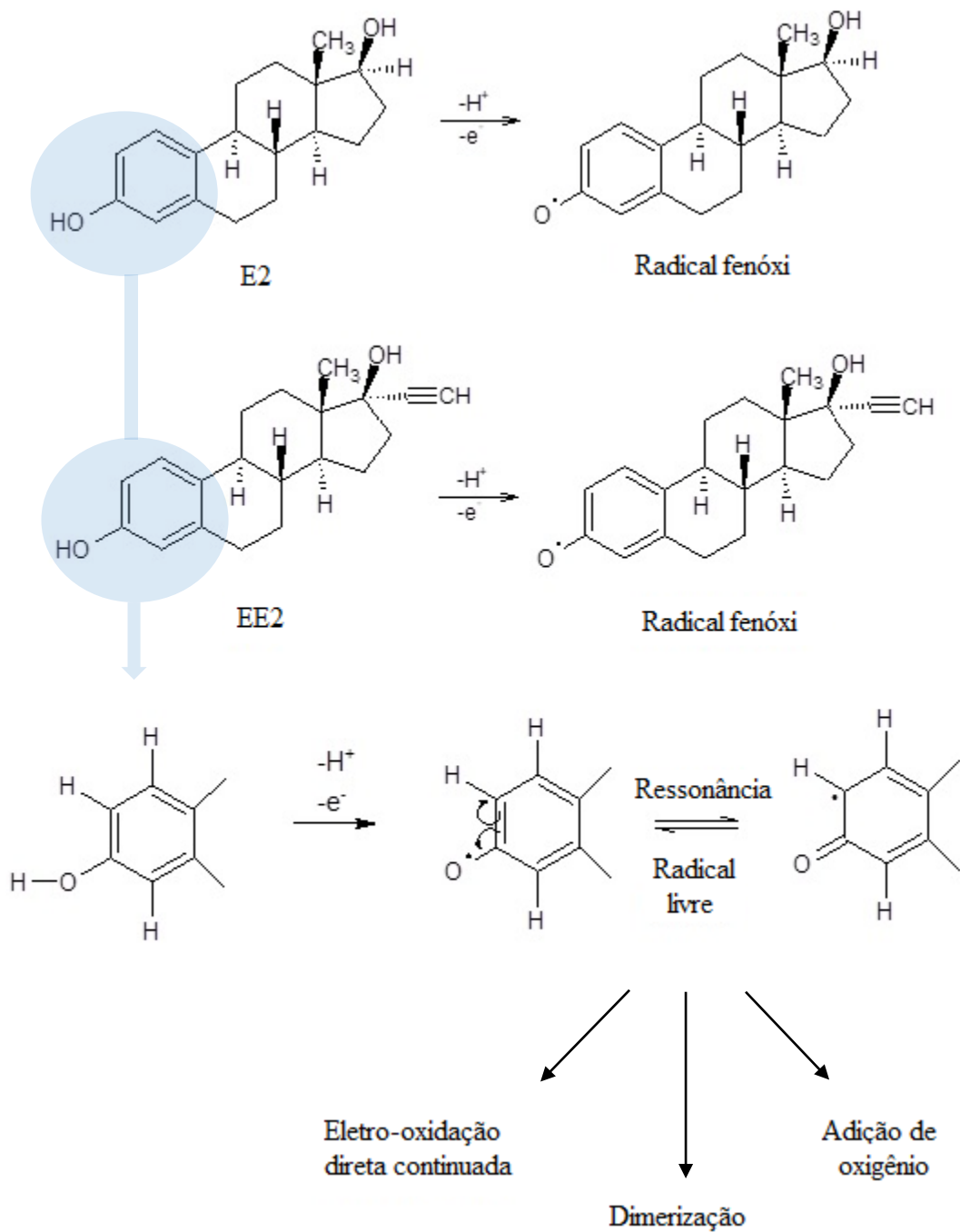
A **Figura 5.5** apresenta a correlação entre a corrente de pico anódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura.



**Figura 5.5 – Correlação entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura**

Pode-se observar que existe uma dependência linear entre a corrente de pico anódica e a raiz quadrada da velocidade de varredura. A partir de ajuste linear foram obtidos coeficientes angulares de  $0,108 \pm 0.003 \text{ A}(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})^{-1/2}$  para o E2 e de  $0,066 \pm 0.001 \text{ A}(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})^{-1/2}$  para o EE2. Isso indica que o processo de eletro-oxidação desses estrogênios em solução aquosa ocorre por difusão das espécies eletroativas do seio da solução para a superfície do eletrodo.

De acordo com o mecanismo proposto na **Figura 5.6**, um elétron/um próton é a etapa limitante da taxa durante a oxidação dos estrogênios (GAN; COMPTON; FOORD, 2013; HE, QIONG *et al.*, 2003), resultando na formação inicial de um radical fenoxi que pode então ressoar dentro do anel aromático para formar um radical centrado no carbono.



**Figura 5.6 - Etapa limitante da taxa de reação do processo de eletro-oxidação de E2 e EE2 (um próton/um elétron). Reações químicas subsequentes podem ocorrer após a etapa limitante envolvendo mais de um próton/um elétron.**

Considerando-se a transferência de apenas 1 elétron na oxidação de cada hormônio, já que ambas as espécies apresentam apenas 1 anel fenólico e que a etapa determinante das reações eletroquímicas são geralmente monoelétrônicas (GAN; COMPTON; FOORD, 2013; HE, QIONG *et al.*, 2003), pôde-se calcular os valores do



coeficiente de difusão do estradiol e do etinilestradiol, que foram  $0,14 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e  $0,11 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente. Os coeficientes de difusão obtidos estão na ordem de grandeza de  $10^{-5}$ , de acordo com os valores obtidos pela equação empírica de Wilke-Chang (GAN et al., 2013; HE *et al.*, 2003).

Ainda assumindo a irreversibilidade total do processo de eletro-oxidação do estradiol e etinilestradiol nas condições estudadas, o potencial de pico ( $E_p$ ) pode ser definido pela Equação 6 (HU *et al.*, 2002):

$$E_p = E^{\circ} + \left( \frac{RT}{\alpha n F} \right) \cdot \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D^{1/2}}{k^{\circ}} \right) + \ln \left( \frac{\alpha n F \vartheta}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (6)$$

Onde  $E^{\circ}$  é o potencial de redução padrão (mV),  $k^{\circ}$  é a constante heterogênea padrão (determinada conforme descrito por KLINGLER & KOCHI (1981)),  $D$  é o coeficiente de difusão dos compostos ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de transferência eletrônica na eletro-oxidação,  $\vartheta$  é a velocidade de varredura ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $F$  é a constante de Faraday ( $96.485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura e  $R$  é a constante dos gases.

De acordo com a Equação 6, há uma dependência linear entre  $E_p$  e  $\ln \vartheta$ . A partir dos experimentos realizados, as Equações 7 e 8 foram obtidas para o potencial de pico ( $E_p$ ) para estradiol e etinilestradiol, respectivamente:

$$E_p(E2) = 0.5170 + 0.0624 \ln \vartheta \quad (7)$$

$$E_p(EE2) = 0.4833 + 0.0578 \ln \vartheta \quad (8)$$

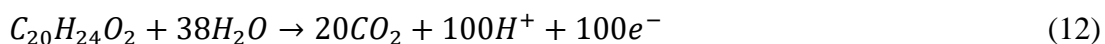
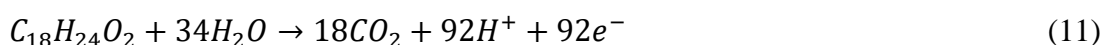
Assumindo-se que  $\alpha = 0,5$  para um processo eletroquímico totalmente irreversível, o valor de  $n$  pode ser calculado a partir da combinação das Equações 6, 7 e 8, resultando na Equações 9 e 10.

$$0,5 \times 2,303 \times \left( \frac{RT}{\alpha n F} \right) = 0,0624 \quad (9)$$

$$0,5 \times 2,303 \times \left( \frac{RT}{\alpha n F} \right) = 0,0578 \quad (10)$$

Dos dados experimentais, obteve-se um  $n$  menor que 1, o que vai de encontro ao resultado esperado para um processo monoeletrônico. Assim, apesar de terem sido obtidos valores de coeficientes de difusão coerentes com a literatura, não é possível afirmar que o processo eletroquímico é controlado somente por difusão. Na verdade, devido à natureza do eletrodo de NC, que possui uma superfície porosa e elevada área superficial, a adsorção das espécies e consequente saturação do eletrodo é favorecida, o que compete e interfere negativamente no processo de transferência de outras espécies eletroativas no meio reacional (HU *et al.*, 2002).

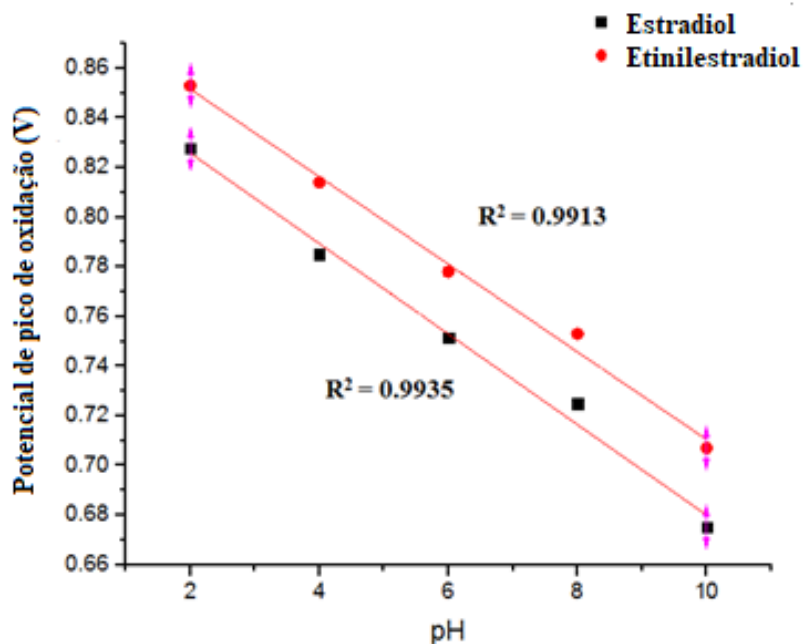
A etapa limitante será seguida por uma química subsequente como a i) eletro-oxidação direta continuada, ii) dimerização ou iii) adição de oxigênio (**Figura 5.6**). Qualquer um desses caminhos poderá resultar em perda da atividade estrogênica devido à modificação química do anel fenólico. A oxidação continuada do E2 e do EE2 no anodo de NC causará a formação de moléculas de baixo peso molecular, que poderão ser convertidas em CO<sub>2</sub>. Consequentemente, as reações de mineralização para E2 (Eq. 11) e EE2 (Eq. 12) podem ser escritas conforme segue:



Onde a mineralização de E2 e EE2 consumiria 92 e 100 elétrons, respectivamente.

### 5.5. Efeito do pH na tensão de pico

A relação entre o potencial de pico de oxidação ( $E_p$ ) e o pH da solução foi investigada e os resultados são apresentados na **Figura 5.7**.



**Figura 5.7– Efeito do pH no potencial de pico de oxidação de uma solução aquosa contendo E2 e EE2 (37  $\mu$ M) em filtração eletroquímica com NC.**

O aumento do pH provocou uma mudança do potencial de pico para valores menores. A curva tem uma inclinação próxima a 0,06, provando que o processo envolve perda de prótons e que o número de prótons participantes da reação é o mesmo que o de elétrons. Assim, confirma-se que o mecanismo eletroquímico envolvido na reação é do tipo 1 próton-1 elétron. O menor potencial de pico e, conseqüentemente, maior degradação em pH elevado, é atribuído ao  $pK_a$  dos estrogênios, próximo a 10,4 para ambos os compostos. Dos dados obtidos pode-se aferir que a degradação eletroquímica do E2 e do EE2 é favorecida em meio alcalino, pois à medida que o pH se aproxima de 10,4 as moléculas tendem a ficar mais ionizadas na forma de ânion, o que facilita seu ataque eletrofílico por radicais hidroxila, já que os ânions são mais ricos em elétrons (SALCI; BIRYOL, 2002).

## 5.6. Caracterização superficial da rede de NC

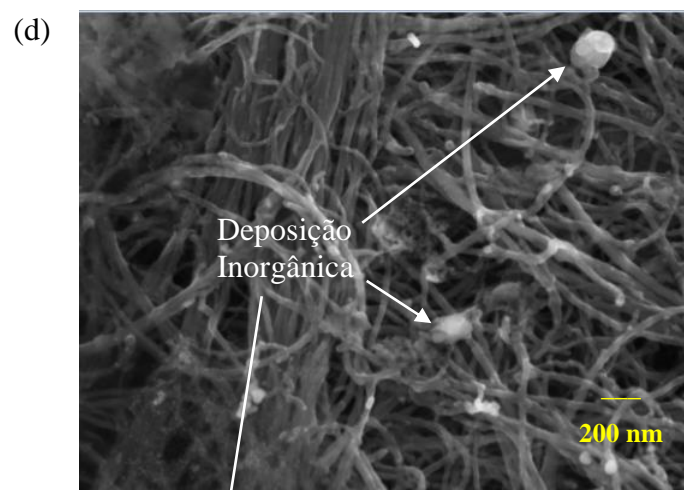
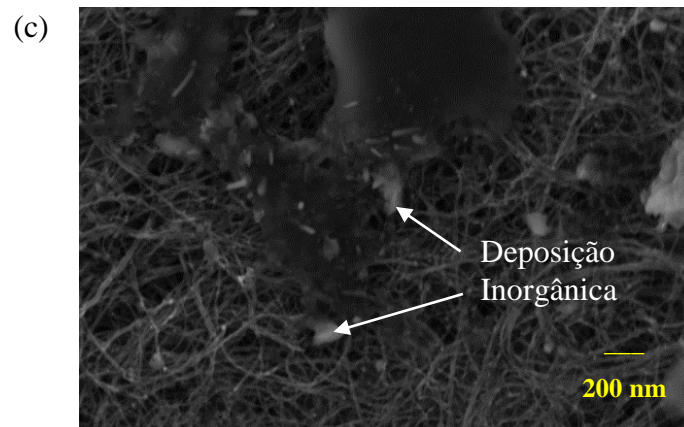
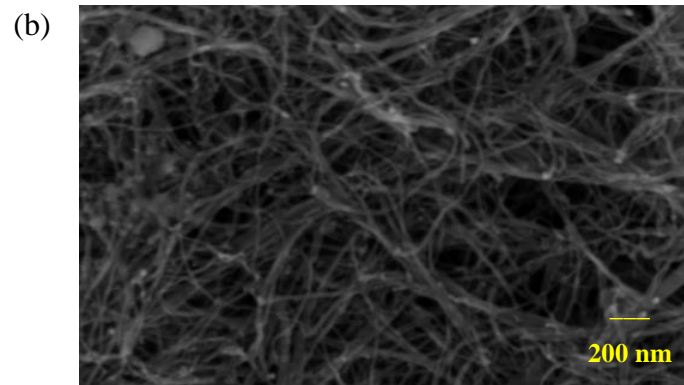
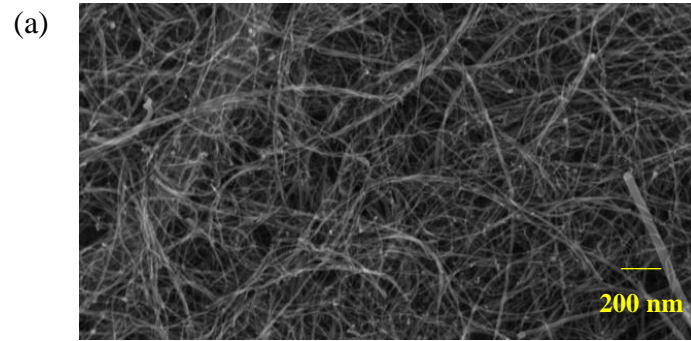
A caracterização da superfície das membranas de NC pode ser observada na **Tabela 5.4.**

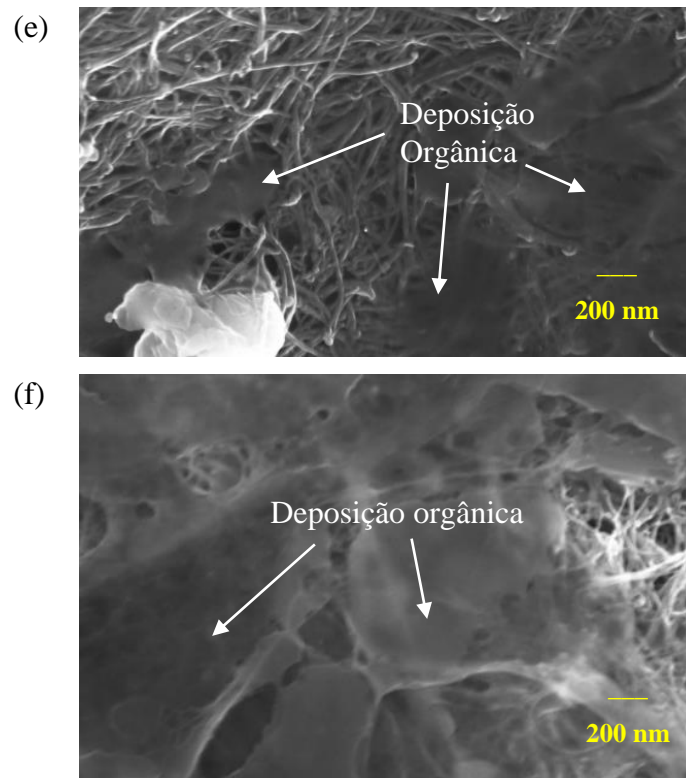
**Tabela 5.4: Caracterização superficial das membranas de NC.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Diâmetro do NC (nm) <sup>a</sup>	22,6 ± 6,9
Massa (mg)	41,0 ± 1,5
Espessura (µm)	112,2 ± 4,4
Número de paredes	21 ± 9
Oxigênio (atômico %) <sup>b</sup>	1,90 ± 0,02
% Residual <sup>c</sup>	3,5
Pico de queima T (°C) <sup>c</sup>	613
Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	90,1 ± 0,3
Tamanho de poro (Å)	150,6
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,339
Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,396
Área superficial total (m <sup>2</sup> )	3,69

Medido por <sup>a</sup>MEV, <sup>b</sup>XPS e <sup>c</sup>TGA. <sup>d</sup> Área superficial específica por BET.

A **Figura 5.8** mostra as microscopias obtidas com microscópio eletrônico de varredura (MEV) antes e após a filtração eletroquímica com NC com soluções contendo a mistura de E2 e EE2 em água ultrapura e em efluente real sob diferentes tensões aplicadas (0-2,5V).



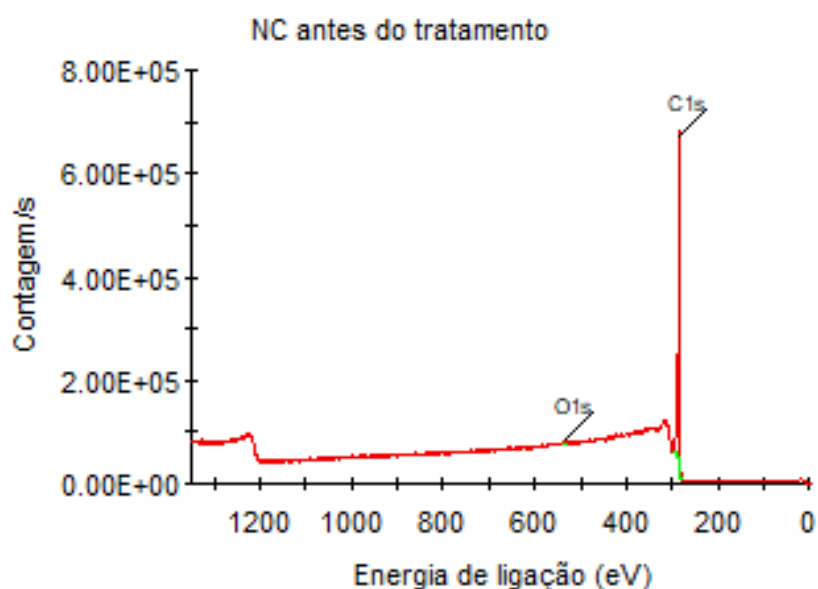


**Figura 5.8 – Imagens de MEV das membranas de NC. (a) Antes da filtração eletroquímica (membrana nova). Após 5h de filtração eletroquímica da solução contendo E2 e EE2 em água ultrapura com tensão de (b) 0 V, (c) 1,0 V e (d) 2,5 V, e em efluente doméstico com tensão de (e) 1,0 V e (f) 2,5 V. ( $[E_2]_0=[EE_2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ ).**

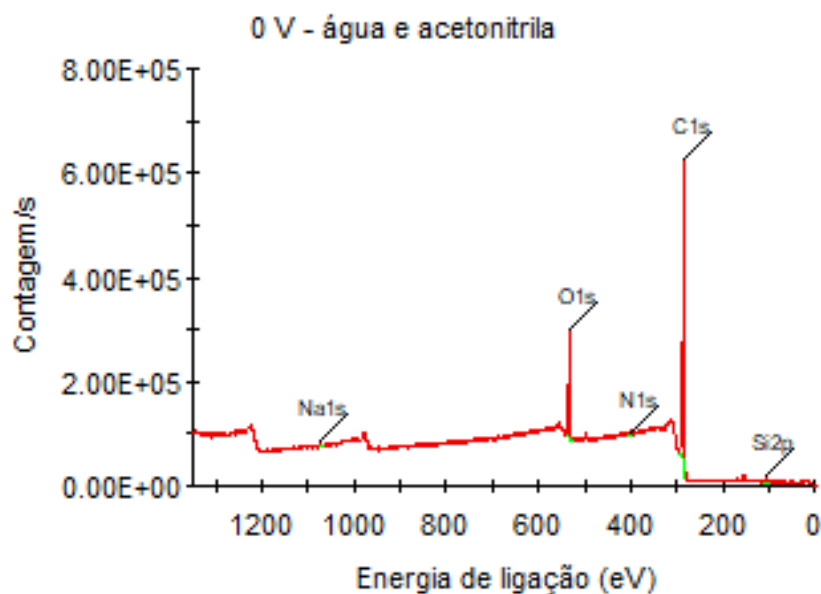
A adsorção dos compostos orgânicos e a formação de uma camada polimérica na superfície do NC é claramente observada após o tratamento em água ultrapura e efluente doméstico. Após a filtração eletroquímica por 5 h, as imagens de MEV do anodo de NC (Figura 17b-f) mostraram a presença de possível polímero orgânico, e também deposição inorgânica, possivelmente sulfato de sódio, acumulado no NC que pode eventualmente causar incrustação (*fouling*). Um aumento do diâmetro do NC foi também observado pelas imagens de MEV, o que evidencia o processo de polimerização. Gao & Vecitis (2014) observaram que compostos contendo anéis fenólicos tendem a polimerizar. Em baixas tensões, essa camada polimérica pode prejudicar a transferência de elétrons e, conseqüentemente, a oxidação dos compostos. Este depósito é suficiente para causar a passivação do eletrodo, o que torna o processo ineficiente. Em altas tensões, entretanto, a camada polimérica pode ser degradada devido à maior formação de radicais hidroxila e

fluxo de elétrons. A alta eletro-oxidação dos estrogênios a 2,5 V pode estar associada a essa redução de barreira, o que favoreceu o fluxo de elétrons, superou a energia de ativação e facilitou o processo de eletro-oxidação. Comparando as matrizes aquosas, o acúmulo de matéria orgânica foi maior no NC do experimento com águas residuárias urbanas, provavelmente devido a presença de maiores concentrações de compostos orgânicos.

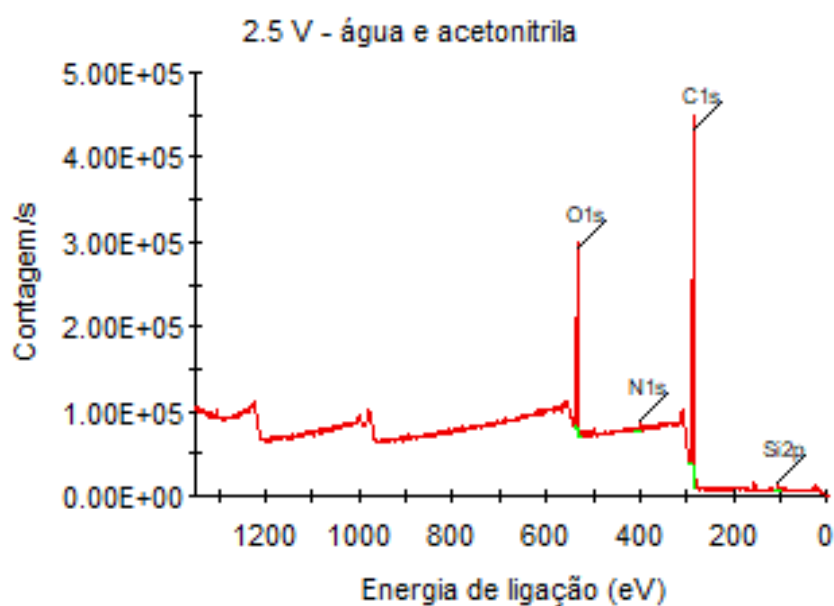
Espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS) foi usada para investigar a composição elementar da superfície do NC. As *Figuras 5.9 a 5.13* ilustram os espectros de XPS obtidos para algumas das condições estudadas.



**Figura 5.9 - Espectro XPS para NC antes do processo de filtração eletroquímica**



**Figura 5.10 - Espectro XPS para NC após 5 h de filtração eletroquímica a potencial de 0 V em solução contendo água e acetonitrila ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ )**



**Figura 5.11 - Espectro XPS para NC após 5 h de filtração eletroquímica a potencial de 2,5 V em solução contendo água e acetonitrila ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ )**



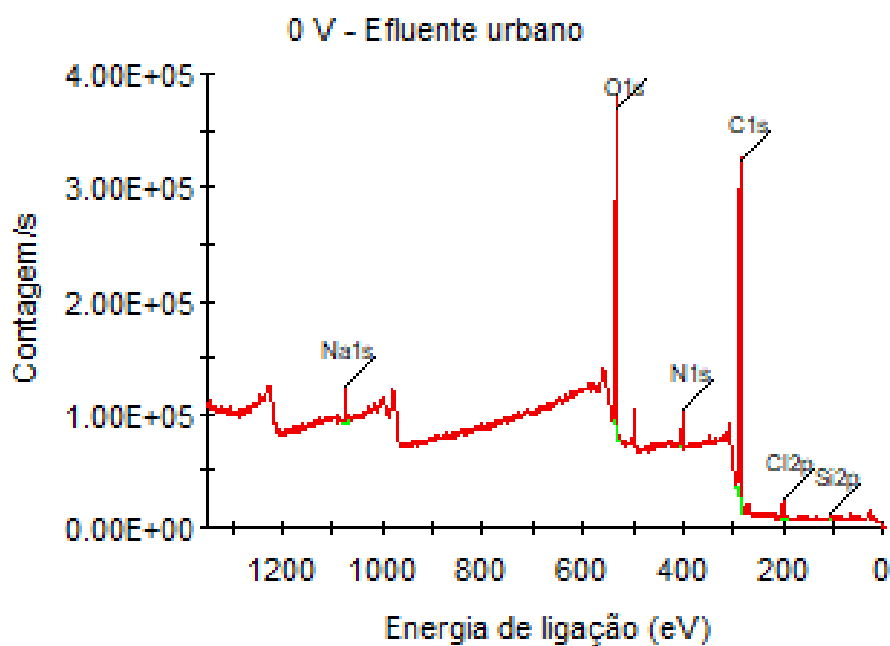


Figura 5.12 - Espectro XPS para NC após 5 h de filtração eletroquímica a um potencial de 0 V em efluente real ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ ).

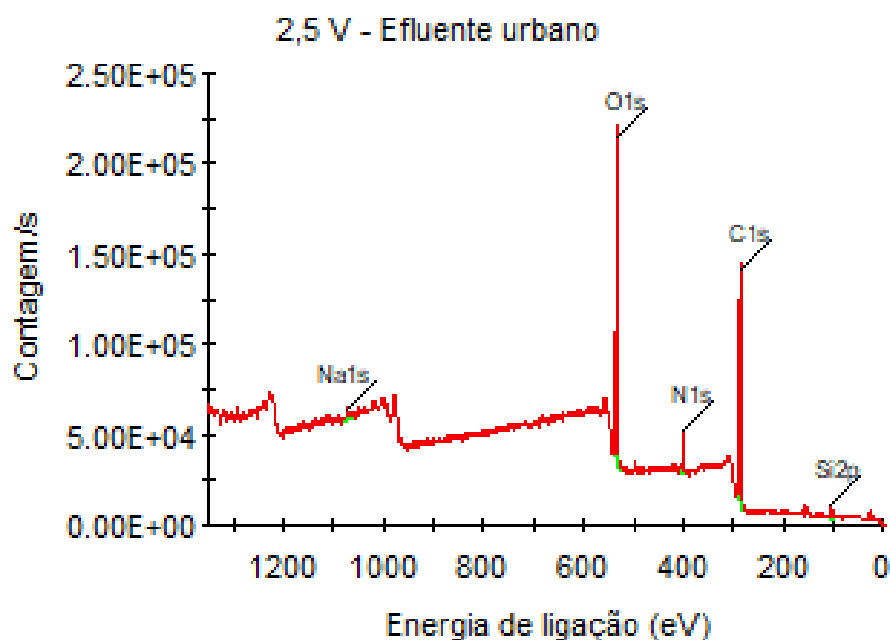


Figura 5.13 - Espectro XPS para NC após 5h de filtração eletroquímica a um potencial de 2,5 V em efluente real ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ ).

Os espectros XPS apresentados mostram que, à medida que a tensão total aumenta, há um aumento significativo da presença de oxigênio na superfície do nanotubo de carbono. O oxigênio pode ter relação direta com a aderência de moléculas oxidadas na superfície da membranas. Nitrogênio, cloro e silício são impurezas encontradas da membrana de nanotubo de carbono comercial.

Grupos funcionais adicionados por oxidação podem alterar a molhabilidade da rede de NC e, conseqüentemente, tornar o NC mais hidrofílico e adequado para adsorção de compostos polares de baixo peso molecular e para transferência de elétrons por eletroquímica. O aumento na relação oxigênio/carbono (O/C) aumentando o potencial aplicado pode ser observado na **Tabela 5.5**.

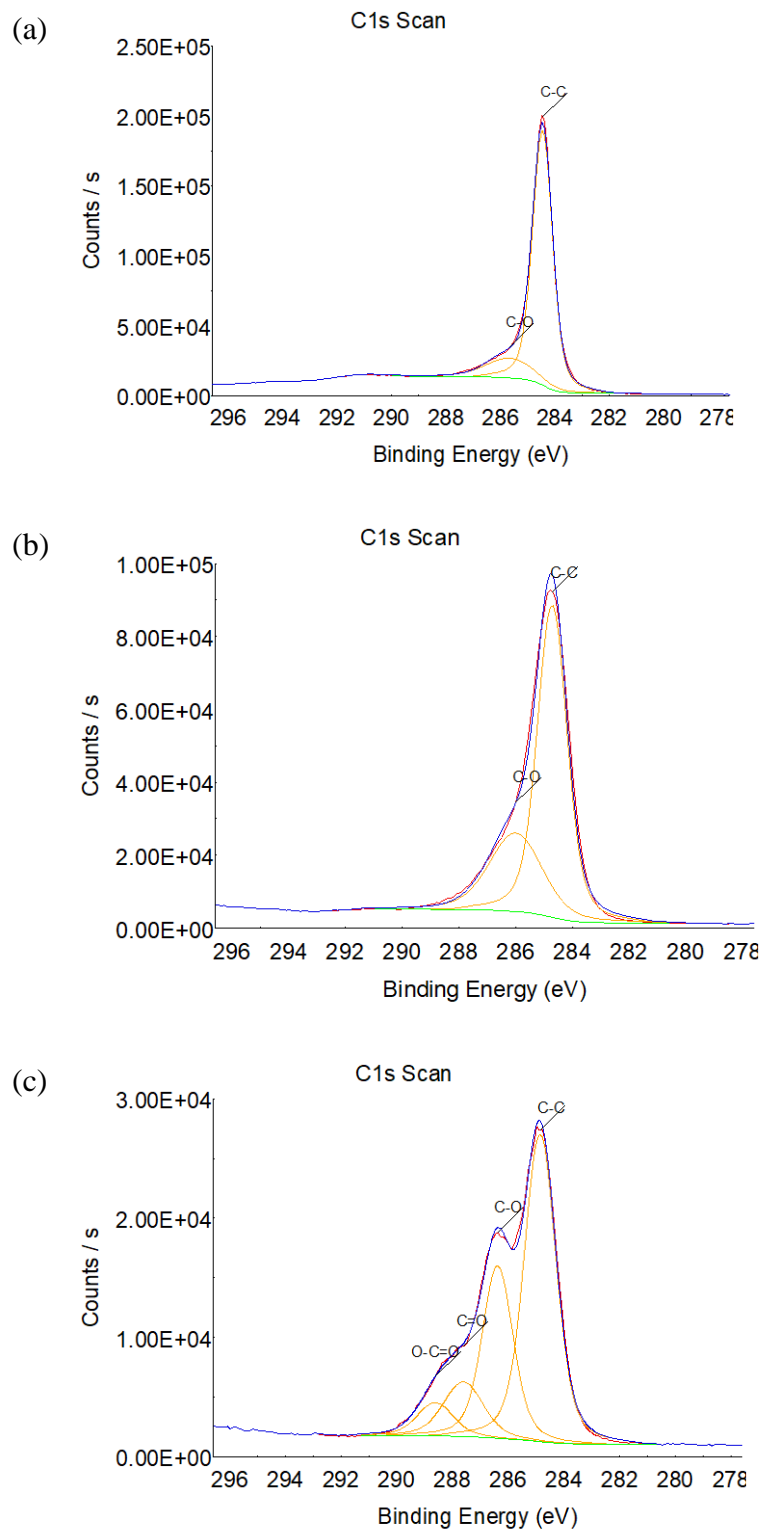
**Tabela 5.5 – Razão O/C obtida dos espectros de XPS nas condições estudadas**  
 ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

	Potencial Aplicado (V)	Razão O/C
<b>NC antes do processo</b>	-	0,019
	0	0,172
<b>Água Ultrapura</b>	1,0	0,195
	1,5	0,270
	2,0	0,314
	2,5	0,321
	0	0,336
<b>Efluente real</b>	1,0	0,453
	1,5	0,434
	2,0	0,470
	2,5	0,482

O aumento da razão O/C com o aumento da tensão total aplicada observado na Tabela 5 é uma evidência indireta da adesão de oxigênio na superfície do NC. Para água ultrapura contendo os hormônios e o eletrólito, um aumento de 17 vezes na relação O/C foi observado com a aplicação de um potencial de 2,5 V em comparação com o NC antes do processo, e um aumento de 25,4 vezes foi observado ao usar efluente real com o mesmo potencial aplicado. As maiores relações O/C obtidas usando a matriz real podem estar

associadas à presença de compostos orgânicos complexos que contribuem para a oxidação da superfície do NC, ou para os compostos orgânicos contidos neles, que não são tão oxidados como os estrogênios.

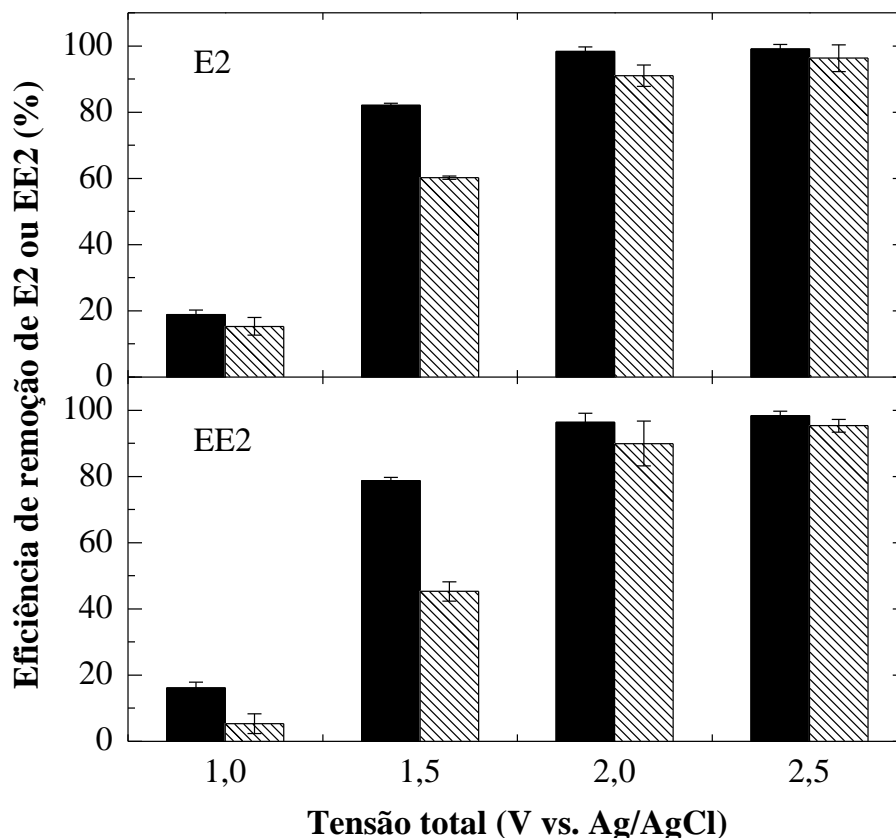
A **Figura 5.14** exibe as varreduras XPS para o NC antes (Fig. 5.14a), e após filtração eletroquímica com água ultrapura (Fig. 23b) e efluente real (Fig. 5.14c), para uma tensão total de 2,5 V ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL min}^{-1}$ ). A deconvolução dos espectros XPS de alta resolução C 1s e O 1s permite a determinação da natureza dos grupos contendo oxigênio. Quando os grupos funcionais foram analisados com base na energia de ligação de carbono, os grupos hidroxila (C-O), carbonila (C=O) e carboxila (O-C=O) aumentaram consideravelmente do NC antes da filtração (84,3% C-C, 15,7% C-O) para água ultrapura contendo estrogênios (69,2 % C-C, 30,8% C-O) e para efluente real (52,8% C-C, 28,9% C-O, 11,8% C = O, 6,5% O-C=O), endossando que a superfície do NC foi oxidada.



**Figura 5.14 – Varreduras XPS do NC (a) antes do processo, e após filtração eletroquímica com (b) água ultrapura e (c) efluente real a 2,5 V ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).**

## 5.7. Degradação de estrogênios por filtração eletroquímica com NC

As remoções do estradiol e do etinilestradiol em água ultrapura e em efluente doméstico pós-tratamento secundário em função da tensão aplicada estão mostradas na **Figura 5.15**. Todos os resultados foram obtidos após a adsorção atingir o estado estacionário (após 5 h de processo), para investigar especificamente o processo de eletro-oxidação.



**Figura 5.15** – Eficiência na remoção de E2 e EE2 em água ultrapura (barra preta) e efluente real (barra hachurada) após 5 h de filtração eletroquímica com NC em diferentes tensões ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Observa-se que para ambas as matrizes aquosas, o aumento da tensão total aplicada leva a um aumento da remoção dos estrogênios. Com uma tensão total de 2,5 V (0,8 V vs. Ag/AgCl de potencial anódico), fluxos oxidativos de  $3,51 \pm 0,22 \text{ mmol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  e  $2,94 \pm 0,05 \text{ mmol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  foram alcançados para E2 e EE2, respectivamente, com remoções de 99,1% e 98,4%, em água ultrapura após 5h de operação. Uma tensão total maior que 3,0 V no filtro eletroquímico aumentou a corrente de estado-estacionário e,

consequentemente, a taxa de eletro-oxidação dos estrogênios. Entretanto, um potencial anódico/resposta de corrente instável foi observado durante o processo, possivelmente devido à formação considerável de bolhas no interior do filtro em virtude da eletrólise da água. Uma vez que o excesso de bolhas pode prejudicar o desempenho do NC, a tensão total de trabalho foi fixada em 2,5 V, mantendo um potencial anódico maior que 0,7 V, que é o potencial mínimo requerido para oxidar E2 e EE2 e maximizar a taxa de eletro-oxidação dos estrogênios, enquanto minimiza a desgaste do anodo de NC.

Remoções similares foram alcançadas usando a matriz de efluente doméstico, que apresentou remoções um pouco mais baixas em todos os potenciais estudados se comparados com as soluções dos estrogênios em água ultrapura. Com 2,5 V, a remoção foi de 96,3% e 95,3% para E2 e EE2, respectivamente, com fluxos oxidativos de  $4,21 \pm 0,30 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  e  $3,96 \pm 0,23 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ . O efluente secundário continha uma concentração de COT de  $12 \text{ mg.L}^{-1}$  e foram adicionados E2 e EE2 de modo que a concentração final desses estrogênios na solução fosse de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Se for considerada uma competição direta por sítios para eletro-oxidação no NC, deve-se considerar que houve um aumento da concentração de matéria orgânica no efluente doméstico, devido a adição dos estrogênios. Conclui-se, portanto, que as moléculas orgânicas contidas no efluente doméstico são muito mais difíceis de serem oxidadas que o E2 e EE2, ou, devido à sua natureza, não podem competir com a adsorção dos estrogênios. Por outro lado, quando baixas tensões são aplicadas (1,0 e 1,5 V), a degradação dos estrogênios em água ultrapura é muito maior que em efluente doméstico. Quando são aplicadas 1,0 e 1,5 V de tensão total, o potencial anódico total é 0,5 e 0,75 V, que está abaixo do que é necessário para a oxidação dos estrogênios. Além disso, outras espécies presentes na matriz real são oxidadas, o que resulta na redução na eficiência da transferência eletrônica entre os estrogênios e o anodo de NC. Quando a transferência de elétrons na superfície do eletrodo é muito menor, a quebra da superfície polimérica que está adsorvida no nanotubo de carbono é dificultada. O depósito de espécies orgânicas no eletrodo prejudica a oxidação dos estrogênios, além disso, outras substâncias orgânicas oxidadas presentes no efluente doméstico podem reduzir a eficiência na troca eletrônica entre os estrogênios e o anodo (GAN; COMPTON; FOORD, 2013; MURUGANANTHAN *et al.*, 2007).

O aumento do potencial total aplicado provoca um aumento da densidade de corrente. As maiores remoções de E2 e EE2 (>90%) após o alcance do estado estacionário é também resultado da capacidade oxidativa do anodo do NC com o aumento da corrente,

devido a uma maior eletro-geração de espécies oxidantes, como o radical hidroxila. A presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito da solução, também favorece uma taxa de oxidação elevada, uma vez que os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  são oxidados e geram íons peroxidissulfatos, cujo potencial é de cerca de  $\sim 0,75 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  ( $0,95 \text{ V vs. NHE}$ ) para o par  $\text{SO}_5^-/\text{SO}_5^{2-}$  em pH 7,0 (DAS; HUIE; NETA, 1999). Essas espécies podem agir como mediadores no processo de eletro-oxidação de E2 e EE2, uma vez que parte dos radicais hidroxila produzidos na superfície do NC podem ser sequestrados por íons sulfatos para produzir peróxidos, que evitam a reação de evolução de oxigênio que competiria com a oxidação orgânica (MURUGANANTHAN *et al.*, 2007). A remoção de E2 e EE2 por filtração eletroquímica com NC foi consistente com outros estudos visando a degradação de moléculas orgânicas sob condições similares (LIU, YANBIAO *et al.*, 2014, 2015; VECITIS; GAO; LIU, 2011).

A literatura apresenta alguns trabalhos com a utilização do filtro eletroquímico com nanotubos de carbono para a degradação de compostos orgânicos e os resultados obtidos nesse estudo estão coerentes com aqueles encontrados em pesquisas de outros autores.

LIU *et al.*, (2015) estudaram a degradação de tetraciclina em água ultrapura e em efluente real utilizando um filtro eletroquímico com eletrodo de nanotubo de carbono. Numa concentração inicial de 0,2 mM de tetraciclina e sob uma vazão volumétrica de  $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , os autores obtiveram uma degradação de tetraciclina maior que 98 % aplicando-se um potencial total de célula maior que 1,5 V. Os autores também concluíram que o processo de filtração eletroquímica pode simultaneamente degradar a estrutura molecular da tetraciclina e reduzir sua atividade microbiana.

LIU *et al.*, (2014) estudaram um sistema de filtração eletroquímica com anodo bidimensional composto por nanotubos de carbono e grafeno. Foi alcançada uma remoção máxima de 93 % de ferrocianato.

LIU & VECITIS (2013) alcançaram 98 % de oxidação de oxalatos a partir de um sistema de filtração eletroquímica composto por anodo de nanotubo de carbono revestido com nanopartículas de bismuto dopado com óxido de estanho.

LIU *et al.*, (2014) estudaram a degradação de fenol em um filtro eletroquímico com nanotubo de carbono com geração simultânea *in situ* de peróxido de hidrogênio. Eles

obtiveram uma remoção de fenol de aproximadamente 87% após 4 h de operação contínua de tratamento em potencial catódico de 0,4 V (Ag/AgCl), pH 6,46 e vazão de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>. Nas mesmas condições, uma produção máxima de 1,38 mol.L<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> de peróxido de hidrogênio foi alcançada.

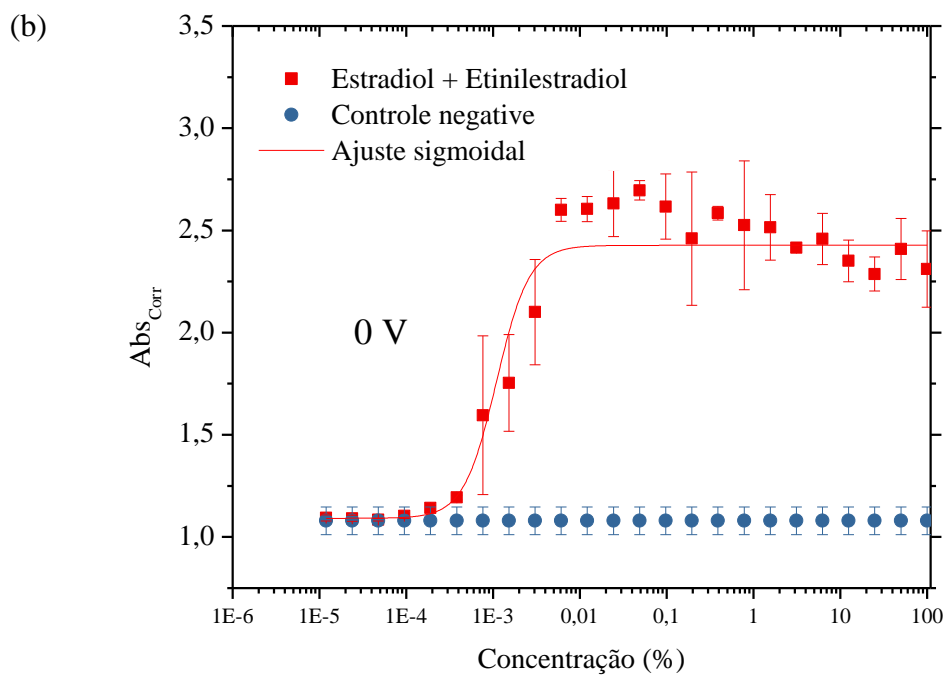
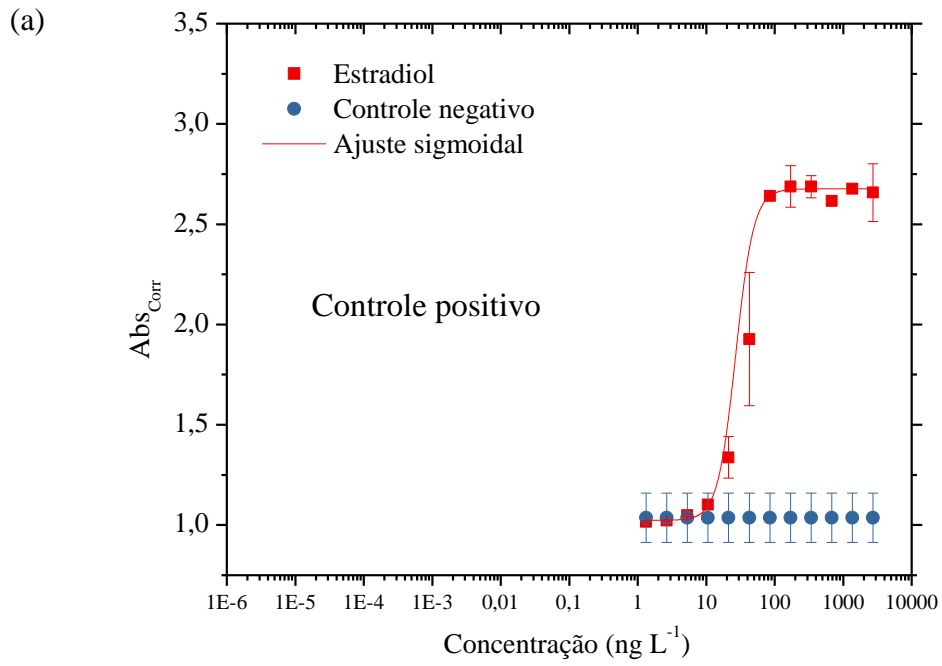
## 5.8. Análise da atividade estrogênica por ensaio YES

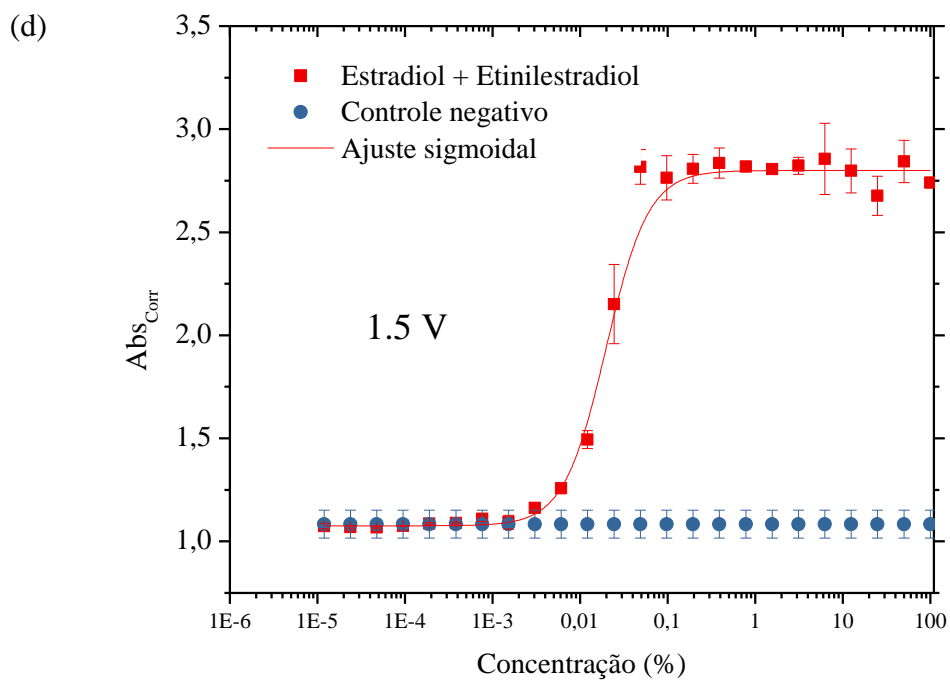
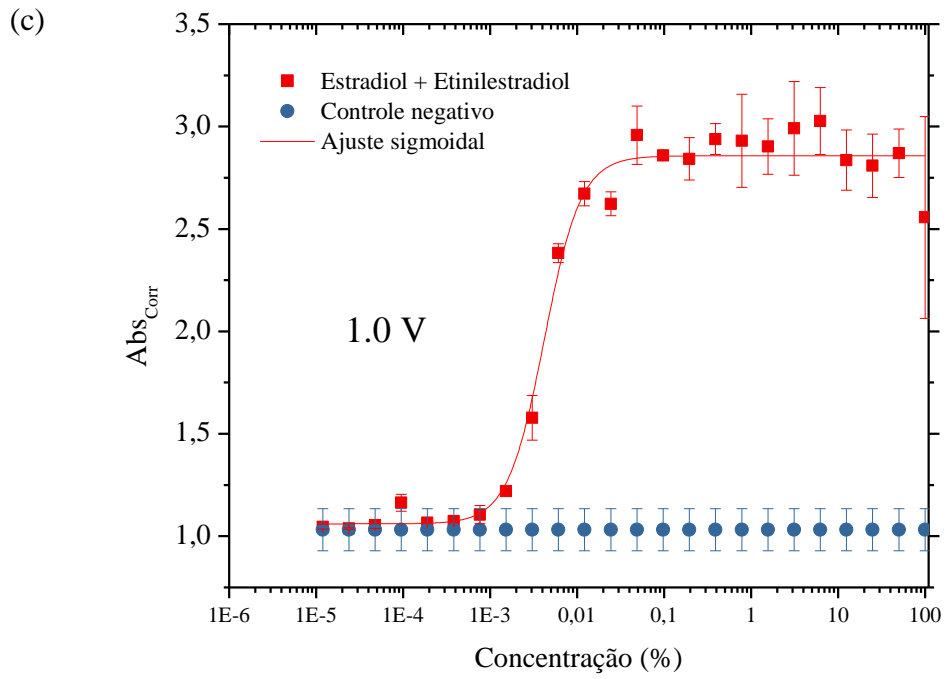
Sabe-se que em relação aos desreguladores endócrinos, não apenas é importante que um processo seja capaz de degradá-los, mas também que não haja a produção de intermediários com atividade estrogênica ou que esses sejam também degradados. Ao se quantificar os estrogênios no meio reacional, muitas vezes os intermediários que estão sendo formados e que podem apresentar alguma atividade estrogênica não são quantificados. Portanto, é necessário avaliar a atividade estrogênica da solução resultante da oxidação, uma vez que não é suficiente somente a remoção dos estrogênios, mas também a remoção da atividade estrogênica do meio após o processo de oxidação.

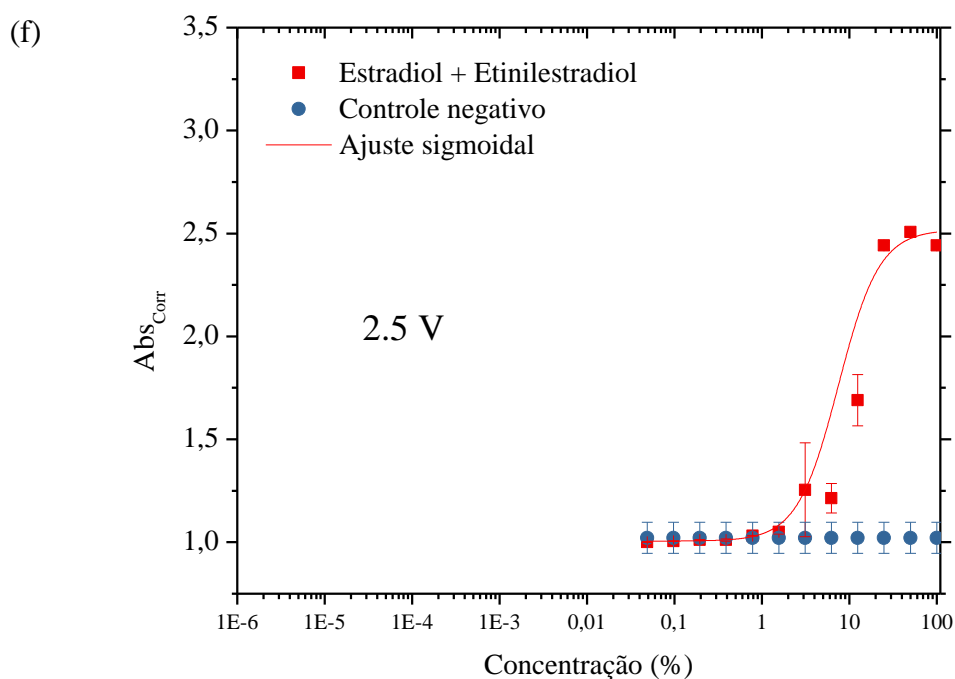
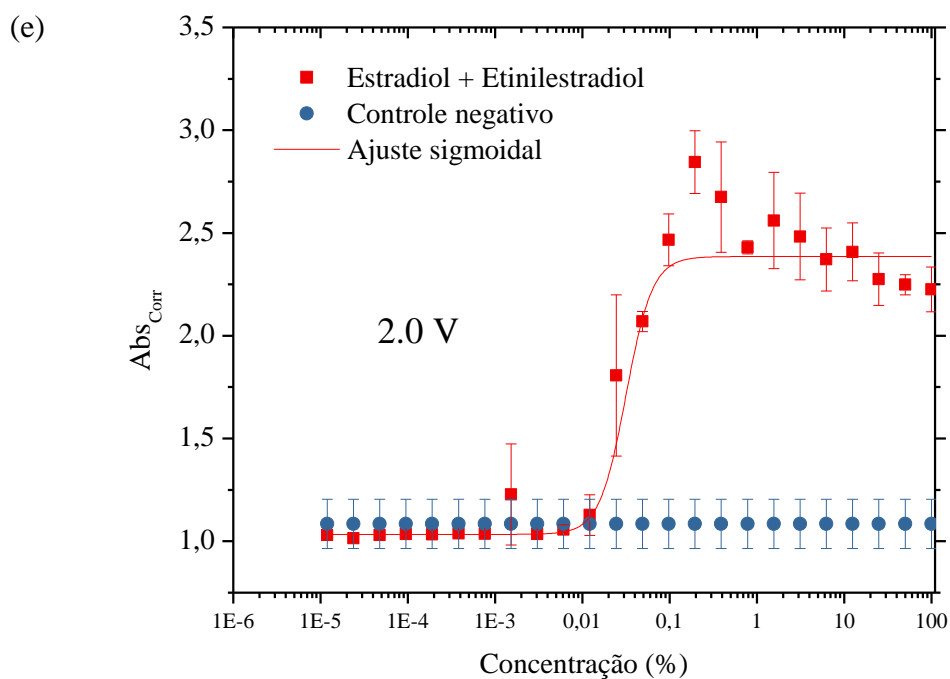
Conforme previamente descrito, a atividade estrogênica foi avaliada após 5 h de tratamento no filtro eletroquímico em todas as condições estudadas. A atividade estrogênica foi avaliada por meio do ensaio YES, utilizando microplacas de 96 poços em sistema de diluição em série para soluções preparadas em água ultrapura.

Para as soluções contendo os estrogênios antes do tratamento e para aquelas após o tratamento eletroquímico com 1,0 V; 1,5 V; 2,0 V e 2,5 V, a atividade estrogênica foi representada por uma curva dose-resposta obtida no ensaio YES, a partir da relação entre absorbância corrigida e o fator de diluição. A curva dose-resposta para o controle positivo (17β -estradiol) também foi plotada. As curvas podem ser observadas na **Figura 5.16**.









**Figura 5.16 - Curvas dose resposta do ensaio YES em solução aquosa (água+acetonitrila) contendo apenas estradiol (controle positivo) (a) e para as soluções contendo E2 + EE2 após 5h de filtração eletroquímica com NC: (b) 0 V, (c) 1,0 V, (d) 1,5 V, (e) 2,0 V e (f) 2,5 V. ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu M$ ,  $[Na_2SO_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL.min}^{-1}$ ).**

Conforme pode ser observado na **Figura 5.16** todas as curvas apresentam um comportamento sigmoidal, o que caracteriza a presença de atividade estrogênica antes do

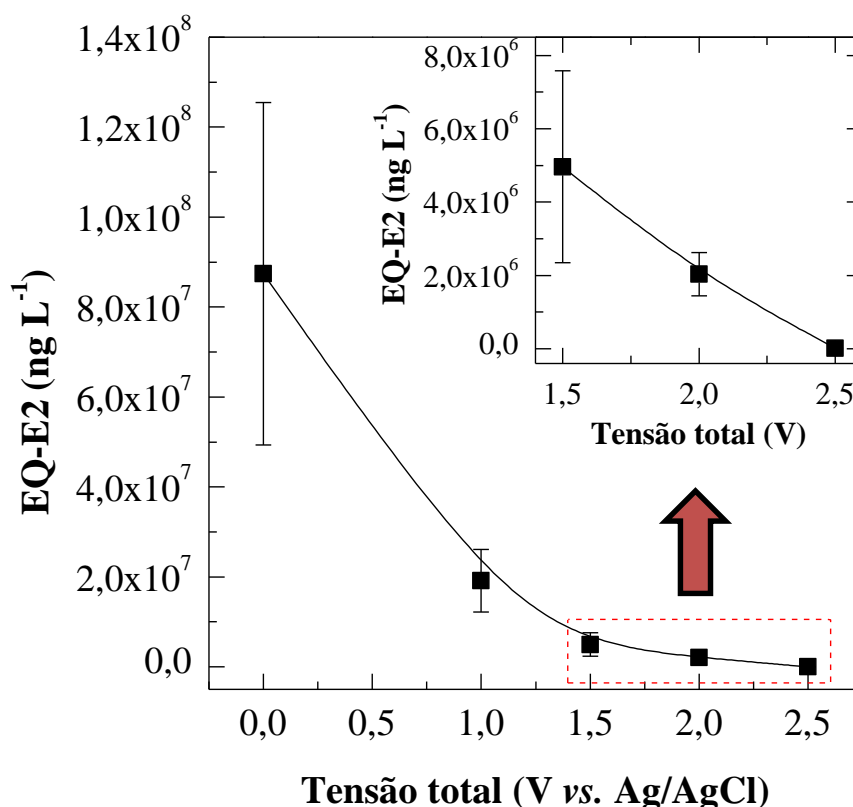
processo e mesmo após o tratamento sob as diferentes tensões aplicadas. Os dados foram ajustados e os valores de limite de detecção, máxima indução da  $\beta$ -galactosidase e do  $EC_{50}$  estão apresentados na **Tabela 5.6** e estão de acordo com a (ESTEBAN *et al.*, 2014; GUEDESMANIERO; MAIABILA; DEZOTTI, 2008; KUNZ *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2004).

**Tabela 5.6: Parâmetros obtidos do ensaio YES para o controle positivo e para as amostras tratadas pelo processo eletroquímico.**

Condição experimental I	Limite de detecção	Máxima indução da atividade estrogênica	EC50	p*	R <sup>2</sup>
Controle positivo (Estradiol)	1.023+0.005	2.676+0.004	26.981+2.188	3.305+0.246	0,9999
0 V	1.091+0.011	2.427+0.012	0.0011+0.0004	2.305+0.853	0,9972
1,0 V	1.060+0.003	2.857+0.035	0.0042+0.0003	2.058+0.123	0,9937
1,5 V	1.076+0.001	2.799+0.021	0.0198+0.0024	1.796+0.187	0,9972
2,0 V	1.034+0.003	2.385+0.030	0.0316+0.6401	2.862+0.640	0,9918
2,5 V	1.005+0.003	2.519+0.056	7.5100+1.5616	1.855+0.196	0,9948

O ajuste por modelo logístico se mostrou satisfatório, com valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,99 em sua maioria. Um aumento nos valores de EC50 (%) obtidos para as curvas dose-resposta de cada amostra foi observado com o aumento do potencial aplicado (1,0 V a 2,5 V), corroborando com a redução da atividade estrogênica das amostras.

A atividade estrogênica nas amostras aquosas pode ser expressa em termos de equivalente de 17 $\beta$ -estradiol em ng.L<sup>-1</sup> (EQ-E2). O EQ-E2 compara o potencial estrogênico da amostra com aquele que seria causado se apenas o composto 17 $\beta$ -estradiol estivesse presente em solução. Os resultados da variação de EQ-E2 com a diferença de potencial aplicada são apresentados na **Figura 5.17**.



**Figura 5.17 – Remoção da atividade estrogênica em termos de EQ-E2 após 5 h de filtração eletroquímica com NC em água ultrapura sob diferentes tensões aplicadas. ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[Na_2SO_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).**

A partir da **Figura 5.17** pode-se afirmar que o tratamento de soluções contendo estradiol e etinilestradiol por filtração eletroquímica com nanotubo de carbono é eficiente na remoção da atividade estrogênica sob potencial total aplicado na célula variando de 1,0 a 2,5 V. Houve intensa diminuição da atividade estrogênica após a eletro-oxidação. Além disso, à medida que se aumentou o potencial aplicado, maior foi a redução da atividade estrogênica. Baixo EQ-E2 foi encontrado quando se utilizou 2,5 V. Contudo, é importante notar que mesmo na condição ótima (2,5 V), um valor residual de EQ-E2 foi encontrado.

A atividade estrogênica de E2 e EE2 está relacionada às suas estruturas químicas. Em particular, a posição relativa do grupo fenólico é considerada essencial para a alta afinidade do bioreceptor ligante e, conseqüentemente, para a estrogenicidade. Nas condições estudadas, a atividade estrogênica foi quase completamente removida após a filtração eletroquímica com NC sob 2,5 V (>99,9%), indicando que o anel fenólico

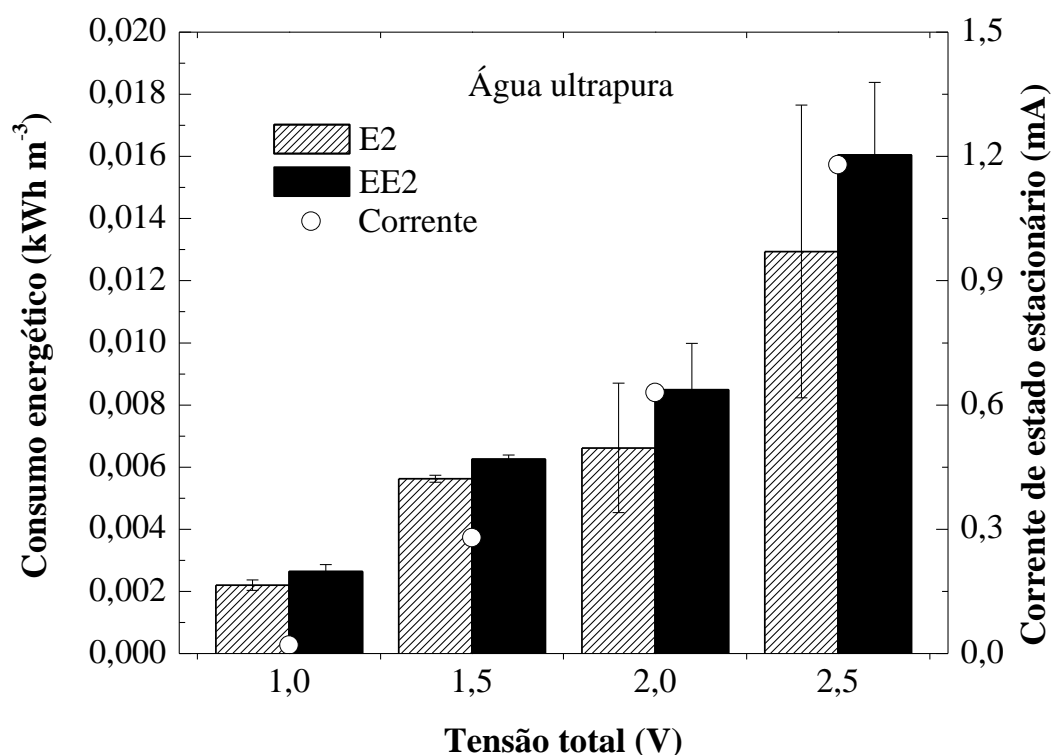
(grupo funcional que se liga ao sítio estrogênico receptor) foi oxidado. Conseqüentemente, pode-se inferir que houve a quebra do anel fenólico ou adição de grupo hidroxílico ao anel fenólico, o que resultou em significativa redução da atividade estrogênica. Baseado na concentração residual dos estrogênios (E2 e EE2) e no valor da potência relativa do ensaio YES, pode-se estimar que a atividade estrogênica remanescente é devido aos estrogênios ainda presentes em solução, o que sugere a não formação de intermediários estrogênicos, ou a uma concentração muito baixa de estrogênio que contribui para a estrogenicidade residual da amostra.

Pode-se aferir também que a redução da atividade estrogênica nos potenciais de 1,0 e 1,5 V é menor devido à adsorção dos estrogênios na membrana de nanotubo de carbono. Nesse caso, a influência da eletro-oxidação é pequena. Outros autores também sugeriram que a atividade estrogênica remanescente após tratamento oxidativo de soluções contendo E2 e EE2 não está associada à formação de subprodutos, e apresentaram percentuais de remoção de atividade estrogênica semelhantes a este trabalho. FENG *et al.* (2010) obtiveram uma redução de 96,5 e 96,3% de equivalentes estradiol e etinilestradiol, respectivamente, em 15 min de tratamento com um processo de oxidação catalítica. Os autores utilizaram uma densidade de corrente de 10 mA.cm<sup>-2</sup>, NaSO<sub>4</sub> 0,2 M como eletrólito suporte, e um elétrodo de Ti revestido com SiO<sub>2</sub> (Ti/SiO<sub>2</sub>) e concluíram que o efeito de intermediários na atividade estrogênica foi insignificante.

A redução da atividade estrogênica nos experimentos realizados neste trabalho segue de acordo com o que é encontrado na literatura para tratamento de efluentes por processos eletroquímicos. RICHARDSON & POSTIGO (2016) relatam que mais de 50% dos subprodutos gerados no tratamento eletroquímico de um efluente ainda são desconhecidos e podem apresentar potencial de toxicidade significativo. Não há estudos na literatura que identifiquem e quantifiquem espécies intermediárias geradas após um processo de oxidação eletrolítica. MURUGANANTHAN *et al.*, (2007) estudaram a degradação eletroquímica do estradiol usando NaCl como eletrólito transportador e afirmaram que a reação gerou produtos de oxidação estáveis e desconhecidos. HUBER *et al.* (2007) sugerem que apenas uma pequena modificação no anel fenólico na estrutura molecular dos estrogênios é suficiente para reduzir sua atividade estrogênica.

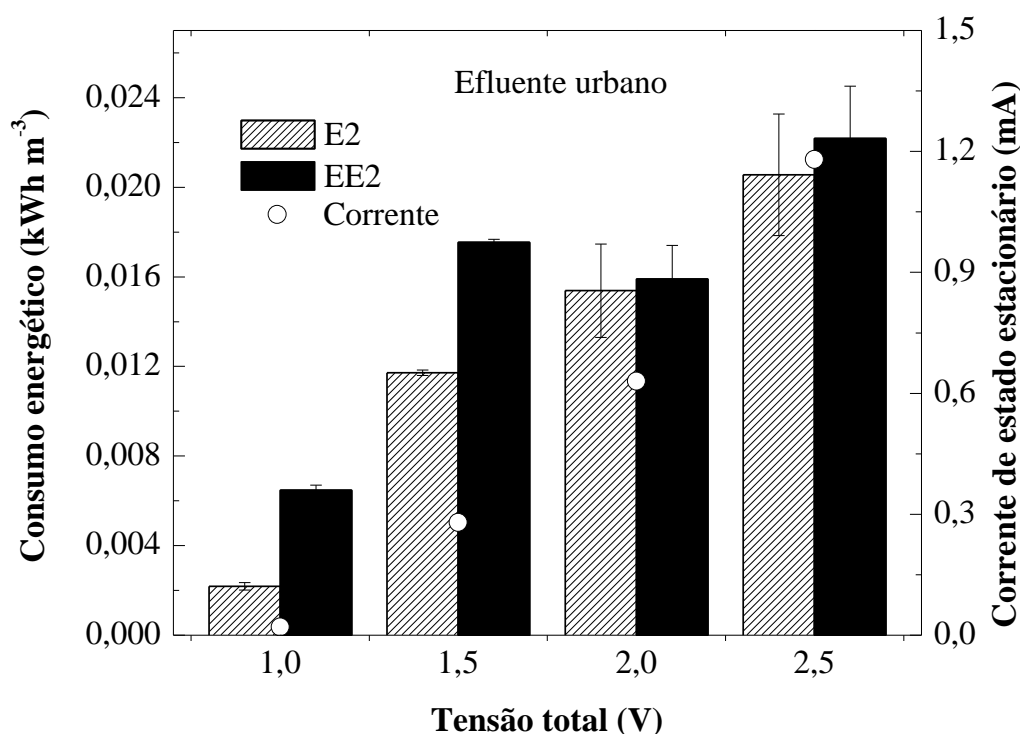
## 5.9. Consumo energético

Os sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto podem ser caros e ineficientes e geralmente dependem de alto consumo de energia. Em geral, uma ETE convencional exige 0,3-0,6 kWh.m<sup>-3</sup> (BARROSO SOARES, 2017), mas limitações em termos de área ou efluentes de alta qualidade podem exigir tecnologias alternativas. O consumo de energia do filtro eletroquímico foi estimado para a degradação de E2 e EE2 em ambas as matrizes de água, água ultrapura e águas residuais após tratamento secundário, usando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito. As *Figuras 5.18 e 5.19* apresentam o consumo energético requerido para a remoção dos estrogênios nas duas matrizes aquosas, bem como a corrente de estado estacionário para cada condição.



**Figura 5.18– Consumo energético requerido para remoção de E2 e EE2 em água ultrapura após 5 h de filtração eletroquímica com NC em diferentes tensões**

**([E2]<sub>0</sub>=[EE2]<sub>0</sub> = 37 μM, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>0</sub> = 10 mM, J = 1,5 mL.min<sup>-1</sup>)**



**Figura 5.19**– Consumo energético requerido para remoção de E2 e EE2 em efluente real após 5 h de filtração eletroquímica com NC em diferentes tensões ( $[E2]_0=[EE2]_0 = 37 \mu M$ ,  $[Na_2SO_4]_0 = 10 mM$ ,  $J = 1,5 mL \cdot min^{-1}$ )

De acordo com a **Figura 5.18**, o consumo de energia aumentou 5,9 vezes e 6,1 vezes para E2 e EE2, respectivamente, quando a tensão aplicada foi aumentada de 1,0 V para 2,5 V usando água ultrapura. Aumentos de 9,4 vezes para E2 e 3,4 vezes para EE2 foram obtidos usando águas residuais urbanas nas mesmas condições (**Figura 5.19**). Considerando que a energia necessária para remover a atividade estrogênica a 2,5 V foi de  $0,014 \pm 0,001 kWh \cdot m^{-3}$  para água ultrapura e  $0,021 \pm 0,001 kWh \cdot m^{-3}$  para efluente real, os resultados mostram que a filtração eletroquímica utilizando NC é um processo viável para polimento de efluentes visando reduzir a atividade estrogênica. Se comparado, por exemplo, com o custo energético atual de outros tratamentos terciários de águas residuárias, como desinfecção UV ( $0,045 - 0,110 kWh m^{-3}$ ) (VECITIS; GAO; LIU, 2011), o filtro eletroquímico demonstrou ser um processo de ótima relação custo-benefício.



## 6. CONCLUSÃO

A filtração eletroquímica com nanotubos de carbono (NC) foi aplicada com sucesso para remover os estrogênios E2 e EE2, obtendo remoções de estrogênio de até 99,1% em água ultrapura e 96,3% em efluentes real s mediante uma tensão total aplicada de 2,5 V e após 5 h de reação ( $[E2]_0 = [EE2]_0 = 37 \mu\text{M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 10 \text{ mM}$ ,  $J = 1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). A análise da superfície dos NC por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS) antes e depois do tratamento mostrou que subprodutos resultantes da oxidação dos compostos orgânicos aderiram à superfície do NC e provavelmente podem ser a causa da polimerização do eletrodo. Variáveis como vazão, tensão aplicada e tempo de reação devem ser otimizadas para evitar o acúmulo de substâncias orgânicas na superfície anódica do NC, o que pode causar passivação do NC e, conseqüentemente, reduzir a eficiência do processo.

A atividade estrogênica foi consideravelmente reduzida sob tensões totais superiores a 1,5 V em ensaios com água ultrapura, e níveis mínimos de EQ-E2 foram alcançados aplicando uma tensão total de 2,5 V. A estrogenicidade residual observada em 2,5 V está provavelmente associada à presença de uma concentração remanescente de estrogênios, o que sugere a não formação de intermediários estrogênicos.

O consumo de energia do filtro eletroquímico a 2,5 V foi estimado em  $0,014 \pm 0,001 \text{ kWh m}^{-3}$  para água ultrapura e  $0,021 \pm 0,001 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$  para efluente real (pós-secundário), indicando a viabilidade da filtração eletroquímica como processo de polimento para reduzir a atividade estrogênica.

O desempenho positivo do filtro eletroquímico de NC na remoção de compostos desreguladores endócrinos e sua eficiência na remoção de atividade estrogênica revelam uma aplicação promissora desta tecnologia para tratamento de água e esgoto.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade deste trabalho, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar as cinéticas de reação em termos de matéria orgânica dissolvida;
- Identificar os subprodutos formados após o processo de filtração eletroquímica e avaliação de sua atividade estrogênica;
- Avaliar a eficiência do processo de filtração eletroquímica utilizando nanotubos de carbono dopados com óxidos metálicos, de modo a diminuir a quantidade de nanomaterial e reduzir o custo do processo;
- Funcionalizar e/ou dopar a membrana de NC de modo a torná-la mais resistente à maiores tensões, otimizar a reatividade do anodo, reduzir o tempo de experiência e/ou prolongar a vida útil do material.

## 8. REFERÊNCIAS

AL-KHATEEB, L. A. *et al.* Adsorption behavior of estrogenic compounds on carbon nanotubes from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 20, n. 3, p. 916–924, 2014.

AZZOUZ, A.; BALLESTEROS, E. Trace analysis of endocrine disrupting compounds in environmental water samples by use of solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A** v. 1360, p. 248–257, 2014.

BARREIROS, L. *et al.* Analysis of 17- $\beta$ -estradiol and 17- $\alpha$ -ethinylestradiol in biological and environmental matrices — A review. **Microchemical Journal** v. 126, p. 243–262, 2016.

BARRIOS-ESTRADA, C. *et al.* Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. **Science of The Total Environment** v. 612, p. 1516–1531, 2018.

BARROSO SOARES, R. Comparative Analysis of the Energy Consumption of Different Wastewater Treatment Plants. **International Journal of Architecture, Arts and Applications** v. 3, n. 6, p. 79, 2017.

BILA, D. *et al.* Estrogenic activity removal of 17 $\beta$ -estradiol by ozonation and identification of by-products. **Chemosphere** v. 69, n. 5, p. 736–746, 2007.

BIRKETT, J.W.; LESTER, J.N. **Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes**. Boca Raton, Florida, USA: IWA publishing, 2002. .

BODZEK, M.; DUDZIAK, M. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes. **Desalination** v. 198, n. 1–3, p. 24–32, 2006.

BORTHAKUR, P. *et al.* Adsorption of 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol and  $\beta$ -estradiol on graphene oxide surface: An experimental and computational study. **Journal of Molecular Liquids** v. 269, p. 160–168, 2018.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology** v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

COMBALBERT, S.; HERNANDEZ-RAQUET, G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. **Applied Microbiology and Biotechnology** v. 86, n. 6, p. 1671–1692, 2010.

CONG, V. H.; IWAYA, S.; SAKAKIBARA, Y. Removal of estrogens by electrochemical oxidation process. **Journal of Environmental Sciences** v. 26, n. 6, p. 1355–1360, 2014.

CUNHA, D. L. D. *et al.* Regulamentação do estrogênio sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. **Cadernos de Saúde Pública** v. 32, n. 3, 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102-311X2016000300401&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-311X2016000300401&lng=pt&tlng=pt)>. Acesso em: 12 out. 2018.

CZECH, B.; BUDA, W. Photocatalytic treatment of pharmaceutical wastewater using new multiwall-carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Environmental Research** v. 137, p. 176–184, 2015.

DARBRE, P. D. The history of endocrine-disrupting chemicals. **Current Opinion in Endocrine and Metabolic Research** v. 7, p. 26–33, 2019.

DAS, T. N.; HUIE, R. E.; NETA, P. Reduction Potentials of SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>5</sub><sup>-</sup>, and S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>3-</sup> Radicals in Aqueous Solution. **The Journal of Physical Chemistry A** v. 103, n. 18, p. 3581–3588, 1999.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health** v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

DO NASCIMENTO, M. S. **Determinação de hormônios estrogênicos na água por cromatografia: uma revisão crítica de métodos analíticos**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá/Brasil, [S.d.].

DUAN, Q. *et al.* Adsorption of 17 $\beta$ -estradiol from aqueous solutions by a novel hierarchically nitrogen-doped porous carbon. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 533, p. 700–708, 2019.

ESTEBAN, S. *et al.* Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. **Science of The Total Environment** v. 466–467, p. 939–951, 2014.

FENT, K. Permanent fish cell cultures as important tools in ecotoxicology. **ALTEX 24** v. special issue, p. 26–28, 2007.

FILHO, R.W.R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E.M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology** v. 2, n. 3, p. 283–288, 2007.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects. **Journal of Hazardous Materials** v. 170, n. 2–3, p. 552–559, 2009.

GAN, P.; COMPTON, R. G.; FOORD, J. S. The Voltammetry and Electroanalysis of Some Estrogenic Compounds at Modified Diamond Electrodes. **Electroanalysis** v. 25, n. 11, p. 2423–2434, 2013.

GAO, G.; VECITIS, C. D. Doped Carbon Nanotube Networks for Electrochemical Filtration of Aqueous Phenol: Electrolyte Precipitation and Phenol Polymerization. **ACS Applied Materials & Interfaces** v. 4, n. 3, p. 1478–1489, 2012.

GAO, G.; VECITIS, C. D. Electrocatalysis aqueous phenol with carbon nanotubes networks as anodes: Electrodes passivation and regeneration and prevention. **Electrochimica Acta** v. 98, p. 131–138 , 2013.

GEISSEN, V. *et al.* Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research** v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GERRITY, D. *et al.* Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. **Water Research** v. 45, n. 5, p. 2155–2165, 2011.

GOLUB, D.; OREN, Y.; SOFFER, A. Electro adsorption, the electrical double layer and their relation to dimensional changes of carbon electrodes. **Carbon** v. 25, n. 1, p. 109–117, 1987.

GOODING, J. J. *et al.* Protein Electrochemistry Using Aligned Carbon Nanotube Arrays. **Journal of the American Chemical Society** v. 125, n. 30, p. 9006–9007, 2003.

GROVER, D.P. *et al.* Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water. **Journal of Hazardous Materials** v. 185, n. 2–3, p. 1005–1011 , 2011.

GUAN, T.; YAO, M. Use of carbon nanotube filter in removing bioaerosols. **Journal of Aerosol Science** v. 41, n. 6, p. 611–620 , 2010.

GUEDESMANIERO, M; MAIA BILA, D; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol by ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Science of The Total Environment** v. 407, n. 1, p. 105–115 , 15 dez. 2008.

GUILLÉN, D. *et al.* Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: Analytical, modeling and regulatory perspective. **Science of The Total Environment** v. 440, p. 236–252 , 2012.

GUNNARSSON, L. *et al.* Comparison of six different sewage treatment processes—Reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. **Science of The Total Environment** v. 407, n. 19, p. 5235–5242 , 2009.

HANSEN, K. M. S.; ANDERSEN, H. R. Energy Effectiveness of Direct UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of Estrogenic Chemicals in Biologically Treated Sewage. **International Journal of Photoenergy** v. 2012, p. 1–9 , 2012.

HE, H. *et al.* Dissolved organic matter mediates in the anaerobic degradation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in a coupled electrochemical and biological system. **Bioresource Technology** v. 292, p. 121924 , 2019.

HE, J. *et al.* Electrochemical removal of bisphenol A using a CNT-covered polyester yarn electrode. **Separation and Purification Technology** v. 110, p. 81–85, 2013.

HE, Q. *et al.* Electrochemical properties of estradiol at glassy carbon electrode modified with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. **Materials Science and Engineering: C** v. 23, n. 5, p. 621–625 , 2003.

HOUTMAN, C. J. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. **Journal of Integrative Environmental Sciences** v. 7, n. 4, p. 271–295, 2010.

HU, S. *et al.* Voltammetric behavior and determination of estrogens at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide. **Analytica Chimica Acta** v. 464, n. 2, p. 209–216, 2002.

HUANG, C.; SU, Y. Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths. **Journal of Hazardous Materials** v. 175, n. 1–3, p. 477–483, 2010.

JARDIM, W. F. *et al.* An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology** v. 84, p. 3–8, 2012.

JENSEN, O.; WU, H. Urban water security indicators: Development and pilot. **Environmental Science & Policy** v. 83, p. 33–45, 2018.

JIANG, J.; ZHOU, Z.; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. **Microchemical Journal** v. 110, p. 292–300, 2013.

JIANG, Q. *et al.* Effect of hydraulic retention time on the performance of a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor system for micropollutants removal from municipal wastewater. **Bioresource Technology** v. 247, p. 1228–1232, 2018.

JOHNSON, A. C.; WILLIAMS, Richard J. A Model To Estimate Influent and Effluent Concentrations of Estradiol, Estrone, and Ethinylestradiol at Sewage Treatment Works. **Environmental Science & Technology** v. 38, n. 13, p. 3649–3658, 2004.

JOSEPH, L. *et al.* Adsorption of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. **Desalination** v. 281, p. 68–74, 2011.

JOSEPH, L. *et al.* Removal of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. **Separation and Purification Technology** v. 107, p. 37–47, 2013.

KABIR, E. R.; RAHMAN, M. S.; RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. **Environmental Toxicology and Pharmacology** v. 40, n. 1, p. 241–258, 2015.

KIRAN KUMAR, A.; VENKATA MOHAN, S. Removal of natural and synthetic endocrine disrupting estrogens by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) as adsorbent: Kinetic and mechanistic evaluation. **Separation and Purification Technology** v. 87, p. 22–30, 2012.

KUNZ, P. Y. *et al.* Effect-based tools for monitoring estrogenic mixtures: Evaluation of five in vitro bioassays. **Water Research** v. 110, p. 378–388, 2017.

LANZARINI-LOPES, M. *et al.* Electrical energy per order and current efficiency for electrochemical oxidation of p-chlorobenzoic acid with boron-doped diamond anode. **Chemosphere** v. 188, p. 304–311, 2017.

LI, W. *et al.* Comparative study of estrogenic potencies of estradiol, tamoxifen, bisphenol-A and resveratrol with two in vitro bioassays. **Environment International** v. 30, n. 3, p. 329–335, 2004.

LIMA, D. R. S. *et al.* EVALUATION OF REMOVAL OF PHARMACEUTICALS AND ENDOCRINE DISRUPTERS IN DRINKING WATER BY CLARIFICATION AT BENCH SCALE. **Química Nova**, 2014. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140126>>. Acesso em: 4 dez. 2019.

LIU, B.; LIU, X. Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. **Science of The Total Environment** v. 320, n. 2–3, p. 269–274, 2004.

LIU, H. *et al.* Quantitative 2D electrooxidative carbon nanotube filter model: Insight into reactive sites. **Carbon** v. 80, p. 651–664, 2014.

LIU, H.; VAJPAYEE, A.; VECITIS, C. D. Bismuth-Doped Tin Oxide-Coated Carbon Nanotube Network: Improved Anode Stability and Efficiency for Flow-Through Organic Electrooxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces** v. 5, n. 20, p. 10054–10066, 23, 2013.

LIU, H.; VECITIS, C. D. Reactive Transport Mechanism for Organic Oxidation during Electrochemical Filtration: Mass-Transfer, Physical Adsorption, and Electron-Transfer. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 116, n. 1, p. 374–383, 12, 2012.

LIU, Y. *et al.* A graphene-based electrochemical filter for water purification. **J. Mater. Chem. A** v. 2, n. 39, p. 16554–16562, 2014.

LIU, Y. *et al.* Degradation of the Common Aqueous Antibiotic Tetracycline using a Carbon Nanotube Electrochemical Filter. **Environmental Science & Technology** v. 49, n. 13, p. 7974–7980, 2015.

LIU, Y.; HU, C.; LO, S.. Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes. **Journal of Hazardous Materials** v. 366, p. 592–605, 2019.

LUO, Y. *et al.* Removal and fate of micropollutants in a sponge-based moving bed bioreactor. **Bioresource Technology** v. 159, p. 311–319, 2014.

MAHER, E. K. *et al.* Analysis of operational parameters, reactor kinetics, and floc characterization for the removal of estrogens via electrocoagulation. **Chemosphere** v. 220, p. 1141–1149, 2019.

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

MBOULA, V. M. *et al.* Photocatalytic degradation of estradiol under simulated solar light and assessment of estrogenic activity. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 162, p. 437–444, 2015.

MURUGANANTHAN, M. *et al.* Electrochemical degradation of 17 $\beta$ -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. **Electrochimica Acta** v. 52, n. 9, p. 3242–3249, 2007.

NCIBI, M. C.; SILLANPÄÄ, M. Optimized removal of antibiotic drugs from aqueous solutions using single, double and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials** v. 298, p. 102–110, 2015.

OROZCO-HERNÁNDEZ, L. *et al.* 17- $\beta$ -Estradiol: Significant reduction of its toxicity in water treated by photocatalysis. **Science of The Total Environment** v. 669, p. 955–963, 2019.

PAN, B.; XING, B. Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. **Environmental Science & Technology** v. 42, n. 24, p. 9005–9013, 2008.

PEIGNEY, A. *et al.* Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon** v. 39, n. 4, p. 507–514, 2001.

PEÑA-GUZMÁN, C. *et al.* Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management** v. 237, p. 408–423, 2019.

PESSOA, Germana P. *et al.* Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of The Total Environment** v. 490, p. 288–295, 2014.

RHIND, S.M. *et al.* Effect of duration of exposure to sewage sludge-treated pastures on liver tissue accumulation of persistent endocrine disrupting compounds (EDCs) in sheep. **Science of The Total Environment** v. 409, n. 19, p. 3850–3856, 2011.

ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. **Environmental Toxicology and Chemistry** v. 15, n. 3, p. 241–248, 1996.

SALCI, B.; BIRYOL, I. Voltammetric investigation of  $\beta$ -estradiol. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis** v. 28, n. 3–4, p. 753–759, 2002.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal** v. 8, n. 1, p. 15, 2014.

SCHÄFER, A. I.; AKANYETI, I.; SEMIÃO, A.J.C. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. **Advances in Colloid and Interface Science** v. 164, n. 1–2, p. 100–117, 2011.

SEGNER, H. *et al.* Impact of environmental estrogens on Yfish considering the diversity of estrogen signaling. **General and Comparative Endocrinology** v. 191, p. 190–201, 2013.

SERVOS, M.R. *et al.* Distribution of estrogens, 17 $\beta$ -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment** v. 336, n. 1–3, p. 155–170, 2005.



SI, X. *et al.* Effects of effluent organic matters on endocrine disrupting chemical removal by ultrafiltration and ozonation in synthetic secondary effluent. **Journal of Environmental Sciences** v. 76, p. 57–64, 2019.

SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. **Environmental Pollution** v. 165, p. 38–58, 2012.

SIMATE, G. S. *et al.* The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes. **Water Research** v. 46, n. 4, p. 1185–1197, 2012.

SNYDER, S. A. *et al.* Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination** v. 202, n. 1–3, p. 156–181, 2007.

SUIDAN, M. T. *et al.* Challenges in Biodegradation of Trace Organic Contaminants-Gasoline Oxygenates and Sex Hormones. **Water Environment Research** v. 77, n. 1, p. 4–11, 2005.

SUN, W. *et al.* Effect of inorganic nanoparticles on 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethynylestradiol adsorption by multi-walled carbon nanotubes. **Environmental Pollution** v. 205, p. 111–120, 2015.

TEODOSIU, C. *et al.* Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production** v. 197, p. 1210–1221, 2018.

TIAN, Y. *et al.* Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals. **Chemical Engineering Journal** v. 210, p. 557–563, 2012.

VECITIS, C. D.; GAO, G.; LIU, H. Electrochemical Carbon Nanotube Filter for Adsorption, Desorption, and Oxidation of Aqueous Dyes and Anions. **The Journal of Physical Chemistry C** v. 115, n. 9, p. 3621–3629, 2011.

WANG, J. *et al.* Simultaneous Removal of Estrogens and Antibiotics from Livestock Manure Using Fenton Oxidation Technique. **Catalysts** v. 9, n. 8, p. 644, 2019.

WANG, X. *et al.* Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. **Journal of Power Sources** v. 158, n. 1, p. 154–159, 2006.

WESTERHOFF, P. *et al.* Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. **Environmental Science & Technology** v. 39, n. 17, p. 6649–6663, 2005.

WOLTERS, J.; TAGLIAVINI, M.; SCHÄFER, A. I. Removal of steroid hormone micropollutants by UF-PBSAC composite in presence of organic matter. **Journal of Membrane Science** v. 592, p. 117–315, 2019.

WU, J. *et al.* Highly efficient electroosmotic flow through functionalized carbon nanotube membranes. **Nanoscale** v. 3, n. 8, p. 3321, 2011.

XUE, A. *et al.* Electro-oxidation of perfluorooctanoic acid by carbon nanotube sponge anode and the mechanism. **Chemosphere** v. 141, p. 120–126, 2015.

YANG, W. *et al.* Removal of five selected pharmaceuticals by coagulation in the presence of dissolved humic acids and kaolin. **Desalination and Water Treatment** v. 54, n. 4–5, p. 1134–1140, 2015.

YING, G.; KOOKANA, R. S; RU, Y. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International** v. 28, n. 6, p. 545–551, 2002.

ZHANG, L. *et al.* Preparation of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration. **Electrochimica Acta** v. 117, p. 192–201, 2014.