

I-317 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE 17 α -ETINILESTRADIOL EM ÁGUA

Maria Graziela Cristo de Oliveira Azevedo⁽¹⁾

Bióloga pela Universidade Estadual da Paraíba, Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Josué da Silva Buriti

Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba, Mestrando em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Wilton Silva Lopes

Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba. Professor Doutor B (DE) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba.

Valderi Duarte Leite

Doutor em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo. Professor Doutor C da Universidade Estadual da Paraíba.

Aldre Jorge Morais Barros

Doutor em Química pela Universidade Federal da Paraíba. Professor adjunto do Centro Desenvolvimento Sustentável do Semi-Árido da Universidade Federal da Campina Grande.

Endereço⁽¹⁾: Av das Baraúnas, 351, Campus universitário, Bodocongó, CEP: 58109-753, Campina Grande, Paraíba, Brasil. Tel: (83) 3315-3311 E-mail: grazielaspb@yahoo.com.br

RESUMO

Micropoluentes orgânicos são substâncias que mesmo estando presentes em pequenas concentrações, são capazes de desencadear efeitos adversos sobre os sistemas em que são introduzidos. Dentre a diversidade de compostos existentes, destacamos o 17 α -etinilestradiol (17 α -EE₂), estrógeno sintético, é um hormônio sexual feminino encontrado em formulações contraceptivas. A remoção do 17 α -etinilestradiol, presentes na água e efluentes líquidos, pode ser obtida utilizando tecnologias avançadas de tratamento, tais como os Processos Oxidativos Avançados (POA), especificamente a Fotocatálise Heterogênea, pois pode degradar a matéria orgânica de maneira rápida e não seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa do micropoluente. Assim, esse trabalho teve como objetivo analisar o processo fotocatalítico na remoção do 17 α -etinilestradiol e verificar parâmetros operacionais: concentração do micropoluente orgânico (15 e 30 mg/L), percentagem do catalisador, dióxido de titânio (0,02 e 0,05 %) e pH (5,0 e 9,0). O trabalho foi realizado em um reator tipo tanque com 8 lâmpadas ultravioletas e sistema de agitação. Foi feito um planejamento fatorial do tipo 2³ onde foi estudada a oxidação do micropoluente, de forma a se avaliar a influência de todos os fatores. Os resultados obtidos demonstram que a fotocatalise heterogênea é um processo eficiente na remoção do micropoluente orgânico 17 α -etinilestradiol, apresentando média de remoção de 81%. Os tratamentos T₅, T₆, T₇ e T₈ foram os que apresentaram melhor eficiência de remoção e dos três fatores estudados, dois exerceram influência estatisticamente significativa na remoção do micropoluente: percentagem do catalisador e concentração inicial da amostra.

PALAVRAS-CHAVE: Micropoluentes orgânicos, 17 α -etinilestradiol; fotocatalise heterogênea.

INTRODUÇÃO

A expansão e a concentração da população em certas regiões e o consequente avanço da tecnologia industrial têm contribuído de maneiras diversas para uma grave deterioração do ambiente (CAPRA, 2006). Um exemplo clássico é o que acontece com os recursos hídricos, frequentemente utilizados como vertedouros de resíduos domésticos e industriais. Uma das razões para a exigência de qualidade da água, sobretudo a água para consumo humano, é a proteção à saúde pública. Desse modo, os critérios adotados para garantir essa qualidade objetivam fornecer subsídios para o desenvolvimento de ações que assegurem às populações o fornecimento de água potável conforme normas e legislação pertinente. Assim, esta água deve estar em conformidade com os padrões microbiológicos, físicos e químicos, evitando situações que ofereçam riscos à população (BRASIL, 2001).

Entretanto, a variedade e a quantidade de substâncias químicas utilizadas diariamente são bastante significativas. Segundo dados do CAS - Chemical Abstracts Service - existem atualmente cerca de 52.000.000 substâncias orgânicas e inorgânicas no mundo (CAS, 2010). Estas podem ter como destino final os corpos aquáticos, principalmente através dos despejos das águas residuárias tratadas nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's) ou pelo lançamento direto; sendo necessário avaliar as implicações da presença destas substâncias no meio ambiente, sobretudo, nos mananciais de água que são utilizados para abastecimento público (PÁDUA, 2009). Com isso, passou-se a dar atenção à detecção ou a novas ocorrências de contaminantes outrora não estudados, entre os quais, um amplo grupo composto por substâncias químicas que, mesmo em pequenas quantidades (microgramas ou nanogramas - daí sua designação como micropoluentes), são causadoras de alterações hormonais, os chamados perturbadores endócrinos (PE) ou desreguladores endócrinos (DE).

A desregulação endócrina é um mecanismo de efeito deletério relacionado ao funcionamento do sistema endócrino, que se torna alterado. Entre esses compostos, os hormônios sexuais, sobretudo estrógenos naturais e sintéticos como o 17 α -etinilestradiol (EE₂), desenvolvidos para uso médico em terapias de reposição hormonal feminina e métodos contraceptivos, são os que despertam maiores preocupações, devido sua contínua introdução no ambiente e seu potencial risco à saúde (GUIMARÃES e DUARTE, 2007), por ocasionar desde problemas no desenvolvimento e reprodução até diversos tipos de cânceres.

A presença desses micropoluentes na água tem levado a pesquisa de novas tecnologias de tratamento que propõem remover eficientemente essas substâncias; principalmente, devido a frequência com que aparecem em águas naturais, a diversidade de efeitos produzidos e a baixa eficiência de remoção apresentada pelas tecnologias convencionais de tratamento, que necessitam ser otimizadas. No entanto, não só a eliminação desses micropoluentes, mas também a destruição do seu efeito potencial deve ser alcançada.

Estudos mostram que esses compostos não são completamente removidos pelos processos convencionais empregados nas estações de tratamento de água e esgoto (VERAS, 2006; BILA e DEZOTTI, 2007). Deste modo, Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm sido extensivamente estudados como alternativas ou como complementos aos processos convencionais de tratamento, atuando na oxidação química de uma vasta gama de substâncias e destruindo moléculas orgânicas poluentes ao invés de simplesmente removê-las para outra fase (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2003; FERREIRA e DANIEL, 2004).

Dentre os POA's, a fotocatálise heterogênea tem despertado enorme interesse e um rápido crescimento nos últimos anos, pois, vem apresentando grande eficiência na degradação de vários compostos, permitindo à completa mineralização da maioria deles. Além disso, as reações que ocorrem nos processos fotocatalíticos têm sido bastante estudadas e a degradação de micropoluentes com uso de semicondutores está sendo vista como método promissor para remoção dessas substâncias da água; merecendo destaque a fotocatálise heterogênea com uso de TiO₂, que tem sido aplicada com sucesso na destruição de inúmeras classes de compostos orgânicos e inorgânicos.

Nesse sentido, esse trabalho teve como objetivo estudar a degradação de 17 α -etinilestradiol em água por meio de fotocatálise heterogênea, com uso de TiO₂ e radiação, verificando o desempenho do processo fotocatalítico, verificando a influência do pH; da concentração do catalisador e da concentração do 17 α -etinilestradiol, em reatores tipo tanque.

MATERIAIS E MÉTODOS

SISTEMA EXPERIMENTAL

A água utilizada para o início dos tratamentos foi água destilada coletada nas dependências da EXTRABES (Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários) e adicionada de hormônio sintético 17- α etinilestradiol (fórmula molecular: C₂₀H₂₄O₂; pureza: 98% HPLC; CAS 57-63-6) da marca Sigma-Aldrich®. Esta foi preparada pela diluição inicial do hormônio, obtendo-se uma solução estoque de 100 mg/L do 17 α -etinilestradiol. Foi efetuado o ajuste do pH. Para a preparação de 500 mL da solução de 17 α -etinilestradiol (30 mg/L), adicionou-se uma fração do volume de diluição (200 mL de água destilada) em um béquer (500 mL) e 150 mL da solução estoque (100 mg/L) e sob agitação ajustou-se o pH. Em seguida, adicionou-se o restante do volume de diluição (150 mL de água destilada). Caso houvesse variação no pH, este seria ajustado novamente

até atingir o valor requerido pelo planejamento experimental. As soluções utilizadas para o ajuste do pH foram o Ácido Clorídrico 1N e o Hidróxido de Sódio 1N.

Para cada tratamento foram necessários 100 mL da solução de 17 α -etinilestradiol. No meio reacional, em cada amostra, foi adicionado o fotocatalisador dióxido de titânio de modo a formar uma suspensão aquosa (amostra do micropoluinte com pH ajustado + catalisador), sendo utilizada uma concentração de 0,02% do catalisador. Após sorteio das posições de cada tratamento, as suspensões foram mantidas sob agitação por alguns minutos, na ausência de luz, no interior do reator fotocatalítico. Em seguida, as lâmpadas foram ligadas e foi ajustado o tempo de residência de zero a quatro horas, com as três primeiras amostras sendo retiradas a cada dez minutos, as quatro amostras subsequentes sendo retiradas a cada quinze minutos e as últimas cinco amostras a cada trinta minutos. Depois de cada batelada, as amostras foram centrifugadas em uma centrífuga para tubos da marca Quimis®, por oito minutos, a uma velocidade de 6500 RPM. Em seguida, as alíquotas obtidas foram analisadas. Seguiu-se metodologia de Teixeira e Teixeira (2006).

Utilizou-se em todos os experimentos catalisador TiO₂ fornecido por LABSYNTH (pureza de 98,5%; perda por secagem de 0,5%). As formas alotrópicas utilizadas foram anatase e rutilo, na proporção de 70:30.

O reator fotocatalítico era constituído por uma câmara de madeira de 0,65 m de altura, 1 m de comprimento e 0,60 m de largura, onde estavam acopladas oito lâmpadas germicidas, de 15 w cada, capazes de emitir radiação UV no comprimento de onda de 254 nm, além de um sistema de agitação composto por uma mesa agitadora Orbital TE 141 da marca Tecnal®. Sobre esta, foram colocados 12 reatores (erlenmeyers), nos quais estavam as amostras, cujo volume era de 100 mL e cujas superfícies ficaram a uma distância de 0,25 m das lâmpadas. O sistema operou em bateladas durante 4 horas, período relacionado com o tempo equivalente a maior incidência de radiação solar durante um dia.

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Todos os experimentos foram realizados com o intuito de verificar a oxidação de 17 α -etinilestradiol presente na água e determinar alguns dos parâmetros operacionais que influem no processo fotocatalítico (concentração do catalisador, concentração de 17 α -etinilestradiol da amostra e pH). No delineamento experimental, conforme software Minitab 15, foi utilizado um planejamento fatorial 2^k, cada um com dois níveis, os quais foram desenvolvidos inicialmente em triplicatas, totalizando 24 ensaios, como visualizado nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Parâmetros e níveis do planejamento experimental 2³.

Fatores	-	Níveis	+
pH	5,0		9,0
Porcentagem do catalisador (%)	0,02		0,05
Concentração inicial do 17 α -etinilestradiol (mg/L)	15		30

Tabela 2: Matriz do planejamento experimental 2³.

Tratamentos	pH	Percentagem do catalisador (%)	Concentração inicial da amostra (mg/L)
T ₁	5	0,02	30
T ₂	9	0,02	30
T ₃	5	0,05	30
T ₄	9	0,05	30
T ₅	5	0,02	15
T ₆	9	0,02	15
T ₇	5	0,05	15
T ₈	9	0,05	15

Para obtenção dos valores que serviram como parâmetros no início da etapa, era coletada uma amostra no início dos experimentos, procedia-se sua análise e, depois de quatro horas, uma segunda amostra coletada também era submetida à análise, verificando-se os percentuais de degradação do 17 α -etinilestradiol. Os dados foram tratados estatisticamente e revelaram a eficiência de degradação e os fatores que mais influíram neste processo, dentre os parâmetros analisados.

RESULTADOS

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA DEGRADAÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL

Na Tabela 3 são apresentadas as médias dos valores de degradação de 17 α -etinilestradiol, expressos em mg/L e em percentagem de degradação (%) para os tratamentos realizados, conforme o planejamento 2³.

Tabela 3: Valores de degradação de 17 α -etinilestradiol.

Tratamentos	Remoção 17 α -etinilestradiol			
	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)	Degradação de EE (mg/L)	Degradação de EE (%)
T1	30	8,66	21,33	71,13
T2	30	7,40	22,60	75,30
T3	30	15,12	14,90	49,60
T4	30	14,30	15,71	52,35
T5	15	0	15,00	100
T6	15	0	15,00	100
T7	15	0	15,00	100
T8	15	0	15,00	100

C_i → Concentração inicial; C_f → Concentração final

Observa-se que em todos os tratamentos a degradação foi alcançada, atingindo-se uma remoção média de 81%, o que não exclui a possibilidade de formação de subprodutos nem a redução da atividade estrogênica. Os melhores resultados foram verificados entre os tratamentos T₅, T₆, T₇ e T₈, os quais removeram 100% do disruptor endócrino. O tratamento T₃ foi o que apresentou menor eficiência de remoção, com valor inferior a 50%. Quanto à concentração inicial da amostra, os tratamentos que apresentaram melhor eficiência foram os de menor nível, ou seja, os tratamentos com 15 mg/L de 17 α -etinilestradiol.

A partir dos valores calculados pelo software Minitab 15 é possível afirmar que as variáveis que influenciaram significativamente a eficiência de degradação de 17 α -etinilestradiol foram a percentagem do catalisador e a concentração inicial do micropoluentes. As melhores eficiências de degradação do micropoluentes são observadas nos tratamentos em que a menor concentração inicial foi utilizada. A maior eficiência observada foi de 100% quando se aplicou tanto a menor percentagem do catalisador (0,02%) e menor concentração inicial do micropoluentes (15 mg/L) como quando se aplicou a maior percentagem do catalisador (0,05%) e menor concentração inicial do micropoluentes (15 mg/L). A menor eficiência foi de 49,6%, quando se aplica a maior percentagem do catalisador (0,05%), a maior concentração inicial do micropoluentes (30 mg/L) e o menor pH (5,0).

TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Na Figura 1 é apresentado o Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a degradação de 17 α -etinilestradiol, com nível de significância de 95% para estimativa dos efeitos principais em valor absoluto do planejamento fatorial completo 2³.

A magnitude de cada efeito é representada pelas colunas e a linha transversal às colunas corresponde ao valor de p, igual a 2,12, que indica quão grande deve ser o efeito para ter significado estatístico.

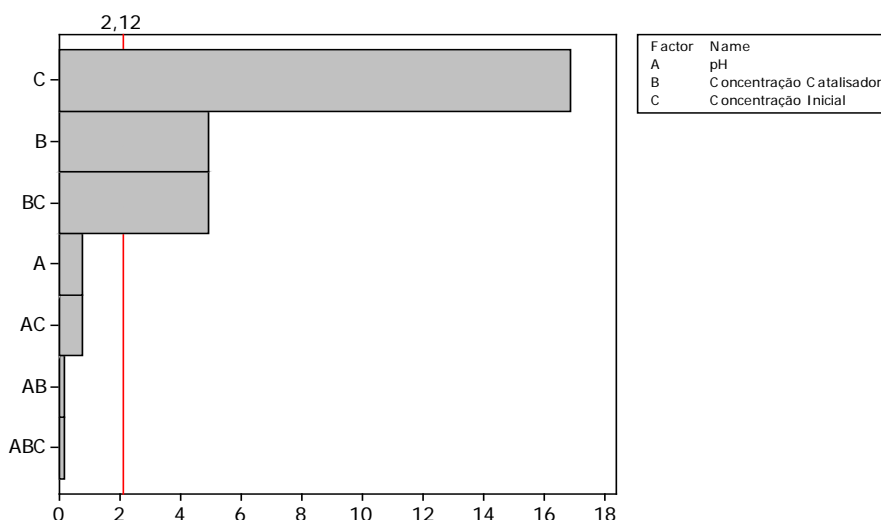


Figura 1: Efeitos padronizados para degradação de 17 α -etinilestradiol.

A análise da Figura 1 indica que nas condições estudadas, o fator concentração inicial do catalisador influiu no processo de degradação de 17 α -etinilestradiol. Neste contexto, outros fatores que apresentaram efeito positivo e estatisticamente significativo foram, isoladamente, a percentagem do catalisador e a interação BC (percentagem do catalisador e concentração inicial).

É sabido que o efeito do pH atua efetivamente na etapa adsorptiva, principal etapa limitante do processo de fotodegradação; pois o pH baixo pode levar à aglomeração das partículas de TiO₂ e, consequentemente, diminuir a área superficial para adsorção e absorção de fótons (DALLAGO et al., 2009). Ao lado disso, o pH pode influir de maneira negativa sobre o processo adsorptivo, como citado por Dallago et al (2009). Porém, no estudo conduzido, o fator pH e as demais interações realizadas não apresentaram efeitos consideráveis,

contrariando o que afirmam a maioria dos pesquisadores, que salientam o parâmetro pH como sendo muito importante e de forte influência nos processos fotocatalíticos; como citado, por exemplo, por Gálvez et al. (2001) que categoriza que o pH além de modificar as propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a ser degradado, está também associado à tendência de floculação do catalisador. Porém, em ambos os valores de pH adotados houve degradação do micropoluentes. Kashif e Ouyang (2009), ao estudarem a degradação do fenol através da fotocatalise heterogênea com uso de dióxido de titânio, constataram que à medida que o pH aumenta a taxa de degradação do fenol diminui e a melhor taxa de degradação é alcançada com pH igual a 5,0.

É notado, também, que o pH só exerceu maior influência quando ocorreram concentrações maiores do catalisador, ficando difícil inferir qual a influência real desse parâmetro na fotodegradação do composto analisado; o que também foi semelhantemente verificado em estudo de Liu, Wu e Deng (2003), que não souberam precisar a relação de dependência do pH em seus experimentos.

Entretanto, mesmo sabendo que o fator pH não foi significativo, na Figura 2 é apresentado o gráfico de interação para degradação do micropoluentes com todos os fatores (pH, percentagem do catalisador e concentração inicial da amostra), apreciando-se todas as interações efetuadas.

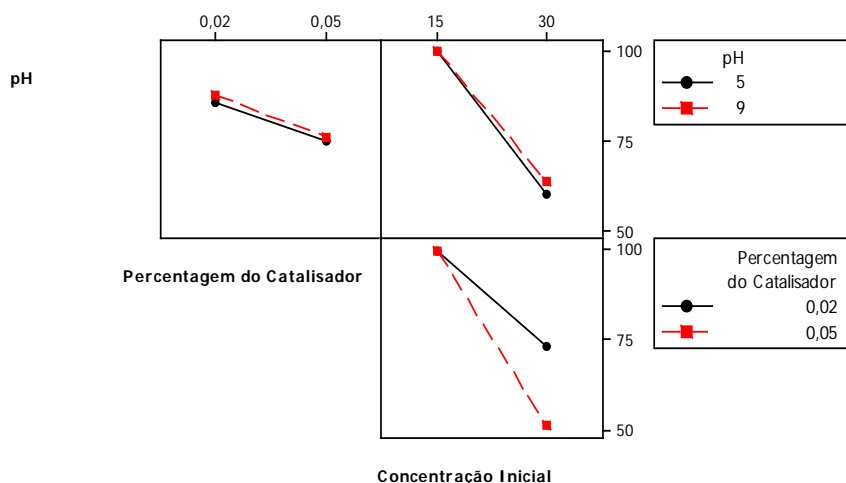


Figura 2: Interação para degradação de 17 α -etinilestradiol com uso de radiação artificial em diferentes concentrações de catalisador e pH.

É demonstrado que nas interações entre a percentagem do catalisador e a concentração inicial da amostra, o maior efeito de degradação ocorre quando se utiliza menores níveis (0,02% e 15 mg/L, respectivamente). Sabe-se que uma maior concentração de catalisador produz um aumento na quantidade de partículas irradiadas, o que favorece o aumento na taxa de geração de elétrons livres até que seja alcançado um nível limite, a partir do qual aumenta a opacidade do meio reacional (quando se incrementa a concentração do catalisador) influenciando negativamente a fotocatalise. Este efeito foi observado por alguns pesquisadores, como Méndez-Arriaga et al. (2008), que, em condições semelhantes, notaram que o catalisador em excesso provoca turbidez no meio reacional, dificultando a penetração da radiação, e Chiou et al. (2008), que também constataram que na remoção do fenol um excesso na dosagem do catalisador diminuiu a penetração da luz através do efeito de proteção das partículas em suspensão, reduzindo a taxa de fotodegradação, devendo a concentração do catalisador se situar entre 1-2 g/L para a eficiência do processo fotocatalítico, cabendo para estudos futuros a realização de testes com concentrações de 1g/L do catalisador, o que seria mais viável do ponto de vista econômico; fato já constatado por Zhang, Zhou e Ning (2007) que relatam ter obtido remoções satisfatórias de E1 e E2 em concentrações que variavam entre 100-1000 ng/L utilizando apenas 1 g/L de catalisador, após 1 hora de radiação. Também é de se considerar que a diminuição do percentual de degradação em carga maior de catalisador pode ser devido à desativação das moléculas ativas pela colisão com as moléculas no estado fundamental (ZHANG, ZHOU e NING, 2007). Em outro estudo, Zhang e Zhou (2005) afirmam que o processo de fotodegradação UV independe da concentração inicial da amostra, o que sugere grande potencialidade da aplicação do processo em diferentes matrizes e sob ampla variedade de poluentes orgânicos, devendo ser investigada a viabilidade de tratamentos com uso de catalisadores imobilizados, o que evitaria a necessidade de sua remoção ao final do processo.

A redução da taxa de degradação de 17 α -etinilestradiol pode ainda ser devida a absorção de radiação pelo desregulador endócrino, que pode ser maior que aquela absorvida pelo catalisador, como sugere Kashif e Ouyang (2009) ao relatar que a diminuição da taxa de degradação em maior concentração é atribuída ao fato de que a luz absorvida pelo fenol, em sua pesquisa, é maior do que a luz absorvida pelo TiO₂.

Na Figura 3 é apresentado o gráfico de contorno para degradação do micropoluentes 17 α -etinilestradiol.

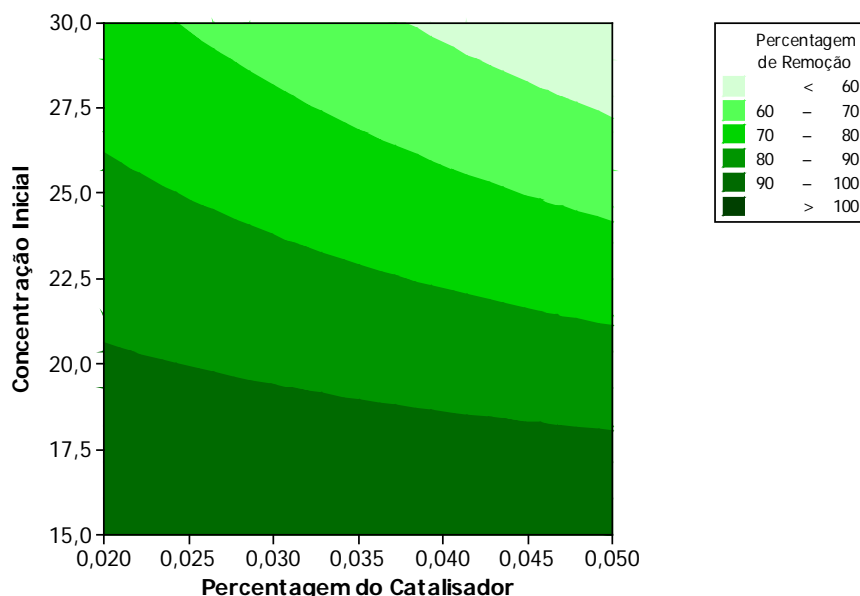


Figura 3: Gráfico de contorno para degradação de 17 α -etinilestradiol, variando percentagem do catalisador e concentração inicial do micropoluentes.

Observa-se que a eficiência de remoção de 17 α -etinilestradiol é inversamente proporcional a percentagem do catalisador e a concentração inicial do micropoluentes, ou seja, à medida que ocorre um aumento na percentagem do catalisador e um aumento na concentração inicial da amostra, ocorre uma diminuição na eficiência de remoção do micropoluentes.

CONCLUSÕES

A fotocatalise heterogênea com TiO₂ utilizando radiação artificial UV, se mostrou um processo eficiente na remoção do micropoluentes orgânico 17 α -etinilestradiol, apresentando uma média de remoção de 81% e dos três fatores estudados, dois exerceram influência estatisticamente significativa: percentagem do catalisador (%) e concentração inicial da amostra (mg/L). O pH não influenciou significativamente no processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BILA, D. M.; DEZOTTI, M.. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. Química Nova, v.30, n.3, p. 651-666, 2007.
2. BRASIL. MMA. Portaria n.º 518, de 25 de março de 2004. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf> Acesso: 15/10/2009
3. CAPRA, F. A teia da vida: uma nova compreensão científica dos sistemas vivos. São Paulo: Cultrix, 2006.
4. CHIOU, C.-H.; WU, C.-Y.; JUANG, R.-S.. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. Chemical Engineering Journal, v 139, p. 322–329, 2008.
5. DALLAGO, R.M.; DOMÈNECH, F.; REOLON, J.; DI LUCCIO, M.. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetilsulfeto: avaliação estatística do efeito do pH, da temperatura e concentração do contaminante orgânico. Química Nova, v. 32, n. 2, p. 343-347, 2009.

6. FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. *Eng. Sanit. Ambient.*, v.9, n.4, p. 335-342, 2004.
7. GALVÉZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T.; Purificación de aguas por fotocatálisis heterogênea: estado Del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.
8. GUIMARÃES T. S.; DUARTE, R. G.. Detecção e quantificação dos hormônios sexuais 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), estrona (E1) e 17 α -etinilestradiol (EE2) em água de abastecimento: estudo de caso da cidade de São Carlos, com vistas ao saneamento ambiental. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Belo Horizonte/MG: ABES, 2007.
9. KASHIF, N.; OUYANG, F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *Journal of Environmental Sciences.* v. 21, 2009.
10. KONSTANTINOU, I.K.; ALBANIS, T.A. Photocatalytic Transformation of Pesticides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions Using Artificial and Solar Light: Intermediates and Degradation Pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.42 (4), p. 319-335, 2003.
11. LAU, T.K.; CHU, W.; GRAHAM, N. The degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate by UV irradiation: A photolysis and product study. *Chemosphere*, v.60, 1045–1053, 2005.
12. LIU, B., WU, F., DENG, N. S. UV-Light Induced Photodegradation of 17α-Ethynylestradiol in Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials B*, v. 98, p. 311-316, 2003.
13. MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. *Water Res.*, v. 42, p.585-594, 2008.
14. NOGUEIRA, R. F. P. ; JARDIM, W. F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v.21, n.1, p. 69-72, 1998.
15. PÁDUA, V.L.. (coord). Água. Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: PROSAB 5 /ABES, 2009. (GUIMARÃES e DUARTE, 2007)
16. TEIXEIRA, L.S.V.; TEIXEIRA, M.A.. Determinação espectrofotométrica de etinilestradiol após reação de acoplamento com 2,4-dinitroanilina. In: 29ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia-SP, 2006.
17. VERAS, D.F. Remoção dos perturbadores endócrinos 17β-estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil. Avaliação em escala de bancada. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Brasília: Universidade de Brasília, 2006.
18. ZHANG, Y., ZHOU, J. L. Removal of Estrone and 17β-Estradiol from Water by Adsorption, *Water Research*, v. 39, p. 3991–4003, 2005.
19. ZHANG, Y., ZHOU, Z. L., NING, B. Photodegradation of Estrone and 17β-Estradiol in Water, *Water Research*, v. 41, p. 19–26, 2007.