

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química

Vanessa Mazim Obermüller Carvalho da Silva

**Avaliação técnica e econômica de processo oxidativo avançado
para remoção de hormônio em água**

Rio de Janeiro
2019

Vanessa Mazim Obermüller Carvalho da Silva

**Avaliação técnica e econômica de processo oxidativo avançado
para remoção de hormônio em água**

Projeto final apresentado como exigência para
obtenção do grau de Bacharelado em Química
Industrial da Universidade Federal do Rio de
Janeiro.

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca

Coorientadoras: Carolina Gomes Moreira

Aline Marques Ferreira Linhares

Rio de Janeiro

2019

Da Silva, Vanessa Mazim Obermüller Carvalho.

AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO PARA REMOÇÃO DE HORMÔNIO EM ÁGUA / Vanessa Mazim Obermüller Carvalho da Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2019 – 59f.

Projeto final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2019.

Orientadoras: Fabiana Valéria da Fonseca e Carolina Gomes Moreira

1. EE2. 2. UV/H₂O₂. 3. Tratamento de água. 4. Avaliação econômica. 5. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ) 6. Fabiana Valéria da Fonseca / Carolina Gomes Moreira / Aline Marques Ferreira Linhares

I. Avaliação técnica e econômica de processo oxidativo avançado para remoção de hormônio em água

Vanessa Mazim Obermüller Carvalho da Silva

**Avaliação técnica e econômica de processo oxidativo avançado
para remoção de hormônio em água**

Projeto final em Química Industrial submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharelado em Química Industrial.

Aprovado por:

Felipe Sombra dos Santos, D. Sc.

Valéria Castro de Almeida, D. Sc.

Viviane Nascimento da Silva e Sá, M. Sc.

Orientado por:

Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc.

Aline Marques Ferreira Linhares, M. Sc.

Carolina Gomes Moreira, M. Sc.

Rio de Janeiro

2019

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, por todos os valores que me foram ensinados e pela confiança depositada em mim, que me trouxe até esta universidade.

Ao meu pai, por todo o sacrifício, estímulo, caronas e por fabricar nosso reator.

À minha irmã, por me salvar e permitir a conclusão de um dos muitos sonhos que tenho.

Ao meu namorado, por aliviar o estresse do dia a dia, ~~pelos quilinhos a mais~~ e por não entender nada de química, mas achar o trabalho ótimo.

À minha orientadora, Fabiana, por aceitar me orientar quando propus este trabalho e pela confiança que sempre depositou em mim.

Às minhas coorientadoras, Aline e Carol, por todo o apoio e atenção.

À minha amiga, Mariana, por tudo que enfrentamos durante a graduação e pelas doses duplas.

Ao LabTare e ao LES, por permitirem a concretização deste trabalho.

RESUMO

DA SILVA, Vanessa Mazim Obermüller Carvalho. Avaliação técnica e econômica de processo oxidativo avançado para remoção de hormônio em água. Orientadoras: Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc. / Carolina Gomes Moreira, M. Sc. / Aline Marques Ferreira Linhares, M. Sc. Rio de Janeiro: ESCOLA DE QUÍMICA / UFRJ, 2019.

O avanço tecnológico da indústria química teve grande importância no desenvolvimento de novos produtos, como os fármacos, que auxiliam na cura ou no tratamento de diversas doenças. Contudo, alguns desses compostos, como o 17- α etinilestradiol (EE2), permanecem na natureza, atuando como desreguladores endócrinos. O presente trabalho objetivou avaliar a eficácia da remoção de EE2 em água, propondo o sistema UV/H₂O₂ como tratamento, e realizar uma avaliação econômica preliminar deste processo aplicado à indústria de cervejas artesanais. A condição de maior custo-benefício ocorreu com a relação mássica [EE2]:[H₂O₂] igual a 0,84:100 e dosagem de UV igual a 48,96 kJ.m⁻², resultando em uma porcentagem de remoção de 69,05%. A partir da análise econômica pelo método da Taxa de Retorno do Investimento (TIR), concluiu-se que este processo é economicamente inviável após obtenção de TIR igual a 2%.

Palavras-chave: EE2; UV/H₂O₂; Água; Avaliação econômica preliminar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Síntese do etinilestradiol a partir do estrogênio estrona	14
Figura 2 - Vendas de contraceptivos por continente entre 1994 e 2004. Adaptado de WHO (2007).	16
Figura 3 - Alterações causadas pelos DE nos receptores do sistema endócrino.....	18
Figura 4 - Sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.	21
Figura 5 - Extração em fase sólida utilizando cartucho.	22
Figura 6- Diagrama de blocos referente à parte experimental este projeto.....	28
Figura 7 - Foto do sistema UV/ H ₂ O ₂	30
Figura 8 - Foto do interior do sistema UV/ H ₂ O ₂	30
Figura 9 - Foto do sistema de extração EFS utilizado neste estudo.	32
Figura 10 - Processo proposto neste projeto.....	36
Figura 11 - Cromatograma e curva analítica das injeções em diversas concentrações para a construção da curva analítica de 500 µg.L ⁻¹ dos hormônios.	40
Figura 12 – Cromatograma e curva analítica das injeções em diversas concentrações para a construção da curva analítica de 50 µg.L ⁻¹ dos hormônios....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do EE2.	15
Tabela 2 - Concentração de EE2 em ambientes aquáticos de diversos países.....	18
Tabela 3 - Efeitos da exposição de espécies aquáticas ao EE2.	19
Tabela 4 - Mecanismos de ação do radical hidroxila.....	23
Tabela 5 - Exemplos de Processos Oxidativos Avançados. Adaptado de DEZOTTI (2008).....	24
Tabela 6 - Compilação de estudos referentes à remoção de EE2 por POA.	25
Tabela 7 - Características das lâmpadas de baixa e média pressão de vapor de mercúrio. Adaptado de RUAS (2008).....	26
Tabela 8 - Compilado de estudos sobre a degradação de EE2 com UV/H ₂ O ₂	27
Tabela 9 - Planejamento experimental para o tratamento de EE2 por UV/H ₂ O ₂	31
Tabela 10 - Estudo da influência do aumento do valor das variáveis sobre a eficiência da degradação de EE2.....	31
Tabela 11 - Composição da fase móvel.	34
Tabela 12 - Concentrações de curva analítica de 500 µg.L ⁻¹ de EE2.	34
Tabela 13 - Concentrações de curva analítica de 50 µg.L ⁻¹ de EE2.	34
Tabela 14 - Valores de R, R ² , LD e LQ e as equações obtidas a partir das curvas analíticas dos EE2.....	39
Tabela 15 - Concentrações finais de EE2 e porcentagem de remoção de EE2 após tratamento com UV/H ₂ O ₂ na primeira etapa.....	41
Tabela 16 - Concentrações finais de EE2 e porcentagem de remoção de EE2 após tratamento UV/H ₂ O ₂ na segunda etapa.....	42
Tabela 17 - Equipamentos para sistema UV/H ₂ O ₂ e seus respectivos custos.	44
Tabela 18 - Custos energéticos dos equipamentos	45
Tabela 19 - Compilação de dados para a construção do DRE e do Fluxo de Caixa. Adaptado de SOUZA E LANG (2014).	47
Tabela 20 - Depreciação dos equipamentos no período de 10 anos.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

·OH	Radical Hidroxila
C17	Carbono na posição 17 da molécula
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO ₂	Dióxido de Carbono
DE	Desregulador Endócrino
EE2	17- α etinilestradiol
EFS	Extração em Fase Sólida
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FDA	Food and Drug Administration
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol/água
LD	Limite de Detecção
LES	Laboratório de Engenharia Sanitária
LQ	Limite de Quantificação
O ₃	Ozônio
PND5	Pesquisa Nacional de Demografia e Saúde
POA	Processo Oxidativo Avançado
PR	Potência Relativa
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UV	Ultravioleta
VPL	Valor Presente Líquido
VTG	Vitelogenina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 17- α Etilestradiol	14
3.1.1 Origem e Propriedades.....	14
3.1.2 Consumo	15
3.1.3 Impacto Ambiental	16
3.2 Quantificação Analítica	20
3.3 Processos Oxidativos Avançados.....	23
3.3.1 UV/H ₂ O ₂	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Reagentes.....	28
4.2 Matriz Avaliada.....	28
4.3 Lavagem das Vidrarias	29
4.4 Processo Oxidativo Avançado – Sistema UV/H ₂ O ₂	29
4.5 Extração em Fase Sólida	31
4.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	33
4.8 Estimativa de custo	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Otimização da metodologia cromatográfica	39
5.2 Degradação de EE2 por UV/H ₂ O ₂	41
5.3 Análise econômica preliminar	43
5.3.1 Investimento inicial.....	43
5.3.2 Custo operacional	44
5.3.3 Depreciação adicional.....	46
6 CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS.....	50
ANEXO I	59

1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos da indústria química resultaram em uma grande transformação social ao longo dos anos. Cada vez mais novos produtos vêm sendo desenvolvidos e utilizados em larga escala pela população, como fármacos, produtos de uso pessoal, surfactantes e pesticidas. Porém, algumas substâncias presentes nessas cadeias produtivas ou até mesmo nos produtos finais podem ser nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, sendo consideradas substâncias poluentes (LUO, *et al.*, 2014; ABIQUIM, 2013).

Recentemente, novas substâncias poluentes foram identificadas em nível traço, sendo chamadas micro poluentes. Os micro poluentes, ou poluentes emergentes, são encontrados em concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} , e conhecidos por sua capacidade em causar efeitos adversos aos organismos expostos a eles. Uma das principais preocupações com estes micro poluentes consiste na sua capacidade de interferir no sistema endócrino de seres humanos e animais, alterando ou inibindo suas funções biológicas (BILA & DEZOTTI, 2007; LUO, *et al.*, 2014).

Dentre a vasta lista de contaminantes orgânicos classificados como desreguladores endócrinos (DE), substâncias capazes de alterar a atividade hormonal dos organismos vivos, está o composto sintético 17- α etinilestradiol (EE2). Dentre os compostos estrogênicos usados pelas indústrias farmacêuticas, o EE2 é o mais aplicado na fabricação de contraceptivos orais combinados, indicados no tratamento de acne, ovários policísticos e endometriose em mulheres (DELUCIA, 2014; STECKERT, NUNES, & ALANO, 2016).

A principal forma de contaminação por EE2 é através do despejo de esgoto *in natura* em águas superficiais. Segundo Melo (2009), apenas 20,2% dos municípios brasileiros possuem serviços de coleta e tratamento de esgoto doméstico. Dos 79,8% restantes, 32% oferecem apenas coleta e 47,8% dos municípios não apresentam coleta de esgoto, sendo este lançado diretamente nos corpos hídricos (BILA & DEZOTTI, 2007; MELO, *et al.*, 2009).

Estudos indicam que os tratamentos convencionais do esgoto sanitário não asseguram a remoção deste micro poluente, sendo necessária a pesquisa de métodos alternativos e/ou o aprimoramento de tecnologias já existentes, que tornem possível a eliminação (ou redução) deste contaminante (CUNHA, 2014).

Como contribuição ao desenvolvimento de técnicas passíveis de implementação, este trabalho objetivou o emprego de processo oxidativo avançado (POA) em água ultrapura contendo EE2 em concentrações similares às encontradas em matrizes aquosas.

2 OBJETIVO

Este estudo visa à degradação de EE2 em solução aquosa, através da exposição à radiação ultravioleta (UV) em presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Os objetivos específicos são:

- determinar as melhores condições dos parâmetros dose de UV e concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de EE2 por POA;
- analisar a eficácia da degradação de EE2 em água ultrapura no sistema UV/ H_2O_2 ;
- realizar avaliação dos custos preliminares para processo contínuo aplicada à indústria de bebidas; e
- determinar a viabilidade econômica do processo na indústria de bebidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

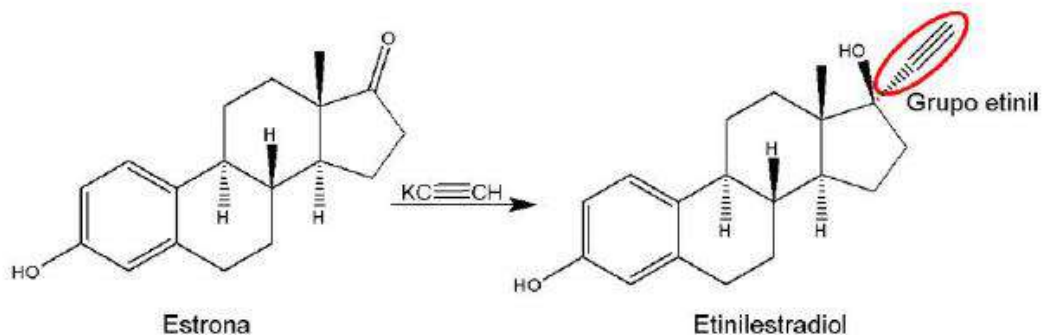
3.1 17- α Etinilestradiol

3.1.1 Origem e Propriedades

O principal hormônio sexual feminino excretado pelos ovários e responsável por regular os ciclos menstruais é o estradiol. Apesar de sua fácil absorção por via oral, sua utilização em contraceptivos orais não é viável, por ser rapidamente degradado pelo fígado em sua primeira passagem hepática. Sendo assim, fez-se necessária a busca por um composto resistente às ações deste órgão, para que contraceptivos orais fossem produzidos com maior eficácia (GOODMAN & GILMAN, 2005).

Em 1938, os cientistas Walter Hohlweg e Hans Herloff Inhoffen, sintetizaram o 17- α etinilestradiol a partir da substituição por um grupo etinil ao carbono 17 (C17) da estrona, segundo principal estrógeno feminino, conforme ilustrado na Figura 1. A presença do grupamento etinil inibe o metabolismo em sua primeira passagem pelo fígado, tornando-o mais resistente, o que possibilitou o desenvolvimento de contraceptivos orais combinados (JORNAL FÜR REPRODUKTIONSMEDIZIN UND ENDOKRINOLOGIE, 2011; USA PATENT N°. 2265976, 1941).

Figura 1 - Síntese do etinilestradiol a partir do estrogênio estrona



Fonte: Química Nova Interativa

Este fármaco apresenta grupamento hidroxila e etinila em seu C17, além de um grupamento fenólico, que pode estar relacionado ao potencial estrogênico de certas substâncias. Quando em pó, apresenta coloração branca, é inodoro e praticamente insolúvel em água. Tal fato pode ser explicado por este composto apresentar um coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) moderado, que pode ser lido como uma medida de sua hidrofobicidade, conforme mostrado na Tabela 1, juntamente com as demais propriedades físico-químicas (CUNHA, 2014; SILVA, 2016):

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do EE2.

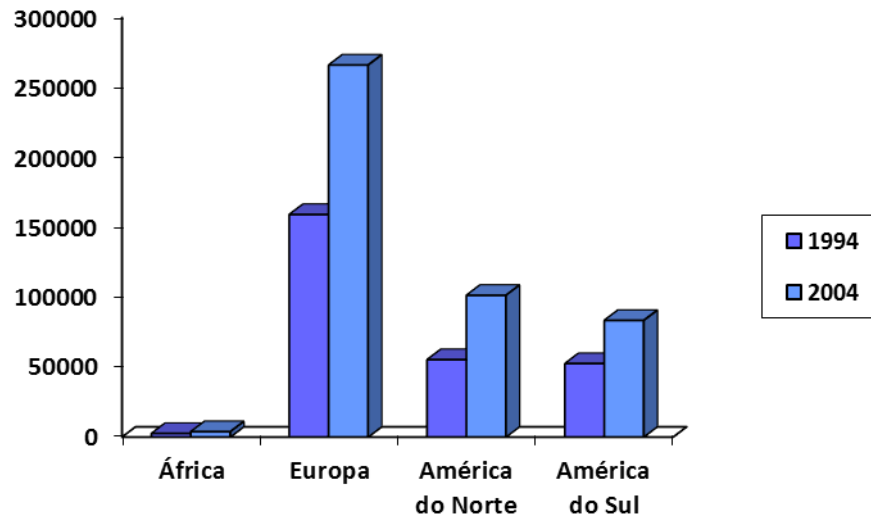
Propriedades	Valores de referência
CAS	57-63-6
Fórmula	$C_{20}H_{24}O_2$
Peso molecular	$296,40 \text{ g.mol}^{-1}$
Comprimento de onda (λ)	278 nm
Solubilidade em água utrapura	$4,83 \text{ mg.L}^{-1}$
$\log K_{ow}$	3,67

Fonte: Pubchem.

3.1.2 Consumo

Desde a aprovação pela *Food and Drug Administration* (FDA), em 1960, o uso de contraceptivos orais não para de crescer. Programas governamentais para o planejamento familiar têm grande participação neste cenário, principalmente em países com elevadas taxas de fecundidade, como China e Índia. Segundo a Folha de São Paulo (2017), o mercado de contraceptivos orais chegou a R\$ 3,2 bilhões no Brasil em 2017. Na Figura 2, pode-se observar o aumento das vendas de contraceptivos combinados contendo EE2, em alguns continentes, entre 1994 e 2004. O fato de tais dados estarem desatualizados mostra que ainda não há um maior destaque para o impacto causado por este mercado.

Figura 2 - Vendas de contraceptivos por continente entre 1994 e 2004. Adaptado de WHO (2007).



No Brasil, segundo o último relatório levantado pela Pesquisa Nacional de Demografia e Saúde (PNDS), em 2006, com participação de 15.575 mulheres, 71,3% fizeram ou fazem uso de pílulas anticoncepcionais. No consumo humano, por meio de contraceptivos orais, a dosagem de EE2 pode variar entre 10 e 50 µg, dependendo do fabricante, e seu uso é indicado para prevenção de gravidez, tratamento de endometriose e tratamento paliativo em pacientes portadores de câncer de mama e de próstata (IBGE, 2018; IARC, 2012; LUCENA, 2013).

Além do consumo humano, o EE2 é empregado como agente anabolizante na agropecuária, de forma a aumentar a eficiência alimentar e estimular o ganho de peso dos animais e como estimulante no crescimento de peixes (DUARTE; SILVA; & MEIRELLES, 2002; TRES & KNAPIK, 2017).

3.1.3 Impacto Ambiental

Processos antropológicos e ambientais provocam um aumento constante nas emissões de poluentes para a atmosfera, litosfera e hidrosfera, tornando as contaminações ambientais inevitáveis. O EE2, composto sintetizado industrialmente, não é passível de degradação por ação de bactérias e micro-organismos, ou seja, não é biodegradável, portanto, contribui para os processos de bioacumulação e biomagnificação (ROCHA; ROSA; & CARDOSO, 2009).

A presença de EE2 em ambientes aquáticos pode estar relacionada à aquicultura, ao despejo de esgoto sanitário e ao despejo de efluentes de indústrias farmacêuticas e agropecuárias (BILA & DEZOTTI, 2003).

Em humanos, ao chegar ao intestino delgado, o EE2 passa por um processo de conjugação com sulfato, resultando em uma mistura de conjugado e não conjugado, que é levada pela veia porta até o fígado. No fígado, o processo de conjugação com sulfato e/ou glicuronídeos é concluído e o processo de metabolização se inicia. Após esta etapa lenta de hidroxilação no fígado, o fármaco segue para a vesícula biliar, onde é secretado com a bÍlis e transportado para o intestino. De volta ao intestino, a fração hidroxilada pode ser eliminada pelas fezes, enquanto a fração não hidroxilada pode ser hidrolisada e reabsorvida (CANO; ROURA; & CORTIT, 1997; SALES; ROCHA; & BRESSAN, 2015).

Lucena (2013) estima que 40% do EE2 na forma conjugada e inativa é excretado pela urina, enquanto os outros 60% são eliminados pelas fezes. No entanto, o EE2 age como desregulador endócrino apenas em sua forma ativa. A sugestão de alguns autores, como Al-Ansari *et al.* (2010), é que as bactérias presentes no esgoto, em especial *Escherichia Coli*, seriam capazes de desfazer essa conjugação, convertendo o EE2 em sua forma ativa novamente.

Além disso, os sistemas convencionais de tratamento de esgoto não são eficazes na remoção de EE2 a nível traço, o que agrava ainda mais a preocupação com a exposição do mesmo aos seres vivos (BILA & DEZOTTI, 2003).

Monitoramentos de DE em corpos hÍdricos apontam a presença dessas substâncias em solos, sedimentos marinhos, Águas superficiais e subterrâneas, efluentes e lodos de estações de tratamento de esgoto (ETE), além de Água potável. Um sumário das concentrações de EE2 encontradas nos ambientes aquáticos em alguns países do mundo pode ser analisado na Tabela 2 (BILA & DEZOTTI, 2007).

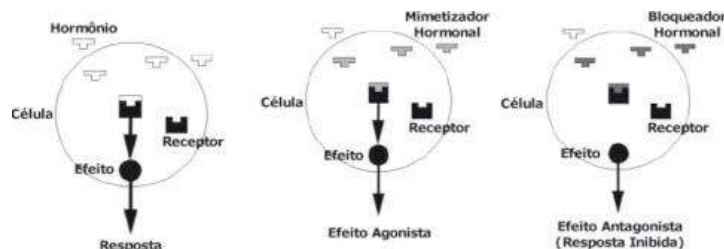
Tabela 2 - Concentração de EE2 em ambientes aquáticos de diversos países.

Composto	Classificação	Concentrações detectadas (ng.L ⁻¹)	Condições
EE2	Estrógeno sintético	< 0,2 - 7,6	Efluente de ETE (Países Baixos)
		1	Efluente de ETE (Alemanha)
		9	Efluente de ETE (Canadá)
		0,2 - 7,0	Efluente de ETE (Inglaterra)
		3 - 4,5	Efluente de ETE (França)
		2	Efluente de ETE (Suécia)
		5	Esgoto doméstico (Brasil)
		4,5	Esgoto doméstico (Suécia)
		< 0,1 - 4,3	Água superficial (Países Baixos)
		1-3	Água superficial (França)

Adaptado de Bila & Dezotti (2007)

Os DE são definidos como compostos que provocam alterações de diversas formas na atividade hormonal de seres vivos. Essas alterações podem se dar por: mimetização de um hormônio natural (efeito agonista), quando o DE simula o efeito deste hormônio de forma exagerada ou fora do tempo; bloqueio de receptores (efeito antagonista), quando o DE se liga ao receptor, impossibilitando a ação do hormônio natural nesta célula; desregulação da glândula, quando o DE interfere na síntese, transporte, metabolização ou excreção de hormônios, modificando suas concentrações no sangue (SCHLEICHER, 2013; CUNHA, 2014). A ilustração dos efeitos agonista e antagonista podem ser observadas abaixo, na Figura 3:

Figura 3 - Alterações causadas pelos DE nos receptores do sistema endócrino.



Fonte: Schleicher (2013)

Fatores como lipofilicidade, tempo de exposição, bioacumulação e persistência, além da concentração, são determinantes nos efeitos causados pelos DE. Alguns estudos mostram a relação desses fatores com os efeitos adversos observados, como mostrado na Tabela 3. De forma geral, os principais efeitos associados a estes compostos em animais são distúrbios da função reprodutiva, indução da síntese de vitelogenina (VTG) em machos, atraso na maturação e redução de peso de ovos, malformações embrionárias e alterações em expressões gênicas (CUNHA, 2014; BILA & DEZOTTI, 2007).

Tabela 3 - Efeitos da exposição de espécies aquáticas ao EE2.

Concentração de EE2 (ng.L ⁻¹)	Tempo de exposição (dias)	Efeitos observados	Espécie estudada	Referência
100	32	Aumento no índice hepatossomático Aumento da concentração de VTG em machos	<i>Chalcalburnus tarichi</i>	Kaptaner; Kankaya; & Ünal, 2009
17	60	Morte de 36 % dos indivíduos Feminização de machos Diminuição da fertilidade em machos	<i>Xenopus tropicalis</i>	Gyllenhammar, et al., 2009
840	89	Alteração de transcrições gênicas que afetam funções orgânicas Morte de 22 % dos indivíduos	<i>Xenopus laevis</i>	Tompsett, et al., 2014
16	28	Alterações no crescimento Deformidades físicas em 50 % dos indivíduos	<i>Pimephales promelas</i>	Länge, et al., 2001

Em seres humanos do sexo feminino, podem ser observados aumento da incidência de câncer de mama e de vagina, aumento de casos de endometriose e ovários policísticos, além de disfunção dos ovários, enquanto nos homens são observados aumento da incidência de câncer de testículo e de próstata, redução na

produção de esperma e, até mesmo, infertilidade. Dos efeitos comuns a ambos os sexos, estão doenças metabólicas, como diabetes e obesidade (CUNHA, 2014; BILA & DEZOTTI, 2007; GAMA, 2010; MOREIRA, 2014).

Na União Europeia, o EE2 foi incluso na lista de produtos químicos regulamentados por lei em águas superficiais através da regulamentação (UE) n° 39/2013, assumindo a responsabilidade de monitorar sua concentração e atender aos padrões de qualidade ambiental vigentes, até 2021. No Brasil, ainda não constam no Conama n° 357/2005 os hormônios naturais e sintéticos. Contudo, com base em diversos estudos a nível mundial sobre os efeitos dos desreguladores endócrinos, a expectativa é que o EE2 venha a ser incluso nas legislações que regulamentam a qualidade da água.

3.2 Quantificação Analítica

Na química analítica, existem poucas técnicas que permitem a avaliação de uma espécie química de forma isolada, sem a presença de interferentes. Ao se trabalhar com concentrações a nível traço, este problema se agrava ainda mais, pois qualquer tipo de contaminação da amostra analisada implicará em uma predominância deste contaminante em relação ao composto estudado (SKOOG, 2006; MOREIRA, 2016).

De forma a minimizar a ação destes interferentes, alguns processos de separação podem ser empregados, como a cromatografia. Este método consiste na utilização de uma fase móvel como transportadora da amostra através de uma fase estacionária. A separação ocorre pela diferença na velocidade de transporte de cada componente da amostra. Compostos com maior afinidade pela fase móvel são eluídos mais rapidamente se comparados aos que apresentam maior afinidade pela fase estacionária. Com o acoplamento de detectores, é possível identificar e quantificar os constituintes da amostra estudada (SKOOG, 2006; MOREIRA, 2016).

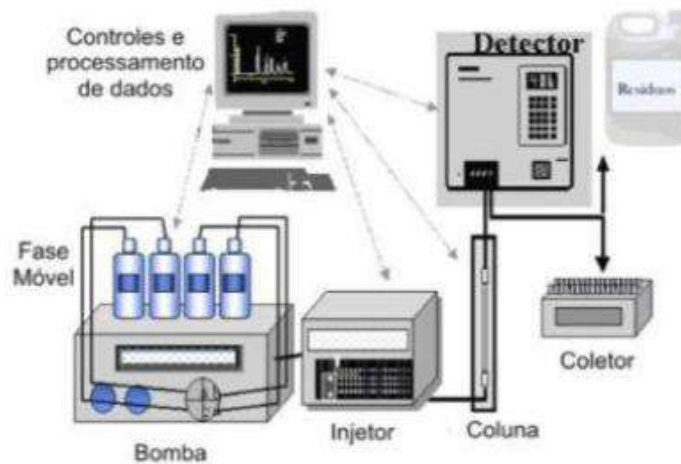
Em análises de compostos estrogênicos, como o EE2, geralmente são utilizadas cromatografia gasosa ou cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A

escolha entre as duas é determinada pelo tipo de amostra e o nível de especificidade do aparelho para o composto em questão (SILVA, 2016).

As fases estacionárias mais usadas para separação de compostos orgânicos por CLAE são as de fase reversa, com grupos C_{18} na base de sílica, enquanto as fases móveis costumam ser misturas de acetonitrila:água ($ACN:H_2O$) ou metanol:água ($MeOH:H_2O$). Para favorecer a ionização do analito, ajuste de pH pode ser feito utilizando ácido fórmico, amônia ou utilizando uma fase móvel tamponada (SILVA & COLLINS, 2011).

Devido à sua alta sensibilidade, o CLAE é amplamente utilizado em análises forenses, ambientais, bioquímicas, toxicológicas e farmacológicas. Esses equipamentos possuem aparatos para distribuição de solvente, válvula para injeção de amostra, coluna empacotada de alta pressão, um detector, escolhido de acordo com o composto a ser analisado, e um computador para processar os dados obtidos. Os componentes desse sistema podem ser observados na Figura 4 (HARRIS, 2011; SKOOG, 2006).

Figura 4 - Sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.



Fonte: Collins; Braga; & Bonato (2006)

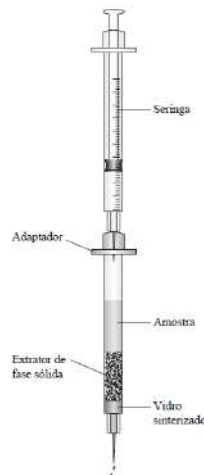
Em relação aos possíveis detectores para CLAE, os de UV têm sido os mais utilizados na determinação de micro poluentes em matrizes biológicas e ambientais devido ao seu baixo custo se comparados ao uso de espectrometria de massas.

Apesar de seu limite de detecção ($\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1}) ser superior ao do detector de massas (ng.L^{-1} a pg.L^{-1}), sua faixa é adequada para análise de EE2, conforme visto anteriormente na Tabela 2 (SILVA & COLLINS, 2011).

A extração em fase sólida (EFS), assim como a cromatografia, é um processo de separação, que pode ser realizado em membranas, colunas em forma de seringas ou cartuchos. Este processo é fundamentado nas interações de van der Waals, usando a fase sólida como adsorvente para separar analitos de polaridades diferentes (SKOOG, 2006; CHANG, *et al.*, 2009).

A fase sólida deve ser escolhida de acordo com a polaridade do composto que se deseja extrair. Para extrações de compostos hidrofóbicos, como no caso do EE2, é comum o uso de octadecil ligado à sílica. A Figura 5 ilustra um processo de extração em fase sólida, no qual uma seringa contendo a amostra é acoplada a um cartucho. Ao pressionar a seringa, a amostra se desloca ao longo do cartucho. Moléculas orgânicas são atraídas pela fase sólida, sendo assim, retiradas da solução. Em etapas posteriores, as mesmas podem ser recuperadas pela injeção de solventes polares (SKOOG, 2006).

Figura 5 - Extração em fase sólida utilizando cartucho.



Fonte: Skoog (2006)

No caso de soluções com concentrações muito pequenas, como ocorre com o EE2, uma alternativa é concentrá-los utilizando extração em fase sólida. Desta forma, um grande volume de amostra é injetado neste cartucho e, posteriormente,

as moléculas retidas na fase sólida são extraídas, com um volume pequeno de solvente orgânico. Uma vez extraído, este concentrado pode ser quantificado por técnicas cromatográficas. (SKOOG, 2006; MOREIRA, 2016).

3.3 Processos Oxidativos Avançados

Com a crescente preocupação relacionada aos poluentes emergentes e seus impactos, somado à ineficácia dos tratamentos convencionais de esgoto (tratamento preliminar, primário e secundário) na remoção de compostos de difícil degradação, as técnicas de tratamento terciário têm se mostrado uma excelente alternativa na degradação destes compostos (BILA & DEZOTTI, 2003; DEZOTTI, 2008).

O tratamento terciário é empregado na eliminação de poluentes específicos e/ou de substâncias que não tenham sido adequadamente removidas em etapas anteriores. Nesta categoria, estão inclusos os processos oxidativos avançados (ROCHA; ROSA; & CARDOSO, 2009).

Os POA são processos que utilizam o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) como oxidante forte, não seletivo, para promover a oxidação de compostos orgânicos de difícil degradação, permitindo a mineralização dos mesmos em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos ou gerando intermediários menos complexos. O mecanismo de ação deste oxidante dependerá da estrutura química do poluente, conforme mostra a Tabela 4 (DEZOTTI, 2008; FIOREZE; SANTOS; & SCHMACHTENBERG, 2014; LITTER & QUICI, 2010).

Tabela 4 - Mecanismos de ação do radical hidroxila.

Reações	Mecanismo de ação
$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	Abstração de átomo de hidrogênio
$\cdot\text{OH} + \text{RX} \rightarrow \text{HOArX}\cdot$	Transferência eletrônica
$\cdot\text{OH} + \text{ArX} \rightarrow \text{RX}^+ + \cdot\text{OH}$	Adição eletrofílica às duplas ligações

R – Cadeia alifática; Ar – Grupo aromático.

Os radicais hidroxila são capazes de reagir de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que oxidantes utilizados em processos oxidativos convencionais, como o ozônio (O_3), e apresentam um tempo de meia vida de, aproximadamente, 10 μs , devendo

ser gerado continuamente *in situ* por sua grande instabilidade (SUBTIL; MIERZWA; & HESPANHOL, 2009; RUAS, 2008).

Dentre as principais vantagens destes processos, podem-se destacar: sua inespecificidade, podendo ser empregado para diversos tipos de compostos; alta eficácia no tratamento de contaminantes em concentrações muito baixas; e, maioria dos casos, não há geração de resíduos. Algumas das suas desvantagens são os elevados custos de operação, devido ao consumo de energia, dificuldade de implementação em grande escala e a formação de subprodutos, que podem apresentar toxicidade superior ao composto de origem, sendo muitos destes mecanismos de reação ainda desconhecidos (FIOREZE; SANTOS; & SCHMACHTENBERG, 2014).

Os POA podem ter reações do tipo homogênea, onde são utilizados H_2O_2 , O_3 e/ou radiação UV, ou do tipo heterogênea, onde se aplicam óxidos ou metais fotoativos. Os processos fotoquímicos ocorrem em presença de energia luminosa, provenientes das lâmpadas UV. Um compilado desses processos é demonstrado na Tabela 5 (DEZOTTI, 2008).

Tabela 5 - Exemplos de Processos Oxidativos Avançados. Adaptado de DEZOTTI (2008).

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
<i>Fotoquímico</i>	H_2O_2/UV Foto-Fenton O_3/UV $O_3/H_2O_2/UV$	$TiO_2/O_2/UV$
<i>Não fotoquímico</i>	$O_3/^{\cdot}OH$ O_3/H_2O_2 Fe^{2+}/H_2O_2	$O_3/Catalisador$

Diversos estudos abordam a questão dos micro-poluentes, utilizando diferentes tipos de processos oxidativos avançados para sua remoção. A Tabela 6 mostra uma compilação de alguns estudos aplicados à remoção de EE2 por diferentes POA.

Tabela 6 - Compilação de estudos referentes à remoção de EE2 por POA.

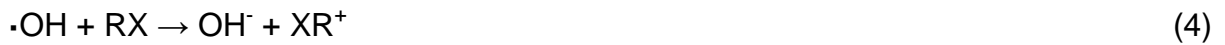
Processo	Condições operacionais	Remoção (%)	Referência
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	[EE2] = 3 mg.L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 20 mM; [Fe ²⁺] = 0,75 mM; 40 W; 60 min	98	Ferreira, <i>et al.</i> , 2017
Fe (IV)	[EE2] = 0,15 µg.L ⁻¹ ; [Fe(IV)] = 0,5 mg L ⁻¹ ; 30 min	99	Lee; Yoon; & Gunten, 2005
MnO ₂	[EE2] = 4 µM; [Mn ²⁺] = 10 µM; 220min	100	Xu, <i>et al.</i> , 2008
Ultrassom	[EE2] = 10 µg.L ⁻¹ ; [HCO ₃ ⁻] = 0-10 mM; 20 °C; 20 kHz; 30 min	10 - 70	Suri <i>et al.</i> , 2010
Ultravioleta	[EE2] = 2 mg.L ⁻¹ ; 960 mJ.cm ⁻² ; 30 W	90	Zhang <i>et al.</i> , 2010
Ultravioleta	[EE2] = 100 µg.L ⁻¹ ; 11 W; 15 min	20	Frontistis <i>et al.</i> , 2015

3.3.1 UV/H₂O₂

O peróxido de hidrogênio é amplamente utilizado no tratamento de efluentes industriais para remoção de matéria orgânica de difícil degradação. Esta substância pode ser misturada com a água em diversas proporções. No entanto, quando em excesso, pode capturar os radicais hidroxila em reações competitivas, reduzindo o rendimento do processo. Segundo Ruas (2008), uma segunda desvantagem seria a baixa velocidade de degradação de substâncias mais complexas, necessitando ser combinado com outras técnicas para atingir uma melhor eficiência.

Dentre as técnicas de POA combinados, o sistema mais antigo, e mais utilizado em tratamentos de águas e efluentes, é o que associa peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta. Este processo consiste na formação de radicais hidroxila a partir da fotólise do H₂O₂ (1), seguida da oxidação dos compostos orgânicos pelos radicais formados (2, 3 e 4) (SUBTIL; MIERZWA; & HESPANHOL, 2009).





As principais lâmpadas que emitem radiação no comprimento de onda relativa à região de UV são as de deutério, xenônio e vapor de mercúrio, sendo a última mais utilizada em laboratórios e indústrias. As lâmpadas de vapor de mercúrio podem ser classificadas em baixa e média pressão, cujas características estão relacionadas na Tabela 7 (SUBTIL; MIERZWA; & HESPANHOL, 2009).

Tabela 7 - Características das lâmpadas de baixa e média pressão de vapor de mercúrio. Adaptado de RUAS (2008).

Parâmetro	Baixa Pressão	Média Pressão
Comprimento de onda (λ) (nm)	185 a 254	180 a 400
Vaporização do mercúrio	Parcial	Total
Potência (W)	15, 30, 65 e 125	1000 a 5000

Para o processo UV/H₂O₂, geralmente são empregadas lâmpadas com emissão máxima em 254 nm, uma vez que a absorção do H₂O₂ é de 220 nm. É comum, também, a adoção de regime de fluxo turbulento, de modo a garantir um espalhamento eficaz da radiação por todo o meio líquido. Além disso, variáveis como pH, tempo de exposição ao UV, dosagem de H₂O₂ e características do efluente podem interferir no meio reacional (RUAS, 2008; MOREIRA, 2016; SILVA, 2016).

Cada vez mais estudos avaliam os efeitos destas variáveis de processo da combinação UV/H₂O₂ aplicada à remoção de micro poluentes. A Tabela 8 apresenta alguns deles.

Tabela 8 - Compilado de estudos sobre a degradação de EE2 com UV/H₂O₂.

Matriz	Condições operacionais	Remoção	
		de EE2 (%)	Referência
Água potável com [E1] = [E2] = [EE2] = 50 µg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 10 mg.L ⁻¹ ; 1050 mJ.cm ⁻²	100	Ma <i>et al.</i> , 2015
Água deionizada com [E1] = [E2] = [EE2] = 50 µg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 10 mg.L ⁻¹ ; 1050 mJ.cm ⁻²	100	Ma <i>et al.</i> , 2015
Água ultrapura com [E1] = [E2] = [EE2] = 50 µg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 15 mg.L ⁻¹ ; 1050 mJ.cm ⁻²	78	Ma <i>et al.</i> , 2015
Água potável com [E1] = [E2] = 1.3 mg.L ⁻¹ ; [EE2] = 1.5 mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 40 mg.L ⁻¹ ; 1000 mJ.cm ⁻² ; 55 W	99	Cédat <i>et al.</i> , 2016
Água tratada com [E1] = [E2] = 1.3 mg.L ⁻¹ ; [EE2] = 1.5 mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 40 mg.L ⁻¹ ; 1000 mJ.cm ⁻² ; 55 W	90	Cédat <i>et al.</i> , 2016
Água ultrapura com [EE2] = 2 mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 5 mg.L ⁻¹ ; 960 mJ.cm ⁻² ; 30 W	99	Zhang <i>et al.</i> , 2010
Água tratada com [EE2] = 79,3 ng.L ⁻¹ , [E2] = 54,2 ng.L ⁻¹ , [E3] = 1133,5 ng.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 4 mg.L ⁻¹ ; 11240 mJ.cm ⁻² ; 20 W	100	Silva <i>et al.</i> , 2017

E1 – Estrona; E2 – 17 β-estradiol; E3 – Estriol.

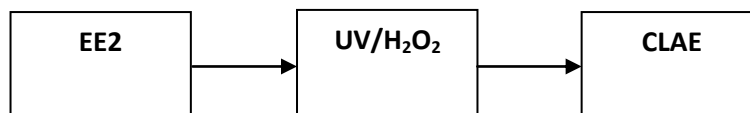
Segundo Zhang (2010), o principal subproduto de degradação do EE2, quando exposto ao sistema UV/H₂O₂, é a estrona e a atividade estrogênica analisada, após o processo, se reduz significativamente. Rosenfeldt *et al.* (2007), por exemplo, obteve uma redução de 90% de atividade estrogênica através deste POA, encontrando subprodutos que apresentam menos riscos se comparados ao composto inicial.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A matriz estudada foi solução de EE2 em água ultrapura. O preparo desta solução e os ensaios de UV/H₂O₂ foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (LabTare), na UFRJ, enquanto a extração em fase sólida, utilizando cartucho e as análises quantitativa e qualitativa, utilizando CLAE, foram realizadas no Laboratório de Engenharia Sanitária (LES), na UERJ.

A Figura 6 esquematiza os processos e ensaios propostos nesse projeto.

Figura 6- Diagrama de blocos referente à parte experimental este projeto.



4.1 Reagentes

Todos os solventes empregados no ensaio CLAE foram adquiridos com grau HPLC (sigla em inglês para *High Performance Liquid Chromatography*) (pureza acima de 98 %) pela Tedia Brasil. O hormônio sintético EE2 (grau de pureza de 99,8 %) foi obtido pela Sigma-Aldrich, o peróxido de hidrogênio 50% pela SUMATEX e o ácido clorídrico (HCl) grau P.A. da Merck. A água ultrapura foi adquirida pelo sistema de purificação Milli-Q (Millipore®). O detergente utilizado na limpeza das vidrarias foi o Extran® neutro obtido da Merck.

4.2 Matriz Avaliada

Para avaliação do sistema UV/H₂O₂, foi utilizada matriz sintética, preparada com água ultrapura dopada com concentrações de 0,84 a 8,57 µg.L⁻¹ de EE2, a partir de solução estoque de 10 mg.L⁻¹. Tais valores foram selecionados a partir da revisão bibliográfica, por representarem concentrações encontradas em ambientes aquáticos.

4.3 Lavagem das Vidrarias

Toda a vidraria utilizada em amostras destinadas ao sistema CLAE, foi devidamente descontaminada, com base na metodologia descrita por Silva (2015), conforme listado abaixo:

- a) imersão, por até 24 horas, em solução 5% v/v de Extran;
- b) lavagem com água corrente, com 5 repetições, para remoção do Extran;
- c) rinsagem com Acetona grau HPLC;
- d) lavagem com água ultrapura, 5 repetições;
- e) rinsagem com Etanol (EtOH) grau HPLC;
- f) lavagem com água ultrapura, 3 repetições; e
- g) secagem em estufa a 65°C.

Concluídas estas etapas, as vidrarias foram devidamente protegidas com papel alumínio, a fim de evitar qualquer tipo de contaminação até a utilização. Para cada variação nas concentrações de EE2 ou de peróxido de hidrogênio, as vidrarias foram novamente descontaminadas segundo a metodologia acima.

4.4 Processo Oxidativo Avançado – Sistema UV/H₂O₂

O POA escolhido para o estudo da degradação de EE2 foi o sistema UV/H₂O₂. Os experimentos foram conduzidos em sistema fechado, como uma câmara escura, com lâmpada de UVC de 20 W (Figura 7). A medida de sua intensidade foi realizada com radiômetro Delta ohm HD2012.2 e obteve-se o valor de 6,8 W.m⁻² em 254 nm. Os tempos de exposição foram de 1, 1,5 e 2 h. A dose de UV foi calculada pela equação 5, com unidade de kJ.m⁻².

$$\text{Dose de UV} = \text{Intensidade} \times \text{Tempo de exposição} \quad (5)$$

A reação foi conduzida em placa petri de 500 mL, contendo 500 mL de água ultrapura dopada com EE2. Para a agitação, foram utilizados agitadores magnéticos (lab-discwhite, IKA®) e barras magnéticas (Figura 8). Após o término da reação, este

volume de solução foi integralmente recolhido em frascos âmbar, devidamente descontaminados, e armazenados sob refrigeração para posteriores análises de CLAE.

Figura 7 - Foto do sistema UV/ H₂O₂.



Figura 8 - Foto do interior do sistema UV/ H₂O₂.



Os experimentos foram realizados partindo de soluções estoque na concentração de 10 mg.L⁻¹ de EE2 diluídas em acetonitrila (ACN). A escolha dos valores das concentrações iniciais dos compostos, das doses de UV e as concentrações de H₂O₂ foram definidas com base em estudos anteriores observados durante a revisão bibliográfica. A Tabela 9 apresenta o planejamento experimental utilizado neste trabalho:

Tabela 9 - Planejamento experimental para o tratamento de EE2 por UV/H₂O₂.

Experimento	[EE2] ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[H ₂ O ₂] ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dose de UV ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
1	0,84	1	24,48
2	0,84	10	24,48
3	0,84	1	48,96
4	0,84	10	48,96
5	8,57	1	24,48
6	8,57	10	24,48
7	8,57	1	48,96
8	8,57	10	48,96
9	4,61	5,5	36,72
10	4,61	5,5	36,72
11	4,61	5,5	36,72

Para melhor compreensão dos efeitos destas variáveis, estas foram analisadas isoladamente em concentrações mais elevadas, conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 - Estudo da influência do aumento do valor das variáveis sobre a eficiência da degradação de EE2.

Experimento	[EE2] ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[H ₂ O ₂] ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dose de UV ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
12	0,84	100	48,96
13	0,84	10	97,92

4.5 Extração em Fase Sólida

Os processos de EFS e eluição foram baseados na metodologia descrita por Rodrigues (2012). Em todas as amostras a serem analisadas pelo ensaio CLAE, foi realizado o ajuste para pH=2 com ácido clorídrico (HCl) 3 mol.L⁻¹, acompanhado com tira indicadora universal de pH (Merck) para evitar possíveis contaminações. A

extração em fase sólida de 500 mL de amostra foi realizada com cartucho Strata-X (C18) 500 mg/6 mL, fabricado pela Phenomenex®, em Manifold Agilent - VacElut 12.

Os cartuchos deste tipo devem passar por ativação ou condicionamento prévio, para ativar os sítios ligantes presentes ao longo da fase estacionária. Dessa forma, os analitos de interesse ficam retidos nos sítios durante a passagem da amostra. Com esta finalidade, foram injetados 5 mL de acetato de etila, 5 mL de metanol e 5 mL de água ultrapura sequencialmente no cartucho com o auxílio de uma bomba de vácuo e manifold. Esta etapa deve ser realizada com cautela, para evitar contaminações entre diferentes amostras, além de evitar a secagem do cartucho, pois isto implicaria em uma redução da eficiência da extração. O sistema de extração utilizado nesse estudo pode ser visualizado na Figura 9:

Figura 9 - Foto do sistema de extração EFS utilizado neste estudo.



Uma vez condicionado, foram passados 500 mL da amostra com pH 2 pelo cartucho, respeitando uma vazão de aproximadamente $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Após todo o volume da amostra ter passado pelo cartucho, foram injetados 10 mL de água ultrapura acidificada (pH 2) para a remoção dos interferentes dos cartuchos, utilizando uma bomba de vácuo e manifold. O vácuo foi mantido durante 10 min para a completa remoção da fase aquosa.

A eluição, etapa de retirada dos analitos de interesse retidos no cartucho, é realizada através da passagem de um solvente com maior afinidade por tais analitos. Para tal, foram utilizadas duas frações de 3 mL de acetato de etila por gravidade, com o auxílio de manifold. Os eluatos foram coletados em frascos de 10 mL, submetidos à secagem com bomba à vácuo, ressuspensos com 1 mL de acetonitrila e injetados no cromatógrafo.

A etapa de extração concentra os analitos, portanto, deve-se realizar o cálculo da concentração inicial de cada amostra destinada ao sistema CLAE, seguindo a equação 6. R , V_{res} e V_{ext} são a resposta obtida, o volume de ressuspensão e o volume de extração, respectivamente.

$$[EE2] = \frac{R \times V_{res}}{V_{ext}} \quad (6)$$

4.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A análise de EE2 foi realizada em cromatógrafo de CLAE, fabricado pela Waters Corporation®, utilizando o software Breeze 2, e, acoplado a ele, um detector de fluorescência. A metodologia implementada para detecção e quantificação de EE2 baseou-se no trabalho de Silva (2016) que empregava Novapak PAH (4,6 x250mm, 5 micras) como coluna cromatográfica.

A fase móvel foi aplicada em modo gradiente de solução de acetonitrila em água ultrapura. A temperatura da coluna foi mantida em $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ e vazão da fase móvel de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Um volume de $20 \text{ }\mu\text{L}$ foi injetado em um loop de $100 \text{ }\mu\text{L}$, com volume útil de $50 \text{ }\mu\text{L}$ na coluna. Para detecção em fluorescência, foram utilizados comprimento de onda de 280 nm de excitação e 306 nm de emissão e o tempo de corrida foi de 15 min (Silva, 2016). A temperatura do amostrador foi fixada em $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$, de forma a fornecer o condicionamento das amostras e evitar possíveis degradações (OLIVEIRA, 2015).

A composição da fase móvel é apresentada na Tabela 11:

Tabela 11 - Composição da fase móvel.

Tempo (min)	ACN (%)	H₂O ultrapura (%)
Início	40	60
6	50	50
9	30	70
13	40	60
15	40	60

As curvas analíticas foram construídas a partir da injeção de padrões, contendo 500 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de EE2. As Tabela 12 e Tabela 13 apresentam as concentrações do estrogênio para a respectiva diluição dos padrões em 500 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 12 - Concentrações de curva analítica de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de EE2.

Diluição (%)	Concentração teórica de EE2 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
100	665
80	532
40	266
20	133
15	99,8
10	66,5

Tabela 13 - Concentrações de curva analítica de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de EE2.

Diluição (%)	Concentração teórica de EE2 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
100	66,5
80	53,2
40	26,6
20	13,3
15	9,97
10	6,65

A validação do método foi realizada de acordo com o guia de validação de métodos fornecido pelo INMETRO (2010). Foram analisados limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade e recuperação do cartucho. A linearidade foi determinada pela avaliação dos valores de R e R² da curva de calibração. O LQ foi obtido pela menor concentração da curva analítica e o LD foi determinado pela equação 7, onde DP é o desvio padrão amostral de 3 injeções do branco (padrão com a menor condição aceitável do analito).

$$LD = DP \times 6,965 \quad (7)$$

4.8 Estimativa de custo

Frente à importância de se avançar nos estudos relacionados aos poluentes emergentes e às futuras alterações legais, de forma a englobá-los, cabe uma análise de custos de implementação do processo proposto neste trabalho.

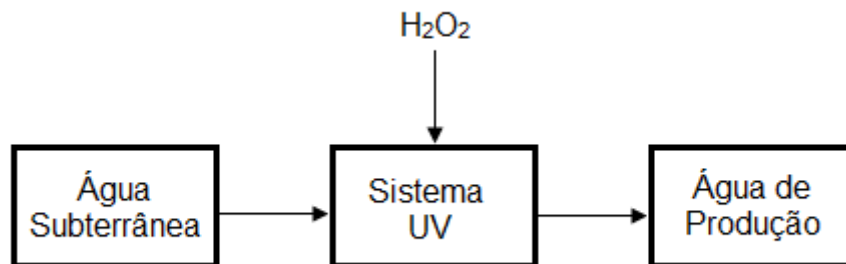
Para realizar a avaliação econômica de implantação do processo proposto, optou-se por uma indústria que apresente alta exigência em relação à qualidade da água em seu processo de fabricação, sendo diretamente afetada por alterações legais em relação à potabilidade da água. Deste modo, para este estudo, foi selecionada a indústria de cervejas artesanais.

Souza e Lang (2014) realizaram um plano de negócios para abertura de novas cervejarias artesanais do Rio de Janeiro, cujos valores de demonstração de resultados, investimento inicial e fluxo de caixa encontrados foram adaptados para atender ao presente trabalho, cuja proposta é ser uma etapa adicional de operação para este tipo de negócio.

Segundo o Governo Brasileiro, a produção de cerveja no país atingiu a marca de 14 milhões de litros em 2016. Tokos e Glavic (2000) afirmam que, para cada litro de cerveja produzido, são consumidos 1,2 L de água potável. Portanto, somente em 2016, foram utilizados 16,8 milhões de litros d'água potável na produção de cervejas.

O processo proposto é esquematizado na Figura 10:

Figura 10 - Processo proposto neste projeto.



O plano financeiro estudado por Souza e Lang (2014), considerando um período de 10 anos, para uma cervejaria artesanal, forneceu os seguintes valores para a formação de custos e despesas mensais:

- Custo dos insumos: R\$ 14.297,80 (inclui o preço da matéria-prima e do transporte);
- Despesas com vendas: R\$ 13.000,00 (incluindo despesas com propaganda e transporte);
- Despesas operacionais e administrativas: R\$ 21.980,00 (incluindo despesas de aluguel, luz, telefone, água, internet, gás, manutenção, salários, pró-labore, outras despesas de insumos e despesas correntes);
- Receitas: R\$ 63939,33, considerando R\$ 2,11 por garrafa e 30303 garrafas mensalmente;
- Impostos: 11,33% do faturamento + R\$ 0,4087 por litro vendido; e
- Depreciação: R\$ 958,33.

Para chegar ao valor do preço final do produto, Souza e Lang (2014) consideraram 5% de margem, devido à revenda e distribuição. Além disso, considerando retornos com propaganda e crescimento no mercado, estipularam um aumento de 5% ao ano em relação à produção inicial do volume vendido, das despesas e custos relativos, a partir do segundo ano de operação.

Conforme tabelado pela Receita Federal, o tempo de vida útil dos equipamentos utilizados é de 10 anos e a taxa anual de depreciação é de 10%. O valor residual dos equipamentos foi considerado como 10% do valor de aquisição.

Para o investimento inicial, Souza e Lang (2014) consideraram os custos relativos à reforma da instalação, equipamentos (preparo, fermentação, filtração e armazenagem), móveis e utensílios, cursos e treinamentos e de abertura da empresa, totalizando R\$ 145.000,00. Vale ressaltar que, para atender a proposta do presente trabalho, serão adicionados os custos com equipamentos referentes ao processo proposto.

Como capital de giro, foi estipulado o valor de R\$ 43.500,00, recomendado pelo Sebrae. Com base nesses valores, é possível construir o fluxo de caixa, importante para a avaliação da viabilidade econômica pelo método da taxa interna de retorno (TIR), método escolhido para tal avaliação no presente trabalho.

A TIR é definida como a taxa de desconto de um investimento capaz de tornar seu valor presente líquido (VPL) nulo, fazendo com que o investimento inicial seja pago ao longo do tempo. Sendo assim, o investimento é considerado viável quando apresentar uma TIR superior à taxa mínima de atratividade (TMA). O VLP é obtido por meio da equação 8 (CLEMENTE, 2008; ROSS, 1995).

$$VPL = 0 = \sum_{t=1}^n \frac{FC_t}{(1 + TIR)^t} - FC_0 \quad (8)$$

Onde: FC_t – fluxo de caixa no período estipulado

FC_0 – fluxo de caixa no ano zero

t – período de tempo

Ross & Watson (1968) ressaltam que a TMA adotada para a indústria química costuma estar entre 8 e 18%, dependendo do cenário adotado. Para este trabalho, foi adotada TMA igual a 18%.

Os cálculos de consumo de energia elétrica dos equipamentos foram encontrados pelas seguintes relações:

$$\text{Consumo diário (kWh)} = \text{Potência do equipamento (kW)} \times \text{Tempo de operação (h)}$$

$$\text{Consumo mensal} = \text{Consumo diário} \times \text{Dias de operação no mês}$$

$$\text{Custo mensal} = \text{Consumo mensal} \times \text{Custo do kWh na região}$$

$$\text{Custo anual} = \text{Custo mensal} \times \text{Meses de operação no ano}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização da metodologia cromatográfica

A otimização da metodologia adotada foi feita a partir da análise de alguns parâmetros para o EE2. Os valores de R, R², LD e LQ, bem como as equações obtidas a partir das curvas analíticas, estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores de R, R², LD e LQ e as equações obtidas a partir das curvas analíticas dos EE2.

Composto	Equação	Tr (min)	R	R ²	LD (µg.L ⁻¹)	LQ (µg.L ⁻¹)	Recuperação (%)
EE2	$y = 44000x - 630000$	8,369	0,99995	0,99991	1,7	66,5	92
	$y = 39200x - 96000$	8,445	0,99948	0,99897	3	9,9	

Segundo INMETRO (2010), os valores do coeficiente de correlação, R, e do coeficiente de determinação, R², devem estar acima de 0,90, portanto, as curvas estão dentro dos parâmetros, demonstrando a ótima linearidade da curva analítica.

Nas Figura 11 e Figura 12, respectivamente, estão disponíveis os cromatogramas e as curvas de calibração, bem como as concentrações de cada triplicata utilizadas para o cálculo do LD. O LQ foi obtido a partir da menor concentração da curva analítica. O fator de concentração para todas as amostras deste trabalho foi de 500 vezes com extração de 500 mL de amostra e 1 mL de ressuspensão.

Figura 11 - Cromatograma e curva analítica das injeções em diversas concentrações para a construção da curva analítica de 500 µg.L⁻¹ dos hormônios.

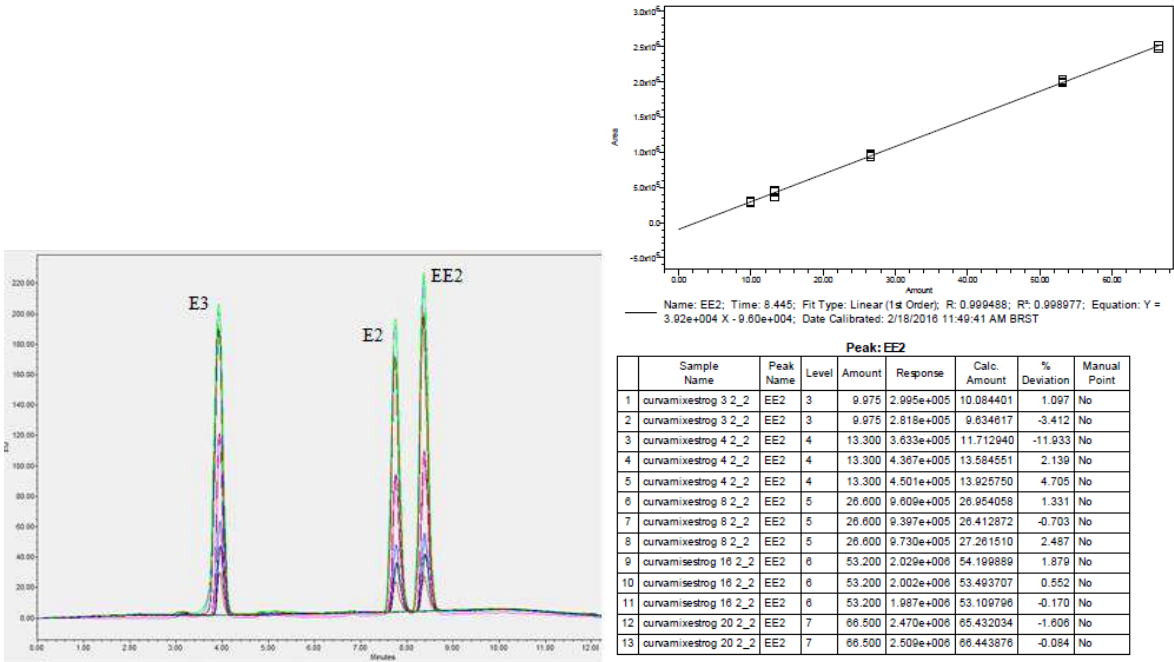
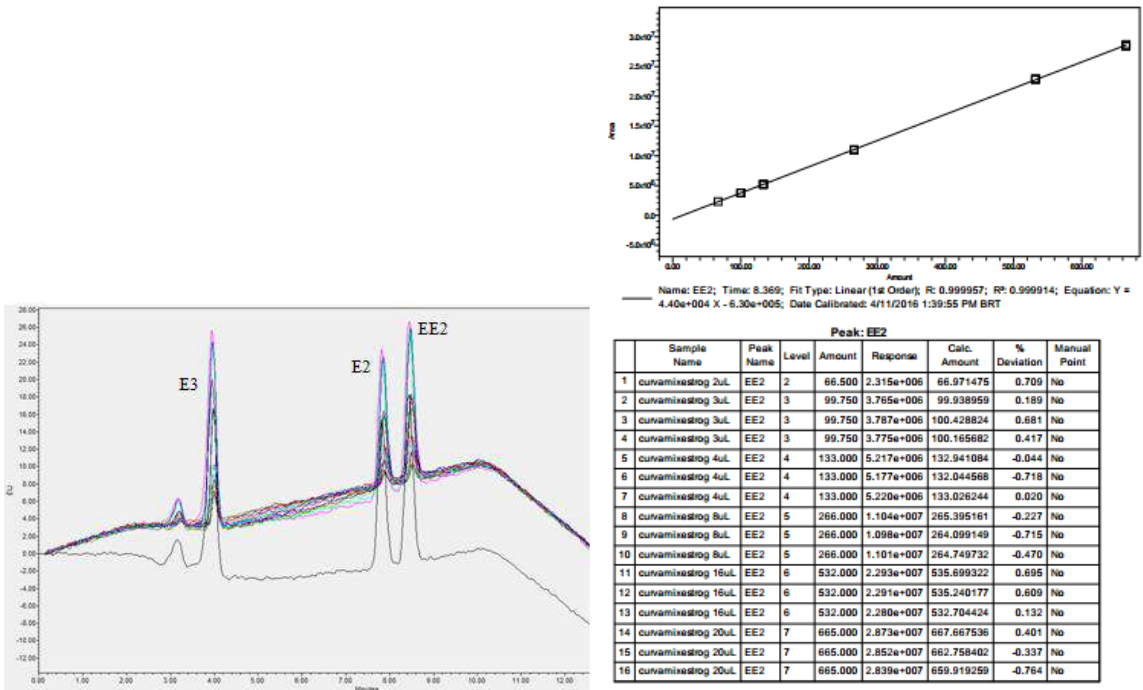


Figura 12 – Cromatograma e curva analítica das injeções em diversas concentrações para a construção da curva analítica de 50 µg.L⁻¹ dos hormônios.



A segunda etapa do processo de validação da metodologia engloba o ensaio de recuperação do cartucho, que determina o percentual de analito que é perdido durante os processos que antecedem as injeções no CLAE, bem como a seletividade. Para este trabalho, obteve-se uma recuperação de 92% da massa inicial do analito.

5.2 Degradação de EE2 por UV/H₂O₂

Os ensaios de degradação de EE2 usando radiação UV e H₂O₂ ocorreram em bateladas, em duas etapas. Primeiramente, foram realizados os experimentos descritos na Tabela 9, analisando a porcentagem de remoção do hormônio observada após tratamento.

A segunda etapa foi realizada de acordo com a Tabela 10 e teve como objetivo analisar as variáveis que influenciam na eficiência do tratamento. Sendo assim, foi observada a influência da dose de UV, assim como a concentração de H₂O₂. Os resultados estão dispostos nas Tabela 15 e Tabela 16:

Tabela 15 - Concentrações finais de EE2 e porcentagem de remoção de EE2 após tratamento com UV/H₂O₂ na primeira etapa.

Experimento	[EE2] ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[H ₂ O ₂] ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dose de UV ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	[EE2] final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Remoção (%)
1	0,84	1	24,48	0,72	14,29
2	0,84	10	24,48	0,66	21,43
3	0,84	1	48,96	0,80	4,76
4	0,84	10	48,96	0,50	40,42
5	8,57	1	24,48	6,61	22,87
6	8,57	10	24,48	6,45	24,74
7	8,57	1	48,96	7,19	16,10
8	8,57	10	48,96	6,21	27,54
9	4,61	5,5	36,72	3,55	29,99
10	4,61	5,5	36,72	3,55	29,99
11	4,61	5,5	36,72	3,57	22,56

Tabela 16 - Concentrações finais de EE2 e porcentagem de remoção de EE2 após tratamento UV/H₂O₂ na segunda etapa.

Experimento	[EE2] ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	[H₂O₂] ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dose de UV ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	[EE2] final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Remoção (%)
12	0,84	100	48,96	0,26	69,05
13	0,84	10	97,92	0,24	71,43

Pela Tabela 15, considerando os experimentos de 1 ao 8, é possível observar a importância da concentração de H₂O₂ na degradação de EE2, em todas as doses de UV avaliadas. No entanto, é observado um maior valor de remoção quando a relação mássica entre H₂O₂ e EE2 foi, aproximadamente, 10 vezes superior (experimento 4). Para as análises com maior concentração de EE2 (8,57 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), esse efeito é observado de forma menos significativa, provavelmente devido à baixa concentração de H₂O₂ em relação à dosagem inicial de hormônio.

Nos experimentos cuja relação foi de 1:1, foram observados os piores resultados de remoção, indicando que a baixa concentração de H₂O₂ não favoreceu a degradação do EE2, mesmo com o aumento da dose de radiação UV (experimentos 1 e 3), indicando que é necessária uma maior relação mássica entre EE2 e H₂O₂ para obter maiores remoções.

Nos experimentos em que a relação mássica [EE2]:[H₂O₂] foi mantida em 1:10 (experimentos 2, 4 e 13), a remoção de EE2 aumentou com o aumento da dose de UV. Sendo assim, é possível dizer que a remoção de EE2 é influenciada positivamente com o aumento da dosagem de UV.

Com o aumento da relação mássica entre H₂O₂ e EE2 para cerca de 100:1, com dose de UV igual a 48,96 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$, a remoção do EE2 foi de 69% (experimento 12), indicando que este aumento de peróxido de hidrogênio favorece a degradação do hormônio.

O experimento 13 apresentou a maior remoção (71,43%), com a maior dose de UV (97,92 $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$) e uma relação mássica de 1:10 de [EE2]:[H₂O₂], indicando que

o aumento significativo da dose de UV promove uma reação de degradação mais eficiente.

5.3 Análise econômica preliminar

Para essa análise, foi adotado o volume de produção estudado por Souza & Lang (2014), que corresponde a 10 mil litros de cerveja por mês, resultando em uma vazão de água potável de $16,7 \text{ L.h}^{-1}$ ou $0,0167 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. Com isso, a vazão média adotada para o estudo foi de $0,017 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ de água potável, em processo contínuo, operando 24 h por dia, nos 365 dias do ano.

Com base nos valores de remoção obtidos nas Tabela 15 Tabela 16, a concentração de H_2O_2 que representa o melhor custo-benefício (experimento 12) é de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, ou $0,1 \text{ g.m}^{-3}$, com dosagem de UV de $48,96 \text{ kJ.m}^{-2}$. Portanto, os cálculos que visam avaliar o custo de processo em escala plena foram baseados neste resultado.

5.3.1 Investimento inicial

Souza e Lang (2014) estimaram um valor de R\$ 145.000 de investimento inicial para o empreendimento. Considerando a operação do processo contínuo proposto, é necessário adicionar os seguintes equipamentos: reator UV, duas bombas para entrada e saída de água no reator, um frasco âmbar com capacidade de 100 mL para armazenamento de peróxido, lâmpada de UV de 350 W e uma bomba para a injeção de peróxido. Os custos referentes a estes equipamentos foram obtidos a partir de cotação e em sites, com base nas condições descritas acima e estão apresentados na Tabela 17 (PROMINENTE, 2018; ALIEXPRESS, 2018; ALIBABA, 2018; DIDATICASP, 2018).

Tabela 17 - Equipamentos para sistema UV/H₂O₂ e seus respectivos custos.

Equipamentos	Custo (R\$)
<i>Reator UV</i>	206,23
<i>Bombas para água</i>	2730,00
<i>Bomba para peróxido</i>	2730,00
<i>Frasco âmbar</i>	2,90
<i>Lâmpada 350W</i>	5559,04

Sendo assim, o investimento inicial está estimado em R\$ 11.228,17 para os equipamentos desta etapa do processo, resultando em um investimento inicial total de R\$ 156.228,17.

5.3.2 Custo operacional

Souza e Lang (2014) determinaram o custo total a partir do custo com insumos, despesas com vendas e despesas operacionais nos valores de R\$ 14.297,80, R\$ 13.000,00 e R\$ 21.980,00, respectivamente. Contudo, considerando a etapa adicional no processo proposta neste trabalho, devem ser adicionados a estes valores, os custos de insumo e as despesas de luz e manutenção para as despesas operacionais e de manutenção. Estes custos serão detalhados a seguir:

a) Custo adicional de insumos

O custo adicional de insumos será determinado pelo custo com a utilização de H₂O₂ na etapa adicional proposta neste trabalho.

Considerando que a solução comercial de H₂O₂ tem concentração a 50%, é possível calcular a vazão de H₂O₂ a ser adicionada continuamente.

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (13)$$

Onde C_i e C_f são as concentrações inicial e final, respectivamente, em g.m⁻³. V_i e V_f são os volumes inicial e final, respectivamente, em m³. Dividindo a igualdade (13) pelo tempo, em horas, encontra-se a vazão (Q_f) de adição de H₂O₂ ao reator UV, em m³.h⁻¹:

$$C_i \frac{V_i}{t} = C_f \frac{V_f}{t} \quad (14)$$

$$C_i Q_i = C_f Q_f \quad (15)$$

$$C_i Q_i = C_f Q_f \rightarrow 0,1 \frac{g}{m^3} \times 0,017 \frac{m^3}{h} = 500000 \frac{g}{m^3} \times Q_f \rightarrow Q_f = 3,4 \times 10^{-9} \frac{m^3}{h}$$

Para tal vazão, o consumo mensal de H₂O₂ seria de:

$$Q_f = 3,4 \times 10^{-9} \frac{m^3}{h} \times \frac{24 h}{1 dia} \times \frac{30 dias}{1 mês} = 2,45 \times 10^{-6} \frac{m^3}{mês} = 0,00245 \frac{L}{mês}$$

Considerando a solução de peróxido de hidrogênio a 50% comercializada, com densidade de 1200 kg.m⁻³, calcula-se um consumo de, aproximadamente, 0,0029 kg por mês. Segundo cotação realizada, 1 kg de H₂O₂ a 50% custa R\$ 9,22, totalizando R\$ 0,03 de gasto mensal para este reagente. Deste modo, o custo de insumos adicional é de R\$ 0,33/ano.

b) Custo adicional de energia

O reator UV/H₂O₂ de fluxo contínuo e as lâmpadas imersas foram dimensionadas para atender à vazão estudada. Para os cálculos, considerou-se a potência fornecida pelos fabricantes e o custo de R\$ 0,53 kWh, referente à cidade do Rio de Janeiro. Os resultados são demonstrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Custos energéticos dos equipamentos

Equipamento	Potência (W)	Consumo diário (kWh.dia ⁻¹)	Consumo mensal (kWh.mês ⁻¹)	Custo mensal (R\$.mês ⁻¹)	Custo anual (R\$.ano ⁻¹)
Reator + lâmpada	362	8,69	260,64	138,14	1657,67
Bomba H ₂ O ₂	50	1,2	36	19,08	228,96
Bombas d'água	30	1,68	50,40	26,71	320,54
Total		11,57	347,04	183,93	2207,17

c) Custo adicional com troca das lâmpadas

Conforme informado pelo fabricante, o tempo de vida útil de uma lâmpada UV de 350 W é de 14.000 h. Tal valor equivale a, aproximadamente, 1,6 anos. Para um

tempo de operação de 10 anos, serão necessárias, no mínimo, 6 trocas de lâmpadas, o que leva a um custo total de R\$ 33.354,24 para o período. Desse modo, a troca das lâmpadas de UV foi considerada como custo operacional sendo de R\$3.335,42/ano.

d) Custo adicional com manutenção e mão de obra

Este custo pode ser estimado como, aproximadamente, 2% do investimento inicial (Nascimento, 2018). Tendo sido estimado em R\$ 11.228,17, obtém-se um custo de manutenção e mão de obra equivalente a R\$ 224,56/ano.

5.3.3 Depreciação adicional

Considerando o método de depreciação linear, a depreciação dos equipamentos é dada pela soma das diferenças entre os valores contábeis e os valores residuais de cada equipamento, equivalendo, portanto, a R\$ 509,96 anuais podem ser observadas na Tabela 20, no Anexo I. Somando ao valor encontrado por Souza e Lang (2014), obtém-se, aproximadamente, R\$ 12.009,00 anuais.

Adicionando os valores calculados neste trabalho aos encontrados por Souza e Lang (2014), é possível construir o demonstrativo dos resultados do exercício (DRE) e o fluxo de caixa, conforme a Tabela 19 abaixo:

Tabela 19 - Compilação de dados para a construção do DRE e do Fluxo de Caixa. Adaptado de SOUZA E LANG (2014).

<i>Volume mensal</i>		10000	10000	10500	11000	11500	12000	12500	13000	13500	14000
<i>Volume anual</i>		120000	120000	126000	132000	138000	144000	150000	156000	162000	168000
<i>Garrafa anual</i>		363636	363636	381818	400000	418182	436364	454545	472727	490909	509091
DRE	Ano 0	Ano 1	Ano 2	Ano 3	Ano 4	Ano 5	Ano 6	Ano 7	Ano 8	Ano 9	Ano 10
<i>Receita Bruta</i>		844896	844896	887141	929386	971631	1013875	1056120	1098365	1140610	1182855
<i>Impostos</i>		144771	144771	152009	159248	166486	173725	180963	188202	195440	202679
<i>Receita Líquida</i>		700125	700125	735132	770138	805144	840150	875157	910163	945169	980176
<i>Custo do produto vendido</i>		171574	171574	180152	188731	197310	205888	214467	223046	231624	240203
Lucro Bruto		528552	528552	554979	581407	607835	634262	660690	687117	713545	739973
<i>Despesas com vendas</i>		156000	156000	163800	171600	179400	187200	195000	202800	210600	218400
<i>Despesas Operac e adm</i>		332970	332970	349618	366267	382915	399564	416212	432861	449509	466158
<i>Depreciação</i>		12010	12010	12010	12010	12010	12010	12010	12010	12010	12010
Lucro líquido		27572	27572	29551	31530	33509	35488	37467	39447	41426	43405
<i>(+) Depreciação</i>		12010	12010	12010	12010	12010	12010	12010	12010	12010	12010
<i>(-) CAPEX</i>	11228	0	0	70000	0	0	80000	0	0	90000	0
<i>(-) Investimento inicial</i>	146228										
<i>(-) Capital de giro</i>	43500										43500
Fluxo de Caixa Final	-200956	39582	39582	-28439	43540	45519	-32502	49477	51457	-36564	55415

Aplicando os valores encontrados de fluxo de caixa no cálculo da TIR, pelo *Microsoft Excel*, encontra-se uma TIR de 2% para este investimento. Portanto, de uma forma geral, este investimento é economicamente inviável, uma vez que apresenta TIR (2%) inferior à TMA estipulada para este cenário (18%).

Este resultado mostra que, apesar dos efeitos adversos à saúde associados ao EE2, dificilmente as indústrias, como a de bebidas, irão adotar medidas para eliminá-lo de forma espontânea, o que corrobora a importância da criação de leis que o incluam na lista de compostos monitorados em relação à qualidade da água.

6 CONCLUSÃO

O sistema UV/H₂O₂, com condições de operação de 100 µg.L⁻¹ e 48,96 kJ.m⁻², é capaz de remover 69% da quantidade inicial de EE2. Contudo, a concentração remanescente (0,26 µg.L⁻¹) ainda é capaz de provocar efeitos adversos em seres vivos. Portanto, mais análises devem ser realizadas de forma a aperfeiçoar o processo e aumentar a degradação de EE2.

Do ponto de vista econômico, a análise econômica preliminar, realizada pelo método da taxa interna de retorno, mostra que a adição desta etapa ao processo produtivo de cervejas artesanais é economicamente inviável, com TIR de 2%, inferior à TMA adotada (18%). Certamente o elevado custo das lâmpadas UV teve grande contribuição no resultado encontrado. Contudo, cabe ressaltar que são necessários estudos mais aprofundados das variáveis envolvidas, como, por exemplo, a relação entre o *marketing* associado à preocupação com a saúde do consumidor e o retorno financeiro atrelado a esta estratégia competitiva para se obter um resultado mais próximo da realidade.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. Contaminantes emergentes. *Revista de Química Industrial*, ano 81, nº 738, p. 4-13, 2013.

AL-ANSARI, A. M., et al. Bioaccumulation of the pharmaceutical 17 α – ethinylestradiol in shorthead redhorse suckers (*Moxostoma macrolepidotum*) from the St. Clair River, Canada. *Environmental Pollution*. v. 8, p. 2566-2571, 2010.

ALIBABA. Disponível em <<https://portuguese.alibaba.com/product-detail/Factory-hot-sales-ismatec-peristaltic-pump-60700388309.html>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

ALIBABA. Disponível em < <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/High-Precision-Flow-Rate-Peristaltic-Pump-60719194581.html?spm=a2700.galleryofferlist.2017203.10.68293994RDLwLb&s=p>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

ALIEXPRESS. Disponível em < https://pt.aliexpress.com/item/Desinfec-o-ultravioleta-UV-L-mpada-Tubo-12-w-L-mpada-de-Desinfec-o-UV-Esterilizador/32961427189.html?spm=a2q03.search0303.3.75.340f7acce11lj&ws_a_b_test=searchweb0_0%2Csearchweb201602_0_10084_100031_10083_10547_10887_10307_321_453_10548_322_454_10618_536_10065_317_537_10068_538_319_10059_10103_10884_10696%2Csearchweb201603_0%2CppcSwitch_0&algo_pvid=f1a93f48-0e04-49e0-a4d3-b272f5c35252&algo_expid=f1a93f48-0e04-49e0-a4d3-b272f5c35252-10>. Acesso em: 15 dez. 2018.

AZEVEDO NETA, Shirley Lima de. **Etinilestradiol**, C₂₀H₂₄O₂. Disponível em: < http://qnint.sbg.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=McAiHLU1EWYgGMUhFWpYIQ0eW4J6GzeiDJ1AIDqyP3xu7KC-qtI8MBIPuo9_xLVD1W9cZ5cQRpN_mvfrvMYg>. Acesso em: 10 jul. 2018.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*. V. 26, nº 4, p. 523-530, 2003.

CANO, A. S.; ROURA, A. C.; CORTIT, L. I. **Farmacologia dos contraceptivos hormonais Oral**. Capítulo 3. Manual de anticoncepção hormonal oral. Sociedad española de contracepción. Grupo de trabajo sobre anticoncepção oral, 1997.

CÉDAT, B. et al. Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale. *Water Research*, v. 100, p. 357-366, 2016.

CERVESIA. **O tratamento de água na cervejaria**. Disponível em: < <https://www.cervesia.com.br/artigos-tecnicos/tecnicos/materia-prima/agua/412-o-tratamento-de-agua-na-cervejaria.html> >. Acesso em: 10 set. 2018.

CHANG, HS. et. al. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p.1-12, 2009.

CLEMENTE, A. **Projetos empresariais e públicos**. 3a ed. [S.I.]: Atlas, 2008.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. – *Introdução a Métodos Cromatográficos*. 4ª ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1990.

BRASIL. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> >. Acesso em: 11 mar. 2018.

CUNHA, D. L. *Avaliação do padrão de consumo do 17 α – etinilestradiol no município de Santa Maria Madalena - RJ*. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, Fiocruz - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, 2014.

DELUCIA, R. *Farmacologia Integrada*. 5ª ed. São Paulo: Clube de Autores, 2014.

DEZOTTI, M. *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*. 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DIDATICASP. Disponível em: < <https://www.didaticasp.com.br/frasco-de-vidro-ambar-100ml-com-tampa-e-batoque>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

DUARTE, K. M. R.; DA SILVA, F. M. S. M.; MEIRELLES, C. F. Resíduos de anabolizantes na produção animal: importância e métodos de detecção. *Ciência Rural*, v. 32, n. 4, p. 731-737, 2002.

ENDOCRINE SOCIETY. **Introduction to endocrine disrupting chemicals (EDCs): A guide for public interest organizations and policy-makers**. Disponível em: < <https://www.endocrine.org/topics/edc> >. Acesso em: 10 jul. 2018.

FERREIRA, A. M.; ROQUE, E. B. *Desenvolvimento e aplicação de membrana contendo nanopartículas de prata na desinfecção de água na indústria de bebidas: uma abordagem técnica e econômica*. Dissertação de conclusão de curso. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2014.

FERREIRA, T. A. et. al. Tratamento do poluente emergente: 17 α – etinilestradiol utilizando processo foto-fenton. *Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, São Paulo, UFSCar, 2017.

FIORAVANTE, I. A. *Biodegradação/bioacumulação de fármacos pela cianobactéria Microcystis novacekii coletada no Parque Estadual do Rio Doce- MG*. Dissertação de doutorado. Minas Gerais: Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 2013.

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas da UFSM*, v.18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FOLHA DE SÃO PAULO. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/colunas/mercadoaberto/2017/03/1864313-mercado-de-metodos-contragravidez-cresce-10-e-chega-a-r-32-bilhoes.shtml> . Acesso em: 14 nov. 2018.

FRONTISTIS, Z., *et. al.* UV and simulated solar photodegradation of 17 α - ethynylestradiol in secondary-treated wastewater by hydrogen peroxide or iron addition. *Catalysis Today*, v.252, p. 84-92, 2015.

GAMA, M. R. *Degradação de hormônios por processos fenton mediados por ciclodextrina*. Dissertação de mestrado. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, Unesp, 2010.

GOODMAN & GILMAN. *As bases farmacológicas da terapêutica*. 10^a. ed. Rio de Janeiro, Mc Graw-Hill, 2005.

GOVERNO. **Brasil é o terceiro no ranking mundial de produção de cerveja**. Disponível em: < <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/08/brasil-e-o-terceiro-no-ranking-de-producao-mundial-de-cerveja> >. Acesso em: 10 set. 2018.

GYLLENHAMMAR, I. *et. al.* Reproductive toxicity in *Xenopus tropicalis* after developmental exposure to environmental concentrations of ethynylestradiol. *Aquatic Toxicology*, v. 91, p. 171-178, 2009.

HANS HERLOFF INHOFFEN. *Tertiary alcohols of the estrane series and their derivatives and a process for their manufacture*. 2265976, 20 oct. 1938, 09 dec. 1941.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 7^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

IBGE. Disponível em: < <https://ces.ibge.gov.br/base-de-dados/metadados/ministerio-da-saude/pesquisa-nacional-sobre-demografia-e-saude-pnds.html> >. Acesso em: 1 dez. 2018.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. 3. ed. [S.l.]: Coordenação Geral de Acreditação, 2010. DOQ-CGCRE-008.

JOURNAL FÜR REPRODUKTIONSMEDIZIN UND ENDOKRINOLGIE, 2011; 8 (Senderheft 1): 32-57.

KAPTANER, B.; KANKAYA, E.; ÜNAL, G. Effects of 17 α -ethynylestradiol on hepatosomatic index, plasma vitellogenin levels and liver glutathione-s-transferase activity in lake van fish (*Chalcalburnus tarichi* Pallas, 1811). *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 18, n. 12, 2009.

LÄNGE, R. et. al. Effects of the synthetic estrogen 17 α -ethynylestradiol on the life-cycle of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 20, n. 6, p. 16-1216-1227, 2001.

LEE, Y.; YOON., J.; VON GUNTEN, U. Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during water treatment with ferrate (Fe(VI)). *Environmental Science and Technology*, v. 39, p. 8978-8984, 2005.

LITTER, M. I.; QUICI, N. Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering*, v. 4, p. 217-241, 2010.

LUCENA, W. S. O fármaco 17 α – etinilestradiol: seus possíveis efeitos à saúde humana e animal por exposições ambientais. Dissertação de pós-graduação. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, Fiocruz – Instituto de Tecnologia de Fármacos, Farmanguinhos, 2013.

LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MA, X. et al. Simultaneous Degradation of Estrone, 17 β -Estradiol and 17 α -Ethinyl Estradiol in an Aqueous UV/H₂O₂ System. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 12, p. 12016-12029, 2015.

MELO, S. A. S., et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*. V. 32, nº 1, p. 188-197, 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Pesquisa Nacional de Demografia e Saúde da Criança e da Mulher**. Brasília, 2008.

MMCONTABILIDADE. Taxas de depreciação. Disponível em: <<https://www.mmcontabilidade.com.br/flash/taxasdepreciacao.htm>>. Acesso em 13 dez. 2018.

MOREIRA, C. G. *Avaliação da presença de metilparabeno e propilparabeno no ambiente aquático e seus potenciais estrogênicos e a toxicidade aguda*. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, 2014.

MOREIRA, M. H. *Tecnologias avançadas aplicadas ao tratamento de águas contendo bisfenol A*. Dissertação de conclusão de curso. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2016.

NASCIMENTO, S. C. S. *Análise técnico-econômica do tratamento de água produzida pela combinação dos processos de microfiltração e oxidativo avançado*. Projeto Final de Curso. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2018.

OLIVEIRA, M. M. *Monitoramento de desreguladores endócrinos no rio Arroio Fundo na Bacia de Jacarepaguá, RJ*. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, 2015.

PUBCHEM. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethinyl_estradiol>. Acesso em: 13 dez. 2018.

ROCHA, J. C. *Introdução à Química Ambiental*. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

RODRIGUES, K. L. T. *Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação simultânea de microcontaminantes emergentes em águas superficiais por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas*. Dissertação. Minas Gerais: Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, 2012.

ROSENFELDT, E. J. et. al. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *Science of the Total Environment*, v. 377, p. 105-113, 2007.

ROSS, S. A. **Corporate Finance**. [S.l.]: [s.n.], 1995.

RUAS, D. B. *Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada*. Dissertação de mestrado. São Paulo: Universidade de São Paulo, USP, 2008.

RUDD, D. F.; WATSON, C. C. **Strategy of process engineering**. Nova York: John Wiley and Sons, 1968.

SALES, R. L.; ROCHA, J. L. M.; BRESSAN, J. Utilização de hormônios e antibióticos em produtos alimentícios de origem animal: aspectos gerais e toxicológicos. *Nutrire*, v. 40, p. 409-420, 2015.

SCHLEICHER, A. T. *Remoção de estrona, estradiol, etinilestradiol e bisfenol-A por meio de nanofiltração aplicada ao tratamento avançado de águas para consumo humano*. Dissertação de mestrado. Brasília: Universidade de Brasília, UnB, 2013.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SILVA, G. G. M. *Avaliação da qualidade de águas superficiais e de sedimentos quanto à toxicidade e atividade estrogênica*. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ, 2015.

SILVA, L. L. S. et. al. Advanced oxidative process and membrane separation for micropollutant removal from biotreated domestic wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 6329-6338, 2017.

SILVA, L. L. S. *Utilização de UV/H₂O₂ e osmose inversa para remoção de estrogênios presentes em esgoto sanitário biotratado*. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2016.

SKOOG. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª ed. Editora Thomson, 2006.

SOUZA, M. V. A.; LANG, R. A. S. *Plano de negócios de uma cervejaria artesanal na cidade do Rio de Janeiro*. Dissertação de conclusão de curso. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2014.

STECKERT, A. P. P.; NUNES, S. F.; ALANO, G. M. Contraceptivos hormonais orais: utilização e fatores de risco em universitárias. *Aquivos Catarinenses de Medicina*. p. 78-92, 2016.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. *Amby-Água*, v. 4, n. 3, p. 169-180, 2009.

SURI, R. P. S. et al. Influence of alkalinity and salinity on the sonochemical degradation of estrogen hormones in aqueous solution. *Environmental Science Technology*, v. 44, p. 1373-1379, 2010.

TOKOS, H.; GLAVIC, P. Minimisation of freshwater consumption in brewery. Slovenia: University of Maribor. Disponível em: <
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUK Ewih5rzHkp3fAhXEjJAKHYciAAUQFjAAegQIAhAC&url=http%3A%2F%2Ffolk.ntnu.no%2Fskoge%2Fprost%2Fproceedings%2Ficheap8-pres07%2Fpres07webpapers%2F93%2520Tokos.pdf&usg=AOvVaw2EBHQizFG6xl1q8tTd65rF>>. Acesso em 18 out. 2018.

TOMPSETT, A. R. et. al. Transcriptional changes in African clawed frogs (*Xenopus laevis*) exposed to during 17 α -ethynylestradiol early development. *Ecotoxicology*, 2014.

TRES, V.; KNAPIK, H. G. Uso, ocorrência e impactos de etinilestradiol no meio ambiente e a falta de regulamentação na legislação ambiental brasileira. *Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*, Florianópolis – SC, 2017.

UNIÃO EUROPEIA. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=IT>>. Acesso em 10 jan. 2019.

WHO. *Combined estrogen-progestogen contraceptives and combined estrogen-progestogen menopausal therapy*. v. 91, p.380. Lyon: IARC Monographs. 2007.

XU, L. et. al. Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides. *Water Research*, v. 42, p. 5038-5044, 2008.

ZHANG, Z. et al. Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17 α -ethynylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H₂O₂ technology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 1127-1133, 2010.

ANEXO I

Tabela 20 - Depreciação dos equipamentos no período de 10 anos.

Ano	Depreciação (%)	Depreciação anual da bomba de peróxido (R\$)	Depreciação anual das bombas de água (R\$)	Depreciação anual reator (R\$)	Valor contábil da bomba de peróxido (R\$)	Valor contábil das bombas de água (R\$)	Valor contábil do reator (R\$)	Valor residual da bomba de peróxido (R\$)	Valor residual das bombas de água (R\$)	Valor residual do reator (R\$)
0	-	-	-	-	2730.00	2730.00	206.23	-	-	-
1	10	246	245.70	18.56	2484.30	2484.30	187.67	-	-	-
2	10	246	245.70	18.56	2238.60	2238.60	169.11	-	-	-
3	10	246	245.70	18.56	1992.90	1992.90	150.55	-	-	-
4	10	246	245.70	18.56	1747.20	1747.20	131.99	-	-	-
5	10	246	245.70	18.56	1501.50	1501.50	113.43	-	-	-
6	10	246	245.70	18.56	1255.80	1255.80	94.87	-	-	-
7	10	246	245.70	18.56	1010.10	1010.10	76.31	-	-	-
8	10	246	245.70	18.56	764.40	764.40	57.74	-	-	-
9	10	246	245.70	18.56	518.70	518.70	39.18	-	-	-
10	10	246	245.70	18.56	273.00	273.00	20.62	273.00	273.00	20.62